

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA  
MULTICOMPONENTE DUPLEX DO SISTEMA CrCoNi COM  
COMPOSIÇÃO  $Cr_{51,5}Ni_{33,5}Co_{15}$**

**FLÁVIO FÁVARO DE ASSIS**

**SÃO CARLOS -SP**

2022

**Produção e Caracterização de Liga Multicomponente Duplex do  
Sistema CrCoNi com composição  $\text{Cr}_{51,5}\text{Ni}_{33,5}\text{Co}_{15}$**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Gil Coury

São Carlos-SP  
2022



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Flavio Favaro de Assis

**RA:** 744380

**TÍTULO:** Produção e caracterização de liga multicomponente duplex do sistema CrCoNi

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Francisco Gil Coury

**CO-ORIENTADOR(A):** Dr. Pedro Henrique Fernandes Oliveira

**DATA/HORÁRIO:** 06/12/2022, 8h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Francisco Gil Coury	8.0	10.0
Prof. Dr. José Eduardo Spinelli	8.0	10.0
<b>Média</b>	8.0	10.0

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Francisco Gil Coury

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, o professor Francisco Coury e ao Co-orientador Pedro Oliveira, por todos os conselhos, paciência, e por terem acreditado em mim e neste projeto.

Agradeço aos técnicos Rover e Beto e aos amigos e colegas de turma Argos Soares e Leonardo Braghim por toda a ajuda durante as tardes passadas nos laboratórios.

Por fim, mas não menos importante, agradeço imensamente à minha família, amigos e em especial a minha namorada Bárbara, por todo o amor, força e esperança, especialmente nos momentos mais difíceis.

Clara manhã, obrigado.

o essencial é viver! [1]

## RESUMO

Ligas multicomponente e de alta entropia (LAEs) são uma nova classe de materiais que não possuem um elemento principal e ao invés disso são compostas por soluções sólidas concentradas. Diversas composições com interessantes propriedades mecânicas e funcionais foram encontradas, na literatura foco especial é dado para as ligas multicomponente que envolvem a mistura de metais de transição da família 3d da tabela periódica. Dentre estas ligas, diversas composições do sistema CrCoNi se destacam por sua excelente resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão. O maior foco do desenvolvimento destas ligas se deu na busca por composições formadoras de estruturas cúbicas de face centrada (CFC), entretanto alguns estudos apontam que ligas duplex, compostas também de fase cúbica de corpo centrado (CCC) possuem excelentes propriedades mecânicas. Neste projeto serão apresentados cálculos termodinâmicos que apontam algumas composições do sistema CrCoNi como promissoras para a formação de estrutura duplex. Aqui será proposta a produção de uma composição visando entender a viabilidade de fabricação de ligas CFC + CCC duplex no sistema CrCoNi. A composição em questão trata-se da liga  $Cr_{51,5}Ni_{33,5}Co_{15}$ . Ela será estudada nas condições homogeneizada e bruta de fusão por microscopia óptica, difração de raios X, microdureza Vickers e um teste preliminar de laminação a frio. Os resultados deste trabalho irão contribuir para avaliar o potencial de produção e propriedades mecânicas de ligas duplex do sistema CrCoNi.

**Palavras-chave:** Ligas de alta entropia. Sistema CrCoNi. Estrutura duplex. Caracterização. Fases CCC e CFC.

## ABSTRACT

Multicomponent and/or high entropy alloys (HEAs) are a new class of materials that do not have a main element and are instead composed of concentrated solid solutions. Several compositions with interesting mechanical and functional properties have been found, in the literature special focus is given to multicomponent alloys composed of 3d transition metals from the periodic table. Among these alloys, several CrCoNi compositions stand out for their excellent strength, ductility and corrosion resistance. The main focus of the development of these alloys was the pursuit for compositions that form face centered cubic structures (FCC), however some studies indicate that duplex alloys, also composed of a body center cubic phase (BCC) have excellent mechanical properties. In this project will be presented thermodynamic calculations that indicate compositions from the CrCoNi system as promising for the formation of a duplex structure. Here, the production one composition will be proposed in order to understand the feasibility of manufacturing CFC + CCC duplex alloys in the CrCoNi system. This composition is the alloy  $\text{Cr}_{51,5}\text{Ni}_{33,5}\text{Co}_{15}$ . It will be studied in the homogenized and as-cast conditions by optical microscopy, X-ray diffraction, Vickers microhardness and a preliminary cold rolling test. The results of this work will contribute to evaluate the production potential and mechanical properties of duplex alloys in the CrCoNi system.

**Keywords:** High entropy alloys. CrCoNi System. Dual-Phase Structure. Characterization. BCC and FCC phases.

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág</b>
Figura 1 – número de publicações a respeito de ligas de alta entropia e multicomponente nos últimos anos.....	4
Figura 2 – Mapa de Ashby exibindo tenacidade a fratura x limite de escoamento destacando sistema CrCoNi.....	5
Figura 3 – Gráfico mostrando LRT x ductilidade para composições presentes no sistema CrCoNi.....	6
Figura 4 – CEV para algumas HEA´s.....	7
Figura 5 – CEV x formação de sigma para várias ligas.....	8
Figura 6 – Isotermas do sistema CrCoNi obtidas via CALPHAD em 1200°C e 1000°C, respectivamente.....	9
Figura 7 – Isopleta do sistema CrCoNi visando analisar a formação da fase sigma para Co fixado em 20%.....	10
Figura 8 – Mini forno de indução usado para preparar as amostras.....	11
Figura 9 – Lingote ou “botão” já fabricado.....	12
Figura 10 – Cortes realizados no lingote para obtenção de amostras.....	13
Figura 11 – Máquina usada para realizar cortes nos lingotes.....	13
Figura 12 – Amostra II, já encapsulada.....	15
Figura 13 – Forno utilizado para procedimentos de homogeneização.....	16
Figura 14 – Isopleta do sistema CrCoNi analisando a formação de estrutura duplex com Co fixado em 15%.....	16
Figura 15 – Máquina usada para embutir amostras para metalografia.....	17
Figura 16 – Máquina utilizada no polimento de amostras.....	17
Figura 17 – Fotografias definindo as regiões de cada uma das amostras.....	19
Figura 18 – Difratoograma comparando as amostras I, II e III.....	22
Figura 19 – Difratoograma da amostra I.....	24
Figura 20 – Difratoograma da amostra II.....	24
Figura 21 – Difratoograma da amostra III.....	25

Figura 22 – Difratoograma da amostra III com zoom intermediário.....	27
Figura 23 – Difratoograma da amostra III com zoom intenso.....	28
Figura 24 – Mo da amostra I em diferentes regiões. Aumentos de 500x.....	29
Figura 25 – Imagens de MEV da amostra I em diferentes ampliações.....	32
Figura 26 – Mapas composicionais da amostra I em aumento de 1000x.....	33
Figura 27 – Mapas composicionais da amostra I em aumento de 2000x.....	34
Figura 28 – MO da amostra II em diferentes regiões. Aumentos de 500x.....	36
Figura 29 - Imagens de MEV em 1000x da amostra II.....	38
Figura 30 – Imagens de MEV em 4000x da amostra II.....	38
Figura 31 – Mapas composicionais da amostra II (aumento de 500x) .....	39
Figura 32 – Mapas de composição da amostra II com aumento de 4000x evidenciando região em que foi usada a função spot.....	40
Figura 33 – Ampliações em 500x de diferentes regiões da amostra III.....	42
Figura 34 – Destaque para trincas presentes na amostra III.....	43
Figura 35 – Ampliações em 100x em trinca da amostra III.....	44

## LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1 – Identificação das amostras a serem usadas neste trabalho.....	14
Tabela 2 – Frações de fase obtidas por CALPHAD.....	21
Tabela 3 – Composição das fases CFC e CFC calculadas pelo método CALPHAD.....	21
Tabela 4 – Frações de fase presentes na amostra I.....	30
Tabela 5 – Composição química da amostra I, obtida via EBSD.....	35
Tabela 6 – Frações de fase presentes na amostra II.....	37
Tabela 7 – Composição química da fase CCC da amostra II, obtida via EBSD.....	40
Tabela 8 – Composição química da fase CFC da amostra II, obtida via EBSD.....	40
Tabela 9 – Composição química da amostra II, obtida via EBSD.....	41
Tabela 10 – Frações de fase presentes na amostra III.....	45
Tabela 11 – Valores de Microdureza Vickers relativos às amostras I, II e III.....	46

## LISTA DE SIGLAS

LAE	Liga de alta entropia
MO	Microscopia óptica ou microscópio óptico
MEV	Microscópio eletrônico de varredura ou microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios-X
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
BF	Bruta de fusão (amostra I)
Hom.	Homogeneizada (amostra II)
LM	Amostra homogeneizada e laminada (amostra III)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS DO TRABALHO</b>	<b>2</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	2
<b>2.1.1</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>3</b>
3.1	LIGAS MULTICOMPONENTE: DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS	3
3.2	SISTEMA CrCoNi	5
3.3	LIGAS MULTICOMPONENTE DUPLEX	6
3.4	CRITÉRIOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURA DUPLEX OU FASE SIGMA	7
3.5	ESCOLHA DE COMPOSIÇÃO PARA O PROJETO	9
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>11</b>
4.1	FABRICAÇÃO DA LIGA	11
4.2	ENCAPSULAMENTO DE AMOSTRAS E METALOGRAFIA	14
4.3	MICROSCOPIA ÓPTICA	18
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	19
4.5	MICRODUREZA VICKERS	19
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	20
4.7	CÁLCULOS COMPUTACIONAIS DE FRAÇÃO DE FASES E COMPOSIÇÃO	20
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>22</b>
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	22
<b>5.1.1</b>	<b>DRX – Amostras I e II – Identificação de Fases</b>	<b>23</b>
<b>5.1.2</b>	<b>DRX – Amostra III – Identificação de Fases</b>	<b>25</b>
5.2	MICROESTRUTURAS E FRAÇÕES DE FASES	28
<b>5.2.1</b>	<b>Amostra I (Bruta de Fusão)</b>	<b>29</b>
5.2.1.1	Amostra I – Microscopia Óptica	29
5.2.1.2	Amostra I – Microscopia Eletrônica	31
<b>5.2.2</b>	<b>Amostra II (Homogeneizada)</b>	<b>35</b>
5.2.2.1	Amostra II – Microscopia Óptica	35
5.2.2.2	Amostra II – Microscopia Eletrônica	38
<b>5.2.3</b>	<b>Amostra III (Homogeneizada e Laminada a Frio)</b>	<b>41</b>
5.2.3.1	Imagens de Microscopia Óptica da Amostra III (Homogeneizada e laminada)	42
5.3	TESTE DE LAMINAÇÃO A FRIO	45
5.4	MICRODUREZA VICKERS	45
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>48</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>49</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Demandas tecnológicas, econômicas e até mesmo políticas constantemente incitam a necessidade de obtenção, por parte de metalurgistas, de materiais metálicos com propriedades favoráveis e que possam proporcionar melhores resultados na indústria, garantindo equilíbrio favorável de características e de custo.

As ligas de alta entropia, multicomponentes ou de elemento multiprincipal são novas classes de materiais metálicos, desenvolvidas nas últimas duas décadas, e que apresentam uma série de propriedades desejáveis e interessantes, e surgem como materiais candidatos a uso em uma série de aplicações, como recobrimentos a laser de componentes usados em indústrias como as de mineração e nuclear [2]. Além desse tipo de aplicação, este tipo de material vem ganhando destaque e a busca por usos se diversifica cada vez mais, existindo por exemplo o desenvolvimento e estudos de ligas de alta entropia voltadas para o ramo dos implantes ortopédicos e próteses [3], [4]. Neste texto, as ligas de alta entropia ou multicomponentes, quando abreviadas, serão designadas pela sigla “LAE” ou “LAEs”, advinda de “*Liga* ou *Ligas de alta entropia*”.

Nesse sentido, a pesquisa por novas LAEs e/ou a obtenção de novas microestruturas ou combinações de microestruturas se faz uma atividade absolutamente necessária para o avanço deste ramo da metalurgia. Um dos campos que vem sendo desenvolvidos é o de pesquisa acerca da obtenção e das propriedades de estruturas duplex para ligas de alta entropia/multicomponente. Em teoria, as ligas contendo combinação de fases CCC e CFC poderiam exibir excelentes combinações de propriedades mecânicas e ductilidade, e contribuir para o desenvolvimento de materiais para uso comercial [5]. [6].

O presente trabalho se apresenta como uma tentativa de contribuir com os conhecimentos acerca de ligas multicomponente duplex, mas mais especificamente, de ligas duplex pertencentes ao sistema CrCoNi, que como mencionado mais adiante, já se mostra como um sistema consolidado e provedor de materiais com excelentes propriedades, mas que ainda carece de estudos no que se diz respeito a obtenção de ligas contendo estrutura do tipo duplex.

Isso será feito a partir de análise teóricas e experimentais acerca da possibilidade de geração de estrutura duplex para este sistema simultaneamente com a preocupação de evitar o aparecimento de fases que levam a malefícios nas

propriedades desses materiais (fase sigma). A comparação dos resultados teóricos e experimentais contribuirá ainda para a verificação do quão eficientes se mostram cálculos computacionais feitos a partir de método “calculation of phase diagrams”, ou “CALPHAD” com o uso do software Pandat aplicados a ligas duplex do sistema CrCoNi.

## **2 OBJETIVOS DO TRABALHO**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral do projeto consiste na produção e caracterização de uma liga multicomponente do sistema CrCoNi com composição Cr<sub>51,5</sub>Ni<sub>33,5</sub>Co<sub>15</sub> para verificação acerca da possibilidade de obtenção de estrutura duplex bem como para análise de características microestruturais deste material, como suas frações de fases e comparação destas com previsões obtidas via cálculos computacionais.

#### **2.1.1 Objetivos Específicos**

- Produção da liga multicomponente Cr<sub>51,5</sub>Ni<sub>33,5</sub>Co<sub>15</sub> por meio da utilização de forno a arco.
- Análise metalográfica de 3 amostras para analisar o material nas condições bruta de fusão, homogeneizada e homogeneizada e laminada.
- Realização de análises via microscopia óptica para avaliar a formação de estrutura duplex e em caso afirmativo determinar frações de fases presentes nas amostras e comparar os valores obtidos com dados advindos de simulação computacional, bem como avaliar se houve formação de fase sigma.
- Realização de microscopia eletrônica de varredura para análises complementares acerca da microestrutura do material, bem como a distribuição de elementos químicos nas fases presentes. Também se objetiva, com a técnica, analisar a composição das amostras em regiões localizadas.
- Realizar a análise de difração de raios-X para avaliação das fases formadas e da dependência de formação de fases em relação aos procedimentos feitos com cada uma das amostras.
- Obter valores de microdureza Vickers para as amostras nas condições bruta de fusão, homogeneizada, e homogeneizada e laminada.
- Realização de processo de laminação a frio para avaliar a capacidade do material de se deformar a frio.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 LIGAS MULTICOMPONENTE: DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

Ligas multicomponente ou de alta entropia correspondem a materiais metálicos que possuem a característica de não terem um elemento majoritário em sua composição [7], sendo compostas por um conjunto de “elementos principais”.

A nomenclatura dessa classe de materiais se tornou objeto de debate e diferentes referências recomendam diferentes maneira de se nomear tais materiais, em função do conceito-base que se utiliza para definir tais ligas, como a entropia e a composição química por exemplo. Essas maneiras englobam os termos “ligas de alta entropia”, “ligas multicomponente” e “ligas de elemento multiprincipal” [8].

Além das diferentes maneiras de se nomear as ligas multicomponente, há também divergências quanto a forma de se definir tais ligas que foram surgindo ao longo dos anos. Conforme mencionado acima, tais ligas têm como característica não terem um elemento principal único como soluto e sim uma série de elementos principais. Uma das primeiras definições era que ligas multicomponentes se tratam de ligas contendo de 5 a 13 elementos com percentagens atômicas variando entre 5 e 35% e que sejam capazes de formar soluções sólidas simples [9]. Nesse contexto, ligas metálicas contendo apenas um elemento principal eram tratadas como ligas de baixa entropia, ao passo que aquelas que continham de dois a quatro elementos principais eram classificadas como sendo de média entropia. Alternativamente, outros autores usam definições diferentes ou complementares para descrever estes materiais. Uma delas por exemplo [10] adiciona um critério que classifica uma liga como sendo multicomponente apenas caso a mesma apresente fase única em solução sólida.

Apesar dos trabalhos envolvendo as ligas multicomponente em meados dos anos 90, o destaque deste assunto como um tópico de alta repercussão no meio da metalurgia física remonta a 2004, quando Cantor e Yeh publicaram trabalhos independentemente tratando dessa classe de materiais [8]. Depois disso, houve um aumento absolutamente expressivo no número de publicações envolvendo este tema, como pode ser observado na figura 1 abaixo.

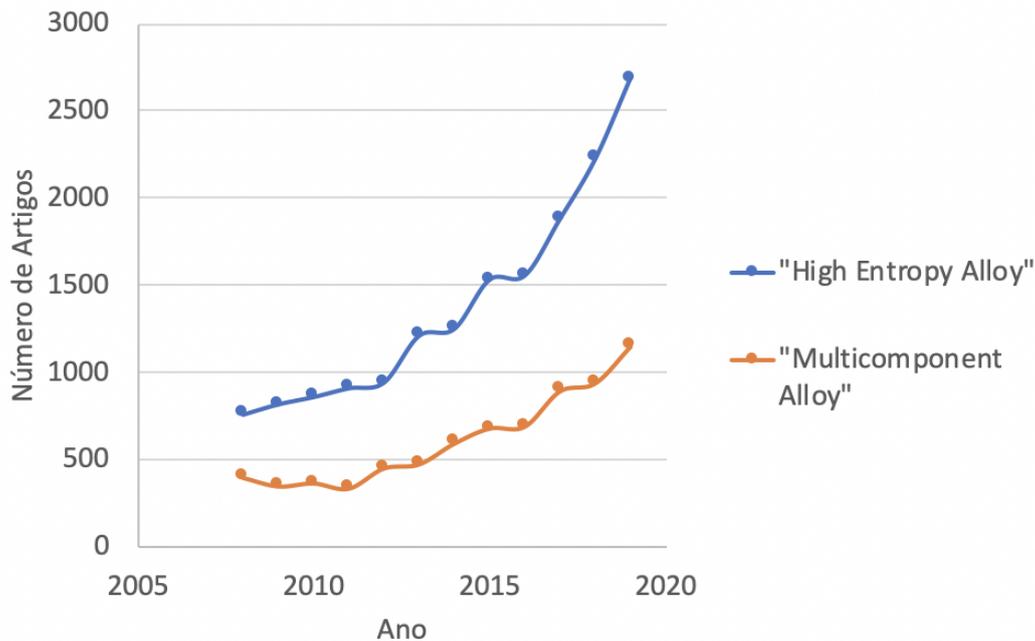


Figura 1: Número de publicações por ano, com “High Entropy Alloy” (Ligas de Alta Entropia) e “Multicomponent Alloy” como Palavra-Chave, no “Web of Science” nos últimos 10 anos (obtido em 2020).

Entres os motivos que fizeram com que as ligas multicomponentes ou de alta entropia despertassem tanto interesse nas últimas duas décadas, pode-se citar as interessantes propriedades destes materiais: LAE’s podem exibir excelentes características como altas resistências quando operando em altas temperaturas [11], além de valores relativamente altos de resistência ao desgaste [11]. Pode-se também citar que ligas de alta entropia podem apresentar ótima resistência à corrosão e tenacidade à fratura, como é o caso de ligas do sistema CrCoNi [12],[7].

As boas propriedades que ligas multicomponente podem exibir estão ligadas aos elementos presentes nesses materiais e a características típicas que esse tipo de liga exibe. Em ligas do sistema CrCoNi por exemplo, boas propriedades mecânicas, como alta resistência e tenacidade então atribuídas a combinação de efeitos como TRIP e TWIP e altos valores de componente de endurecimento de solução sólida.

Com base nas características citadas, fica evidente que as ligas multicomponentes consistem numa classe de material que pode encontrar diversos tipos de aplicações, já que possuem propriedades que se mostram bastante desejáveis, como boas propriedades mecânicas, estabilidade de fase e obtenção de propriedades diferentes daquelas dos elementos que constituem a liga.

### 3.2 SISTEMA CrCoNi

Conforme as LAE's foram se desenvolvendo, houve um grande interesse por aquelas que fossem constituídas por metais de transição da família 3-d. As combinações dos elementos pertencentes a esta família da tabela periódica são interessantes pois levam a uma grande variação de resultados de estruturas cristalinas e fases formadas.

Dentro do grupo de elementos citados, há as combinações que formam ligas cujos elementos principais são Cr, Co e Ni. Tais ligas multicomponentes são então ditas pertencentes ao sistema CrCoNi, possuindo estrutura cristalina do tipo CFC.

As ligas pertencentes a esse sistema são conhecidas por apresentarem altos valores de tenacidade a fratura e resistência a corrosão, bem como boas propriedades de ductilidade, que podem ser atribuídas aos efeitos TWIP e TRIP (formação de maclas e transformação de fases durante deformação plástica) existentes nessa classe de materiais. Abaixo, nas figuras 2 e 3 pode-se perceber as capacidades de tenacidade e de alongamento destes materiais para ligas pertencentes a este sistema, que podem ser equiatômicas ou não.

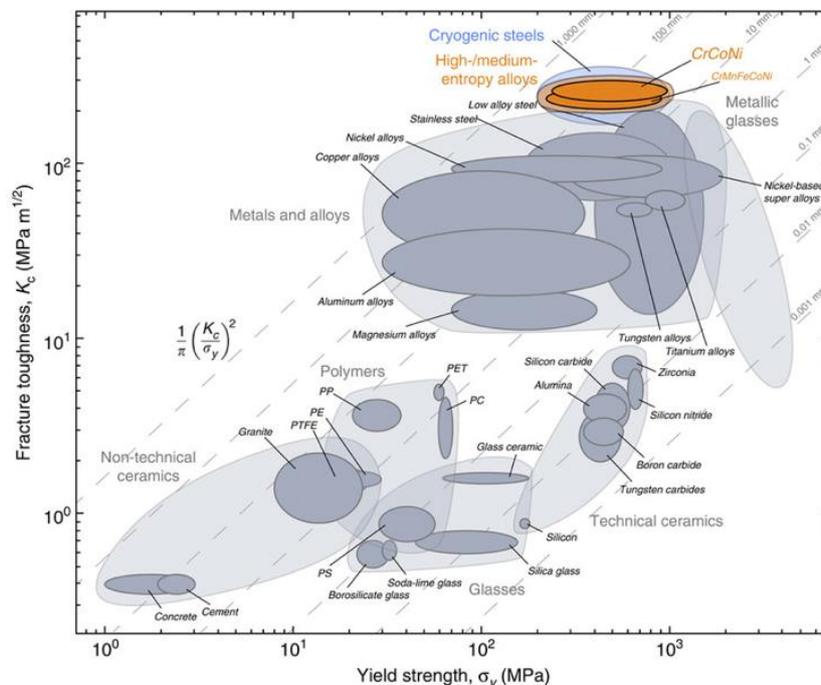


Figura 2: Mapa de Ashby exibindo a tenacidade a fratura versus limite de escoamento para várias ligas. Em destaque, as ligas do sistema CrCoNi [13]

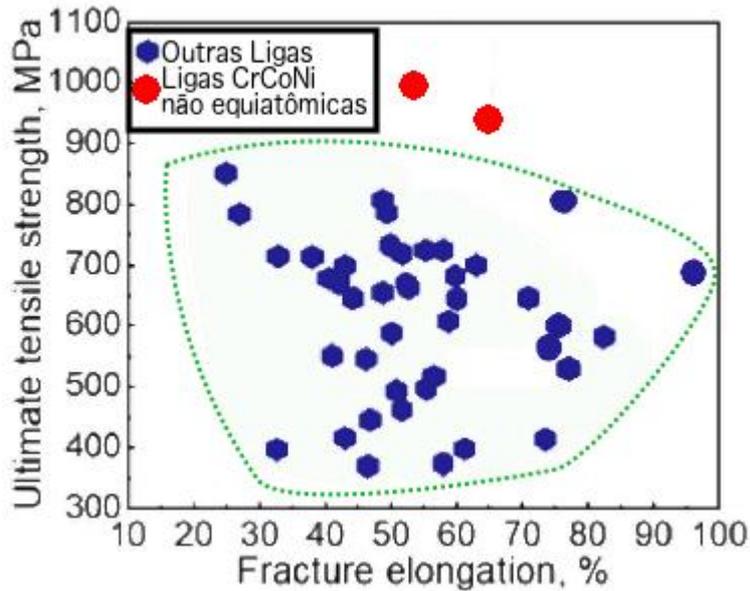


Figura 3: Gráfico exibindo a ductilidade versus limite de resistência a tração para ligas do sistema CrCoNi [14], [15].

Uma das possibilidades abrangendo o sistema CrCoNi que ainda deve ser explorada (e constitui o objetivo do presente trabalho) diz respeito a análise de ligas exibindo estrutura duplex.

### 3.3 LIGAS MULTICOMPONENTE DUPLEX

As LAE's podem ser vistas como soluções sólidas concentradas que tipicamente exibem estruturas cristalinas simples. Isso antes era atribuído usualmente à entropia configuracional do sistema segundo a explicação de que o excesso de entropia fazia com que houvesse pouca energia livre disponível para a formação de componentes intermetálicos ou de estruturas complexas, e posteriormente mostrou-se dependente também da entalpia do mesmo [14]. De qualquer maneira, as LAE's, de sistemas conhecidos, como CrCoNi, podem exibir de fato estruturas cristalinas simples, como CFC e CCC.

No entanto, sabe-se que assim como ocorre com outros materiais, como os aços [16], no caso das ligas de alta entropia há a possibilidade de se obter um material metálico em que há a coexistência de fases diferentes. Isso pode ser observado como o que ocorre para certas LAE's contendo vanádio e para LAE's do sistema AlCoCrFeNi [17] em que há a combinação de fases CCC e CFC, ou seja, há a obtenção de estrutura duplex na LAE. O interesse em ligas de estrutura duplex se dá

pela capacidade que esses materiais possuem de aliar propriedades como resistência e ductilidade, por meio da combinação de fases mais duras com mais dúcteis, como o que ocorre tipicamente em aços.

### 3.4 CRITÉRIOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURA DUPLEX OU DE FASE SIGMA

A capacidade de se formar estrutura duplex em ligas multicomponente contendo elementos da família 3-d e principalmente de formação de fase sigma está associada a alguns fatores. M. Tsai foi responsável por desenvolver dois critérios que auxiliam na previsão da formação de fase sigma e também na previsão de tendência de formação de estrutura duplex para as ligas contendo elementos da família 3-d[18], [19].

O primeiro desses fatores relaciona a formação de fase CFC, CCC ou duplex, ou de fases deletérias como a fase  $\sigma$ , com a concentração de elétrons de valência (CEV ou VEC) do material, que corresponde a uma média ponderada dos elétrons de valência desse. Segundo Tsai, valores de CEV situados entre 7 e 8 levam a possibilidade de formação de estrutura duplex CFC + CCC, ao passo que valores menores que 7 levam a estrutura completamente CCC e valores maiores que 8 fazem com que o material exiba apenas a estrutura CFC. A forma como a CEV influencia na formação de uma estrutura duplex ou não no material pode ser observada na figura 4.

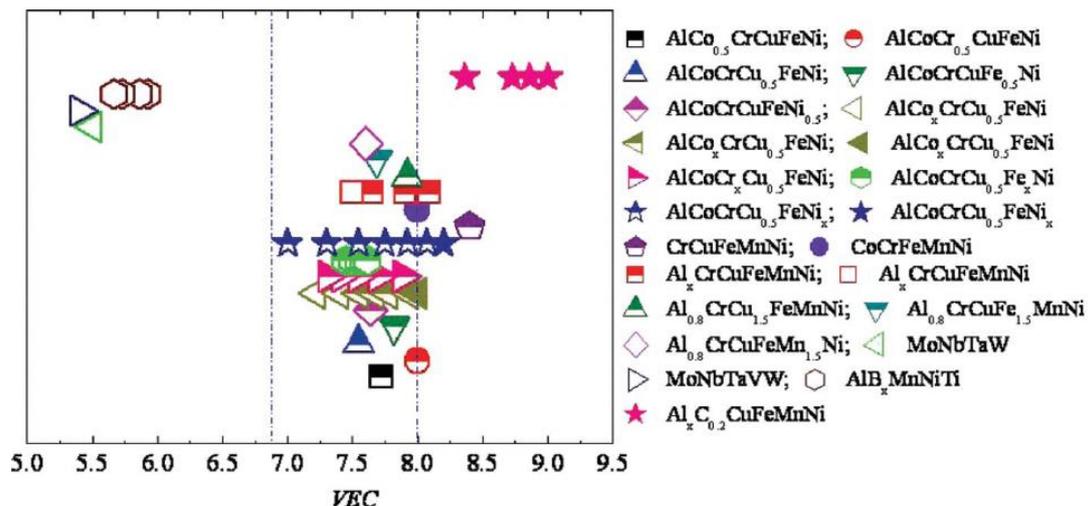


Figura 4: Relação entre os valores da CEV para alguns sistemas de ligas multicomponente. Os polígonos hachurados contem estrutura CCC e os vazios, estrutura CFC. Os polígonos parte hachurados parte vazios correspondem a estrutura duplex CFC + CCC. [20]

A CEV, além de prever a possibilidade de formação de estrutura duplex, também prevê a possibilidade de formação de fase sigma para as ligas, como pode ser observado na figura 5, que mostra que a formação da fase sigma ocorre quando se tem valores de CEV entre 6,99 e 7,84.

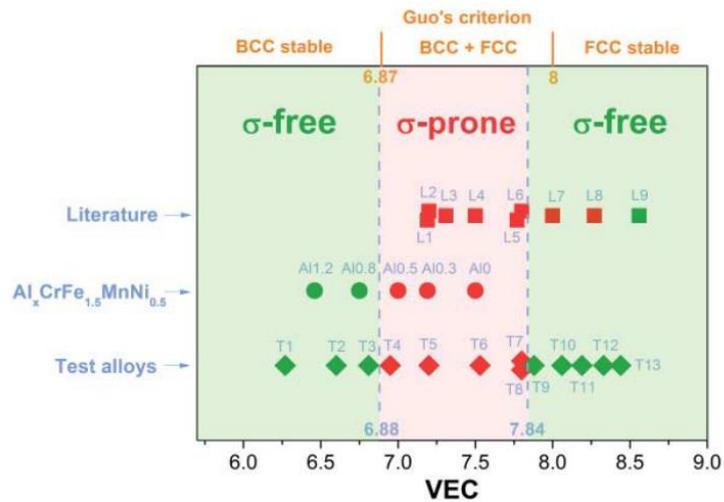


Figura 5: Efeito da CEV em várias ligas mostrando a formação de fase sigma (região vermelha da figura) e de fases não contendo sigma (regiões verdes da figura) [19].

Nota-se, com base na figura 4, que a CEV, embora apresente a tendência de formação da estrutura duplex, não é capaz de prever sozinha se haverá a formação simplesmente de uma estrutura duplex ou se será formada a fase sigma também. Dessa forma, há o segundo critério estabelecido por Tsai para resolver essa questão. O segundo critério de Tsai está relacionado com o conceito de par de elementos formadores de fase sigma, ou "pares sigma-forming elemento" (PSFE). Este conceito é definido a partir da análise dos pares de elementos químicos que quando combinados levam a formação da fase sigma, como o par de elementos Co-Cr por exemplo. Dessa forma, é possível atribuir valores numéricos percentuais que quantificam a tendência de formação de fase sigma a depender dos elementos químicos que se está levando em consideração. O valor do PSFE é calculado a partir da realização de uma média dos valores numéricos relativos aos pares de elementos formadores da fase sigma. O segundo critério de Tsai estabelece que para que não haja a tendência de formação dessa fase, o valor do PSFE deve estar abaixo de 45%.

Sendo assim, avaliando os critérios de Tsai, A formação de uma estrutura que não contenha a fase sigma necessita que os valores de CEV não estejam no intervalo

entre 6,88 e 7,84 e/ou que A porcentagem de PSFE do material seja menor que 45%.

### 3.5 ESCOLHA DE COMPOSIÇÃO PARA O PROJETO

Como o presente trabalho trata de ligas multicomponente duplex do sistema CrCoNi, se faz necessária a escolha de composições adequadas deste sistema que possam levar a formação de estruturas duplex. Tal análise se fez baseando-se nos critérios de Tsai citados anteriormente bem como em cálculos computacionais obtidos a partir do método CALPHAD por meio do software Thermo-Calc.

Os cálculos termodinâmicos realizados para este trabalho foram feitos com a base de dados TCHEA 3. Se constatou que a presença da fase sigma sempre ocorre para teores de cobalto superiores a cerca de 30%. Foi constatado também, como mostrado nos diagramas ternários abaixo na figura 6, que quanto mais se aumenta a temperatura, mais se favorece a formação de regiões CCC e CFC e menos se favorece a formação de sigma.

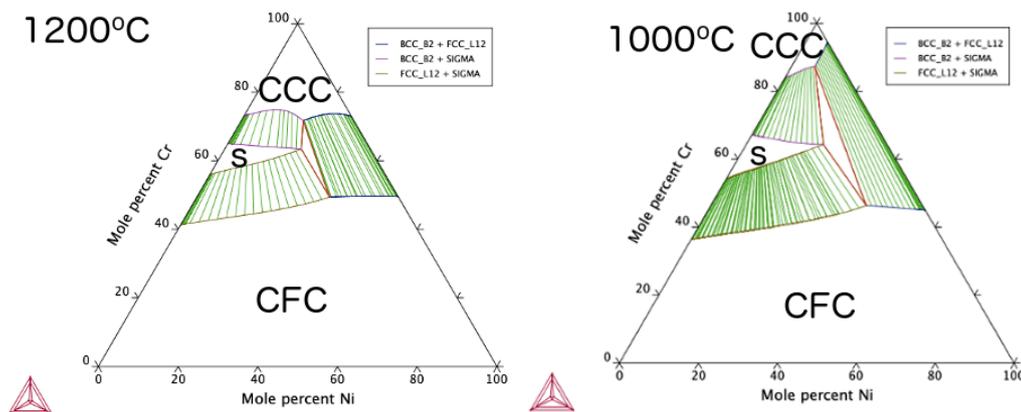


Figura 6: Isotermas do diagrama ternário CrCoNi calculados usando método CALPHAD e base de dados TCHEA3 a 1200 e 1000°C.

Ainda utilizando o mesmo software e base de dados, pode-se também gerar isopleias (figura 7) para avaliar a formação de fase sigma e a obtenção de estrutura duplex. Mantendo o teor de Cobalto em 20%, obtém-se o seguinte resultado:

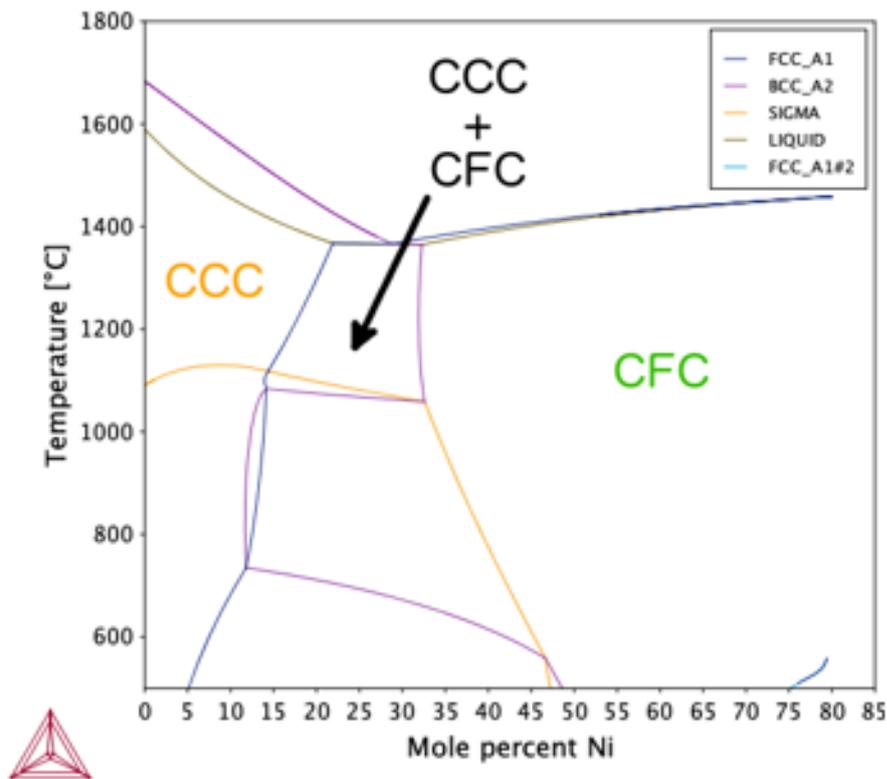


Figura 7: Isopleta do diagrama ternário CrCoNi calculada usando método CALPHAD e base de dados TCHEA3, com teor de Co fixado em 20%. A linha amarela denota a região abaixo da qual existe a presença de fase sigma.

A isopleta mostrada acima, indica a presença de região de coexistência das fases CCC e CFC para o teor de cobalto mencionado. Diminuindo o teor de cobalto para 15%, tem-se, como será visto adiante na figura 14 a possibilidade de obtenção de estrutura CCC + CFC para teores maiores de Ni, como 33,5%. As análises dessas duas isopletas, combinadas com o fato de que o PSFE para as ligas com teor de cobalto fixado em 15% é de 30%, levam a conclusão que teoricamente ligas do tipo  $Ni_xCr_{85-x}Co_{15}$  podem se mostrar adequadas para o presente estudo, pois para composições adequadas, proporcionariam a obtenção de CCC + CFC, não gerariam fase sigma e ainda assim possuem quantidades apreciáveis de cobalto que proporcionam baixos valores de energia de falha de empilhamento, que como mencionado são importantes para propriedades mecânicas do material.

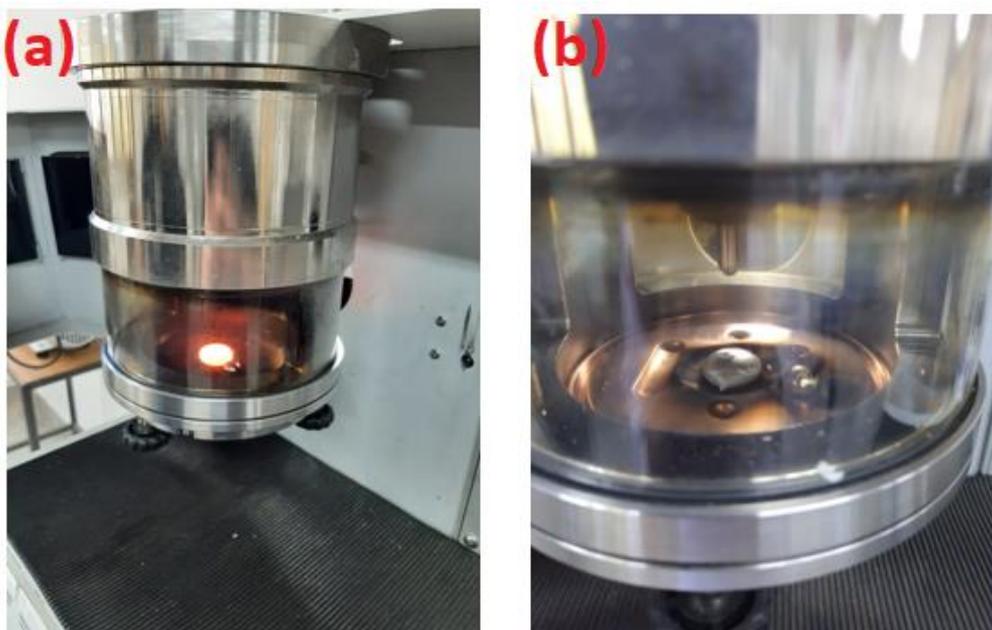
Com base nesta isopleta, escolheu-se a composição da liga  $Ni_xCr_{85-x}Co_{15}$  com  $x = 33,5\%$ , ou seja, a liga usada no presente trabalho consiste na composição  $Ni_{33,5}Cr_{51,5}Co_{15}$ .

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta sessão descreve os procedimentos adotados para a produção da liga multicomponente  $\text{Cr}_{51,5}\text{Ni}_{33,5}\text{Co}_{15}$ . São abordados desde a fabricação do material, até a preparação de amostra e as diversas técnicas utilizadas no trabalho, que incluem microscopia óptica e eletrônica de varredura e ensaios de micro dureza Vickers.

### 4.1 FABRICAÇÃO DA LIGA

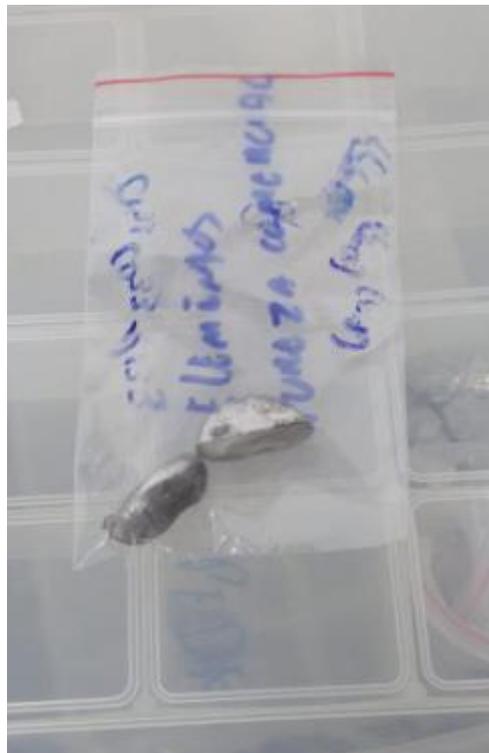
Como mencionado anteriormente, a liga do sistema CrCoNi escolhida para a realização do presente projeto possui a seguinte composição:  $\text{Cr}_{51,5}\text{Ni}_{33,5}\text{Co}_{15}$ . Esta liga foi fabricada através da utilização de mini forno a arco fabricado pela Bühler GmbH, modelo AM, com câmara de alto vácuo, gerador com ignição rf, sistema de vácuo, com manipulador de amostras “in situ” e sistema para vazamento das amostras fundidas na câmara, disponível no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa/UFSCar, utilizando atmosfera de argônio e matérias primas de alta pureza também obtidos no próprio departamento de engenharia de materiais. As purezas do Cr, Co e Ni foram de respectivamente 99,99, 99,90 e 96,90. Foram feitas 5 refusões do material com objetivo de garantir homogeneidade do mesmo. O resultado desse procedimento foi um pequeno “botão” ou lingote de forma de disco, como mostra a figura 8 abaixo. Este disco foi cortado e duas metades e foi com uma dessas metades que se deu a criação dos corpos de prova utilizados no presente trabalho.



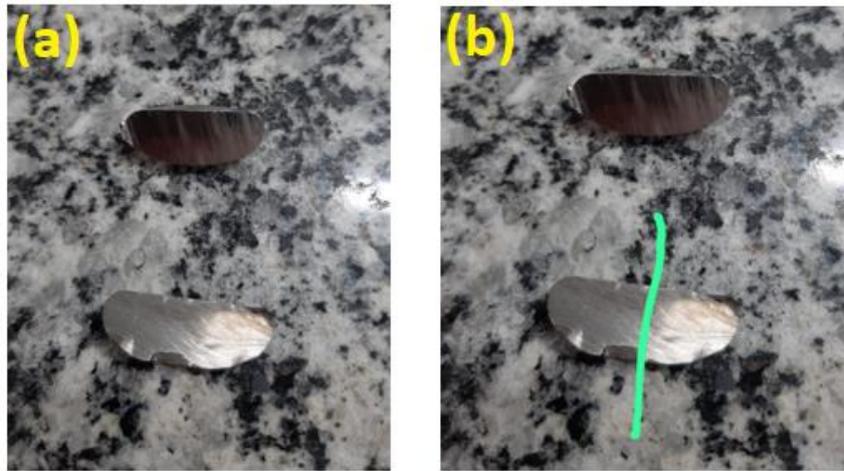
*Figura 8: Imagens do mini forno a arco utilizado na preparação da liga CrCoNi usada neste trabalho. Em (a) é possível observar o botão do material logo após os elementos puros serem fundidos e misturados. Em (b) está mostrado o pequeno lingote já resfriado.*

Para a confecção dessas amostras, foi realizado treinamento de operação do miniforno a arco com o estudante de pós doutorado Pedro Oliveira. Tomaram-se os cuidados necessários para evitar a oxidação do material, por meio da inserção e aquecimento de um corpo de titânio dentro da câmara de aquecimento do forno. Além disso, foram realizadas 5 refusões no material afim de se evitar segregação.

Após o processo de fusão, o “disco” obtido, que possuía cerca de 18mm de diâmetro e 8mm de espessura foi cortado em duas metades, como pode ser observado na figura 9.



*Figura 9: Botão da liga CrCoNi fabricado. Este botão, que aparece cortado em duas metades na figura, foi utilizado para produção das 3 amostras utilizadas neste trabalho.*



*Figura 10: Imagem mostrando cortes realizados no botão produzido para se gerar os corpos de prova a serem utilizados no trabalho.*

Conforme mostrado na figura acima na figura 10, a metade do botão utilizada no presente trabalho foi submetida a dois cortes. Primeiro foi realizado um corte de direção paralela à superfície do corte que dividiu o botão em duas partes. Este processo resultou no que se pode ver na figura 10 (a). O segundo corte foi realizado em uma dessas partes obtidas na figura (a). Desta vez a direção de corte escolhida foi transversal em relação à anterior e está ilustrada pela linha verde presente na figura 10(b). Através deste último corte, uma das partes mostradas na figura 10 (a) foi dividida em duas. A parte restante, mostrada na região superior das imagens acima permaneceu intacta ao passo que a parte cortada gerou dois corpos metálicos.

Os cortes mencionados foram feitos usando um equipamento modelo ISOMET 5000, mostrado na figura 11.



*Figura 11: máquina de corte ISOMET 5000 utilizada para cortar a liga CrCoNi.*

O conjunto de corpos gerado consiste, pois, em 3 peças. Uma destas será analisada na condição bruta de fusão, enquanto uma segunda será analisada depois de um tratamento térmico de homogeneização em atmosfera inerte a 1200 graus durante 6 horas. A terceira amostra também será submetida a tratamento de homogeneização idêntico à segunda, no entanto passará por uma etapa adicional que consiste em processo de laminação a frio, visando avaliar qual a redução na espessura desta amostra (se é maior que 50% por exemplo) e capacidade de deformação a frio. O equipamento usado para tal processo foi o laminador FENN 05 presente na oficina do departamento de engenharia de materiais da UFSCar

Os corpos da liga CrCoNi produzidos são designados por amostra I, amostra II e amostra III no presente trabalho. A tabela 1 sumariza as características/condições que cada uma das 3 amostras apresentam.

	<b>Condição do material</b>
<b>Amostra I</b>	Bruta de fusão
<b>Amostra II</b>	Homogeneizada
<b>Amostra III</b>	Homogeneizada e laminada

*Tabela 1: Tabela definindo a condição do material referente a cada uma das amostras I, II e III.*

#### 4.2 ENCAPSULAMENTO DE AMOSTRAS E METALOGRAFIA

Durante a realização dos trabalhos, as amostras II e III deveriam passar pelo tratamento térmico de homogeneização com uso de forno capaz de gerar vácuo. Isto, no entanto não se mostrou possível mediante a indisponibilidade de equipamentos adequados para este uso presentes no DEMa UFSCar no período de realização deste trabalho.

O objetivo do uso de forno a vácuo é garantir que a amostra não reaja com entidades presentes na atmosfera que a envolve, como o oxigênio por exemplo. Reações com este último elemento deveriam ser evitadas especialmente devido ao pequeno tamanho das amostras e a possibilidade de o oxigênio penetrar na amostra caso esteja presente na atmosfera.

Como mencionado, não foi possível o uso de forno a vácuo neste trabalho e optou-se por um procedimento alternativo visando a obtenção de atmosfera inerte para realização da homogeneização. Este procedimento alternativo consistiu no encapsulamento de amostras em tubo de quartzo. Tal processo constitui na concepção de uma ampola de quartzo contendo o corpo de prova em questão e fechada hermeticamente. Durante o processo de fabricação desta ampola, faz-se com que surja vácuo dentro da mesma. Tal procedimento foi feito pelo Técnico Ademir Sertori da oficina de vidros presente do departamento de química da UFSCar. O resultado do processo de encapsulamento da amostra II pode ser visto na figura 12.



*Figura 12: Imagem exibindo a amostra II, depois de passar por procedimento de encapsulamento.*

O processo de encapsulamento se mostrou demorado e a obtenção de tubos de quartzo, difícil por causa da indisponibilidade deste item no período de realização deste projeto. Por este motivo, a amostra III não pode passar pelo processo e foi homogeneizada sem o uso da cápsula. No entanto, por meio de inspeção visual a oxidação da mesma não se mostrou intensa nem profunda, já que aparentemente pode ser retirada rapidamente por meio de lixamento.

O procedimento de homogeneização foi realizado em forno aquecido por resistência elétrica presente no DEMa UFSCar no laboratório de Semi-Sólidos, e que está mostrado na figura 13. A temperatura de homogeneização foi de 1100 °C, devido às limitações do forno, e o procedimento durou 6 horas. Este problema, no entanto, não foi impeditivo para a realização da homogeneização, uma vez que analisando a

combinação temperatura-composição proporcionada pela liga  $\text{Cr}_{51,5}\text{Ni}_{33,5}\text{Co}_{15}$  e pelas condições de operação do forno, constata-se, com base na isopleta mostrada na figura 14 que tais condições não levam, pelo menos em teoria, à formação de fase sigma.



Figura 13: Forno utilizado para realização de processo de homogeneização das amostras II e III.

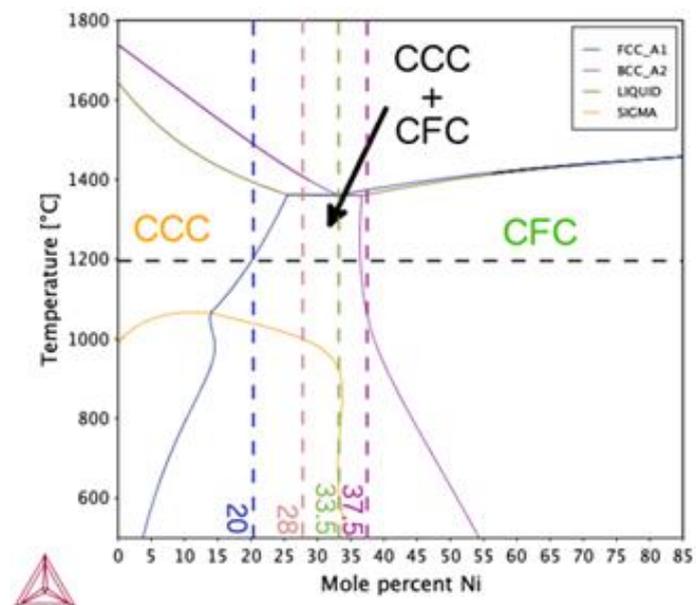


Figura 14: Isopleta do diagrama ternário CrCoNi calculada usando método CALPHAD e base de dados TCHEA3, com teor de Co fixado em 15%, mostrando as mudanças nas fases presentes para diferentes composições a partir de 1800 °C até baixas temperaturas.

As amostras I (bruta de fusão), e II, depois de homogeneizada, foram embutidas em baquelite usando o equipamento AROTEC PRE 30Mi disponível para uso no laboratório de metalografia do DEMa UFSCar, mostrado na figura 15. A amostra III, depois de ser homogeneizada, passou também por processo de laminação a frio com o auxílio do técnico Rover Belo. Depois deste procedimento, esta foi cortada em duas metades. Uma destas foi embutida a exemplo das amostras I e II enquanto a outra metade foi guardada como “reserva”. A partir deste momento, a metade da amostra III que foi embutida será designada somente por “amostra III”.



*Figura 15: Máquina AROTEC pre 30Mi usada nos embutimentos realizados. As amostras depois de já embutidas a quente, em baquelite, passaram por procedimento de lixamento e polimento. A sequência de lixas utilizadas foi G 240, G320, G400, G600, G1200, G1500, G200 e G2500.*

Após o processo de lixamento realizado em cada uma das amostras, essas foram polidas utilizando uma politriz rotativa Arotec Aropol VV (figura 16) localizada no laboratório de metalografia do Dema, com uso de alumina.



*Figura 16: Máquina Arotec utilizada para polimento da superfície da liga CrCoNi nas amostras I, II e III.*

Depois de polidas, as amostras foram analisadas por meio de microscópio óptico modelo OLYMPUS BX41M - LED (este é o mesmo microscópio óptico a ser utilizado durante toda a realização deste trabalho, de forma que o modelo do mesmo será citado apenas desta vez) para verificar se os resultados do polimento e lixamento haviam sido satisfatórios.

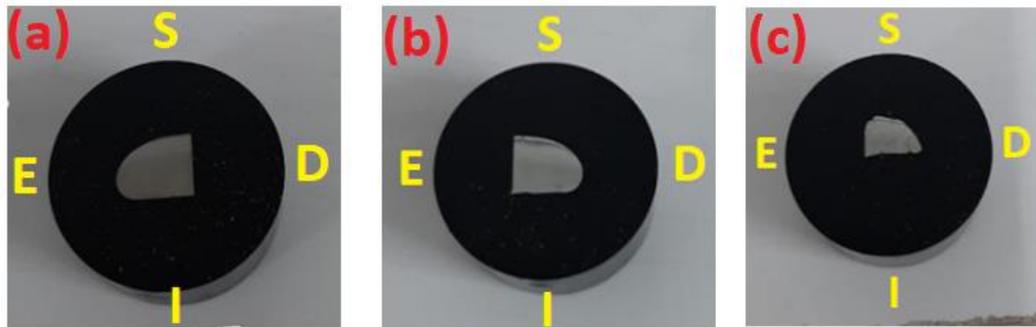
As 3 amostras foram submetidas a ataque químico com água régia (régia (Mistura de ácidos clorídrico e nítrico em proporção 3 para 1) com auxílio do técnico Rover Belo. O tempo que cada amostra permaneceu em contato com o meio corrosivo foi de aproximadamente 40 segundos.

### 4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

Depois dos ataques químicos, cada uma das 3 amostras foi analisada utilizando-se do mesmo microscópio óptico mencionado anteriormente, visando obter análises microestruturais e de fração de fases presentes nas amostras através de diferença de contraste entre as mesmas feita com isso do software ImageJ. Para isso, cada uma das amostras teve 5 regiões analisadas: centro, esquerda, direita, superior e inferior. A fração de fases de uma amostra era a média da fração obtida para cada uma de suas 5 regiões mencionadas, sendo que em cada uma dessas 5 regiões, o valor de fração era a média dada pelo software com base em 10 medições em locais aleatórios da imagem. As imagens de microscopia óptica presentes neste trabalho foram todas obtidas com o uso deste equipamento mencionado.

O procedimento para retirada e escolha de imagens usando o MO foi o seguinte: para as amostras I, II e III, estabeleceu-se 5 regiões para retirada de imagens: estas são, região central, inferior, superior, à esquerda e a direita da amostra. Em cada uma destas 5 regiões, foram capturadas pelo menos 5 imagens, e a melhor foi escolhida para ser utilizada como representando de sua respectiva região nos cálculos de fração de fases e análises microestruturais. Devido a problemas de foco no microscópio óptico utilizado, todas as imagens foram capturadas com uma ampliação de 500 vezes, para se definir onde se situam essas regiões, foram utilizadas as seguintes imagens das amostras I, II e III como referência. As regiões superior e inferior situam-se na direção vertical contida no plano do papel/tela e as direções “à esquerda e à direita” se situam na horizontal em relação a este plano. Na

figura 17, vê-se as imagens das 3 amostras com indicações de onde se situa cada uma das regiões mostradas. A indicação da região central das amostras foi omitida por esta ser facilmente identificável e para não poluir as imagens.



*Figura 17: Fotografias das amostras I, II e III posicionadas indicando as regiões superior, esquerda, direita e inferior de cada uma delas. Essas regiões foram indicadas pois são utilizadas mais adiante para identificação da fração de fases.*

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Após a microscopia óptica, as amostras foram submetidas a análises via microscopia eletrônica de varredura. O equipamento utilizado para este fim é um Philips XL – 30 FEG localizado no laboratório de caracterização estrutural (LCE) no DEMa UFSCar. As análises de microscopia eletrônica de varredura visam obter maiores informações sobre a microestrutura gerada em cada uma das amostras, bem como conseguir detalhes a respeito de composição química e distribuição de elementos no material fabricado através da técnica de EDS.

A realização desta etapa do trabalho foi feita com o auxílio do coorientador Pedro Oliveira, visto que para operar o equipamento é necessário passar por período de treinamento, o que não era viável durante o desenvolvimento deste trabalho.

#### 4.5 MICRODUREZA VICKERS

As análises de microdureza Vickers foram realizadas com o uso de um durômetro Shimadzu presente no laboratório M2PS – Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação, do DEMa UFSCar. A operação do equipamento foi feita seguindo as normas indicadas nos manuais do mesmo e após treinamento dado pelo mestrando Argos Soares. Foram realizadas identificações utilizando carga de 1 kgf e tempo de penetração de 15s. Foram realizadas 10 medições de dureza em cada uma das amostras, e o valor atribuído a dureza da amostra como um todo corresponde à média aritmética destes 10 valores, como será mostrado adiante.

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Visando a determinação das fases presentes no material, após as análises de micro dureza, as amostras foram desembutidas da baquelite e encaminhadas ao Laboratório de caracterização estrutural para passarem por difração de raios-x. O equipamento usado foi o Difratorômetro Bruker modelo D8 Advance ECO e o ângulo de varredura utilizado foi de 120 graus.

Os padrões de difração obtidos foram então analisados utilizando o software Highscoreplus e a base de dados PDF-2 release 2000, que contem mais de 130000 fichas de referência, contendo padrões para diversos tipos de materiais.

#### 4.7 CALCULOS COMPUTACIONAIS DE FRAÇÕES DE FASE E COMPOSIÇÃO

Utilizando o método CAPLHAD e o software Pandat, é possível simular as frações de fases presentes no material, as composições dessas fases e a forma como tais grandezas mudam conforme se varia a temperatura. Tal simulação engloba temperaturas que vão desde acima da temperatura de solidificação da liga CrCoNi até temperaturas interiores àquela usada para homogeneizar o material. Todas as porcentagens de elementos químicos mostradas nas tabelas abaixo se referem a porcentagens atômicas. Na tabela 2, estão listadas as porcentagens de fase CCC e CFC previstas em duas temperaturas. A primeira, de 1371,9°C, corresponde à temperatura logo abaixo à de solidificação completa da liga. A segunda temperatura, de 1107,5 °C, corresponde a temperatura mais próxima possível em relação àquela em que se realizou o processo de homogeneização, que foi de 1100 °C. Os valores obtidos via simulação relativos a fração de fases e a composição das fases CCC e CFC nas duas temperaturas citadas são tomados como referência para a comparações a serem feitas posteriormente. Isso será feito para aferir se as frações de fases encontradas através da análise por microscopia óptica está próxima da fração de fase previstas pelos cálculos computacionais. Analogamente, os valores de composição química das fases CCC e CFC também serão usados para comparações posteriores com valores encontrados via EDS para as amostras preparadas. Os valores de composição química das fases CCC e CFC nas duas temperaturas mencionadas podem ser observados na tabela 3.

T °C	Fases	% CCC	% CFC
1371,9	CCC + CFC	0,28427	0,71573
1107,5	CCC + CFC	0,11782	0,88218

Tabela 2: Frações de fases CCC e CFC previstos pelo software Pandat para a liga CrCoNi nas temperaturas 1371,9 °C e 1107,5 °C

T °C	Fases	%Co CCC	%Cr CCC	%Ni CCC	%Co CFC	%Cr CFC	%Ni CFC
1371,9	CCC + CFC	13,5069	60,3496	26,1435	15,593	47,9851	36,4219
1107,5	CCC + CFC	10,479	73,8018	15,7192	15,6038	48,5215	35,8747

Tabela 3: Composição das fases CCC e CFC da liga CrNoNi nas temperaturas de 1371,9°C e 1107,5 °C

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na figura 18 é possível observar os padrões de difração das amostras I, II e III, ou seja, da liga produzida nas condições bruta de fusão, homogeneizada e homogeneizada e laminada a frio.

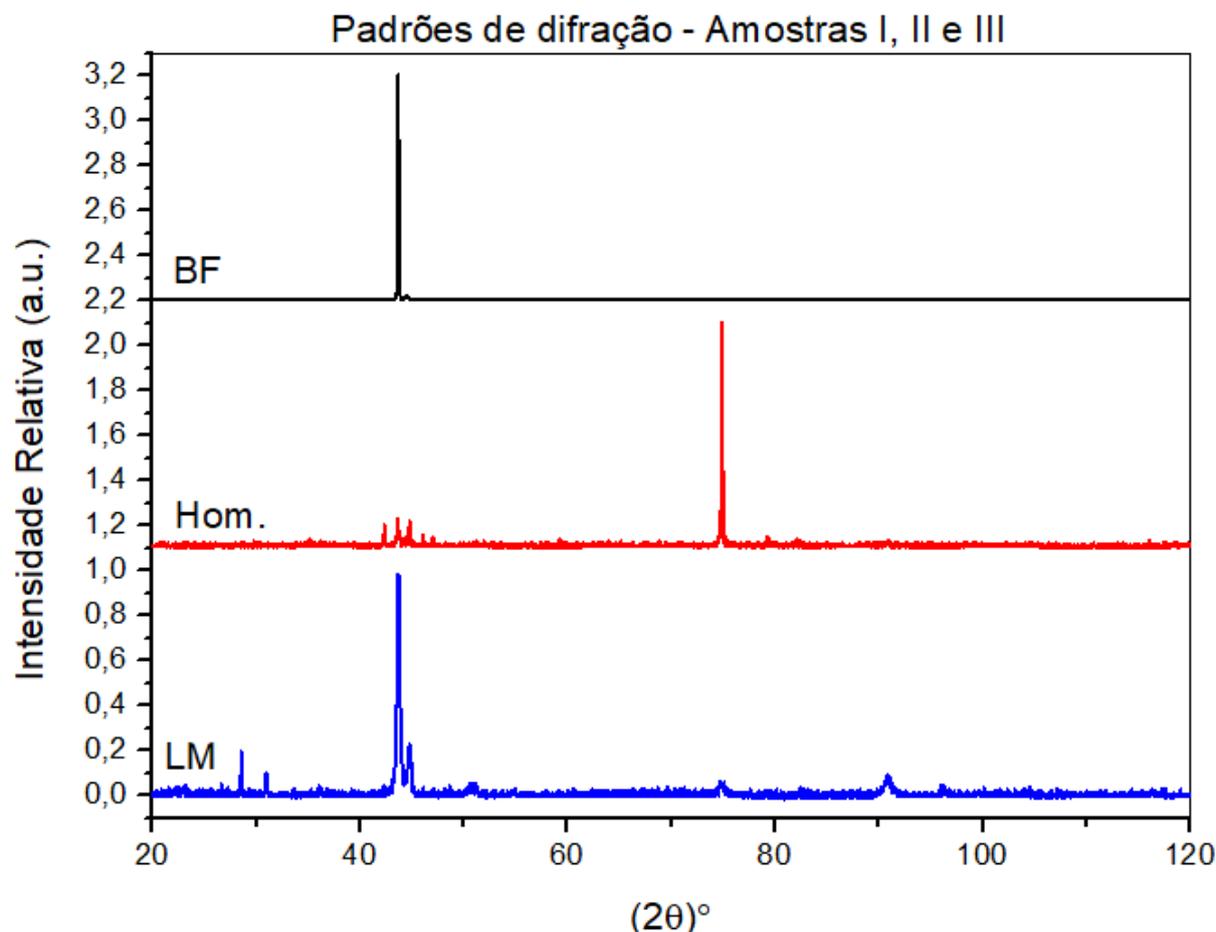


Figura 18: em preto, padrão de difração da amostra I (BF), em vermelho, padrão da amostra homogeneizada (Hom.) e em azul o padrão da amostra III (LM), que foi homogeneizada e laminada.

Percebe-se de imediato, que os padrões das amostras I, II e III apresentam divergências entre si. O padrão da amostra I por exemplo, apresenta praticamente apenas 1 pico de tamanho considerável e um pico muito menor, logo ao lado do primeiro, ambos localizados em  $2\theta$  em torno de 45 graus. O padrão da amostra dois apresenta alguns picos adicionais na mesma região daqueles da curva BF e tem seu pico de maior intensidade situado em um ângulo de Bragg diferente daquela da amostra I, em torno de  $45^\circ$ . Já o padrão da amostra III é o que apresenta maior

quantidade de picos de tamanhos consideráveis, sendo os maiores situados para valores de  $2\theta$  semelhantes aos do difratograma I, em torno de  $43^\circ$ , e outros picos adicionais localizados para valores maiores de  $2\theta$  como  $75^\circ$  e pouco mais de  $90^\circ$ .

As diferenças entre esses padrões se devem ao tipo de processo ao qual cada uma das amostras foi exposta. A porção de material que constitui cada amostra é relativamente pequena. Durante o processo de solidificação do material, a extração de calor do mesmo faz com que essa amostra seja composta por uma quantidade pequena de grãos, o que introduz no material uma espécie de textura advinda das direções preferenciais da extração de calor. Isso se traduz, na análise de difração, em uma quantidade de picos menor do que se poderia esperar [21].

É perceptível que o processo de laminação faz com que parte dessa textura que o material adquiriu previamente seja minimizada e que mais picos surjam no difratograma. Isso é notável quando se compara a quantidade de picos presentes nas curvas referentes aos padrões das amostras I e III. Processos como os de laminação podem fazer com que os grãos se reorientem em relação à configuração, o que em última análise permite a obtenção, como mencionado, de mais picos no difratograma. Outra alternativa que poderia ter sido feita adicionalmente para obter um difratograma com mais picos seria a realização de processo de recristalização do material. Também poderia, caso houvesse tempo e materiais disponíveis, ter sido feita a moagem do mesmo, obtendo um pó metálico, que conduziria a condição ideal para o experimento de DRX.

### **5.1.1 DRX – Amostras I e II – Identificação de fases**

As figuras 19 e 20 mostram os difratogramas das amostras I e II, respectivamente. No caso da amostra I, como já dito, existem praticamente apenas 2 picos, localizados para valores de  $2\theta$  em torno de  $43^\circ$  graus. Para este valor de ângulo, há uma aparente correspondência dos picos do padrão da amostra I com picos tanto da fase CCC quanto da fase CFC. Já para a amostra II, que passou pelo processo de homogeneização, tem-se o pico mais intenso localizado em torno de  $2\theta = 75^\circ$ . Este pico está bem próximo a um dos picos referentes à fase CFC, mostrada em vermelho na figura 20. Existe uma espécie de “defasagem” entre os picos de uma mesma estrutura cristalina, que pode ser explicada, como será discutido adiante, por meio da relação entre a mudança do parâmetro de rede da solução sólida e o ângulo de Bragg. Notam-se também alguns picos localizados na faixa de 40 graus.

Conforme verificado no software Highscoreplus, estes podem ser atribuídos a óxidos dos metais constituintes da liga em questão, assim como ocorre próximo aos 30 graus na figura 21.

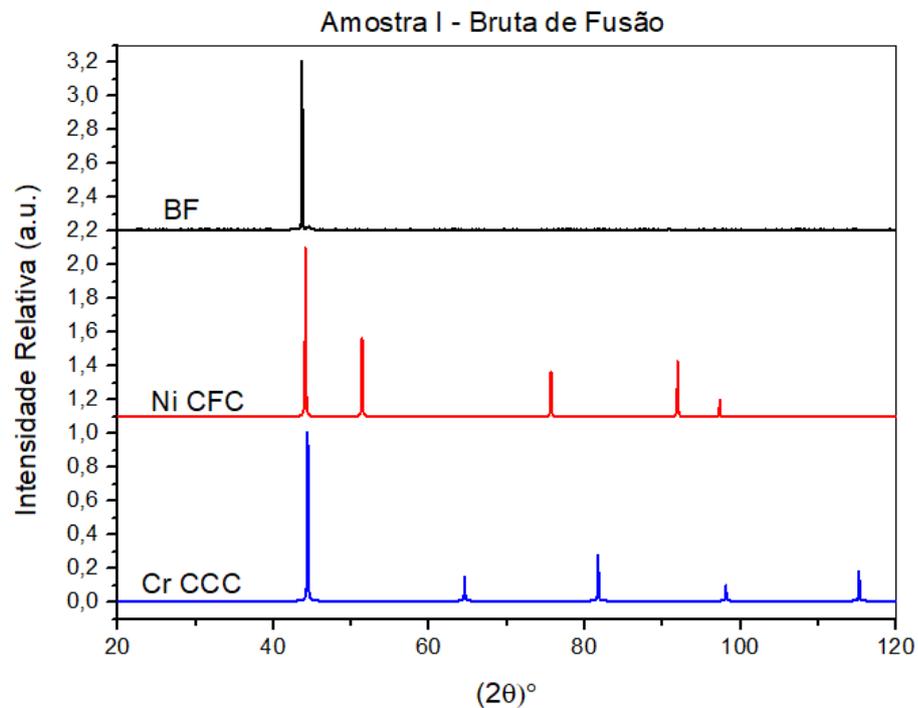


Figura 19: Difratoograma relativo à amostra bruta de fusão. O padrão da amostra bruta de fusão é designado pela curva BF, que é mostrada comparada aos padrões das fases Ni CFC e Cr CCC.

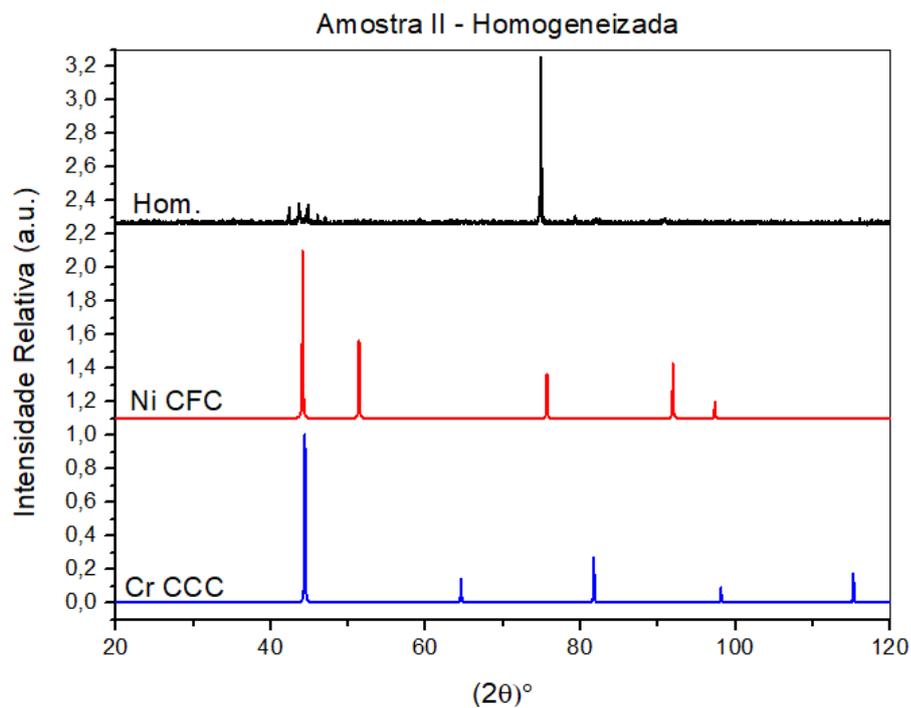


Figura 20: Difratoograma da amostra II (homogeneizada). O padrão desta amostra é

representado pela curva “hom.”, que é mostrada comparada junto das curvas referentes aos padrões das fases Ni CFC e Cr CCC.

Com base nos difratogramas I e II, parece haver correspondência entre as fases CCC e CFC e os resultados obtidos, indicando a presença de estrutura duplex. No entanto, uma análise mais aprofundada é feita adiante, com a amostra III, que contém mais picos no difratograma, e possibilita uma melhor discussão a partir da relação entre os difratogramas das amostras e a comparação destes com os padrões de Ni CFC e Cr CCC.

### 5.1.2 DRX – Amostra III – identificação de fases

A amostra laminada exibiu o seguinte padrão de difração, mostrado na figura 21 em comparação com os padrões do Ni CFC e Cr CCC.

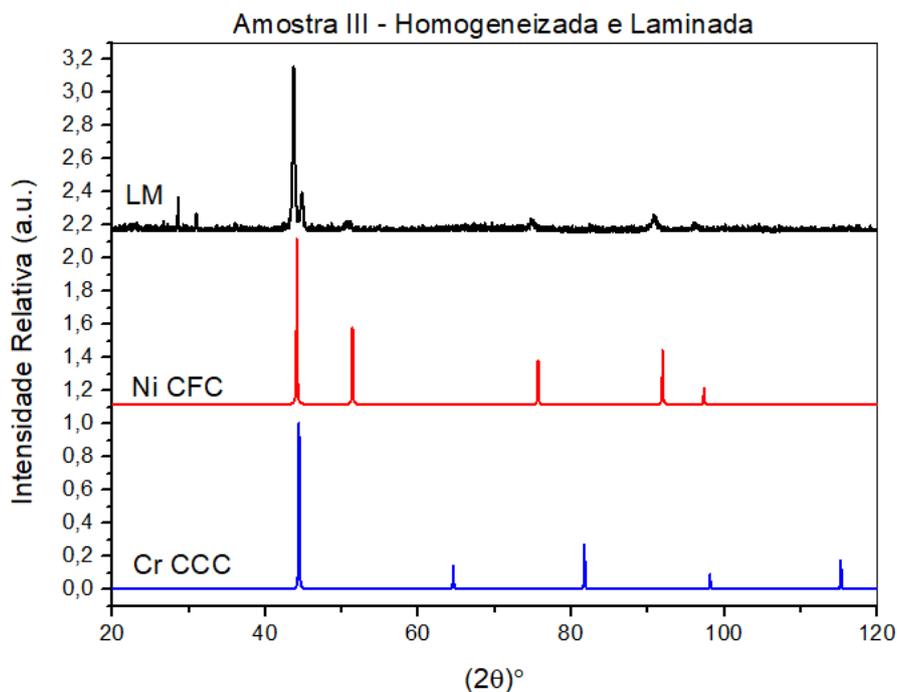


Figura 21: difratograma da amostra III, mostrando a comparação do padrão relativo a esta (curva LM) com padrões de Ni CFC e Cr CCC.

Na figura em questão, pode-se perceber que o padrão gerado, correspondente à curva denominada “LM”, possui dois picos principais, localizados em valores de  $2\theta$  situados entre 40 e 50 graus, intervalo este que contém picos de Ni CFC e Cr CCC. Além disso, percebe-se o seguinte: Ao se analisar as curvas referentes ao padrão LM e ao Ni CFC, nota-se que vários picos de ambas se situam em posições bastante próximas, como ocorre nos valores de  $2\theta$  iguais aproximadamente a 50, 75 e 90 graus. Nota-se, porém, que os picos do padrão LM parecem estar levemente

deslocados para a esquerda quando comparados com os picos do Ni CFC. O deslocamento dos picos do padrão quando comparados com a ficha de referência pode ser explicado pelo seguinte:

A fase CFC da liga que está sendo concebida por meio deste trabalho corresponde a uma solução sólida de Co e Cr tendo como solvente o Ni. Sendo o raio atômico do Cr maior que o do Ni, a solução sólida CFC da liga CrCoNi teria seu parâmetro de rede distorcido, sendo maior em relação ao parâmetro de rede do níquel puro (Ni CFC). Dessa maneira, a distância interplanar “d” que aparece na lei de Bragg se torna maior que a distância do Ni puro, e conduz, a um valor de  $2\theta$  menor do que o relativo ao Ni puro.

Matematicamente, o raciocínio mencionado acima pode ser expresso da seguinte forma:

Seja  $d_p$  a distância Inter planar que é usada na lei de Bragg para análise difratométrica da estrutura CFC do Ni puro. Nesse caso, tem-se que o valor  $\theta_p$  como sendo o valor de metade do ângulo de Bragg relativo à situação mencionada. Neste caso, pode-se escrever:

$$n\lambda = 2d_p \text{sen}(\theta_p)$$

Com base na equação acima, é possível perceber que  $\theta_p$  (e portanto,  $2\theta_p$  também) é inversamente proporcional a  $d_p$ . O Mesmo tipo de análise pode ser feito considerando-se a solução sólida com a qual se trabalhou neste projeto. Chamando de  $d_s$  a distância interplanar referente à rede cristalina desta solução, e sendo  $\theta_s$  o valor de metade do ângulo de Bragg nesta situação, tem-se:

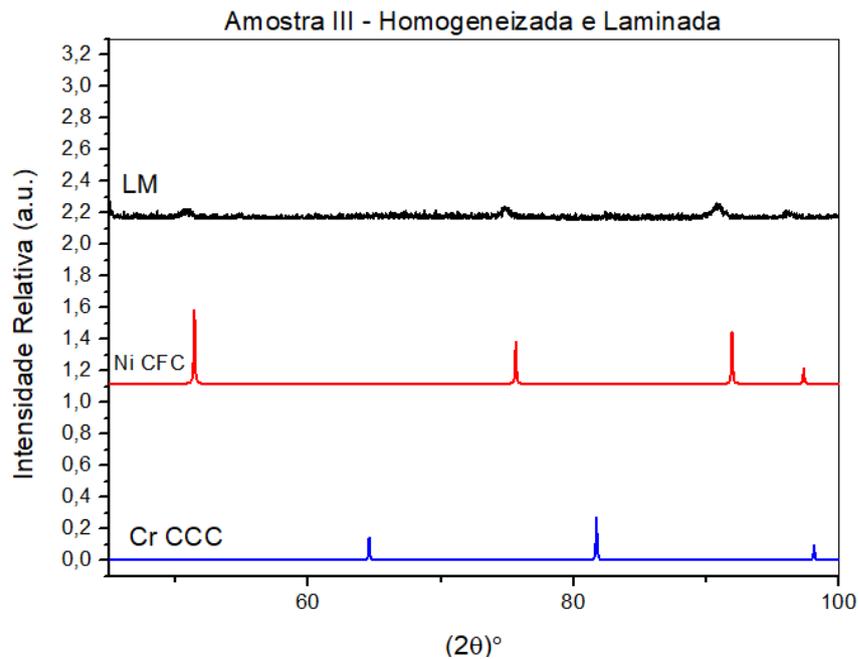
$$n\lambda = 2d_s \text{sen}(\theta_s)$$

Assim como no caso anterior, os valores da distância interplanar e ângulo são inversamente proporcionais. O que ocorre é que, isolando o ângulo na expressão acima, pode-se observar que este será tão maior quanto menor for o valor de d.

Como  $d_p < d_s$ , pode-se afirmar então que  $\theta_p > \theta_s$ , o que explica os picos mostrados na curva LM na figura 21 estarem todos deslocados à esquerda do padrão relativo ao Ni puro, como pode ser visto em mais detalhe na figura 22, em que se pode notar o deslocamento dos picos como mencionado.

Além do que já foi mencionado, realizando uma aproximação nos picos situados na região de valores de  $2\theta$  do difratograma compreendida entre  $42^\circ$  e  $46^\circ$ ,

gera-se a figura 23. Com base nesta figura, é possível observar que o primeiro e o segundo picos presentes na curva LM (que também são os maiores dessa curva), tem correspondência direta com os primeiros e maiores picos dos padrões relativos ao Ni CFC e ao Cr CCC, respectivamente.



*Figura 22: Zoom no difratograma da amostra III, mostrando a comparação do padrão relativo a esta (curva LM) com padrões de Ni CFC e Cr CCC em uma região específica, evidenciando correspondência entre picos, mas com ligeira defasagem entre os mesmos.*

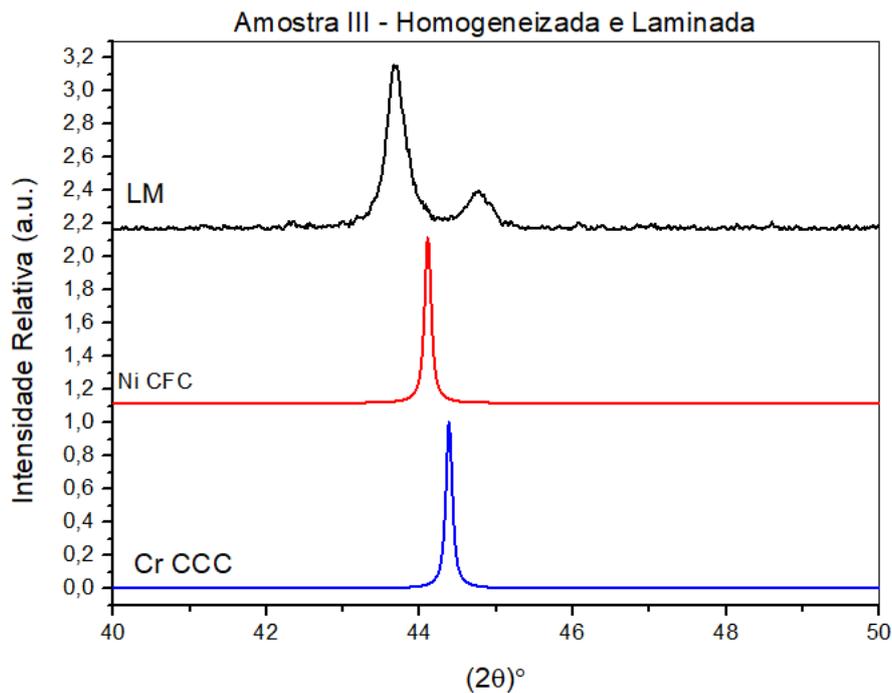


Figura 23: Zoom no difratograma da amostra III, mostrando a comparação de dois picos da amostra laminada (curva LM) com picos relativos às fases CFC e CCC. Nota-se pequena defasagem entre os picos de LM e os restantes.

O primeiro pico corresponde à fase CFC pelo efeito previamente discutido. Nota-se claramente que há uma “defasagem” entre os picos de forma que o pico CFC de LM fica à esquerda do da fase CFC, como previsto. O segundo pico de LM corresponde à fase CCC. Isso pode ser inferido a partir de análise da lei de Bragg realizada de forma idêntica a já exposta acima, mas dessa vez comparando os valores de distância interplanar e ângulo de Bragg para o cromo CCC puro e para a solução sólida CCC de Cr contendo Ni e Co em seu interior. Tal solução teria parâmetro de rede reduzido quando em comparação ao do Cr puro em função do raio atômico do Ni. Isso resulta, quando se analisa a lei de Bragg, que o padrão da solução exibirá seus picos deslocados para a direita quando em comparação com o padrão CCC, que é exatamente o que se percebe na figura 23.

Portanto, os padrões de DRX gerados levam a crer fortemente na presença das fases CCC e CFC coexistindo na LAE fabricada, indicando existência de estrutura duplex.

## 5.2 MICROESTRUTURAS E FRAÇÕES DE FASES

Por meio do uso de microscópio óptico presente no laboratório de ensino do

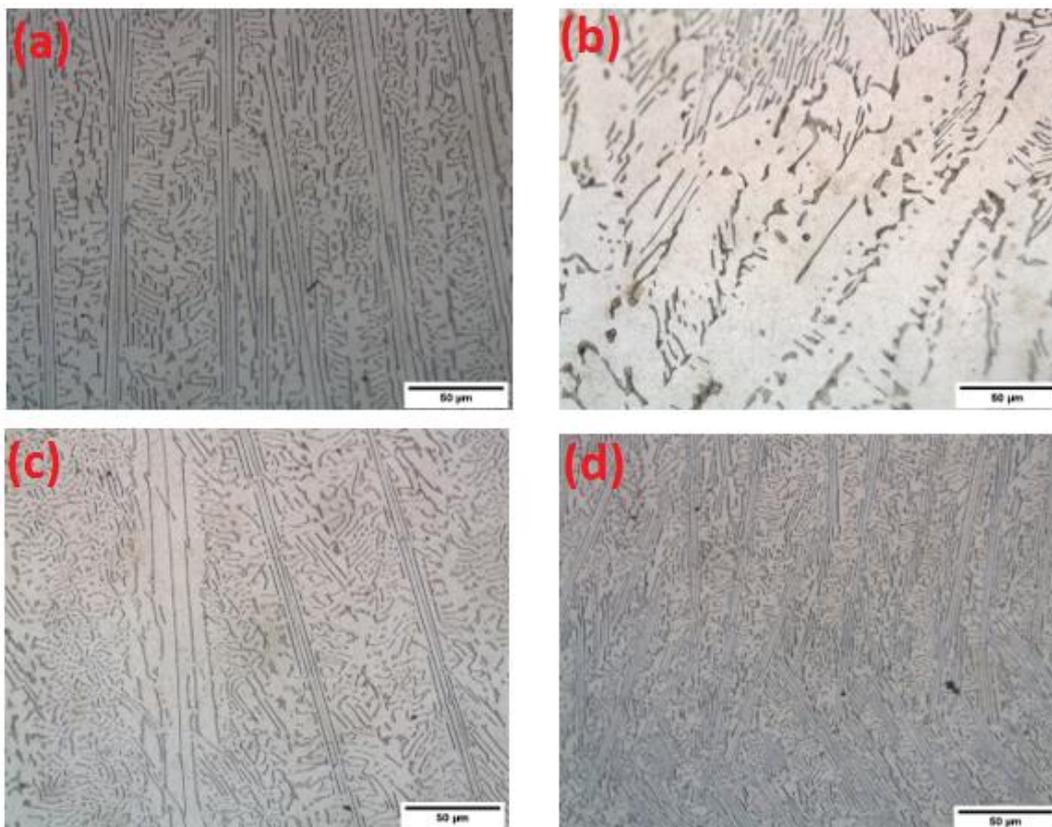
DEMa UFSCar, de modelo já citado, pode-se analisar as microestruturas geradas em cada uma das amostras I, II e III. Com base nas imagens obtidas podem-se notar aspectos relativos a morfologia das fases presentes e a fração relativa das mesmas e comparar estes valores com aqueles previstos pelo método CALPHAD através do software Pandat.

### 5.2.1 Amostra I (Bruta de Fusão)

Os resultados mostrados a seguir correspondem às imagens da microestrutura obtidas via MEV, e também às imagens obtidas via EDS, contendo mapas de distribuição dos elementos constituintes da liga analisada.

#### 5.2.1.1 Amostra I – Microscopia óptica

O primeiro ponto que chama a atenção ao se analisar as imagens de MO da amostra I é o fato de haver realmente duas fases presentes, e que essas duas fases estão dispostas de maneira diferente a depender da região da amostra que se analisou, conforme mostra a figura 24. Com base nos cálculos termodinâmicos, a fase em maior quantidade (mais clara) seria a CFC e a mais escura, em menor quantidade, a fase CCC. Isso será confirmado mais fortemente adiante através de mapas de composição química.



*Figura 24: Imagens da microestrutura da amostra I em 4 regiões diferentes: A) centro; B) inferior; C) Esquerda; D) direita. Nas figuras a fase mais clara corresponde à CFC e a mais escura é a fase CCC.*

Todas as imagens foram capturadas com aumento de 500 vezes e mostram alternâncias entre uma fase escura e uma fase clara, que ocupa a maior porção de cada uma das fotografias. Com base nos cálculos de CALPHAD mostrados na tabela 2, espera-se que a fase presente em menor fração seja a CCC e que a presente em maior fração seja a CFC. Os cálculos computacionais indicam que as frações de fases CCC e CFC devem ser de aproximadamente 28,43% de CCC e 71,57% de CFC. No entanto, realizando o cálculo de fração de fases para a amostra A, tomando como referência a média dos valores obtidos para 5 regiões diferentes, tem-se o valor de 20,180% e 79,820% de fração volumétrica para as fases CCC e CFC, respectivamente mostrados na tabela 4. Estes valores são diferentes dos previstos mesmo considerando os valores de desvio padrão calculados.

	%CCC	%CFC	Desvio Padrão
Região 1	20,334	79,666	1,051
Região 2	20,498	79,502	1,659
Região 3	20,594	79,406	2,310
Região 4	13,904	86,096	0,924
Região 5	25,568	74,432	3,199
Média	20,180	79,820	4,145

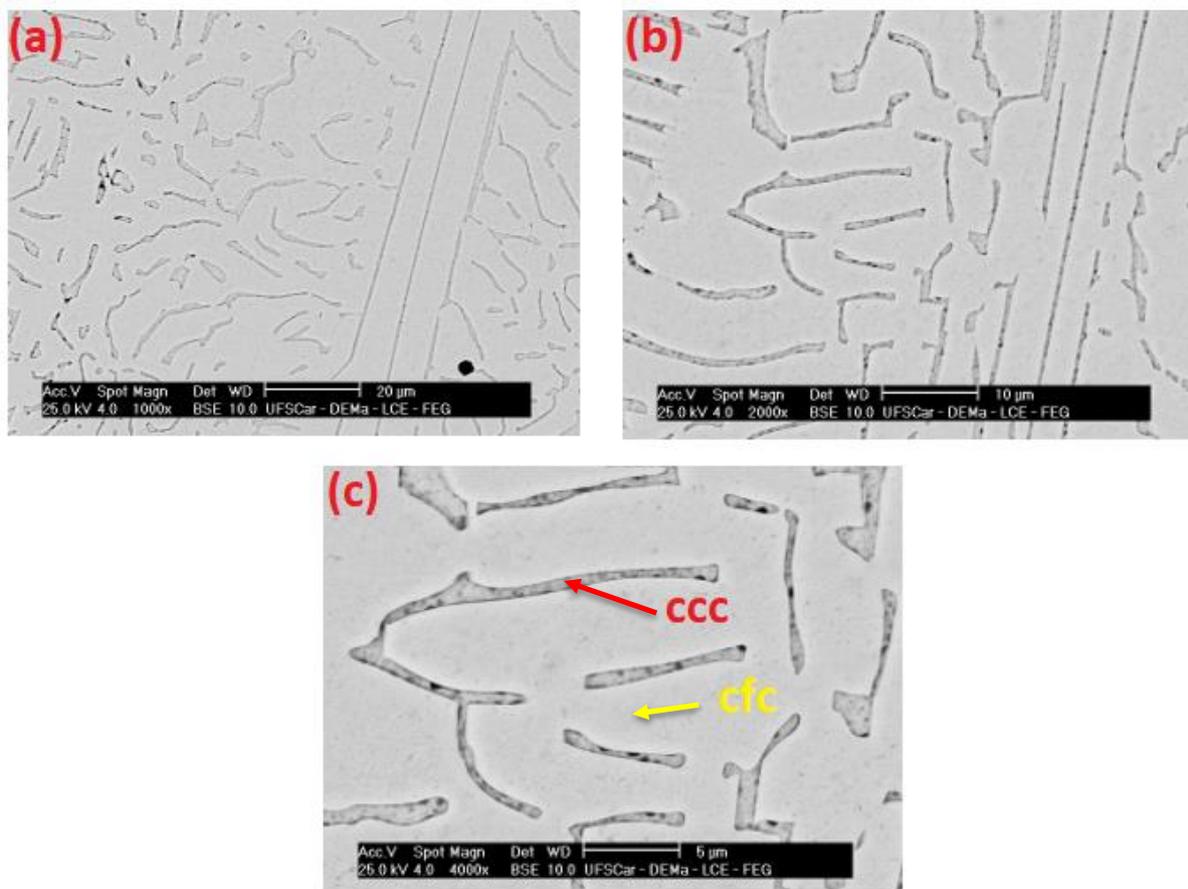
*Tabela 4: Valores de frações de fases para diferentes regiões da amostra I*

Nota-se que que como indicam as imagens, há diferenças consideráveis na fração de cada fase a depender da região da amostra que se analisa. O motivo para isso ocorrer pode ter relação com o processo de fabricação do material, sendo possível que as quatro refusões feitas para fabricar o corpo de prova não tenham sido suficientes para garantir condições os elementos se difundissem como previsto pelos

cálculos computacionais. Isso é razoável visto que tais cálculos se baseiam em situações de equilíbrio, que na prática estão longe das situações que ocorrem em processos reais. Além disso, é comum que métodos de simulação computacional como o CALPHAD não conduzem a resultados completamente congruentes com a realidade mas sim a aproximações. Com base na tabela 4 percebe-se que as regiões cujos percentuais de fases mais se aproximam do previsto são as regiões 1 e 5, que correspondem as imagens A e D da figura 24. É possível ver nesta imagem uma alternância de microestruturas contendo as duas fases. Uma delas consiste em porções alongadas e retilíneas das fases CFC e CCC, ao passo que a outra morfologia consiste em porções mais “retorcidas” das suas fases. Pode-se supor que tais morfologias se devem ao fato de se ter frentes de solidificação “retilíneas” que posteriormente adquirem aspectos “retorcidos”.

#### **5.2.1.2 Amostra I – Microscopia eletrônica**

Abaixo, na figura 25 podem ser observadas imagens da amostra I feitas por microscopia eletrônica com aumentos de 1000, 2000 e 4000 vezes. Nota-se, a exemplo do que ocorreu com as imagens obtidas por microscopia óptica, que há a coexistência de duas estruturas diferentes, correspondentes às duas fases mencionadas anteriormente, sendo uma CCC e a outra CFC.



*Figura 25: Microestrutura da amostra bruta de fusão. (a), (b) e (c) mostram ampliações de 1000, 2000 e 4000 vezes, respectivamente. Fases CCC e CFC estão indicadas em vermelho e amarelo, respectivamente, em (c).*

A figura 25 permite observar uma questão adicional em relação às imagens feitas via microscopia óptica para a amostra bruta de fusão: a fase presente em menor quantidade, que se acredita ser CCC mostra níveis de contraste diferentes em seu interior quando observada no aumento de 4000 vezes. Isso pode indicar que a distribuição dos elementos nessa fase não se deu de forma homogênea, criando regiões em que há diferenças composicionais em relação a outras regiões contidas na mesma fase.

Adicionalmente às imagens mostradas acima, a utilização do MEV permitiu a obtenção de mapas de concentração de elementos via EDS. A obtenção de tais mapas por sua vez, faz com que se tenha uma noção mais apurada de qual elemento é predominante em cada uma das fases presentes da microestrutura da liga CrCoNi. Para a amostra I, os mapas podem ser vistos nas figuras 26 e 27, que correspondem

aos mapas feitos utilizando-se de aumentos de 1000 e 2000 vezes.

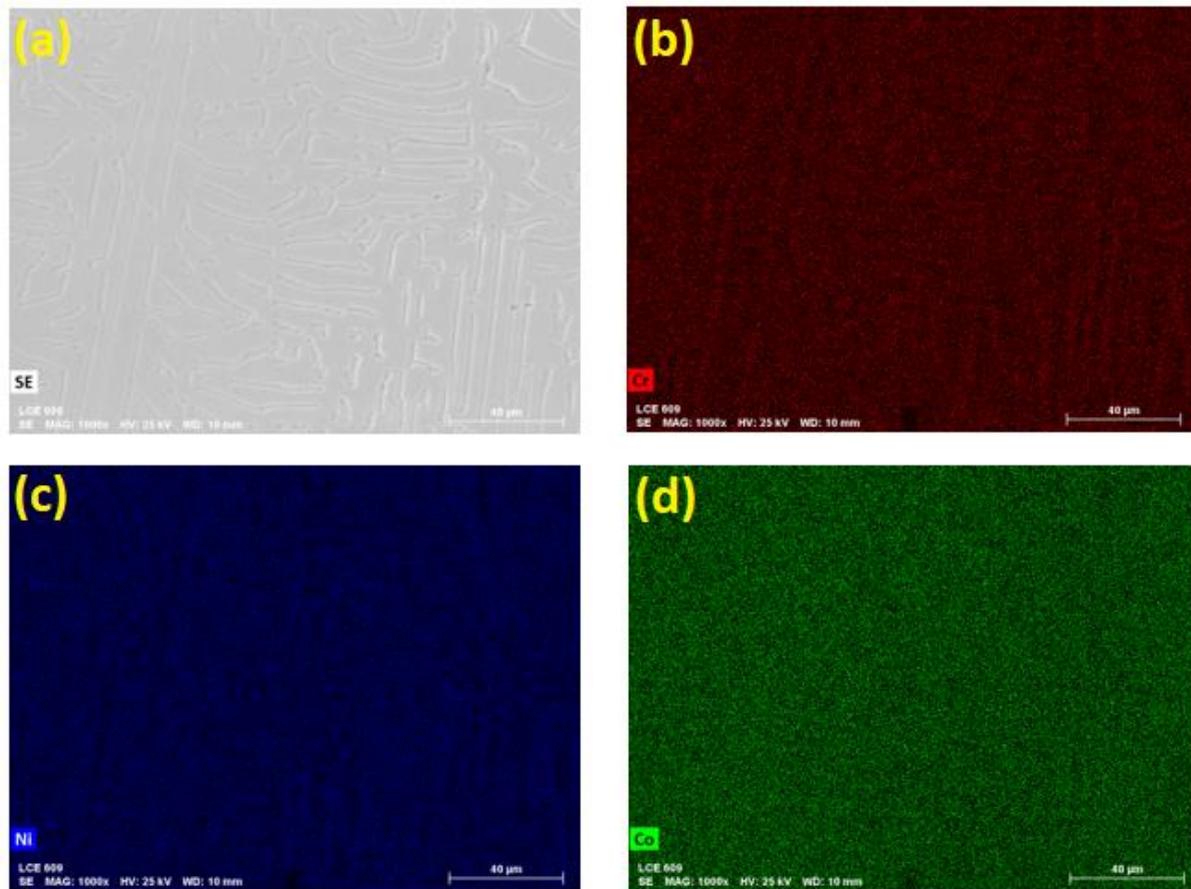


Figura 26: mapas de concentração de elementos para a amostra I em aumento de 1000 vezes.

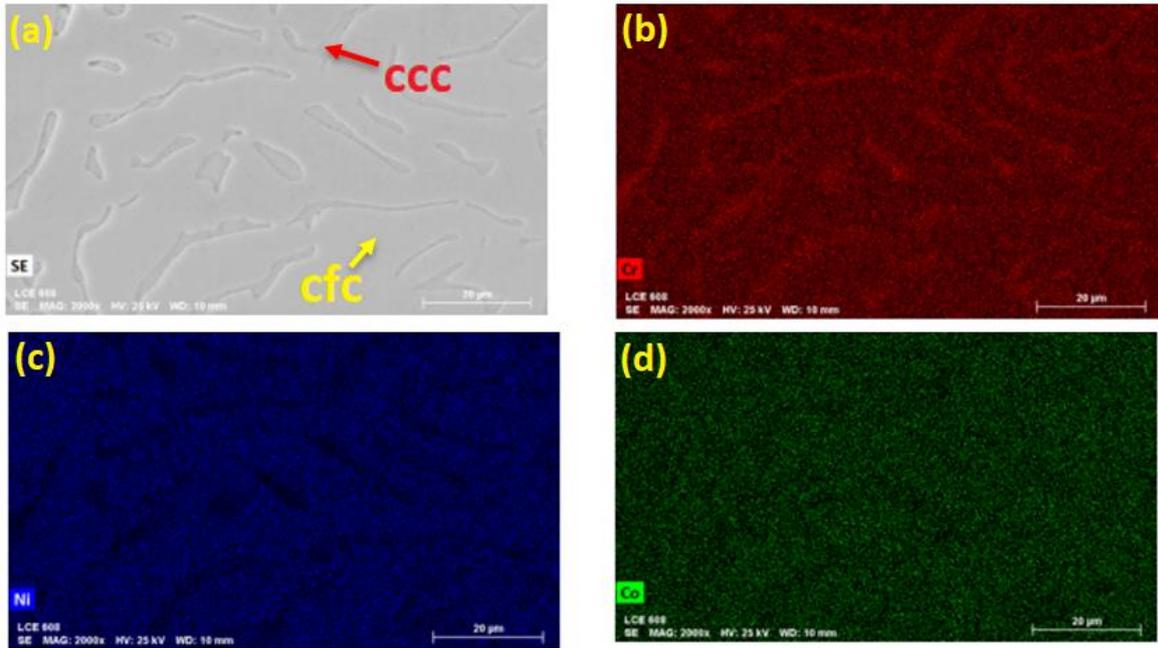


Figura 27: mapas de concentração de elementos para a amostra I em aumento de 2000 vezes.

Com base nas figuras acima, é possível notar que as regiões mais ricas em Cr correspondem àquelas que se localizam na fase presente em menor quantidade na microestrutura do material, ou seja, a fase CCC. Este fato é mais um ponto que reforça a tese de que tal fase é realmente aquela de estrutura CCC ao passo que a fase presente em maior quantidade é a CFC, pois ao se consultar a tabela 3 que exibe os teores de elementos presentes em cada uma das fases, tem-se que a fase CCC é mais rica em Cr do que a fase CFC, ao passo que esta última possui mais Ni do que a primeira. Comparando tais informações com os mapas mostrados acima, há como mencionado, mais um ponto que ajuda a confirmar que as fases CCC e CFC foram corretamente identificadas. Além disso, a observação da distribuição de cobalto também confirma o fato mencionado, visto que os cálculos computacionais apontam para a fase CFC mais rica em cobalto do que a CCC.

Outra informação importante que foi extraída a partir do uso do equipamento de microscopia eletrônica de varredura foi a composição geral da amostra, dada na tabela 5.

Elemento	N° At.	Netto	Mass %	Mass norm. %	Atom %	Abs. Error %)	Rel. Error %
Cr	24	242959	38,60	48,08	51,14	1,04	2,70
Co	27	47696	12,86	16,02	15,03	0,36	2,78
Ni	28	102840	28,83	35,90	33,83	0,76	2,63
		Soma	80,29	100,00	100,00		

*Tabela 5: composição química da amostra I, obtida no MEV.*

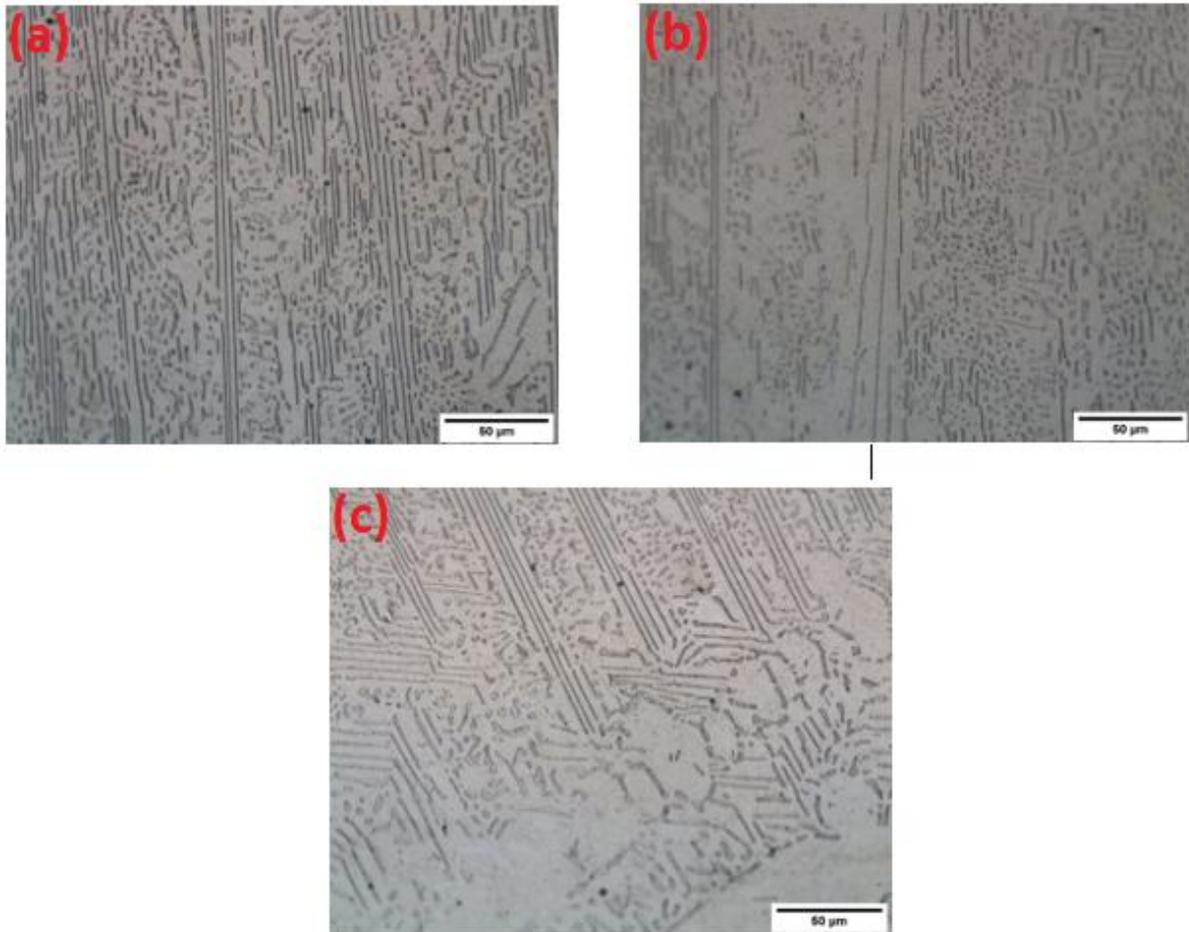
A tabela acima mostra que embora as percentagens de fases previstas tenham sido diferentes das encontradas na prática para a amostra I, a composição da mesma ficou muito próxima da composição teórica que deveria ser atingida, o que permite descartar a hipótese que as aparentes incongruências nas porcentagens de fases ocorressem devido a erros na pesagem/pureza do material.

### **5.2.2 Amostra II (Homogeneizada)**

A seguir, para a amostra II, há as imagens de MO e MEV e também se tem as análises composicionais e de distribuição de elementos na microestrutura via EDS.

#### **5.2.2.1 Amostra II – Microscopia óptica**

Na figura 28 tem-se os resultados da microscopia óptica para a amostra II, utilizando aumento de 500 vezes. As imagens são das partes central, centro esquerda e superior da amostra.



*Figura 28: Imagens de MO da amostra II. Em (a), (b) e (c) estão mostradas as partes central, esquerda e superior da amostra, todas com aumento de 500x*

Com base nas imagens obtidas por MO, nota-se que a amostra homogeneizada exibe uma microestrutura em que as fases presentes (e suas distribuições ao longo do volume do material) se mostram bastante parecidas com o que ocorre na amostra I. Isto é, tem-se a presença de duas fases, e as morfologias destas se assemelham muito àquelas descritas anteriormente ao se tratar da amostra na condição bruta de fusão. Uma diferença é que a amostra II exibe a fase CCC com algumas regiões em que esta aparece com morfologia mais próxima de formas esféricas e arredondadas. Isso pode ser atribuído ao processo de homogeneização, que pode ter gerado um efeito análogo ao que ocorre quando da formação de cementita globulizada em aços, ou seja, pode ter feito com que morfologias esféricas reduzindo as áreas de contorno de grão [22] levassem à maior estabilidade da fase CCC quando o material estava sendo submetido a combinação de tempo e temperatura de homogeneização (1100°C).

Na temperatura de homogeneização citada acima, os valores das frações de

cada uma das fases CCC e CFC previstos pelo CALPHAD, em porcentagem atômica são de 11,78 % e 88,22 %, conforme mostra a tabela 2.

No entanto, a exemplo do que ocorreu com a amostra I a fração volumétrica das fases na prática não correspondeu ao previsto pela teoria, mesmo considerando o desvio padrão. Com base em medições em cinco regiões diferentes da amostra utilizando aumento de 500x, o valor encontrado para as frações de fases foi de 19,698 % para a CCC e 80,302 para a CFC, como mostra a tabela 6. Tais valores são diferentes dos previstos, porém ao contrário da amostra I, na qual os valores medidos da porcentagem de CCC eram muito pequenos e os de CFC muito grandes, na amostra 2 ocorre o contrário: a fração da fase CCC se mostra maior do que o previsto enquanto a fração de CFC se mostra menor.

Fases	%CCC	%CFC	Desvio Padrão
Região 1	21,055	78,945	3,007
Região 2	16,791	83,209	1,770
Região 3	18,735	81,265	4,635
Região 4	19,675	80,325	4,692
Região 5	22,235	72,765	0,987
Média	19,698	80,302	2,109

*Tabela 6: Valores de frações de fases para diferentes regiões da amostra II*

Assim como na amostra I, há na amostra II regiões em que a porcentagem de fase CCC é maior que em outras (o mesmo valendo para a fase CFC). Na amostra II a porção que contém a porcentagem de fases mais próxima daquela prevista pelos cálculos computacionais é a região localizada na esquerda da amostra II, contendo cerca de 17% de fase CCC.

Com base nos resultados expostos acima, é razoável concluir que o processo de homogeneização parece não ter surtido efeitos muito expressivos no que diz respeito as frações de fases presentes no material, o que pode indicar que a difusão não ocorreu de forma rápida e/ou eficiente. Com o tratamento térmico a fração de

CCC passou de 20,180% para 19,698% e a fração de CCC aumentou de 79,820 para 80,302%.

### 5.2.2.2 Amostra II – Microscopia eletrônica

Abaixo, na figura 29, pode-se observar imagens feitas no microscópio eletrônico da amostra II. As imagens estão nas ampliações de 1000 vezes. Ampliações maiores conduziram a resultados análogos aos obtidos para a amostra I e não foram colocadas nesta seção.

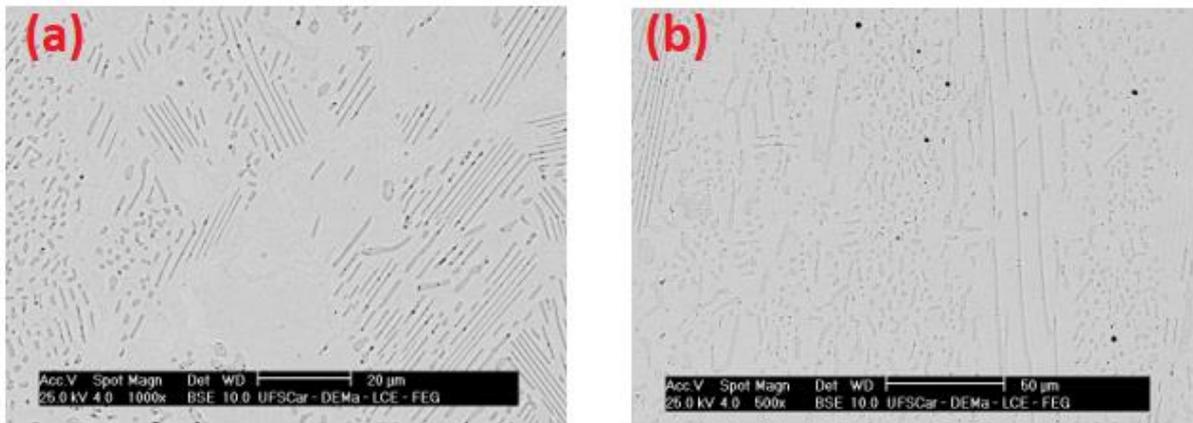


Figura 29: Imagens de MEV da amostra II, em ampliação de 1000x

Assim como ocorreu na amostra I, aumentos maiores, como mostrado na figura 30, mostram que a fase presente em menor quantidade (fase CCC), exibe ao longo de seu interior, aparentes diferenças na distribuição dos elementos, como pode ser visto nos pontos pretos presente nessa fase.

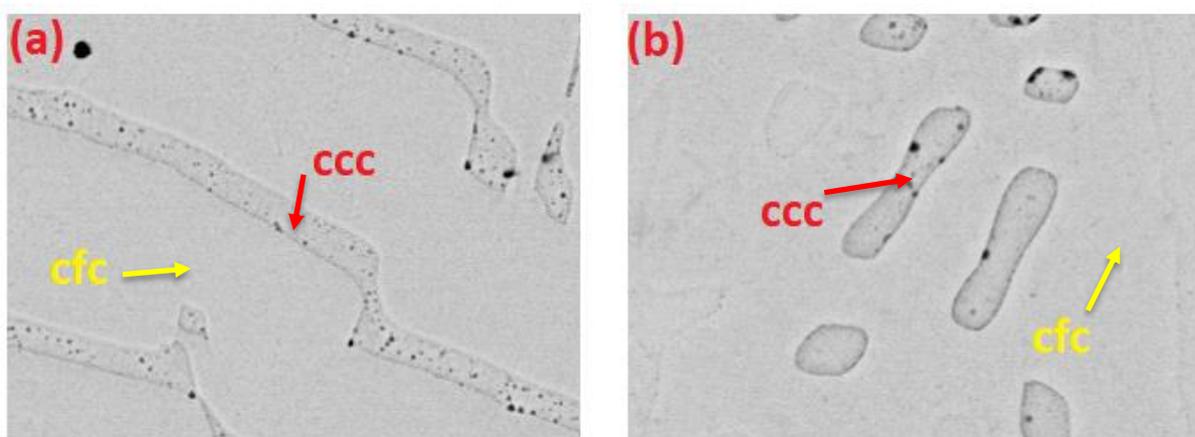
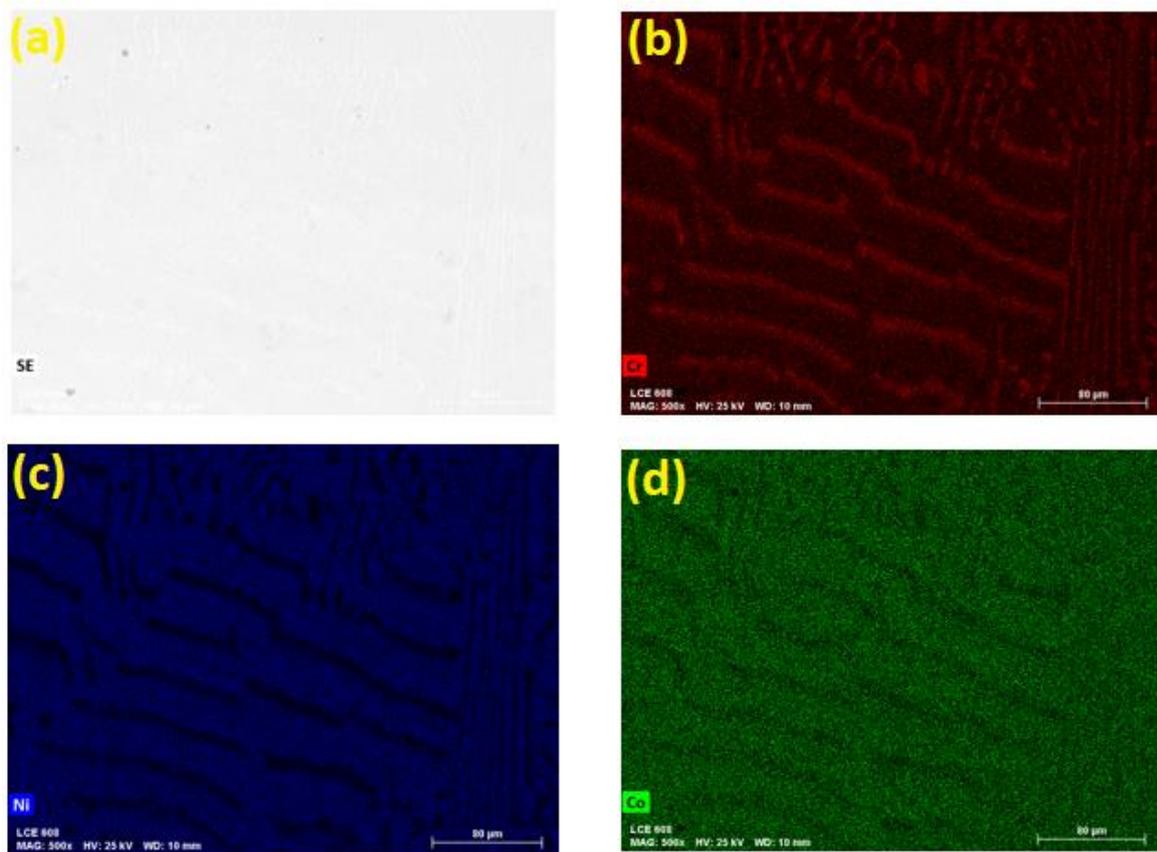


Figura 30: imagens de MEV da amostra II, com aumento de 4000x.

Os mapas de distribuição de elementos para a amostra II revelaram resultados análogos àqueles obtidos para a amostra I. Como se pode observar na figura 31, considerando aumento de 500 vezes, a fase em menor quantidade exibe maiores

teores de Cr, e menores teores de Ni e Co quando comparada a fase predominante. Esse tipo de distribuição de elementos é mesmo que ocorre para as fases CCC e CFC quando se consideram as previsões do CALPHAD, ou seja, este resultado reforça novamente a conclusão de que a fase mais escura presente nas imagens de microscopia óptica tem de fato estrutura CCC e a fase mais clara tem estrutura CFC.



*Figura 31: Mapas de distribuição de elementos em aumento de 500x para amostra 2. Em (a), (b), (c) e (d) tem-se as imagens usando elétrons secundários, realce de cromo, Níquel e Cobalto respectivamente.*

Afim de se avaliar a composição das fases em separado, foi utilizada a função “spot” do equipamento. A seguir, na figura 32, tem-se os resultados de análise composicional das fases CCC e CFC. Estes resultados mostram que as composições químicas destas fases obtidas durante os experimentos são bastante congruentes com aqueles previstos nos cálculos computacionais e mostrados na tabela 3. Os resultados da função spot estão relacionados da seguinte forma: a tabela 7 se refere a composição da fase CCC, mostrada mais clara na figura (a) dos mapas de distribuição da figura 32, enquanto a tabela 8 se refere à parte (b) da figura 32 e revela a composição da fase CFC.

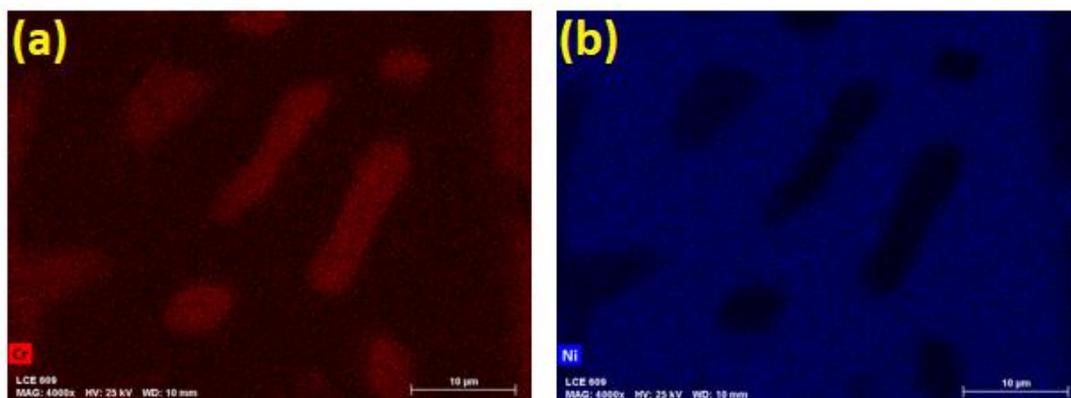


Figura 32: Mapas de distribuição de Cr e Ni na amostra II com aumento de 4000x

Elemento	N° At.	Netto	Mass %	Mass norm. %	Atom %	Abs. Error %)	Rel. Error %
Co	27	35777	9,47	11,63	10,63	0,27	2,86
Ni	28	54211	14,77	18,15	16,65	0,40	2,73
Cr	24	354600	57,14	70,22	72,72	1,53	2,67
		Soma	81,37	100,00	100,00		

Tabela 7: composição de fase CCC obtida pela função spot na amostra II

Elemento	N° At.	Netto	Mass %	Mass norm. %	Atom %	Abs. Error %)	Rel. Error %
Cr	24	230357	36,17	44,01	47,05	0,98	2,70
Co	27	52675	13,93	16,96	15,99	0,38	2,76
Ni	28	116811	32,08	39,03	36,96	0,84	2,62
		Soma	82,18	100,00	100,00		

Tabela 8: composição de fase CFC obtida pela função spot na amostra II

Dessa forma, tal resultado ajuda a validar os valores propostos pelo método CALPHAD no que diz respeito a liga CrCoNi abordada neste trabalho. No entanto, há de se lembrar que os resultados práticos referentes as frações volumétricas das fases

CCC e CFC divergiram consideravelmente daqueles previstos pelo CALPHAD. Isso pode se dar pois como discutido anteriormente, as amostras I e II apresentam variações nas morfologias das fases e nas quantidades de cada fase em função da região da amostra que se analisa. Tendo isso em mente, é razoável considerar a possibilidade de que uma média com 5 imagens para cada amostra não dê um resultado que corresponde às reais frações de fases que existem no material. Não está sendo considerada a hipótese de a composição das fases estar incorreta visto que operando o equipamento de EDS é possível analisar regiões muito específicas da microestrutura do material, de forma que as tabelas citadas acima podem ser consideradas como exibindo resultados bastante confiáveis.

Além da análise computacional das fases em separado, a amostra II também recebeu uma avaliação composicional geral, cujos resultados podem ser vistos na tabela 9 e se apresentam bastante parecidos com aqueles referentes a amostra I, mostrando que uma composição bastante próxima da composição teórica da liga multicomponente pôde ser alcançada.

Elemento	N° At.	Netto	Mass %	Mass norm. %	Atom %	Abs. Error %)	Rel. Error %
Cr	24	25626	39,80	48,23	51,23	1,07	2,69
Co	27	49503	13,23	16,03	15,04	0,37	2,77
Ni	28	106705	29,50	35,74	33,67	0,77	2,63
		Soma	82,18	100,00	100,00		

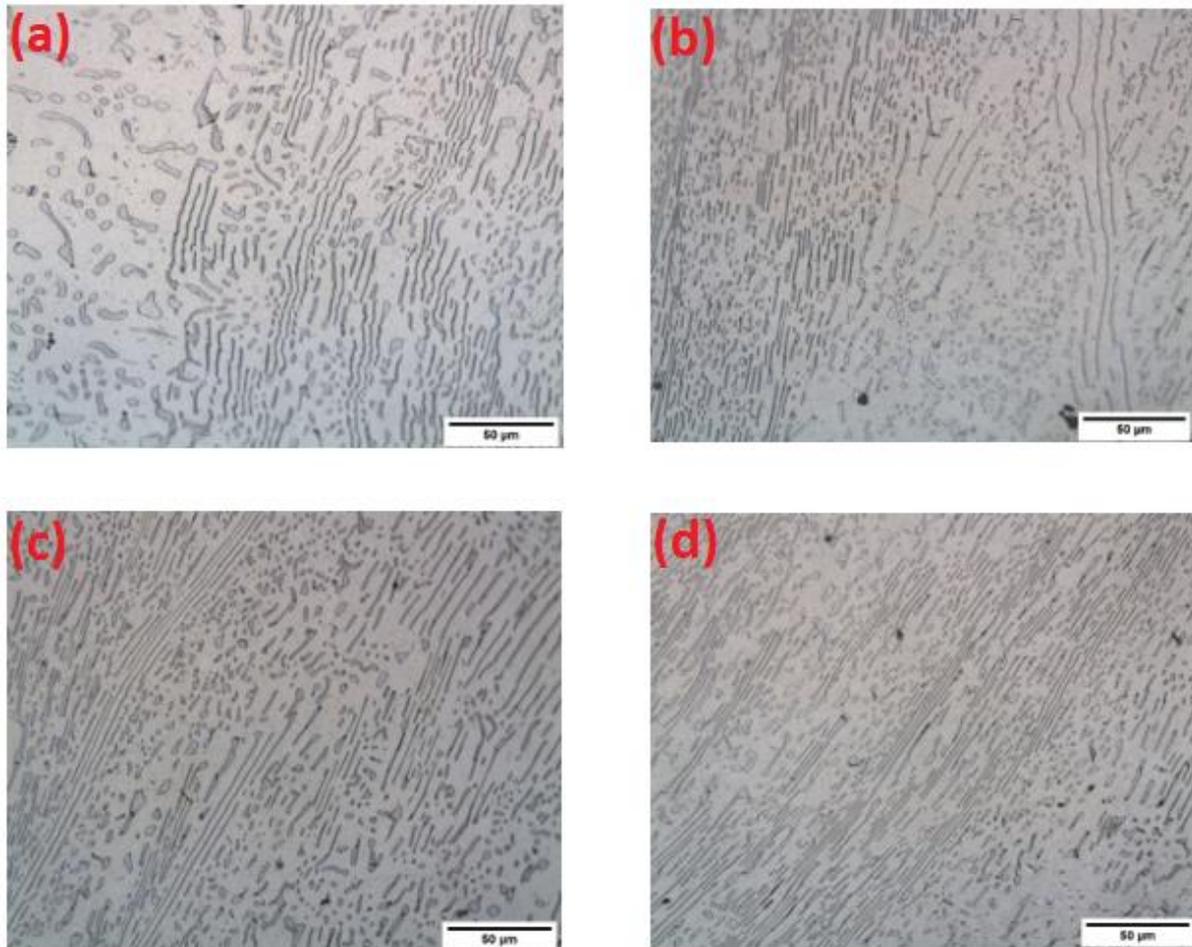
*Tabela 9: composição química geral da amostra II*

### **5.2.3 Amostra III (Homogeneizada e Laminada a Frio)**

A amostra III, além de passar pelo tratamento térmico de homogeneização de maneira idêntica à amostra II, passou por processo de laminação a frio. Os resultados obtidos através de microscopia óptica para essa amostra podem ser vistos a seguir. Como citado anteriormente na seção “materiais e métodos”, a amostra III não foi submetida a análise via MEV por indisponibilidade de horários.

### 5.2.3.1 Imagens de Microscopia Óptica da amostra III (Homogeneizada e laminada)

As Imagens mostradas na figura 33 indicam os resultados da microscopia óptica da amostra III

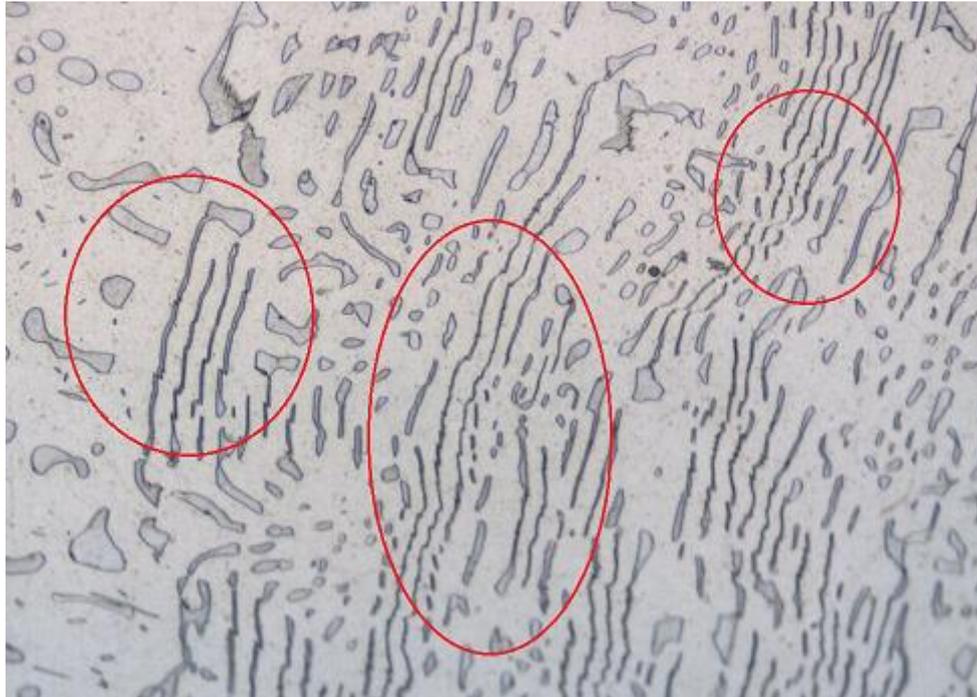


*Figura 33: As imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem a um aumento de 500 vezes e respectivamente às regiões superior, à direita, à esquerda e central da amostra III.*

Como pode ser visto acima, a microestrutura da amostra submetida ao processo de laminação a frio apresenta combinação de fases CCC e CFC, como discutido anteriormente.

É possível notar a presença de uma parte da fase CCC disposta em morfologia mais arredondada como ocorre na amostra II. Também pode ser observado o efeito da laminação na microestrutura, devido a dois fatores: o primeiro consiste no fato de que certas porções do material, como visto na última imagem da figura, estão alongadas em uma direção preferencial. O outro fator que mostra um efeito advindo

do processo de laminação é a presença do que parecem ser trincas contidas na fase CCC do material. Este fenômeno é mostrado na figura 34 através de um maior aumento na microestrutura referente a região superior da amostra. Na figura em questão, é visto na fase CCC o aparecimento de um padrão “serrilhado” ao longo desta fase, podendo indicar que tal fase exibiu um comportamento mais frágil do que a CCC (como se esperaria) quando se realizou o processo de laminação.



*Figura 34: trincas presentes na fase CCC presente na amostra III (parte superior da amostra)*

É importante citar que durante o procedimento de laminação a frio, ao se obter valores de deformação da ordem de 50% trincas macroscópicas surgiram na amostra, e o processo foi interrompido. Uma imagem mostrando uma trinca pode ser observada na figura 35, que foi feita no microscópio óptico e mostra uma porção da parte esquerda da amostra III com aumento de 100x.



*Figura 35: Ampliação de 100x da amostra III, evidenciando uma trinca.*

Assim como ocorreu para as amostras I e II, foi feita uma análise da fração de fases presente na amostra III. Por não ter havido nenhum tipo de tratamento térmico adicional em relação a amostra II, espera-se que os valores de frações de fase para II e III sejam bastante próximos, que é o que ocorre como pode ser visto na tabela 8, que mostra que a fração de fase CCC e de CFC para a amostra III são respectivamente iguais a 19,902% e 80,098%. Tais valores se encontram bastante próximos aos de 19,698 % para a CCC e 80,302 para a CFC, correspondente a amostra II, mas também diferem dos valores previstos pelo CALPHAD para a fração de fases, mesmo considerando o desvio padrão obtido.

Fases	%CCC	%CFC	Desvio Padrão
Região 1	21,718	78,282	4,181
Região 2	19,853	80,147	1,770
Região 3	15,458	84,542	4,635
Região 4	18,216	81,784	4,692
Região 5	24,625	75,375	0,987
Média	19,902	80,098	3,254

*Tabela 10: Valores de frações de fases para diferentes regiões da amostra III*

### 5.3 TESTE DE LAMINAÇÃO A FRIO

O teste de laminação a frio, feito apenas na amostra III, possuía como objetivo avaliar se o material poderia ser deformado a frio. A espessura do corpo de prova foi reduzida de 7,77mm para 3,94mm, e registrou-se uma deformação de mais de 50%, momento em que se notou que começaram a formar-se trincas. Apesar deste último fato, o resultado mostra que o material possui capacidade apreciável de ser deformado a frio. Os efeitos do processo de laminação na dureza do material são descritos na sessão seguinte.

### 5.4 MICRODUREZA VICKERS

Os valores de micro dureza Vickers foram medidos para as 3 amostras, ou seja, o material nos estados bruto de fusão, homogeneizado, e o material homogeneizado e laminado. As medidas das diagonais das identificações foram registradas durante o processo, bem como os valores de dureza para cada medição e a média aritmética deles, que é tomada como o valor de dureza da amostra. Tais dados foram usados para construir a tabela 11, que mostra os resultados de microdureza para a liga CrCoNi nas 3 condições mencionadas, junto com os valores de desvio padrão.

Amostra	Dureza (Hv)	Desvio Padrão
Bruta de fusão	248,5	8,29
Homogeneizada	268,7	10,69
Homogeneizada e laminada	403,1	14,63

*Tabela 11: Valores de microdureza para a liga CrCoNi nas condições bruta de fusão, homogeneizada, e homogeneizada e laminada.*

Os dados presentes na tabela acima reforçam a ideia de que o processo de homogeneização teve pouca influência no que diz respeito a mudanças microestruturais no material. Comparando as tabelas referentes às amostras I e II, é possível notar que os valores de microdureza Vickers são bastante similares. Mesmo que aparentemente a amostra homogeneizada exiba uma microdureza Vickers sensivelmente maior que a bruta de fusão, considerando os valores de desvio padrão o que se constata é que os valores são bastante similares e não se pode apontar diferença apreciável de microdureza entre as amostras I e II. Ao comparar as amostras I e III, percebe-se que o processo de laminação levou a um aumento de microdureza Vickers superior a 60%, ocasionado pelo encruamento [23] do material devido ao processo de laminação.

## **6 CONCLUSÕES**

Com base nos resultados obtidos e descritos no presente trabalho, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

1 – Com base nos resultados de microscopia óptica, de varredura, EDS e DRX, o sistema CrCoNi se mostrou capaz de formar uma liga ternária de estrutura duplex. A liga Cr<sub>51,5</sub>Ni<sub>33,5</sub>Co<sub>15</sub> mostrou que contém duas fases diferentes em sua estrutura, sendo uma CCC e a outra CFC.

2 – O método CALPHAD se mostrou adequado quanto a previsão de quais estruturas seriam formadas para a liga utilizada neste trabalho, bem como para a previsão de composição química de cada uma dessas fases, como demonstrado pelos resultados de EDS, em que o erro da teoria em relação à prática foi de cerca de 3% para a fase CFC e 12% para as previsões envolvendo a composição da fase CCC .

3 – Houve divergências nos valores das frações volumétricas das fases CCC e CFC que foram observados na prática e aqueles que haviam sido previamente calculadas via CALPHAD. A explicação para isso pode estar na possibilidade de processos difusionais não terem ocorrido de forma eficaz durante a fabricação da liga e o tratamento térmico de homogeneização, de maneira que diferentes partes das amostras possuam diferentes frações de fases entre si. Com base nessa hipótese, é possível que tenha havido as incongruências mencionadas em relação às frações de fases pelo fato de terem sido feitas fotos em quantidade não suficiente das amostras, ou que as fotos escolhidas para a análise se tratassem de partes das regiões com características diferentes do restante, sendo ideal que fosse feito um número grande de imagens para análise visando diminuir essas características “estranhas”.

4 – Com base nas análises das morfologias e das frações de fases do material no estado bruto de fusão e no estado homogeneizado, o tratamento térmico de homogeneização a 1100 °C durante 6 horas parece ter pouca capacidade de alterar expressivamente as características microestruturais do material, com a exceção de algumas porções de fase CCC que adquiriram aspecto mais arredondado.

5 – Foi mostrado que o material tem capacidade de se deformar a frio. Trincas surgiram quando os valores de deformação alcançaram o patamar dos 50%. Além disso, o processo de trabalho a frio se mostrou capaz de aumentar expressivamente a dureza do material.

6 – Nos procedimentos de caracterização realizados no presente trabalho, não se notou a presença de fase sigma no material. Isso indica que os cálculos computacionais via CALPHAD bem como os critérios desenvolvidos por TSAI se

mostraram adequados para descrever a evolução microestrutural da liga duplex desenvolvida.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Tendo em mente as respostas dadas neste trabalho e as dúvidas que permanecem, sugestões para trabalhos futuros podem englobar possibilidades como:

- Realização de ensaios mecânicos adicionais para caracterizar o material usado neste trabalho de forma mais completa.
- Produção e caracterização de outras ligas CrCoNi que gerem estrutura duplex para avaliação complementar de frações de fases formadas e da adequabilidade dos critérios de TSAI e de cálculos via CALPHAD para esse tipo de liga do sistema CrCoNi.
- Uso de microscopia eletrônica de varredura para analisar de forma mais profunda a fase CCC encontrada e as aparentes descontinuidades na distribuição dos elementos da mesma, bem como a fase CFC.
- Possibilidade de produção de componente utilizando a liga em questão para uma melhor compreensão do comportamento da mesma quando em uso.

## 8 REFERÊNCIAS

951] Trecho do poema “passagem da noite” – Carlos Drummond de Andrade – A rosa do povo – Editora Record – Rio de Janeiro, Record, 2006, 31ª Edição.

[2] C. Courbon, A. Sova, F. Valiorgue, H. Pascal, J. Sijobert, G. Kermouche, Ph. Bertrand, J. Rech, Near surface transformations of stainless steel cold spray and laser cladding deposits after turning and ball-burnishing, *Surface and Coatings Technology*, Volume 371, 2019, Pages 235-244, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.092>.

[3] Shao-Ping Wang, Jian Xu, TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 73, 2017, Pages 80-89, ISSN 0928-4931, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.057>.

[4] Chrzan Konrada, Cichocki Kamilb, Adamczyk Piotrb, Drozd Pawełb, Koziel Tomasz, Bała Piotrb, Muszka Krzysztof - 18th International Conference Metal Forming 2020 Project Assessment of utilization of ab-initio and Calphad calculations for a design of high-entropy alloy for metal forming

[5] Wei Wang, Yong Wang, Wangzhong Mu, Joo Hyun Park, Hui Kong, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata, Henrik Larsson, Huahai Mao, Inclusion engineering in Co-based duplex entropic alloys, *Materials & Design*, Volume 210, 2021, 110097, ISSN 0264-1275, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110097>.

[6] Ka Ram Lim, Heoun Jun Kwon, Joo-Hee Kang, Jong Woo Won, Young Sang Na, A novel ultra-high-strength duplex Al–Co–Cr–Fe–Ni high-entropy alloy reinforced with body-centered-cubic ordered-phase particles, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 771, 2020, 138638, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138638>.

[7] F. G. Coury, G.e Zepon, C. Bolfarini, Multi-principal element alloys from the CrCoNi

family: outlook and perspectives, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 15, 2021, Pages 3461-3480, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.095>.

[8] G. Bertoli - Equilíbrio de Fases e Propriedades Mecânicas da Liga de Elemento Multiprincipal Cr40Co40Ni20, UFSCar, São Carlos-SP, 2021.

[9] J. S. Andrade – Estudo do comportamento mecânico da liga de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr por nanointentação em dinâmica molecular – Centro de Tecnologia e Ciências – Instituto Politécnico – UERJ – Nova Friburgo 2021

[10] M. Wischi, K.N. Campo, L.F. Starck, E.B. da Fonseca, É.S.N. Lopes, R. Caram, Microstructure and mechanical behavior of the directionally solidified AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> eutectic high-entropy alloy, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 20, 2022, Pages 811-820, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.065>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785422011048>)

[11] Yong Zhanga, Wei jie Pengb, Microstructural control and properties optimization of hightrop alloys - 2011 Chinese Materials Conference

[12] Pengsheng Xue, Lida Zhu, Peihua Xu, Yuan Ren, Bo Xin, Shuhao Wang, Zhichao Yang, Jinsheng Ning, Guiru Meng, Zhe Liu, CrCoNi medium-entropy alloy thin-walled parts manufactured by laser metal deposition: Microstructure evolution and mechanical anisotropy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 817, 2021, 141306, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141306>.

[13] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, k. V. S. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. p. George, R.O. Ritchie, exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures, *Nat. Commum* 7 (2016) 10602.

[14] F. G. Cury, K. D. Clarke, C. S. Kiminami, M. J. Kaufman, A. J. Clarke, High Throughput Discovery and Design of Strong Multicomponent Metallic Solid Solutions, *Sci. Rep.* 8 (2018) 8600. Doi: 10.1038/s41598-018-26830-6.

[15] F. G. Cury, D. Santana, Y. Guo, J. Copley, L.Otani, S. Fonseca, G. Zepon, C. Kiminami, M. Kaufman, A. Clarke, Design and in-situ characterization of a strong and ductile co-rich multicomponent alloy with transformation induced plasticity, *Scr. Mater.* 173 (2019) 70-74. Doi:10.1016/j.scriptamat.2019.07.045

[16] R. A. O. Zucas – Aços Inoxidáveis Duplex: Características, aplicação na indústria de óleo & Gás e Soldabilidade

- [17] N. Haghdadi, S. Primig, M. Annasamy, P. Cizek, P.D. Hodgson, D.M. Fabijanic, Dynamic recrystallization in AlXCoCrFeNi duplex high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 830, 2020, 154720, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154720>.
- [18] M.H. Tsai, K.C. Chang, J.H. Li, R.C. Tsai, A.H. Cheng, A second criterion for sigma phase formation in high-entropy alloys, *Mater. Res. Lett.* 4 (2016) 90–95. doi:10.1080/21663831.2015.1121168.
- [19] J.-W. Yeh, C.-C. Juan, C.-W. Tsai, M.-H. Tsai, C. Lee, K.-Y. Tsai, Criterion for Sigma Phase Formation in Cr- and V-Containing High-Entropy Alloys, *Mater. Res. Lett.* 1 (2013) 207–212. doi:10.1080/21663831.2013.831382.
- [20] M. Wischi, K.N. Campo, L.F. Starck, E.B. da Fonseca, É.S.N. Lopes, R. Caram, Microstructure and mechanical behavior of the directionally solidified AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> eutectic high-entropy alloy, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 20, 2022, Pages 811-820, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.065>.
- [21] C. A. Damião, Efeito da Textura Metalúrgica na Resistência à Abrasão de Aços ao Manganês, Universidade Federal de Uberlândia. Dissertação de mestrado, 2018
- [22] A. Krelling, Diagramas TTT – Slides de aula – Instituto federal de santa Catarina – disponível em:  
[http://joinville.ifsc.edu.br/~anael.krelling/Tecnologia%20em%20Mecatr%C3%B4nica CIM24/5%20-%20Diagramas%20TTT.pdf](http://joinville.ifsc.edu.br/~anael.krelling/Tecnologia%20em%20Mecatr%C3%B4nica%20CIM24/5%20-%20Diagramas%20TTT.pdf)
- [23] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia*, Volume 122, 2017, Pages 448-511, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.

