

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

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ORDENAMENTO ATÔMICO NAS  
PROPRIEDADES DA LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$

Vinícius Pereira Bacurau

São Carlos-SP  
2024



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

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ORDENAMENTO ATÔMICO NAS  
PROPRIEDADES DA LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$

Vinícius Pereira Bacurau

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. Francisco Gil Coury

Coorientador: Dr. Eric Marchezini Mazzer

Agências Financiadoras:

CAPES (01/03/2022 a 28/02/2023) - Processo: 88887.671622/2022-00

FAPESP (01/03/2023 - 29/02/2024) - Processo: 2022/12641-0

São Carlos-SP

2024



## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu avô Miguel Félix Pereira (*in memoriam*), com todo o meu amor e gratidão.

## VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri  
(2022)





# 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 Vinícius Pereira Bacurau, realizada em 23/02/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Augusto Franco Pinheiro Moreira (UFSCar)

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira (USP)

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 a Deus por tudo. Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Gil Coury, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer, pela oportunidade de participar do grupo de pesquisa, pela orientação no mestrado e, principalmente, pela excelente conduta enquanto docentes, que continuamente me inspira.

Quero agradecer à Universidade Federal de São Carlos que me acolheu e me proporcionou todo o apoio para a minha formação acadêmica no mestrado, a todo o seu corpo administrativo, docente e técnicos dos laboratórios, em especial aos que atuam na área de metais.

Agradeço a toda a minha família, em especial minha mãe (Celia Francisca Pereira Bacurau), meu pai (Francisco Bacurau Bento) e minha irmã (Rayane Pereira Bacurau), que me deram muito apoio em toda a minha jornada e sempre cuidaram de mim. Agradeço muito à minha companheira, melhor amiga e meu amor, Letícia Ferreira de Oliveira, que esteve ao meu lado durante toda esta jornada, sempre me apoiou bastante e ajudou em tudo que precisava.

Quero agradecer a todos os meus amigos que estiveram presentes nessa jornada, os que carrego desde a escola (não irei nomeá-los, pois são muitos). Aqueles que aceitaram enfrentar este desafio que é o mestrado ao meu lado: Ana Larissa Soares Cruz, Nicolas Moreira de Carvalho Gomes e Anderson Zhong Fan por estarem comigo em todos os momentos, sempre me apoiaram e ajudaram em todas as dificuldades, e espero crescer ao lado de vocês na minha vida profissional. O apartamento 302 do bloco 6 jamais será esquecido. Ao pessoal do mezanino e agregados: Caio, Guilherme, Victor, Gabriela, David, Gustavo, Lucas, Rinara, Argos, Carol, Jaderson, Luana, Fernanda, Erlifas, Renato, Pedro, João, Diego Santana, Flávio, Ângelo entre vários outros.

Agradeço a alguns professores que foram mais presentes nesta jornada, Lucas Barcelos Otani, Guilherme Zepon e Guilherme Yuuki Koga, por seus ensinamentos e ajuda.

Agradeço aos professores Pedro Moreira (Departamento de Física, UFSCar) e Rodrigo Freitas (*Massachusetts Institute of Technology*, EUA) pela ajuda na realização dos cálculos computacionais deste trabalho.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.671622/2022-00.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 2022/12641-0.

A pesquisa foi patrocinada pelo Army Research Office e foi realizada sob o número de concessão W911NF-23-1-0310.

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

## RESUMO

Anteriormente, acreditava-se que as Ligas de Elemento Multiprincipal (LEMPs) eram constituídas em uma solução sólida aleatória. Contudo, estudos recentes analisaram a contribuição da entalpia de mistura na energia livre de Gibbs e sua influência na formação do fenômeno denominado ordenamento de curto alcance, conhecido como "*short-range order*" (SRO). Nesse contexto, algumas pesquisas têm se dedicado a avaliar a possibilidade de o SRO ser um novo caminho para aprimorar as propriedades mecânicas nas LEMPs. Dessa forma, o objetivo deste trabalho busca aferir a influência do SRO em duas composições,  $Cr_{33}Co_{33-x}Ni_{33+x}$  ( $x = 0$  e  $33$ ). Pretende-se induzir a formação do SRO por meio de tratamentos isotérmicos a  $475^{\circ}C$  em diferentes intervalos de tempo. Dessa maneira, investigar as mudanças microestruturais e de propriedades mecânicas provocadas por esse fenômeno. Para alcançar esse propósito, foram realizadas avaliações diretas, como análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X por síncrotron (SDRX), em conjunto com medidas indiretas, como análise das propriedades mecânicas e propriedades físicas (calor específico,  $C_p$ ). Por fim, simulações de dinâmica molecular (MD) em conjunto com simulações de Monte Carlo (MC) e teoria do Funcional de densidade (DFT), foram utilizadas para corroborar os resultados experimentais. Por fim, as análises diretas não detectaram formação de SRO em ambas as ligas, sendo observado apenas a presença da fase ordenada  $Ni_2Cr$  na liga binária. Os resultados das propriedades físicas detectaram reações exotérmicas e endotérmicas em ambas as ligas, associadas a reação de ordem/desordem. As simulações corroboram a presença de SRO na liga ternária. Quanto à análise das propriedades mecânicas, não foi observado alteração na liga ternária, enquanto na liga binária, a fase  $Ni_2Cr$  provocou um aumento de dureza e limite de escoamento.

**Palavras-chave:** Ligas de elemento multiprincipal; CrCoNi; Ordenamento de curto alcance; Propriedades mecânicas; Tratamento térmico.



## ABSTRACT

### EVALUATION OF THE EFFECT OF ATOMIC ORDERING ON THE PROPERTIES OF MULTI-PRINCIPAL ELEMENT ALLOY $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$

Previously, it was believed that Multi-Principal Element Alloys (MPEAs) were constituted as a random solid solution. However, recent studies have analyzed the contribution of the mixing enthalpy to the Gibbs free energy and its influence on the formation of the phenomenon known as short-range order (SRO). In this context, some research has focused on evaluating the potential of SRO as a new pathway to enhance the mechanical properties in MPEAs. Thus, the objective of this work is to assess the influence of SRO in two compositions,  $Cr_{33}Co_{(33-x)}Ni_{(33+x)}$  ( $x = 0$  and  $33$ ). The aim is to induce the formation of SRO through isothermal treatments at  $475^{\circ}C$  for different time intervals, and thereby investigate the microstructural and mechanical property changes caused by this phenomenon. To achieve this, direct evaluations, such as transmission electron microscopy (TEM) and synchrotron X-ray diffraction (SXRD) analyses, were conducted along with indirect measurements, such as mechanical and physical property analysis (specific heat,  $C_p$ ). Additionally, molecular dynamics (MD) simulations, along with Monte Carlo (MC) simulations and density functional theory (DFT), were used to corroborate the experimental results. Ultimately, the direct analyses did not detect the formation of SRO in either alloy, with only the presence of the ordered  $Ni_2Cr$  phase observed in the binary alloy. The physical property results detected exothermic and endothermic reactions in both alloys, associated with the order/disorder reaction. The simulations corroborate the presence of SRO in the ternary alloy. Regarding the mechanical property analysis, no changes were observed in the ternary alloy, while in the binary alloy, the  $Ni_2Cr$  phase led to an increase in hardness and yield strength.

**Keywords:** Multi-principal element alloys; CrCoNi alloys; Short-range ordering; Mechanical properties; Heat treatment.



## PUBLICAÇÕES

BACURAU, V.P. et al. Comprehensive analysis of ordering in CoCrNi and CrNi<sub>2</sub> alloys.

**Nature Communications**, 15, 1, 7815, 2024. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-024-52018-w>.





## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Ligas Ni-Cr .....	5
3.2 Ligas de Elemento Multiprincipal (LEMPs).....	7
3.3 Sistema Cr-Co-Ni .....	10
3.4 Entropia e Entalpia em Soluções Sólidas .....	13
3.5 Ordenamento de curto alcance (SRO).....	14
3.6 Dificuldades de detecção do SRO para LEMPs.....	19
3.6.1 Técnicas de detecção diretas.....	19
3.6.2 Técnicas de detecção indiretas.....	20
3.6.3 Simulações computacionais.....	21
3.7 Influência do SRO nas propriedades mecânicas .....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
4.1 Cálculos Termodinâmicos .....	23
4.2 Fabricação e Processamento das ligas.....	24
4.3 Análise Química .....	24
4.4 Tratamentos Térmicos .....	25
4.5 Caracterização microestrutural.....	26
4.6 Determinação do Tamanho de Grão .....	27
4.7 Simulações Atômicas .....	27

4.8 <i>Density Functional Theory</i> (DFT) e Cálculos CALPHAD .....	28
4.7 Estudos das Propriedades Mecânicas e Físicas .....	28
4.7.1 Análise de Calor específico sob pressão constante ( $C_p$ ) .....	29
4.7.2 Ensaio de Dureza .....	30
4.7.3 Ensaio de Tração com DRX <i>in-situ</i> em Síncrotron .....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 Composição Química .....	33
5.2 Estudo de equilíbrio de fases .....	33
5.3 Análises de propriedades térmicas .....	40
5.4 Quantificação do ordenamento de curto alcance e simulações atômicas ..	50
5.6 DFT em conjunto com CALPHAD. ....	56
5.5 Análise de propriedades mecânicas.....	58
5.5.1 Análise de microdureza .....	58
5.5.2 Ensaio de tração com Síncrotron DRX <i>in-situ</i> .....	59
6. CONCLUSÕES .....	65
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 4.1 - Lista das condições dos tratamentos térmicos após o processamento por laminação a quente e a frio.....	25
Tabela 5.1 – Composição das ligas $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$ e $Cr_{33}Ni_{66}$ em porcentagem atômica.....	33
Tabela 5.2 - Faixas de temperatura para as reações exotérmicas e endotérmicas, bem como a energia entálpica, nas ligas $Cr_{33}Ni_{66}$ e $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$ .....	44
Tabela 5.3 – Energias de ativação para a autodifusão em Ni, Co, Cr, e difusão atômica para NiCrFe (INCONEL 600), CrCoNi, e CrCoNiFeMn.....	45



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Esquema da estrutura ordenada $Pt_2Mo$ com simetria $Immm$ (linhas sólidas), no sistema Ni-Cr CFC com simetria $Fm-3m$ (linhas tracejadas). Adaptada [1].....	6
Figura 3.2 - a) Diagrama de Fases da liga CrNi (Adaptado [37]).....	6
Figura 3.3 - Mapa de Ashby de tenacidade a fratura x tensão de escoamento para várias classes de materiais, retirado de [2]. A figura expõe a comparação da liga equiatômica CrCoNi, em relação a diferentes classes de materiais como metais, polímeros e vidros metálicos. A combinação de resistência ao escoamento e tenacidade a fratura são comparáveis a alguns aços inoxidáveis austeníticos [3–6] e superiores a todas as ligas de alta e média entropia relatadas na literatura.....	9
Figura 3.4 - a) Limite de escoamento e b) deformação uniforme medidos por ensaio de tração em diferentes ligas equiatômicas cúbicas de face centrada (CFC), derivadas da composição da “liga de Cantor” ( $Cr_{20}Co_{20}Ni_{20}Fe_{20}Mn_{20}$ , em % atômica). A figura expõe que o sistema CrCoNi é o que apresenta a maior resistência (limite de escoamento) e maior ductilidade dentre todas as outras ligas avaliadas. Todas as ligas possuem tamanhos de grão equivalentes. Modificado de [7].....	10
Figura 3.5 - Gráfico de dureza versus tamanho de grão com ajuste da equação de Hall-Petch para várias ligas Ligas de elemento multiprincipal (LEMPs) monofásica, obtido por Huang <i>et al</i> [8].....	12
Figura 3.6 – Configurações em baixa (a), média (b) e alta temperatura (c) para uma liga binária bidimensional em que ocorre interações atrativas entre espécies diferentes ( $T_{c2} > T_{c1} > T_{c0}$ ). 1: é a representação do ordenamento de longo alcance (LRO), 2: a parte sombreada em azul representa a ordem de curto alcance (SRO) e 3: representa uma estrutura totalmente aleatória. Adaptado [54].....	15
Figura 3.7 - Curvas de transformação, tempo e temperatura (TTT), para tempos de incubação de ordenamento de longo alcance com diferentes concentrações de Fe, da liga Ni-Cr. Adaptado de [9].....	18

Figura 4.1 – Fluxograma com os materiais e métodos que será utilizado neste trabalho.....	23
Figura 4.2 – a) Ilustração esquemática da configuração do teste de tração in situ pelo Sincrotron Raio-X. Onde $2\theta_{hkl}$ é o ângulo entre os feixes incidentes e difratados. b) Ilustração do corpo de prova utilizado para este ensaio com as dimensões e geometria.....	31
Figura 5.1 – Calculo de equilíbrio de fase na composição a) $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$ obtido pelo Thermo-Calc® software (base de dados TCHEA5) e da composição b) $Ni_{66}Cr_{33}$ obtido pelo Thermo-Calc® software (base de dados TCNI11).....	33
Figura 5.2 – Imagens de microscopia ótica da liga CrCoNi equiatômica em diferentes magnificações nas condições recristalizadas e envelhecidas a 475°C por 240 horas. Todas as escalas são dadas em $\mu m$ .....	35
Figura 5.3 – Imagens de microscopia ótica da liga $Cr_{33}Ni_{66}$ em diferentes magnificações nas condições recristalizadas e envelhecidas a 475°C por 240 horas. Todas as escalas são dadas em $\mu m$ .....	35
Figura 5.4 – Tamanho médio dos grãos de ambas as ligas nas condições recristalizadas e envelhecidas a 475°C por 240 h.....	36
Figura 5.5 – Imagens de mapeamento composicional por EDS. Liga $Cr_{33}Ni_{66}$ a) Recristalizada e b) Envelhecida a 475 °C por 240 horas. Liga $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$ c) Recristalizada e d) Envelhecida a 475 °C por 240 horas.....	38
Figura 5.6 – SXR D de a) $Cr_{33}Ni_{66}$ e b) $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$ sob diferentes condições de tratamento térmico. Picos adicionais são detectados em $Cr_{33}Ni_{66}$ após envelhecimento por 170 e 240 horas (veja o inserto na Figura 5.6 a) que é plotado em escala logarítmica), indicando a presença da fase ordenada de longo alcance $o/6$ . Apenas picos da fase CFC desordenada são detectados na liga CrCoNi equiatômica. Os triângulos marcam o 2ª harmônico dos principais picos CFC; eles aparecem devido a uma radiação secundária de baixa intensidade com o dobro da energia da radiação principal.....	39
Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de transmissão: a) Imagens de campo claro (CC) e b) campo escuro (a partir de reflexões circuladas em c)). c) e d) Padrões de Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED) da liga $Cr_{33}Ni_{66}$ envelhecida por 240 horas. Reflexões adicionais da fase ordenada de longo	

alcance 016 (círculos vermelhos) são observados entre as reflexões primárias da fase CFC desordenada. e) Imagem CC-MET de uma fronteira de grão da amostra  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  mostrando a ausência de partículas maiores. f) e g) SAED da liga ternária após envelhecimento por 240 horas. Nenhuma reflexão adicional foi detectada além da fase CFC desordenada. Para mitigar os efeitos de espalhamento dinâmico, todos os padrões foram adquiridos com ângulos de precessão de 0,5 graus.....40

Figura 5.8 – Variações no calor específico com a temperatura para a amostra da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$ , nas condições recristalizadas e envelhecidas por 1, 10, 100, 170 e 240 horas. Cada curva é apresentada individualmente para uma melhor visualização: b) Recristalizada, c) 1 hora, d) 10 horas, e) 100 horas, f) 170 horas e g) 240 horas. A direção exotérmica (EXO) é marcada pela seta.....40

Figura 5.9 – Variações no calor específico com a temperatura para a amostra da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ , nas condições recristalizadas e envelhecidas por 1, 10, 100, 170 e 240 horas. Cada curva é apresentada individualmente para uma melhor visualização: b) Recristalizada, c) 1 hora, d) 10 horas, e) 100 horas, f) 170 horas e g) 240 horas. A direção exotérmica (EXO) é marcada pela seta.....43

Figura 5.10 – a) Termogramas  $C_p$  utilizados na análise de Avrami para ambas as ligas binárias e ternárias, com a liga binária mostrada por linhas tracejadas e a liga ternária representada por linhas contínuas. Uma linha de base foi estabelecida para cada traço de DSC e subtraída do sinal para enfatizar as energias associadas à dissolução da fase ordenada. b) Gráficos de Avrami para ambas as ligas, com a liga binária representada por círculos vermelhos e a liga ternária por quadrados cinzas. Todas as análises foram realizadas em amostras recristalizadas. A direção exotérmica (EXO) é indicada por uma seta.....45

Figura 5.11 – Curvas de  $C_p$  da amostra de CrCoNi nos estados recristalizado, envelhecido por 240 h, Ni puro como fundido (*As-Cast*) e homogeneizado, e rapidamente resfriados para comparação.  $T_c = 354\text{ °C}$  é a temperatura de Curie do Ni puro [92]. A direção exotérmica (EXO) é indicada por uma seta.....47

Figura 5.12 – Esquema do calor liberado durante o teste de DSC. Abaixo de aproximadamente 475 °C, as cinéticas são muito lentas para alterar o SRO na escala de tempo experimental. Acima de 475 °C, o SRO pode ser criado ou

destruído, dependendo do estado inicial da amostra, como indicado por reações exotérmicas e endotérmicas, respectivamente.....47

Figura 5.13 – O tempo médio que um átomo leva para se mover a 3 distâncias interatômicas (0,75 nm) em CrCoNi em baixas temperaturas. Isso é tomado como uma aproximação do tempo para saturação de SRO a uma determinada temperatura. A curva azul sólida é o tempo estimado por  $x = 2.4\sqrt{Dt}$  [93], onde  $x$  é 0,75 nm (3 distâncias interatômicas), e  $D$  é o coeficiente de difusão da liga. Como cada elemento tem constantes de difusão diferentes, para calcular  $D$ , usamos a equação de Arrhenius e consideramos a difusividade média dos átomos, com as constantes de difusão reportadas por Jin *et al.* [87].....50

Figura 5.14 – (a) Energia coesiva calculada em função da temperatura para a solução sólida aleatória e para uma solução sólida termicamente equilibrada (ou seja, com SRO) usando o potencial PAM. (b) A relação entre  $\Delta H_{SRO}$  (Delta H) e  $\alpha_{Cr-Cr}^{m=1}$  (Alpha Cr-Cr) usando o PAM. Uma linha de regressão cúbica (linha pontilhada laranja) representa bem essa relação, com um valor de  $R^2$  de 0,9998.....52

Figura 5.15 – Simulações atomísticas de Monte Carlo utilizando um potencial de aprendizado de máquina desenvolvido para capturar SRO em CrCoNi [81]. a) Contribuição entálpica decorrente do SRO como função da temperatura (azul) e parâmetro de Warren-Cowley  $\alpha_{Cr-Cr}^{m=1}$  (verde) para primeiros vizinhos. (b) Comparação direta de  $\Delta H_{SRO}$  entre simulações e experimentos. Espera-se um bom acordo acima de 600 °C, pois a cinética é rápida o suficiente para a escala de tempo experimental. Abaixo dessa temperatura, espera-se que o  $\Delta H_{SRO}$  medido experimentalmente seja menor que as simulações porque os experimentos não atingem o SRO de equilíbrio devido à cinética lenta, enquanto as simulações estão sempre prevendo valores de equilíbrio. Foi considerado um erro de 4,3% para os dados experimentais, conforme explicado na seção de métodos para o DSC. Detalhes adicionais sobre o cálculo da curva experimental são fornecidos em na Figura 5.16 a)-e).....53

Figura 5.16 – Procedimentos para encontrar o  $\Delta H_{SRO}$  experimental neste trabalho. a) É mostrada a curva DSC da amostra envelhecida por 240 horas. A linha de base para a curva  $C_p$  foi calculada como um polinômio de segunda



ordem no intervalo entre 200 e 475 °C; essa curva foi então extrapolada para temperaturas mais altas e a área sob a curva em b), de 475 a 700 °C, foi usada para obter o  $\Delta H_{SRO}$  experimental. c)-e) Foram usados para calcular  $T_{SRO}$  da amostra recristalizada, onde c) representa as primeiras e segundas execuções das amostras recristalizada e envelhecida por 240 horas. d) Representa a diferença de fluxo de calor entre ambas as amostras e suas respectivas segundas execuções; as integrais das amostras envelhecida e recristalizada no intervalo de temperatura de 500 a 610 °C geraram valores de entalpia iguais a 3,73 e 5,15 J/g, respectivamente, com uma integral total de 8,9 J/g. e) Representa a extrapolação do  $\Delta H_{SRO}$  experimental para temperaturas acima de 700 °C. Por meio de uma relação linear, podemos estimar que  $\Delta H_{SRO}$  (742 °C) = 8,9 J/g.....54

Figura 5.17 – Diagrama de fase pseudo-binário entre os pontos finais  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  e  $Cr_{33}Ni_{66}$ , traçando a temperatura de dissolução da fase ordenada  $M_2Cr$  em função do teor de Co, onde M é Co ou Ni. O diagrama, calculado para corresponder à evidência experimental, indica uma temperatura de dissolução para a liga equiatômica que está abaixo de 400 °C.....57

Figura 5.18 – Dureza de  $Cr_{33}Ni_{66}$  e  $CrCoNi$  equiatômica em diferentes condições de tratamento térmico. Conforme o tempo de envelhecimento aumenta na liga binária, há um aumento na dureza. Na liga ternária, a dureza permanece inalterada para todas as condições de tratamento térmico.....59

5.19 – Testes de tração do  $Cr_{33}Ni_{66}$  e  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  recristalizado e envelhecido por 240 h. O tamanho do grão de cada amostra está exposto na figura, assim como limite máximo de resistência à tração ( $\sigma_{UTS}$ ), resistência ao escoamento ( $\sigma_{0.2}$ ) e a deformação até a falha ( $\epsilon_f$ ).....60

Figura 5.20 – a) e b) Análise da liga  $Cr_{33}Ni_{66}$  recristalizada. a) Análise de tração com SDRX *in-situ*. b) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 234$  s) e um pouco antes da fratura ( $t = 469$  s). c) e d) Análise da liga  $Cr_{33}Ni_{66}$  envelhecida por 240 h. c) Análise de tração com SDRX *in-situ*. d) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em

diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 256$ s) e um pouco antes da fratura ( $t = 512$ s).....	61
Figura 5.21 – a) e b) Análise da liga $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ recristalizada. a) Análise de tração com SDRX <i>in-situ</i> . b) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 257$ s) e um pouco antes da fratura ( $t = 500$ s). c) e d) Análise da liga $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ envelhecida por 240 h. c) Análise de tração com SDRX <i>in-situ</i> . d) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 218$ s) e um pouco antes da fratura ( $t = 436$ s).....	62
Figura 5.22 – Resultados da Análise da Densidade de discordância e Curvas de Tração para a liga CrCoNi equiatômica, usando o Método Modificado de Williamson-Hall para 8 picos CFC (111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420) na integração da direção transversal (intervalo azimutal de $0^\circ \pm 20^\circ$ ) após a subtração do alargamento instrumental. A densidade de deslocamento ( $\rho$ ) é determinada pelo declive, como uma função da deformação. Conforme mostrado na figura, ambas as amostras têm capacidades semelhantes de acomodar discordâncias em diferentes níveis de deformação.....	63

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$C_p$ : Calor específico sob pressão constante

$G^{SS}$ : Energia livre de Gibbs para uma solução sólida

$H^{SS}$ : Entalpia de mistura para solução sólida

$S^{SS}$ : Entropia de mistura para uma solução sólida

$T_{min}$ : temperatura mínima

$T_p$ : Temperatura máxima

$\alpha_{ij}^m$ : Parâmetro Warren-Cowley

$\beta_k$ : é a taxa de aquecimento

$\sigma_0$  e  $\sigma_{0.2}$ : Tensão de escoamento (MPa)

**APT**: *Atom probe tomography*

**ASTM**: American Standard for Testing of Materials

**C**: Constante

**CALPHAD**: Calculation of Phase Diagram (cálculo de diagrama de fases)

**CC**: Campo Claro

**CCC**: cúbicas de corpo centrado

**CE**: Campo Escuro

**CFC**: Cúbica de Face Centrada

**CP**: Corpo de Prova

**CSRO**: *Chemical short Range Order*

**D**: coeficiente de difusão da liga

**d**: tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )

**DESY**: *Deutsches Elektronen-Synchrotron*

**DFT**: *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional de Densidade)

**DRX**: Difratometria de Raios-X

**DSC**: Calorimetria diferencial de varredura

**EDS**: Energy-dispersive spectroscopy (espectroscopia por dispersão em energia)

**EFE**: Energia de Falha de Empilhamento ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )

**EXAFS**: Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X

**FFT**: Fast Fourier Transform (Transformadas Rápidas de Fourier)

**HC:** Hexagonal Compacta

**HP:** Hall-Petch

**k:** Inclinação de Hall-Petch ( $MPa \cdot m^{-0,5}$ ) ( $Hv \cdot \mu m^{-0,5}$ )

**LAE:** Ligas de Alta Entropia

**LATTE:** Laboratório de análises termogravimétricas

**LCC:** Ligas Complexas Concentradas

**LCE:** Laboratório de Caracterização Estrutural

**LEMPs:** Ligas de Elemento Multiprincipal

**LME:** Ligas de Média Entropia

**LRO:** Ordenamento de longo alcance (*Long Range Order*, em inglês)

**M<sub>2</sub>PS:** Laboratório Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação

**MC:** Monte Carlo

**MD:** Dinâmica molecular (*Molecular Dynamic*, em inglês)

**MET:** Microscopia Eletrônica de Transmissão

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MO:** Microscopia Óptica

**PAM:** Potencial interatômico de aprendizado de máquina

**PDF:** *Pair distribution function*

**Q:** Energia de ativação

**RA:** Resfriamento em água

**SAED:** Elétrons em Área Seleccionada

**SDRX:** Difractometria de Raios-X Síncrotron

**SRO:** Ordenamento de curto alcance (*Short Range Order*, em inglês)

**SS:** Soluções Sólidas

**T:** Temperatura

**T<sub>c</sub>:** Temperatura crítica de Curie

**T<sub>c0</sub>, T<sub>c1</sub> e T<sub>c2</sub>:** Temperatura crítica de ordenamento da liga

**TEP:** Energia Termoelétrica (*ThermoElectric Power*, em inglês)

**TRIP:** Plasticidade Induzida por Transformação

**TTT:** Tempo – Temperatura – Transformação

**TWIP:** Plasticidade Induzida por Maclação

**WC:** Warren-Cowley

**x**: Distância Interatômicas

**$\rho$** : Densidade de deslocamento

**$\sigma_{UTS}$** : Limite máximo de resistência à tração (MPa)

**$\Delta H_{SRO}$** : Entalpia relacionada às mudanças no estado de SRO da amostra

**$\Delta H_{\Delta T}$** : Calor absorvido



## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, uma nova classe de ligas metálicas, denominadas ligas de elemento multiprincipais (LEMPs), tem atraído a atenção de uma grande quantidade de cientistas da área de ciência dos materiais [9–13]. Esses sistemas se destacam devido à sua vasta gama composicional, e algumas ligas apresentam excelentes propriedades mecânicas, com uma melhora simultânea da resistência mecânica e ductilidade [10, 12–14]. Por muitos anos, acreditava-se que essas ligas eram constituídas por uma estrutura atômica completamente randômica. No entanto, estudos atuais avaliam a contribuição da entalpia de mistura na energia livre de Gibbs e sua influência na formação do fenômeno denominado ordenamento de curto alcance, do inglês "*short-range order*" (SRO) [15]. Tal fenômeno é definido como a preferência local de ligação de um átomo a outro átomo distinto específico em pequenas distâncias atômicas, incapaz assim de se formar uma fase [16]. SRO não está restrito apenas às LEMPs; algumas ligas binárias já foram bastante estudadas, como os sistemas NiCr [1, 17, 18], Cu<sub>3</sub>Au [19] e FeCr [20]. Elas apresentam uma estrutura atômica não randômica, acompanhada de um certo grau de SRO, variando dependendo do tratamento térmico aplicado. Acredita-se que o mesmo fenômeno possa ocorrer nas LEMPs.

Desta forma, algumas pesquisas se direcionam a analisar a possibilidade do SRO ser um novo caminho para melhorar as propriedades mecânicas nas LEMPs [21–23]. Por meio de simulações computacionais, foi exposto que o SRO pode afetar mecanismos de deformação como o comportamento das discordâncias [24–26] e a energia de falha de empilhamento [23]. Contudo, experimentalmente ainda existem divergências e faltam reais evidências sobre qual o papel do SRO nas propriedades mecânicas [27, 28].

Devido à complexidade do fenômeno de SRO, detectar e quantificar é um grande desafio. Para mostrar diretamente a presença de SRO, diversos métodos de medição têm sido empregados, incluindo microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX) [28, 29]. Alguns poucos estudos utilizaram outras técnicas, como a Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendida (EXAFS) [30] e a Função de Distribuição Parcial de Pares (*pair*

*distribution function*, em inglês (PDF)) [30]. Embora MET, DRX, PDF e EXAFS forneçam resultados valiosos, sua aplicação se torna desafiadora ao tentar distinguir os resultados gerados por estes elementos, pois são adjacentes na tabela periódica, como é o caso da liga CoCrNi.

Tendo em vista o exposto, o presente trabalho pretende avaliar a influência do SRO na LEMP CrCoNi equiatômica, utilizando como comparação a liga Cr<sub>33</sub>Ni<sub>66</sub>, pois a mesma apresentam SRO e o ordenamento de longo alcance (LRO) descrito na literatura [18, 31, 32]. A liga Cr<sub>33</sub>Ni<sub>66</sub> apresenta a precipitação da fase ordenada Ni<sub>2</sub>Cr após longos tempos de tratamento térmico. O interesse da pesquisa é adicionar à literatura informações sobre a formação de SRO na liga CrCoNi, utilizando técnicas diretas como MET, difração de raios por síncrotron (SRXD) complementando com métodos indiretos como análise de calor específico ( $C_p$ ) com o intuito de monitorar a evolução do fenômeno. Por meio de simulações de dinâmica molecular (MD) em conjunto com simulações de Monte Carlo (MC), buscou-se corroborar os resultados obtidos por  $C_p$  como método de quantificação de SRO. Por meio da teoria funcional de densidade (DFT), procurou-se obter a energia de formação de fases ordenadas de longo alcance na liga CrCoNi, visando otimizar a base de dados no método CALPHAD. Por fim, aferir se a presença de SRO promove alguma alteração nas propriedades mecânicas utilizando análise de microdureza e tração *in-situ* com difração de Raios X usando radiação síncrotron.



## 2. OBJETIVOS

Identificação e caracterização do fenômeno de ordenamento de curto alcance na liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  e  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$ , formada a partir de tratamentos isotérmicos a  $475^\circ\text{C}$  em diferentes tempos. Desta forma, avaliar a influência do SRO nas propriedades mecânicas da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ , por meio de análise de microdureza e ensaio de tração *in-situ* com difração de raios X usando radiação de luz síncrotron. Aferir a influência do SRO na propriedade física da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ , utilizando de análise de calor específico. Por fim, correlacionar os resultados experimentais com métodos computacionais por dinâmica molecular em conjunto com Monte Carlo e densidade funcional de teoria.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ligas Ni-Cr

As ligas a base de níquel são conhecidas devido a suas excelentes propriedades, como alta resistência a corrosão, tenacidade à fratura e boas propriedades mecânicas sob tração em altas temperaturas [1]. Dessa maneira, são frequentemente utilizadas em aplicações industriais, por exemplo, em componentes estruturais, como tubulações em sistemas de energia nuclear [33]. Devido a todas essas características, a busca para entender os mecanismos de formação de fases ordenadas das superligas à base de Ni tem sido foco de extensas pesquisas na comunidade científica, para entender sua influência nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão [1, 31, 34, 35].

As ligas  $Ni_{77}Cr_{15}Fe_8$  (INCONEL 600) e  $Ni_{62}Cr_{29}Fe_9$  (INCONEL 690), possuem grande aplicação na indústria química e em reatores para a indústria nuclear [1]. A liga INCONEL 690 foi desenvolvida como substituta da liga INCONEL 600, pois possui uma melhor resistência à corrosão sob tensão em condições de operações em reatores. Esse aumento na resistência à corrosão é provocado pelo aumento da quantidade de cromo, possuindo assim a capacidade de passivação efetiva durante a oxidação sem ocorrer a sensitização [1].

Ambas possuem estrutura CFC em elevadas temperaturas. Contudo, devido ao alto teor de cromo na liga 690, a fase ordenada ortorrômbica de corpo centrado ( $o/6$ ), referida na literatura como  $Ni_2Cr$ , pode precipitar [1, 31, 35]. Essa fase possui uma estrutura cristalina do tipo  $Pt_2Mo$  (Figura 3.1) com simetria  $Immm$  [1], sendo formada após o envelhecimento na faixa de temperatura entre 300 e 590 °C (Figura 3.2), por uma grande quantidade de horas, dependendo da composição [31]. Esta fase ordenada possui o potencial de afetar de forma deletéria as propriedades mecânicas e/ou de corrosão da liga, causando o aumento da dureza e sua fragilização, contração do parâmetro de rede da fase CFC e o aumento da suscetibilidade à corrosão sob tensão [34, 36].

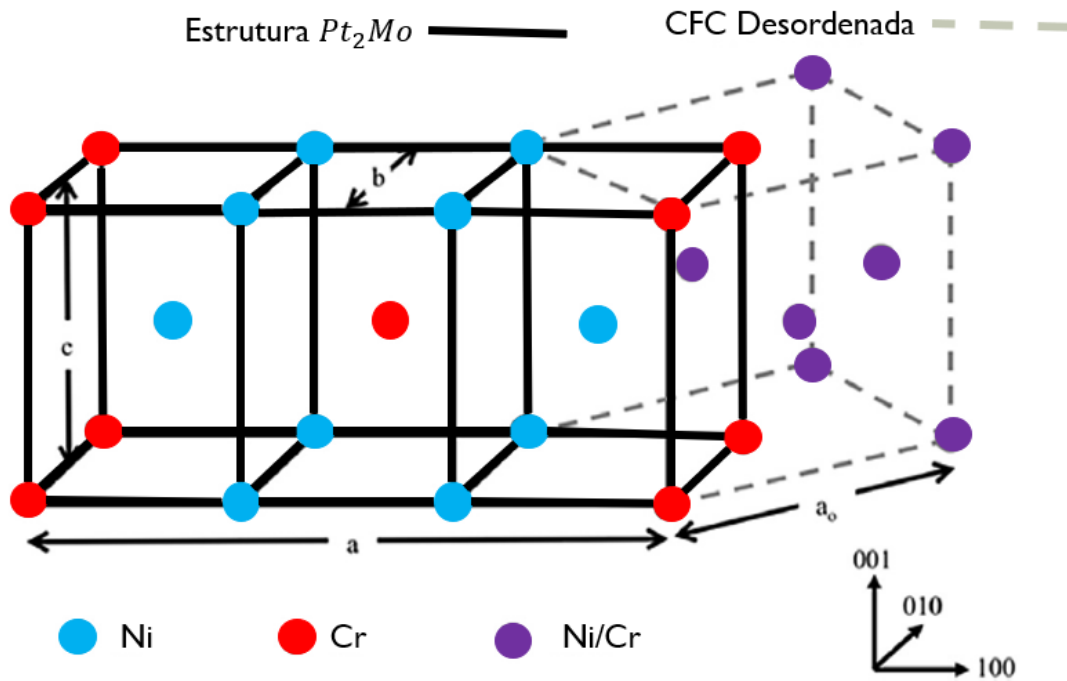


Figura 3.1 – Esquema da estrutura ordenada  $Ni_2Cr$  com simetria  $Immm$  (linhas sólidas), no sistema Ni-Cr CFC com simetria  $Fm-3m$  (linhas tracejadas). Adaptada [1].

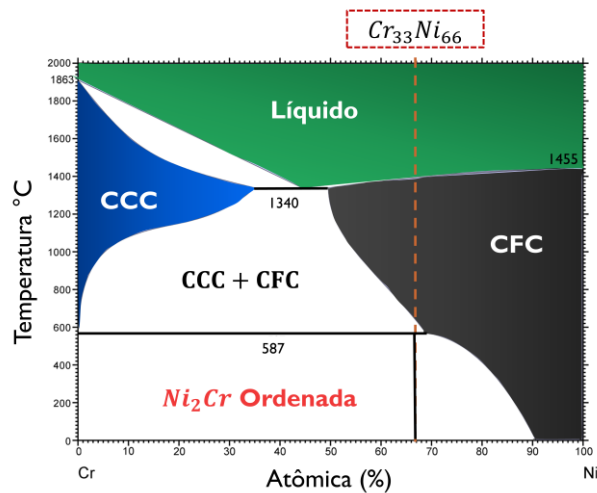


Figura 3.2 - Diagrama de Fases da liga CrNi (Adaptado [37]).

Entende-se que para as ligas Cr-Ni não estequiométrica (2 para 1 de Ni e Cr), a cinética de ordenamento é mais lenta do que em relação as ligas estequiométricas [35]. No caso da liga  $Cr_{33}Ni_{66}$ , foi reportado que a mesma sofre reação de ordenamento de longo alcance em um período mais curto de tempo, em relação as outras composições não estequiométricas, sendo nas primeiras

centenas de horas de envelhecimento em uma determinada faixa de temperatura [1, 17]. Desta maneira, esta liga se apresenta como uma melhor opção para estudar o efeito do ordenamento nas propriedades, pois possui uma cinética mais rápida [31, 32, 35].

A importância desta liga para a presente pesquisa, ocorre, devido ser a liga binária que apresenta uma composição mais próxima da liga ternária CrCoNi equiatômica e possuir ordenamento descrito em literatura [32], além de possuir a mesma estrutura cristalina CFC à temperatura ambiente, quando não realizados tratamentos de envelhecimento por longos períodos. Sendo assim, é de interesse utilizá-la como uma referência de ordenamento para a liga ternária, com o intuito de permitir uma melhor compreensão dos mecanismos que ocorrem neste fenômeno.

### **3.2 Ligas de Elemento Multiprincipal (LEMPs)**

Ligas de média (LME) e/ou alta entropia (LAE), complexas e concentradas (LCC) e Ligas de elemento multiprincipal (LEMPs) são diferentes nomenclaturas utilizadas para esta nova classe de materiais que possuem como característica principal a ausência de um elemento principal em sua composição [38–41]. As primeiras pesquisas sobre esses tipos de ligas se popularizaram a partir de 2004, sendo um assunto relativamente recente na comunidade científica [42–46]. Desta forma, a ideia de abordar uma vasta gama de composições de ligas e o potencial para influenciar a estabilidade das fases através do controle da entropia configuracional, trouxe a atenção de uma grande quantidade de pesquisadores na comunidade científica dos materiais [41], principalmente pelo fato de se ter um grande campo composicional inexplorado, abrindo também a possibilidade de se elucidar mecanismos ainda não compreendidos em ligas metálicas.

Os pesquisadores que deram a ignição para as pesquisas com essas ligas foram Jien-Wei Yeh em Taiwan [42], Brian Cantor no Reino Unido [46], ambos com publicações independentes em 2004, e S. Ranganathan na Índia, com uma publicação não independente em 2003 [47]. A motivação para a realização dos estudos sobre este assunto foi “investigar a região central inexplorada do espaço do diagrama de fases de ligas multicomponentes” [46]. Além da exploração de

uma vasta gama composicional, estas novas ligas também foram motivadas pelo conceito de que uma alta entropia configuracional pode favorecer a formação de soluções sólidas (SS) monofásicas comparado a ligas com fases intermetálica [42, 48]. Desta maneira, estas duas motivações impulsionaram a exploração das regiões interiores do espaço de composição hiperdimensional do diagrama de fases, longe dos vértices, arestas e faces [41]. Promovendo, desta forma, a obtenção de ligas concentradas com composições equiatômicas (centro do diagrama de fases) e composições não equiatômicas.

O interesse em estudar e desenvolver as LEMPs é cada vez maior, dado que algumas composições foram identificadas como sendo potenciais candidatas a prover ótimas propriedades. Por exemplo, por meio de um mapa de Ashby (Figura 3.3), Gludovatz *et al.* [2] expõem a comparação das propriedades de algumas ligas de média e alta entropia em relação às ligas e outros tipos de materiais já produzidos, sejam eles cerâmicos, poliméricos e metálicos. Neste mapa, é possível perceber que, em especial, a liga equiatômica CrCoNi apresenta propriedades de tenacidade à fratura e tensão de escoamento superiores às superligas de Ni, aços inoxidáveis, às ligas de tungstênio e a outras ligas de Média/Alta entropia já relatadas na literatura [2].

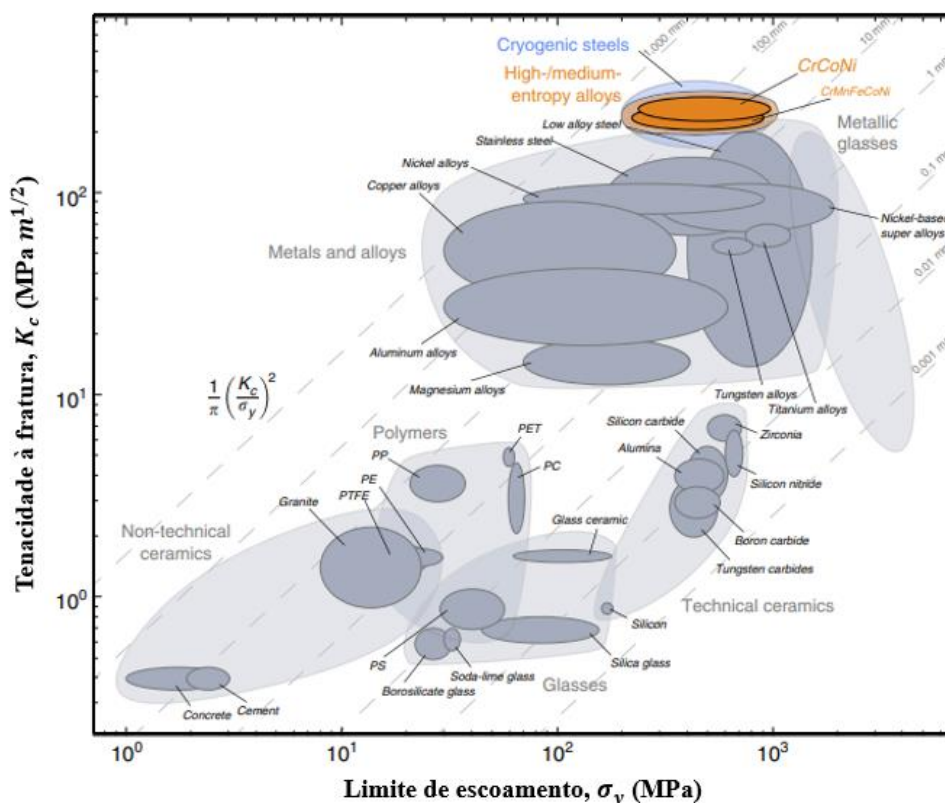


Figura 3.3 - Mapa de Ashby de tenacidade a fratura x tensão de escoamento para várias classes de materiais, retirado de [2]. A figura expõe a comparação da liga equiatômica CrCoNi, em relação a diferentes classes de materiais como metais, polímeros e vidros metálicos. A combinação de resistência ao escoamento e tenacidade a fratura são comparáveis a alguns a aços inoxidáveis austeníticos [3–6] e superiores a todas as ligas de alta e média entropia relacionadas na literatura.

O objetivo desses gráficos é comparar diferentes materiais com base em várias propriedades simultaneamente, facilitando assim a seleção dos materiais mais adequados que possuem as propriedades superiores destacadas no gráfico. Como ilustrado na Figura 3.3, as ligas de alta/média entropia se sobressaem em relação a outros materiais. No entanto, ainda existe uma lacuna no entendimento das motivações que levam a essas propriedades superiores. Tais ligas, assim como ligas convencionais, podem exibir intermetálicos em nanoescala, precipitados ou SRO, que são experimentalmente desafiadores no que diz respeito à sua identificação e influência [49]. Entretanto, diferentemente das ligas convencionais que possuem campos composicionais bem mapeados

em termos de microestrutura resultante e propriedades; nas LEMPs, estes fenômenos ocorrem em composições ainda majoritariamente inexploradas. As ligas convencionais apresentam uma grande gama de pesquisas relacionadas a otimização microestrutural como refinamento de grão, ajuste de frações de fase ou morfologias [49]. Em contrapartida, devido às LEMPs serem uma classe de ligas recente, tais mecanismos ainda estão sendo estudados como forma de aperfeiçoar das propriedades mecânicas. Desta maneira, existe uma gama de oportunidades de melhoria das propriedades mecânicas dessas novas ligas.

### 3.3 Sistema Cr-Co-Ni

A liga de Cantor foi uma das primeiras LEMPs desenvolvidas e é até hoje uma das mais estudadas, sua composição é  $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}$  (em % atômica), apresentando na condição recozida uma estrutura cristalina monofásica cúbica de face centrada (CFC) [46]. A partir dela, várias outras ligas foram derivadas [7], dentre elas, a que mais se destacou foi a  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  que também pode apresentar estrutura monofásica CFC. O interesse nessa liga ocorre devido às suas ótimas propriedades mecânicas em temperatura ambiente, e sendo considerada uma das mais tenazes em temperaturas criogênicas já reportadas na literatura [2] (Figura 3.3 e Figura 3.4).

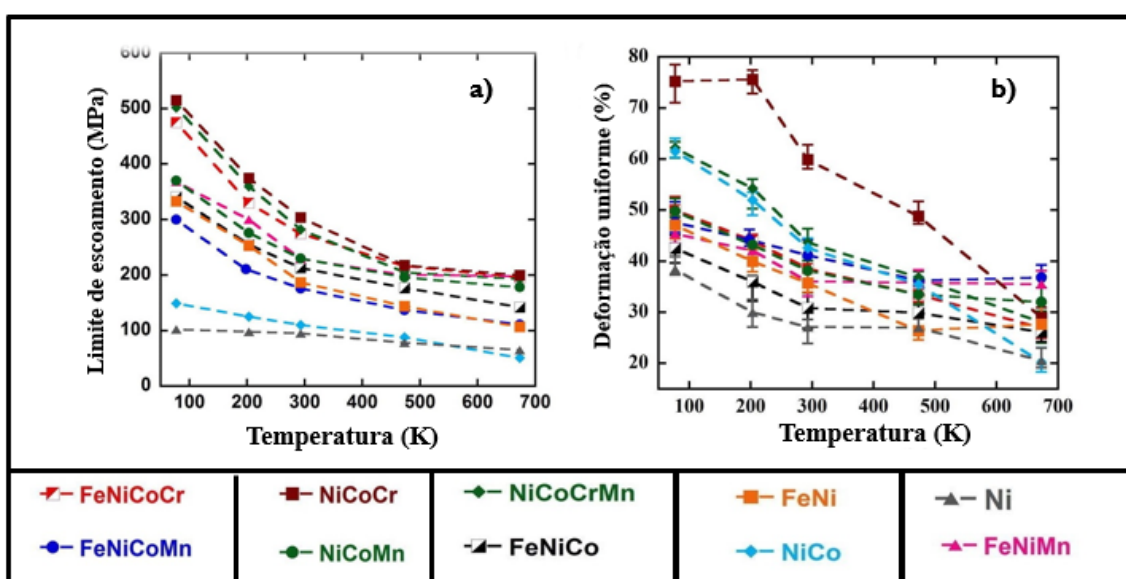


Figura 3.4 - a) Limite de escoamento e b) deformação uniforme medidos por ensaio de tração em diferentes ligas equiatômicas cúbicas de face centrada



(CFC) com tamanho de grão equivalente, derivadas da composição da “liga de Cantor” ( $Cr_{20}Co_{20}Ni_{20}Fe_{20}Mn_{20}$ , em % atômica). A figura expõe que o sistema CrCoNi é o que apresenta a maior resistência (limite de escoamento) e maior ductilidade dentre todas as outras ligas avaliadas. Adaptado de [7].

Tal comportamento mecânico da liga  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  é provocado por diversas condições que serão aprofundadas a seguir. Primeiro, será abordada a contribuição dos elementos constituintes da liga nas suas propriedades. Apesar de se inicialmente acreditar que seus elementos possuem raios atômicos relativamente próximos, de forma a possibilitar que exista solução sólida, foi demonstrado que essas ligas possuem uma alta componente de endurecimento por solução sólida [50]. Esse endurecimento pode ser explicado por alguns fatores. Devido à presença do Cr, que, por possuir um alto módulo de cisalhamento e raio superior aos dos outros átomos, em especial Co e Ni, é gerado um desajuste volumétrico, gerando alta componente de endurecimento por solução sólida para a liga  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  [51]. Dessa maneira, esta contribuição pode promover um aumento no limite de escoamento na liga.

Outra contribuição importante para a resistência mecânica dessas ligas pode vir do refino de grão, sendo este, um dos mecanismos mais utilizados em ligas para amplificar a resistência mecânica. A partir dele, é possível aumentar significativamente a tensão de escoamento [51]. O modelo de Hall-Petch (HP) é o mais utilizado entre os propostos na literatura para compreender a influência do refino de grão nas propriedades mecânicas. Este modelo pode ser aplicado em estruturas CFC, cúbicas de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC) puros e também pode ser utilizado em ligas [52]. Ele propõe que o limite de escoamento de uma liga metálica está relacionado ao inverso da raiz quadrada do tamanho de grão do material, dessa maneira, construindo a relação de Hall-Petch (Equação 3.1):

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \frac{1}{\sqrt{D}} \quad (3.1)$$

Onde  $\sigma_0$  e  $k$  representam constantes dependentes do material (força de ligações atômicas e microestrutura), sendo o  $\sigma_0$  geralmente tensão para movimentar uma discordância em um único cristal (sendo muitas vezes utilizada

a tensão no escoamento) e o  $k$  conhecido como “locking parameter” sendo a inclinação de Hall-Petch. Um material que apresenta um alto valor de  $k$  irá possuir uma alta influência do refino de grão nas propriedades mecânicas. Metais CFC puros costumam apresentar um baixo valor de  $k$  em relações aos outros metais, entre  $80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-0,5}$  para Au e  $230 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-0,5}$  para o Ni [51]. O refino de grão foi estudado para a liga CrCoNi equiatômica e os resultados, apresentados na Figura 3.5, mostram que essa liga apresenta um  $k = 248,7 \text{ HV} \cdot \mu\text{m}^{-0,5}$  [8], sendo superior à maioria das LEMPs CFC já reportadas na literatura, ou seja, para esta liga o refino de grão apresenta uma influência no aumento de dureza da liga e, conseqüentemente, um aumento na resistência mecânica do material.

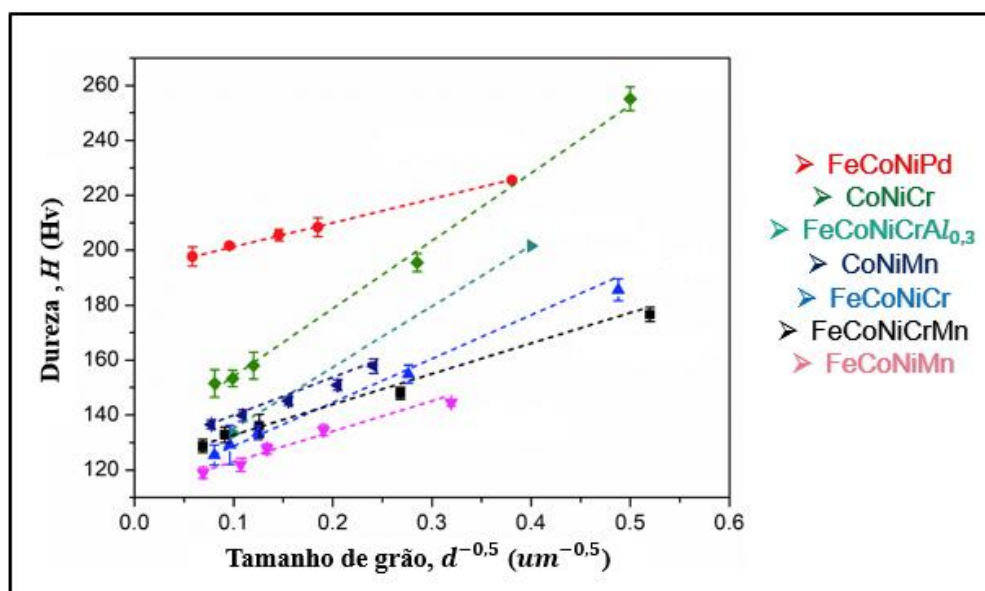


Figura 3.5 - Gráfico de dureza *versus* tamanho de grão com ajuste da equação de Hall-Petch para várias Ligas de elemento multiprincipal (LEMPs) monofásicas, obtido por Huang *et al.* [8].

A maioria das ligas metálicas dúcteis apresenta escorregamento de discordâncias como um dos principais mecanismos de deformação. Dependendo da composição e temperatura, efeitos TWIP (plasticidade induzida por maclação) e TRIP (plasticidade induzida por transformação de fase) também podem ocorrer nestas ligas. Em ligas CFC, este mecanismo ocorre em ligas com baixos valores de energia de falha de empilhamento (EFE), um fator importante

na determinação dos mecanismos de deformação dominantes [51]. A liga CrCoNi equiatômica apresenta uma baixa EFE, na faixa entre 18 e 45  $mJ \cdot m^{-2}$ , semelhante à liga de Cantor e superligas à base de Co com diferentes elementos de liga (MP35N/MP159) [9]. A baixa EFE produz grandes distâncias entre as discordâncias parciais de Shockley, gerando uma dificuldade para a ocorrência do deslizamento cruzado, aumentando sua taxa de encruamento durante a deformação plástica. Valores baixos, tipicamente inferiores a 45  $mJ \cdot m^{-2}$  [53] provocam a ativação do mecanismo TWIP, sendo este um mecanismo secundário de deformação adicional ao escorregamento das discordâncias. Para baixos valores da EFE, menores que 15  $mJ \cdot m^{-2}$ , os mecanismos passam de deslizamento de discordâncias + TWIP para deslizamento de discordâncias + TRIP, em que a estrutura CFC se transforma em HC e/ou CCC [8]. Tais mecanismos podem funcionar como barreiras para o movimento das discordâncias presentes na estrutura, podendo provocar um aumento da resistência mecânica, coeficiente de encruamento, ductilidade e tenacidade à fratura.

Porém, nem todos os mecanismos que podem influenciar as propriedades mecânicas do sistema CrCoNi foram totalmente elucidados. Uma das possíveis contribuições, que está em grande debate na literatura e ainda não foi bem esclarecida é a presença de SRO, que, devido à sua complexidade, torna-se necessário a utilização de técnicas avançadas de caracterização para elucidar os mecanismos envolvidos. A pequena escala em que o fenômeno ocorre, aliada a resultados contraditórios apresentados na literatura [27, 28], dificulta a obtenção de uma conclusão final sobre sua influência nas estruturas cristalinas.

### 3.4 Entropia e Entalpia em Soluções Sólidas

Neste tópico será avaliada em termos de energia livre de Gibbs qual a influência da entalpia e a entropia.

A energia livre de Gibbs ( $G^{SS}$ ) para SS de uma determinada fase é determinada pela Equação 3.2 exposta abaixo:

$$G^{SS} = H^{SS} - T(S^{SS}) \quad (3.2)$$

Onde  $H^{SS}$  é a entalpia de mistura para solução sólida,  $T$  é a temperatura e  $S^{SS}$  é a entropia de mistura para uma solução sólida. No caso de uma solução sólida ideal, a entalpia de mistura é zero ( $H^{SS} = 0$ ) e a entropia configuracional de mistura para um sistema composto de uma única fase simples (com uma única subrede) pode ser definida pela Equação 3.3:

$$S^{SS} = -R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.3)$$

Para uma SS ideal, entende-se que os átomos estão distribuídos de forma randômica, o mesmo é considerado para qualquer SS desordenadas. Contudo, qualquer mudança desta condição ( $H^{SS} = 0$ ) pode gerar uma força motriz para a formação de arranjos atômicos não aleatórios abaixo de uma certa temperatura crítica [41].

O arranjo atômico não aleatório em soluções sólidas, pode ocorrer em duas ocasiões: i) Quando  $H^{SS} > 0$ , que provoca uma tendência de separação de fases e ii) Quando  $H^{SS} < 0$ , significa a formação de um ordenamento, podendo ser de curto alcance (SRO) ou longo alcance (LRO) [41]. Tanto a separação de fases como o ordenamento, são indicativos de diminuição da entropia configuracional das estimativas ideais [41].

### 3.5 Ordenamento de curto alcance (SRO)

Estruturas ordenadas são estruturas onde ocorre uma maior frequência de ligação entre átomos distintos específicos do que em relação a átomos do mesmo tipo [36]. Por exemplo para uma liga de composição AB, uma estrutura ordenada terá maior probabilidade de ligação atômica entre os átomos A-B invés de A-A e B-B, configurando uma fase ordenada de longo alcance, do inglês *long range order* (LRO). Estas fases ordenadas são formadas em baixas temperaturas (em relação a temperatura de fusão), em condições inviáveis para formação de fases intermetálicas ou soluções aleatórias. As mesmas possuem composições em condições estequiométricas simples ou quase simples, como AB, A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>B entre outras. A motivação para a ocorrência deste fenômeno de ordenamento, pode ser interpretada como a energia de atração interatômica possuindo uma maior influência do que os efeitos de vibração térmica [36].

As estruturas ordenadas de curto alcance, do inglês *short range order* (SRO). São formadas em temperaturas onde não é possível a formação de matrizes regulares de espécies atômicas de longo alcance.

Para melhor entender a diferença entre a ordem de longo alcance e a ordem de curto alcance, será considerado uma liga formada por dois átomos. Ambos os elementos ocuparão um retículo quadrado 2D. De forma mais simples, será considerado que os átomos interagem apenas com seus vizinhos mais próximos e que, em certas condições termodinâmicas, como baixas temperaturas em relação à temperatura de fusão, ocorre uma maior atração de ligação entre espécies diferentes, conforme exposto na Figura 3.6. A ordem de longo alcance ocorre em uma temperatura crítica ( $T_{c0}$ ), o que faz com que promova com maior intensidade a ligação de átomos diferentes do que a ligação entre átomos iguais, resultando em uma grande regularidade na estrutura formando uma fase com estrutura cristalina específica (Figura 3.6 a)). O LRO tende a desaparecer conforme aumenta a temperatura; neste caso, pares de ligação de átomos diferentes tendem a perder sua regularidade. No entanto, se a temperatura não for muito elevada ( $T_{c1}$ ), não ocorre por completo uma dissolução da estrutura ordenada para a formação de uma solução sólida totalmente aleatória. Ainda existe uma tendência de ligação entre átomos diferentes, mas em uma menor regularidade, resultando, desta maneira, na ordem de curto alcance (Figura 3.6 b)). Caso a temperatura se eleve bastante, próximo da temperatura de fusão ( $T_{c2}$ ), tem-se uma solução sólida totalmente aleatória (Figura 3.6 c)).

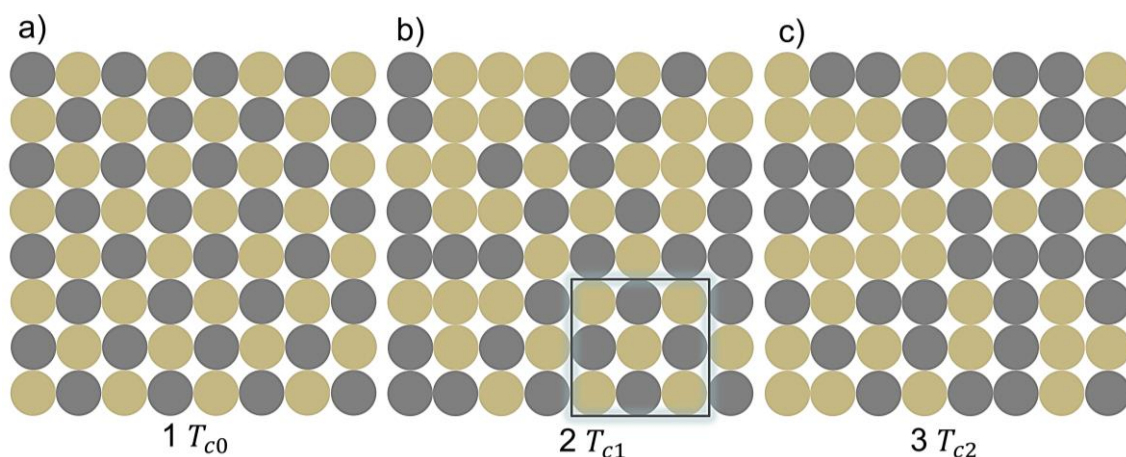


Figura 3.6 – Configurações em baixa (a), média (b) e alta temperatura (c) para uma liga binária bidimensional em que ocorre interações atrativas entre espécies diferentes ( $T_{c2} > T_{c1} > T_{c0}$ ). 1: é a representação do ordenamento de longo alcance (LRO), 2: a parte sombreada em azul representa a ordem de curto alcance (SRO) e 3: representa uma estrutura totalmente aleatória. Adaptado [54].

SRO ou ordenamento químico de curto alcance do inglês *Chemical short range order* (CSRO) é definido como a atração preferencial de um átomo sobre outro átomo distinto, afetando apenas os primeiros átomos vizinhos ao redor do átomo central [16]. Dessa maneira, o SRO prevalece apenas nos primeiros pares de camadas atômicas de um certo átomo da rede [16]. A literatura indica que tal fenômeno pode afetar as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas de ligas metálicas [36, 55, 56]. Desse modo, este campo de estudo apresenta um grande interesse na comunidade científica com análises e experimentos datados desde Flinn, em seu trabalho nomeado “*Electronic Theory of Local Order*” de 1956 [57].

Uma das principais maneiras de quantificar o SRO é usando o parâmetro de Warren-Cowley (WC) [58]. Nele é possível mensurar a correlação entre os pares de elementos  $i$  e  $j$  diferentes da condição aleatória. O parâmetro de WC para materiais multicomponentes é definido na Equação 3.4.

$$\alpha_{ij}^m = 1 - \frac{P_{ij}^{(m)}}{c_j} \quad (3.4)$$

onde  $\alpha_{ij}^m$  é o parâmetro de Warren-Cowley para um átomo do tipo  $i$  e um átomo do tipo  $j$  na  $m$ -ésima distância do vizinho mais próximo,  $P_{ij}^{(m)}$  é a probabilidade de encontrar um átomo do tipo  $j$  na  $m$ -ésima distância do vizinho mais próximo de um átomo do tipo  $i$ , e  $c_j$  é a concentração de átomos do tipo  $j$  na liga. Valores positivos desse parâmetro indicam uma aversão entre átomos distintos, enquanto valores negativos denotam uma ligação preferencial; assim, esse parâmetro fornece informações simples e diretas sobre a natureza da preferência de ligação dos elementos.

SRO pode existir em ligas não estequiométricas, onde LRO não é possível ou em temperaturas acima da  $T_{c0}$  para ligas estequiométricas que possuem LRO

em temperaturas abaixo ou igual a  $T_{c0}$  [36]. Segundo Marucco [36], uma estrutura ordenada de curto alcance se desenvolve na matriz em estágios iniciais de envelhecimento e pode ser formado tanto por resfriamento lento como tratamento térmico de recozimento após a) resfriamento rápido a partir da temperatura de homogeneização, b) deformação ou c) irradiação neurônica.

A presença do fenômeno de SRO já foi amplamente estudado em algumas ligas binárias [1, 17, 19, 20, 35]. Stephan *et al.* [17], avaliou por meio de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET), microdureza e *ThermoElectric Power* (TEP), a influência do Fe na cinética de transformação da liga cúbica de face centrada INCONEL 690, variando os teores de ferro de 0 à 3% sendo Ni o balanço (Figura 3.7). Seus resultados expuseram que em teores de ferro entre 1 e 3% em peso não modificam a cinética de ordenação abaixo de 450°C e a medida de TEP permitiu a detecção precisa da formação do LRO ( $Ni_2Cr$ ), e até mesmo os clusters de SRO para a formação da fase ordenada de longo alcance. Gwalani *et al.* [1], por meios de avaliações experimentais como difratometria de Raios-X Síncrotron (SDRX), MET e APT (*Atom probe tomography*), detectou a aglomeração de Ni nos estágios iniciais do envelhecimento isotérmico a 475 °C em uma solução sólida aleatória de  $Cr_{33}Ni_{66}$ , onde as composições desses aglomerados são do tipo  $NixCr$  ( $x = 3$  a 9). Esses aglomerados podem ser associados ao SRO no sistema, que futuramente irão se transformar em domínios de LRO do tipo  $Ni_2Cr$ .

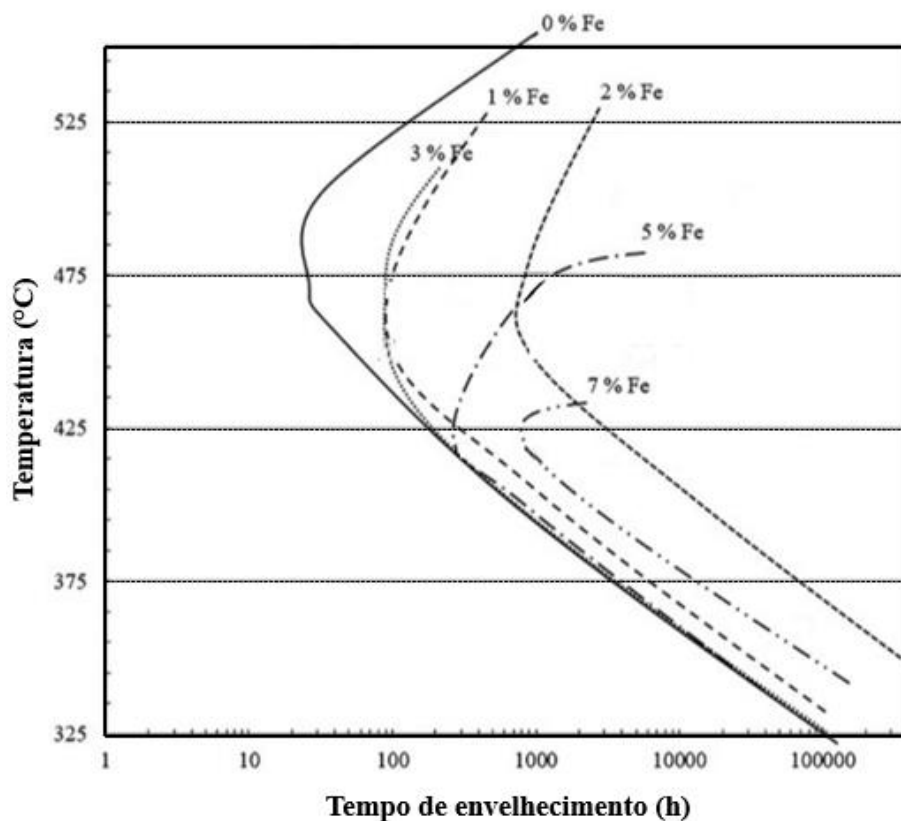


Figura 3.7 - Curvas de transformação, tempo e temperatura (TTT), para formação da fase ordenada de longo alcance da liga Ni-Cr com diferentes concentrações de Fe. Adaptado de [17].

No caso das LEMPs, era pressuposto de que elas formavam solução sólida totalmente desordenada, ou seja, cada elemento iria possuir a probabilidade de ocupar uma posição atômica igual à sua fração molar ( $\alpha_{ij}^m = 0$  para todos os pares atômicos) [9]. Contudo, nos últimos anos, esta ideia começou a ser questionada. Este questionamento se iniciou pela avaliação da influência da entalpia de mistura para determinar a estabilidade de fases, obtidas em baixas temperaturas. Diversas LEMPs exibem decomposição da solução sólida desordenada em temperaturas intermediárias, tornando-se uma mistura multifásica onde fases ordenadas estão presentes [9]. Desta maneira, especula-se que, assim como ocorre em ligas binárias que sofrem o ordenamento atômico em sua estrutura [59], LEMPs que compartilham deste fenômeno também devem ter regimes de temperatura em que cada elemento possui uma preferência para com ligações químicas com outros elementos, assim ocupando sítios



preferenciais na rede cristalina. Essa preferência de organização pode formar pequenos agrupamentos com ordenamento de curto alcance. Mesmo com o SRO, essa estrutura ainda pode ser entendida como a mesma fase, mas em uma condição não mais totalmente aleatória.

A importância de avaliar a influência do SRO nas LEMPs é que alguns estudos sugerem que este tipo de ordenamento pode influenciar a energia de falha de empilhamento e mecanismos de deformação, portanto promovendo mudanças no comportamento mecânico [9]. Inclusive, não está claro no momento o quão significativo este ordenamento pode ser e o quanto ele é capaz de impactar as propriedades. Estas dúvidas estão relacionadas a grande dificuldade em quantificar este fenômeno, como será descrito a seguir.

### **3.6 Dificuldades de detecção do SRO para LEMPs**

Devido à complexidade composicional presente nas LEMPs em conjunto com a pequena escala na qual o fenômeno de SRO influencia na microestrutura, torna-se um desafio a detecção da presença do SRO. A partir destas dificuldades, várias técnicas foram apresentadas na literatura como possíveis métodos de visualização do fenômeno, sendo elas técnicas de detecção diretas e indiretas, sendo esta última mais utilizada de forma qualitativa. Tais caminhos de visualização do SRO serão discutidos com maior profundidade adiante. Estas dificuldades são ainda mais pronunciadas nas ligas com Cr, Co e Ni, foco deste trabalho. Portanto, esta seção irá focar nestas ligas.

#### **3.6.1 Técnicas de detecção diretas**

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi empregada em vários trabalhos, nos quais a presença de intensidades difusas em posições  $1/3\{422\}$  em padrões de difração de área selecionada (SADPs) na direção  $\langle 111 \rangle$  e em posições  $1/2\{311\}$  em SADPs na direção  $\langle 112 \rangle$  foram associadas ao fenômeno de SRO sendo detectadas em superligas de Ni e algumas MEAS [16, 28, 29, 35, 60–63]. Contudo, recente estudo de Coury et al. [64] expo que a ocorrência destas intensidades difusas vistas em ligas CFC podem não estar relacionadas com o fenômeno de SRO. Neste trabalho, foi detectou tal fenômeno em

elementos puros, como Ni e Al, nos quais não há a possibilidade de existência do SRO. Desta forma, os pesquisadores avaliaram outras possíveis influências que poderiam causar o surgimento dessas intensidades difusas, sendo elas (1) espalhamento térmico difuso, (2) interseções de bandas de Kikuchi, (3) defeitos planares como falhas de empilhamento ou nanomaclas, (4) efeitos de lâmina fina e (5) artefatos na preparação da amostra; contudo, nenhum destes pode explicar as reflexões adicionais. Ao final da pesquisa, foi inferido por meio de simulações que os espalhamentos difusos observados nos metais CFC estariam relacionados à detecção das zonas de Laue de alta ordem, do inglês *higher-order Laue zones*.

Técnicas como EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, em inglês) e PDF (*Pair Distribution Function*, em inglês) também foram utilizadas como métodos de detecção. Zhang et al. [65] em seus estudos sobre o SRO na liga de CrCoNi, realizou análises de PDF a partir de difração de raio-X e de nêutron, no qual não foi possível distinguir o comprimento de ligação e as vibrações de pares entre diferentes espécies atômicas, devido ao tamanho atômico muito semelhante e às propriedades de espalhamento de raios X ou nêutrons comparáveis. Contudo, a análise por EXAFS se mostrou promissora como uma técnica de detecção, embora tenha obtido algumas ressalvas devido às bordas k dos elementos Cr, Co e Ni serem próximas umas das outras, dificultando a precisão dos resultados obtidos [66].

### **3.6.2 Técnicas de detecção indiretas**

Como é esperado que o SRO influencie as propriedades do material, algumas medições indiretas também são interessantes para avaliar a presença do fenômeno. As propriedades medidas incluem microdureza [17], nanodureza [22], resistividade elétrica [62, 67], dilatométrica [68] e medida de calor específico (através de calorimetria diferencial de varredura) [18]. Normalmente, essas medições são empregadas como técnicas complementares às medições diretas, pois tais mudanças nas propriedades podem ser afetadas por diferentes mecanismos, como a presença de segundas fases, efeito de defeitos como discordâncias e vacâncias, entre outros. Desta forma, torna-se necessário

verificar se as alterações detectadas não são provocadas por outros fenômenos além do SRO.

### 3.6.3 Simulações computacionais

Como mencionado anteriormente, a detecção do SRO escapa à maioria das técnicas experimentalmente disponíveis. Outra abordagem seria realizar simulações na escala atômica, que possui precisão para identificação do SRO. No entanto, enfrentam grandes desafios para identificar com precisão as condições termodinâmicas e cinéticas nas quais o SRO é formado e seu impacto nas propriedades do material [54].

Algumas pesquisas optaram por utilizar simulações para obter uma compreensão mais aprofundada do fenômeno de SRO. Lingyu Zhu e Zhao Xuan Wu [69], em seus estudos utilizando teoria funcional de densidade (*Density functional theory* (DFT)) e dinâmica molecular em conjunto com Monte Carlo (MC), avaliaram em três ligas CrCoNi, VCoNi e CrCoNiFeMn a influência do SRO na energia de falha de empilhamento. Por simulação de DFT todas as ligas foram avaliadas no estado de solução atômica randômica. Como resultado, as três ligas apresentam baixas EFE intrínsecas, sendo semelhantes entre elas. Portanto, são propícias a sofrer o efeito TWIP. Através de simulações de MD-MC, avaliaram as ligas com a influência do SRO, e os resultados indicaram que a liga VCoNi foi a que apresentou maior concentração de SRO, seguida por CrCoNi e CrCoNiFeMn. A presença do SRO resultou em um aumento da EFE em relação à condição de solução sólida aleatória. Concluíram, portanto que o SRO exerce uma grande influência nas EFE intrínsecas e extrínsecas, mas apresenta efeitos mais sutis nas EFE instáveis, resultando em comportamentos de discordância e maclagem discrepantes.

### 3.7 Influência do SRO nas propriedades mecânicas

Estudos foram realizados utilizando simulações para compreender a influência do SRO nas propriedades mecânicas nas LEMPs. Yang *et al.* [70], por meio de simulações de MD de nanoindentação, avaliaram o efeito do SRO nas propriedades mecânicas na liga de CrCoNi. Os resultados obtidos na pesquisa

mostraram que ocorreu um aumento da dureza com o aumento da presença do SRO na liga, sendo que o fenômeno de SRO atua como uma barreira para a nucleação de discordâncias, além de induzir interações de deslizamento cruzado de discordâncias dissociadas, constrição de discordâncias estendidas e *loop* de discordâncias prismático, observadas durante o processo de nanoindentação.

Contudo, como discutido anteriormente, o fenômeno de SRO apresenta grandes dificuldades de caracterização experimental, inviabilizando o entendimento completo de sua influência nas propriedades mecânicas gerando certas divergências na comunidade científica. Yin *et al.* [27] citam que sob condições típicas de processamento, SRO em CrCoNi é negligenciável ou não tem efeito sistemático mensurável na resistência mecânica. Contudo Zhang *et al.* [28] afirmam que um certo grau de ordenação local na escala nanométrica pode ser adaptado através de processamento termomecânico, proporcionando um novo caminho para aprimorar as propriedades mecânicas de ligas de média e alta entropia.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos que foram utilizados na realização deste trabalho estão organizados no fluxograma da Figura 4.1 e detalhados no decorrer deste capítulo.

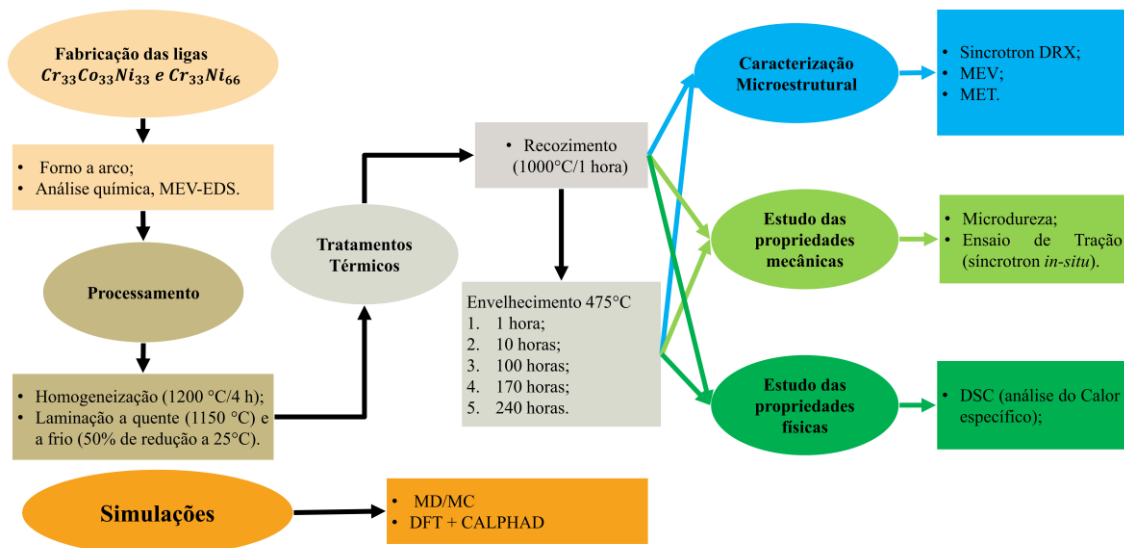


Figura 4.1 – Fluxograma com os materiais e métodos que foi utilizado neste trabalho.

### 4.1 Cálculos Termodinâmicos

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados através do método CALPHAD no software Thermo-Calc<sup>®</sup>. A base de dados utilizada é a de dados comercial para ligas de alta entropia (TCHEA5), na qual o sistema ternário Cr-Co-Ni e todos os seus respectivos binários são abrangidos em toda a faixa de composição e temperatura. A base de dados utilizada para a liga binária foi a comercial para superligas a base de níquel (TCNI11).

O objetivo para a realização dos cálculos termodinâmicos é estimar a faixa de temperatura e determinar a temperatura mínima ( $T_{min}$ ) em que as ligas  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  e  $Cr_{33}Ni_{66}$  apresentam um campo monofásico CFC. Dessa maneira, tornando possível determinar a temperatura para a realização dos tratamentos térmicos de homogeneização e recozimento com o intuito de promover a recristalização que irá resultar em uma microestrutura CFC, caso a amostra seja resfriada rapidamente.

A partir dos resultados dos cálculos termodinâmicos, foi possível prever possíveis fases ou precipitados que possam se formar, promovidas pelos longos tratamentos de envelhecimento a 475 °C.

## 4.2 Fabricação e Processamento das ligas

As composições  $Cr_{33}Co_{33-x}Ni_{33+x}$  ( $x=0, 33$ ) foram produzidas a partir de matérias-primas de alta pureza (acima de 99.9% de pureza ou superior) fundidas em atmosfera inerte de argônio usando forno a arco fabricado pela Bühler GmbH, modelo AM, com câmara de alto vácuo, gerador com ignição rf, sistema de alto vácuo, com manipulador de amostras e sistema para vazamento das amostras fundidas na câmara. As amostras foram refundidas no mínimo 5 vezes para garantir homogeneidade. Dessa forma, foram produzidas amostras com cerca de 16 gramas.

As amostras foram homogeneizadas a 1200 °C por 4h em forno resistivo, para remover micro segregações advindas da estrutura bruta de fusão. Após a homogeneização, foram laminadas a quente a 1150°C até atingir uma espessura de 2 mm e resfriadas rapidamente em água. Posteriormente, foram laminadas a frio com uma redução de 50%, em laminador FENN com capacidade de 40 toneladas e equipado com dois cilindros de 150 mm de diâmetro por 350 mm de altura. Posterior à laminação, as ligas  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  e  $Ni_{66}Cr_{33}$  foram usinadas nas dimensões específicas para a realização do ensaio de tração juntamente a ensaios de difração in situ utilizando radiação síncrotron e análises *ex-situ* (*single shots*) também por SDRX, análise de calor específico e microdureza.

Após a usinagem, todas as amostras passaram por um processo de recozimento a 1000 °C por 1 hora, para gerar alívio de tensões causadas pela laminação a frio e promover uma microestrutura homogênea e recristalizada com grãos equiaxiais.

## 4.3 Análise Química

A análise de composição química das amostras foi realizada por meio do EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, em inglês) em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 FEG disponível no Laboratório de

Caracterização Estrutural (LCE), localizado na Universidade Federal de São Carlos. Esta análise possui o intuito de quantificar o teor dos elementos Cr, Co e Ni, avaliando desta maneira se a composição das amostras é a composição nominal esperada.

#### 4.4 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no forno mufla 3000-10P-CE-INOX da EDG, e para aferição da temperatura foi utilizado um termopar tipo K. Todas as análises de tratamento térmico foram feitas no laboratório de análises térmicas e termogravimétricas (LATTE).

Com o intuito de avaliar a influência da temperatura e tempo de tratamento térmico na formação do SRO, as amostras passaram por tratamento de envelhecimento a 475 °C, com tempos diferentes. Esta temperatura foi escolhida a partir dos resultados mostrados por Stephan *et al.* [31], que em sua pesquisa foi demonstrado por meio de um gráfico TTT (Figura 3.7), nessa temperatura a transformação de ordenamento de longo alcance da liga Cr-Ni ocorre em menor tempo, sendo o denominado nariz da curva TTT.

Portanto, as amostras foram envelhecidas a 475°C em diferentes tempos sendo estes 1, 10, 100, 170 e 240 horas com resfriamento rápido em água. Os detalhes destes tratamentos térmicos estão expostos na Tabela 4.1 abaixo:

Tabela 4.1 - Lista das condições dos tratamentos térmicos após o processamento por laminação a quente e a frio.

Notações das ligas	Condições dos tratamentos térmicos
Recristalizada	1000 °C/1 h + RA
1 h envelhecida	1000 °C/1 h + RA + 475 °C/1 h + RA
10 h envelhecida	1000 °C/1 h + RA + 475 °C/10 h + RA
100 h envelhecida	1000 °C/1 h + RA + 475 °C/100 h + RA
170 h envelhecida	1000 °C/1 h + RA + 475 °C/170 h + RA
240 h envelhecida	1000 °C/1 h + RA + 475 °C/240 h + RA

RA: Resfriamento em água

#### 4.5 Caracterização microestrutural

O objetivo desta etapa foi identificar experimentalmente a composição das ligas, as fases presentes no material assim como sua morfologia e composição, dessa forma avaliando possíveis alterações na microestrutura provocadas pelos tratamentos de envelhecimento.

As amostras foram analisadas por difração de raios X em síncrotron (SXR) sob as seis condições de tratamento térmico apresentadas na Tabela 4.1. As dimensões das amostras foram de 7 x 4 x 1 mm<sup>3</sup>. As análises foram realizadas na linha de luz P07 de PETRA III, no centro *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY) (Bahrenfeld, Hamburgo, Alemanha), operando a 87,1 keV (0,142346 Å). Um padrão LaB<sub>6</sub> foi utilizado para calibrar a distância entre a amostra e o detector, o ângulo de inclinação do detector e a posição do centro do feixe. Um detector 2D Perkin-Elmer com resolução de 2048 x 2048 pixels foi utilizado para a aquisição de imagens. A integração dos dados foi realizada usando o software PyFAI, com 1024 pontos, convertendo para intensidade em função de dois-theta (2θ). O objetivo desta análise foi identificar as fases presentes após o processo de tratamentos térmicos.

As análises de microscopia óptica (MO) foram feitas em um microscópio óptico Olympus, em diferentes magnificações entre 50 e 1000x. A partir dela foi obtido as imagens da microestrutura do material para que seja realizado a aferição do tamanho de grão nas amostras.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no microscópio Philips XL-30 FEG, equipado com EDS. Para essa análise as amostras foram embutidas, lixadas até 1500 micras, e polidas com alumina, a fim de preparar a superfície para análise por microscopia. As amostras analisadas neste equipamento foram nas condições recristalizadas e tratadas termicamente a 475°C por 240 horas.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida em um microscópio FEI Tecnai G2 F20 FEG, operando a 200 kV. As amostras tiveram sua espessura reduzida mecanicamente até aproximadamente 50 ≥ x ≥ 30 micra e então foram preparadas por eletropolimento em um equipamento



Struers-TENUPOL utilizando solução de ácido perclórico 25% e etanol 75%, a 0 °C e 30 V.

#### 4.6 Determinação do Tamanho de Grão

Esta análise foi realizada nas amostras nas condições recristalizadas e envelhecidas a 475 °C por 240 horas. O intuito é avaliar a influência dos tratamentos de envelhecimento no crescimento dos grãos. As dimensões das amostras foram de 7x4x1 mm<sup>3</sup>.

Para a determinação do tamanho de grão médio ( $d$ ), foi utilizado o método do intercepto linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E112 (*Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*) [71]. Este método consiste em um arranjo de linhas horizontais, verticais e diagonais para cada uma das regiões analisadas. Os valores apresentados foram o tamanho de grão médio e o desvio padrão, obtidos a partir de quatro campos para cada condição.

#### 4.7 Simulações Atômicas

Cabe ressaltar que esta parte do trabalho foi realizada em colaboração com os pesquisadores Profs. Drs. Pedro Moreira (Universidade Federal de São Carlos) e Rodrigo Freitas (*Massachusetts Institute of Technology*). A configuração química de equilíbrio dependente da temperatura na liga Cr<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>Ni<sub>33</sub> foi obtida por meio de simulações de Monte Carlo (MC) com troca de átomos, utilizando o algoritmo Metropolis-Hastings [72]. Seguindo a metodologia estabelecida em referência [73]. Foram coletadas estatísticas a partir de 40 simulações de MC independentes e convergentes em tamanho, utilizando supercélulas cúbicas CFC com 4000 átomos. Partindo de configurações quimicamente aleatórias com átomos de Cr, Co e Ni distribuídos aleatoriamente na rede CFC, foram realizadas 30 tentativas de troca de átomos por átomo (totalizando 60.000 tentativas). Essas simulações foram repetidas desde a temperatura ambiente (25 °C) até o ponto de fusão (1427 °C) em intervalos de 100 °C, utilizando parâmetros de rede que consideram a expansão térmica na temperatura de simulação associada. A estrutura inicial e final de cada simulação fora relaxada (a partir da minimização de energia) em volume

fixo antes de avaliar as energias coesivas do estado aleatório e do equilíbrio térmico, respectivamente.

Todas as simulações foram realizadas dentro do código LAMMPS39, utilizando um Potencial de Tensor de Momento [74] que foi previamente treinado com bancos de dados *ab-initio* de alta fidelidade, projetados sistematicamente para capturar o SRO e seus efeitos na estabilidade de fase e em outras propriedades de materiais [75].

#### **4.8 Density Functional Theory (DFT) e Cálculos CALPHAD**

Os cálculos de DFT foram realizados no software Quantum Espresso. Foram executados cálculos de relaxamento em um conjunto de estruturas: Cr puro nas formas CFC e CCC, Ni puro nas formas CFC e CCC, Co puro nas formas CFC e HC. A fase  $M_2Cr$  também foi calculada com as composições  $CrCo_2$  e  $CrNi_2$ . Antes dos cálculos, foram realizados testes de convergência para encontrar parâmetros de entrada adequados. Os valores convergentes das energias de corte foram 220 Ry e 1000 Ry para todas as estruturas. O valor da malha k foi  $20 \times 20 \times 20$  para todos os metais cúbicos puros, e as outras estruturas tinham valores de malha k da mesma magnitude.

A energia da estrutura  $Co_2Cr$  convergente (6,44 kJ/mol) foi inserida na avaliação termodinâmica do sistema Co-Cr-Ni-Al desenvolvido por Gheno e colaboradores (-7,51 kJ/mol) [76], nos cálculos termodinâmicos via CALPHAD. A energia de formação para a fase  $Ni_2Cr$  foi adicionada a partir da avaliação realizada por Chan e colaboradores [77]. A fase  $M_2Cr$  foi definida como uma solução sólida de substituição simples, com M sendo Co ou Ni.

#### **4.7 Estudos das Propriedades Mecânicas e Físicas**

Foi avaliada a influência do SRO nas propriedades mecânicas e físicas nas ligas  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  e  $Cr_{33}Ni_{66}$ . Dessa maneira, foram realizadas análises nas amostras nas condições recristalizadas, que seriam, em tese, a condição sem SRO, e nas condições tratadas termicamente a 475 °C por 1, 10, 100, 240 horas. Assim, foi possível obter a influência do tempo dos tratamentos na formação do SRO e nas alterações das propriedades.

#### 4.7.1 Análise de Calor específico sob pressão constante ( $C_p$ )

Ambas amostras,  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  e  $Ni_{66}Cr_{33}$ , tiveram sua capacidade térmica sob pressão constante ( $C_p$ ) analisadas por meio da calorimetria diferencial de varredura (DSC). O intuito desta análise é avaliar a ocorrência de reação de ordem/desordem nas amostras envelhecidas.

As medições foram realizadas em amostras de ~40 mg sob um fluxo de Ar com um dispositivo Netzsch–DSC 404C a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e resfriamento de  $40\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Todas as análises foram realizadas na faixa de temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . As condições das amostras foram: recristalizadas e envelhecidas isotermicamente a  $475\text{ }^\circ\text{C}$  por 1, 10, 100 e 240 horas. Foram realizados dois ciclos de aquecimento e resfriamento, com o intuito de avaliar o efeito do resfriamento lento no processo de ordenamento na liga. Um cadinho vazio de platina foi medido como linha base de referência e foi utilizado a safira como material de referência, de acordo com a ASTM E1269-11 [78]. O  $C_p$  foi calculado usando o software Netzsch Proteus® de acordo com o método descrito na literatura [78]. A avaliação da precisão do DSC foi realizada utilizando um padrão de cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ). Foram realizadas três corridas, durante as quais os valores de entalpia no pico exotérmico foram determinados. Esse procedimento permitiu o cálculo do erro associado à análise. O erro na medida da capacidade térmica foi estimado de ~4,3%.

O método de Kissinger foi utilizado para calcular a energia de ativação nas reações exotérmicas obtidas na condição recristalizada para ambas as ligas. A equação de Kissinger [79] é apresentada abaixo equação 4.1.

$$\ln\left(\frac{\beta_k}{T_p^{1.95}}\right) = \frac{-Q}{RT_p} + C \quad (4.1)$$

onde  $\beta_k$  é a taxa de aquecimento,  $T_p$  é a temperatura máxima,  $Q$  é a energia de ativação e  $C$  é a constante. A energia de ativação foi obtida das curvas de  $C_p$  a partir da inclinação do gráfico  $\ln(\beta_k/T_p^{1.95})$  vs.  $1/RT_p$  (de acordo com a Eq. 4.1). O desvio padrão do gráfico também foi calculado.

As energias das reações exotérmicas e endotérmicas foram calculadas pela integração numérica das áreas delimitadas pelas curvas de análise térmica de ambas as amostras em todas as condições de tratamentos térmicos.

#### 4.7.2 Ensaio de Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados em todas as condições de tratamento térmico mencionadas na Tabela 4.1. Todas as amostras possuíam dimensões de 7x4x1 mm<sup>3</sup>.

Foi utilizado microdurômetro Shimatzu H100C, disponível no laboratório Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS) do DEMa/UFSCar, com um indentador Vickers. Foi aplicado uma carga de 200 g (1,96 N) por 10 s em amostras polidas. Cada amostra foi submetida a 12 indentações aleatoriamente espaçadas seguindo a norma ASTM-E112-12 [80].

#### 4.7.3 Ensaio de Tração com DRX *in-situ* em Síncrotron

O experimento de difração de raios-X por síncrotron (SDRX) de alta energia foi conduzido na linha de luz P07 de PETRA III, no centro *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY) (Bahrenfeld, Hamburgo, Alemanha). A linha de luz foi operada com uma energia fixa de 87.1 keV ( $\lambda = 0,14 \text{ \AA}$ ). Devido à alta energia de fótons e o fluxo da linha de luz P07, é possível a caracterização *in-situ*, permitindo avaliar o tempo da transformação estrutural em um regime de “subsegundos” [81].

A Figura 4.2 a) ilustra esquematicamente a configuração do teste de tração *in-situ* utilizando raios X a partir de radiação síncrotron. A amostra de teste de tração, exposta na Figura 4.2 b), foi localizada entre o feixe incidente e o detector de área e será colocada a uma distância de aproximadamente 1,2 m da amostra de tração. As análises foram conduzidas em ambas as amostras  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  e  $Cr_{33}Ni_{66}$ , nas condições recristalizadas e tratadas termicamente a 475 °C por 240 h. A dimensão das amostras para este ensaio está exposta na Figura 4.2 b).

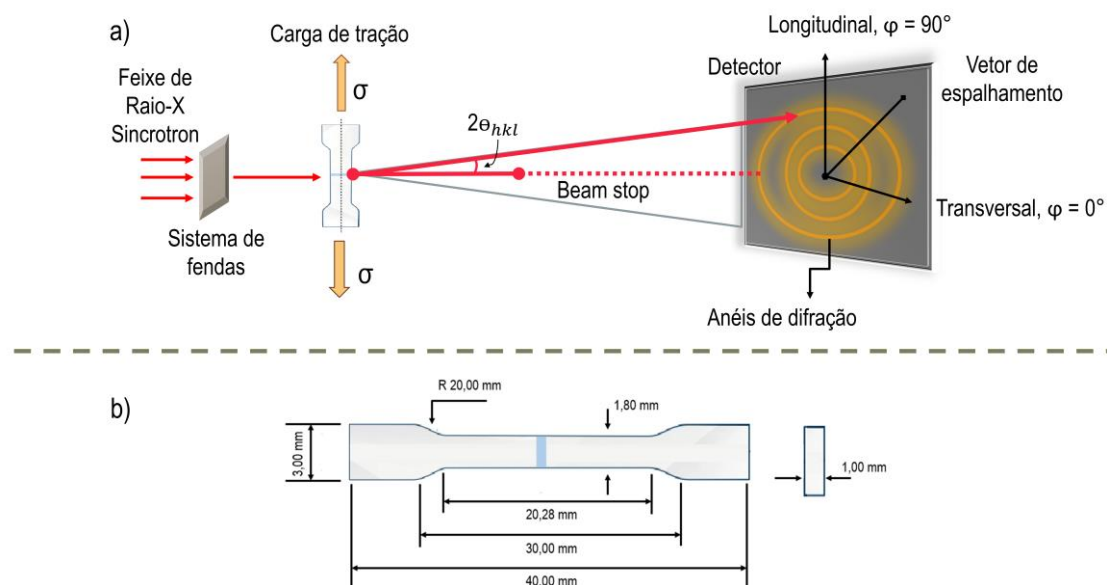


Figura 4.2 – a) Ilustração esquemática da configuração teste de tração *in-situ* utilizando raios X a partir de radiação síncrotron. Onde  $2\theta_{hkl}$  é o ângulo entre os feixes incidentes e difratados. b) Ilustração do corpo de prova utilizado para o ensaio.

O ensaio de tração foi realizado em temperatura ambiente a uma taxa de deformação  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . O feixe incidente possui dimensão de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$  e foi alocado perpendicularmente ao corpo de prova (CP) de tração, de forma que penetre no centro da seção da área útil do CP. Padrões de difração bidimensionais foram coletados pelo detector de área a cada 1 s durante o teste de tração. Uma medição de uma amostra de  $\text{LaB}_6$  padrão foi realizada para calibrar a distância do detector. O software pyFAI foi utilizado para integrar os padrões de difração bidimensionais coletados em  $360^\circ$  em gráficos de  $2\theta$  por intensidade.

Com base nos resultados obtidos pelo ensaio de tração, foram aferidos tensão de escoamento ( $\sigma_{0.2}$ ), limite máximo de resistência à tração ( $\sigma_{UTS}$ ) e a deformação na fratura ( $\epsilon_f$ ) obtido pelas dimensões dos corpos de prova. Todos os ensaios de tração foram realizados sem a utilização de um extensômetro.

Foi realizada análise da densidade de discordâncias e do comportamento de tração na liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ , utilizando a técnica de integração na direção transversal, cobrindo uma faixa azimutal de  $0^\circ \pm 20^\circ$ . Por meio da função pseudo-

Voigt, os oito picos da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420) foram ajustados precisamente. Além disso, o alargamento instrumental foi efetivamente removido dos padrões obtidos, referenciando o padrão LaB<sub>6</sub>. A implementação subsequente do método modificado de Williamson-Hall envolveu a medição da largura total à meia altura ( $\beta$ ) e da posição do pico ( $\theta$ ) dos picos identificados. A densidade resultante de discordâncias ( $\rho$ ) foi plotada em função da deformação usando a inclinação derivada dos dados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Composição Química

A Tabela 5.1 exibe a composição das ligas  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  e  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  obtidas por EDS. Desta forma, é possível avaliar que, a partir dos resultados obtidos, a concentração medida dos elementos Cr, Co e Ni para ambas as ligas não variou da composição nominal desejada, mostrando que durante a produção da liga não houve perda de elementos de liga.

Tabela 5.1 – Composição das ligas  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  e  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  em porcentagem atômica.

Ligas	Composição		
	Cr	Co	Ni
$\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$	$33,6 \pm 0,1$	$33,3 \pm 0,1$	$33,1 \pm 0,1$
$\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$	$35,8 \pm 1,9$	-	$64,2 \pm 1,9$

### 5.2 Estudo de equilíbrio de fases

A Figura 5.1 exibe o equilíbrio de fases das ligas  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  e  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  através do método CALPHAD com dois diferentes bancos de dados, TCHEA5 para a liga ternária e TCNI11 para a liga binária. A partir dos cálculos termodinâmicos, no estado de equilíbrio, o material se solidifica em uma estrutura monofásica CFC em aproximadamente  $1440^\circ\text{C}$  para a liga ternária e aproximadamente  $1400^\circ\text{C}$  para a liga binária. Por volta de  $700^\circ\text{C}$  na liga ternária, é exposto que se inicia a formação da fase Sigma, e no caso da liga binária, temos uma pequena formação de fase CCC abaixo de  $700^\circ\text{C}$ . Por volta de  $475^\circ\text{C}$ , temos a formação da fase ordenada de longo alcance  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ .

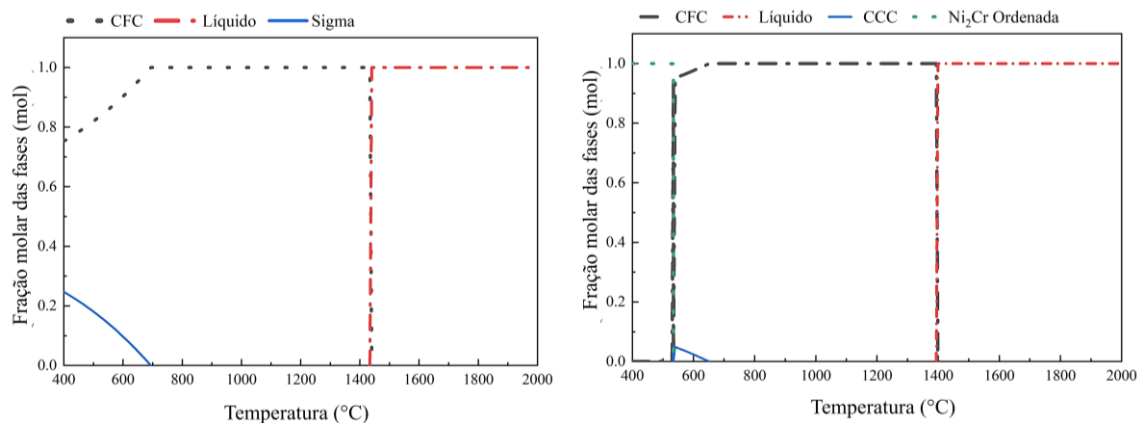


Figura 5.1 – Cálculo de equilíbrio de fases na composição a)  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  obtido pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup> (base de dados TCHEA5) e da composição b)  $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{33}$  obtido pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup> (base de dados TCNI11).

A formação da fase ordenada de longo alcance na liga binária já é prevista na literatura [32, 82, 83]. Contudo, a sua cinética de formação é lenta, sendo necessário longos tempos de tratamento térmico para que ocorra a precipitação da fase. Como é exposto pelo diagrama TTT no trabalho de Stephan *et al.* [17], para uma liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  sem a presença do elemento Fe, são necessárias algumas centenas de horas a depender da temperatura, para que ocorra a precipitação (Figura 3.7).

No caso da liga ternária, não ocorreu nenhuma menção de presença de fase ordenada nos cálculos termodinâmicos, sendo apenas exposta a formação da fase sigma, que normalmente é considerada uma fase deletéria nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [84], esta fase entretanto nunca foi reportada experimentalmente para esta liga.

Após os cálculos termodinâmicos acerca do equilíbrio de fases, foi realizada análise para a caracterização microestrutural de ambas as ligas. A Figura 5.2 expõe imagens de microscopia ótica da liga CrCoNi equiatômica nas condições recristalizadas, sem nenhum tratamento térmico de envelhecimento, e após o tratamento de envelhecimento por 240 horas. A Figura 5.3 mostra imagens de MO para a liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  nas mesmas condições de tratamento mencionadas para a liga ternária.



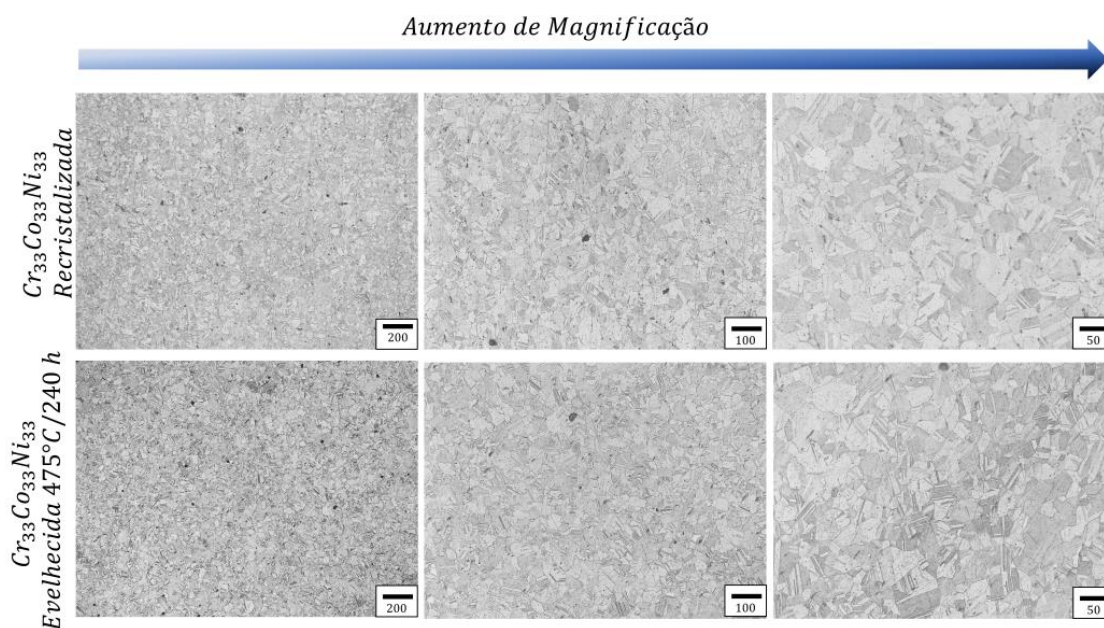


Figura 5.2 – Imagens de microscopia ótica da liga CrCoNi equiatômica em diferentes magnificações nas condições recristalizada e envelhecida a 475°C por 240 horas. Todas as escalas são dadas em  $\mu\text{m}$ .

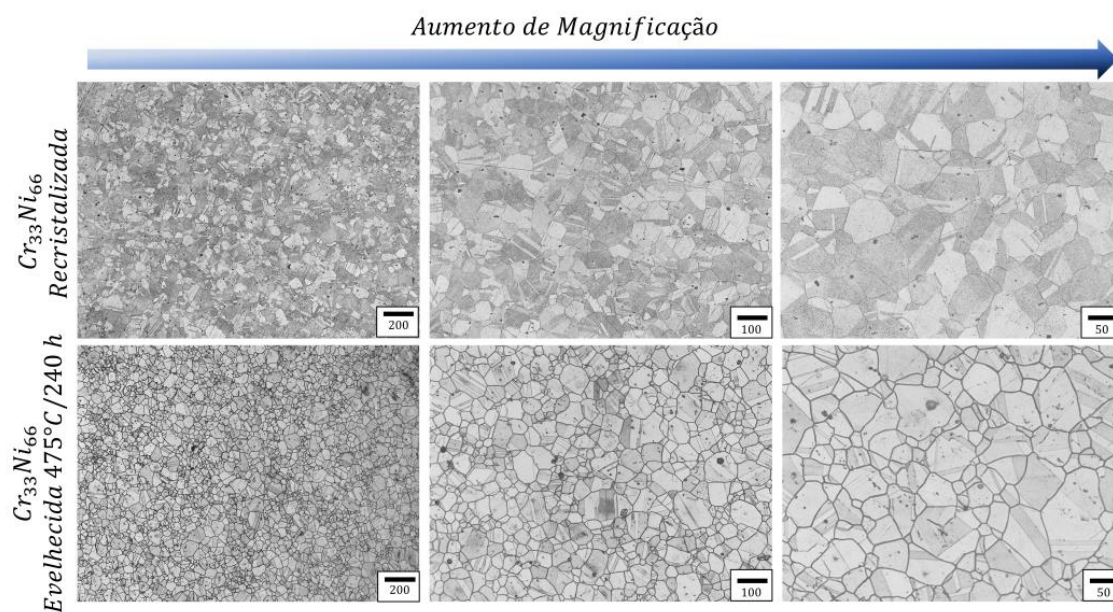


Figura 5.3 – Imagens de microscopia ótica da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  em diferentes magnificações nas condições recristalizada e envelhecida a 475°C por 240 horas. Todas as escalas são dadas em  $\mu\text{m}$ .

Esta análise foi realizada com o intuito de avaliar a influência do tratamento de envelhecimento no crescimento do grão, por meio do método de intercepto linear de Heyn, seguindo a norma ASTM E112 – 13 [71]. Os resultados desta análise estão expostos na Figura 5.4. É possível perceber que houve um aumento, mas não significativo do tamanho médio dos grãos em relação às duas condições de tratamentos térmicos.

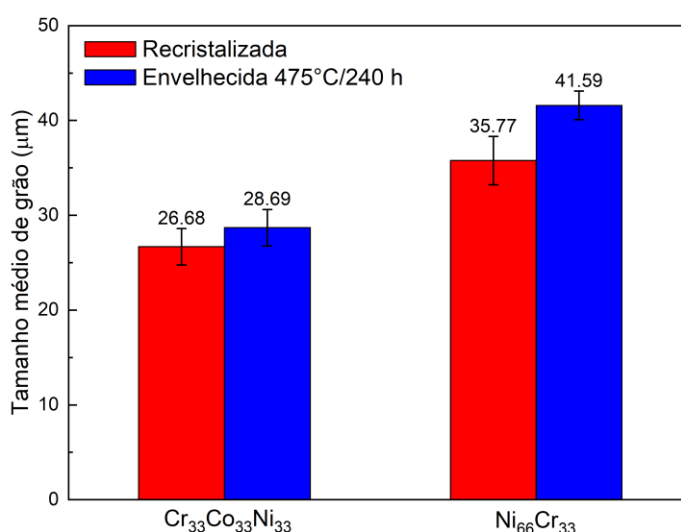


Figura 5.4 – Tamanho médio dos grãos de ambas as ligas nas condições recristalizadas e envelhecidas a 475°C por 240 h.

A energia armazenada no trabalho a frio é a força motriz tanto para a recuperação quanto para a recristalização, que resultam na formação de novos grãos livres de deformação. Se esses novos grãos livres de deformação forem aquecidos a temperaturas superiores às necessárias para causar a recristalização, haverá um crescimento gradual no tamanho dos grãos [85]. Como ambas as ligas passaram por um tratamento de recozimento a 1000 °C por 1 hora após a laminação a frio, já ocorreu alívio das tensões. Além disso, os tratamentos de envelhecimento ocorreram em temperaturas relativamente baixas em relação à temperatura de recristalização. Portanto, não era esperado um crescimento significativo dos grãos.

A Figura 5.5 mostra mapas de EDS para ambas as ligas em duas condições de tratamento térmico: recristalizadas e envelhecidas por 240 horas. Nessa

figura, é possível perceber que nenhuma segunda fase ou precipitado foi detectado pelo MEV-EDS, e a liga apresenta homogeneidade composicional mesmo após os tratamentos de envelhecimento. Essa análise tinha como objetivo avaliar comparativamente alguma mudança causada pelo tratamento térmico. Observa-se que não ocorreu nenhuma mudança na homogeneidade das amostras.

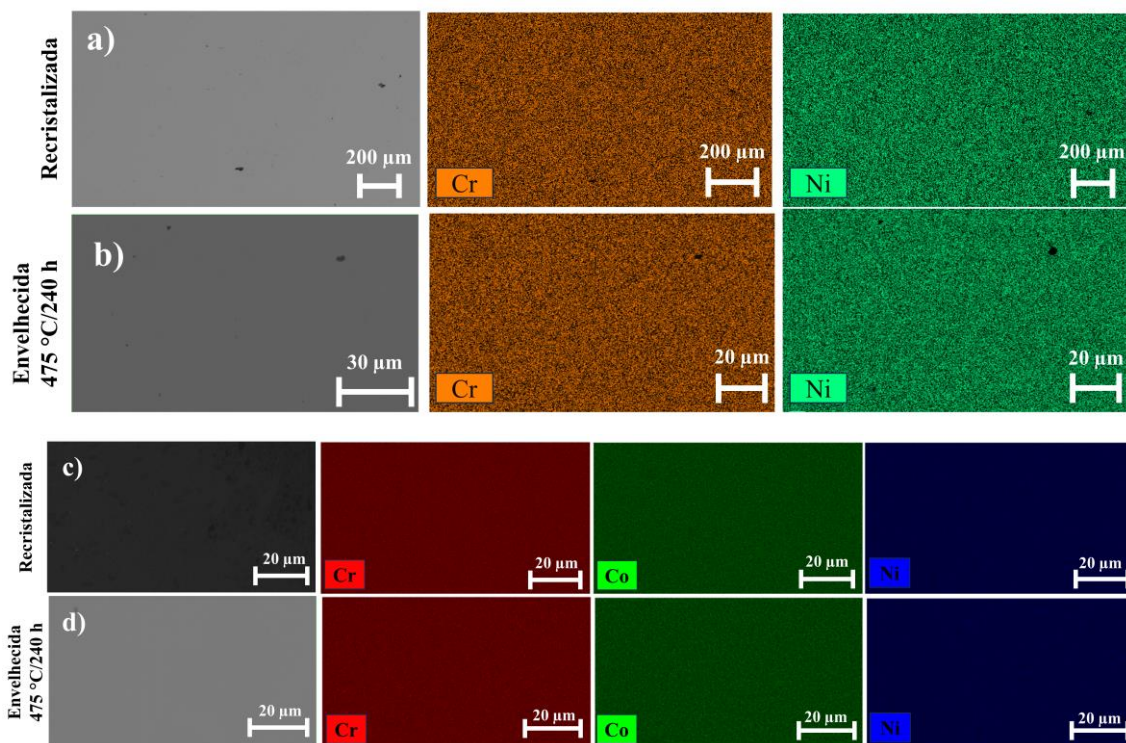


Figura 5.5 – Imagens de mapeamento composicional por EDS. Liga Cr<sub>33</sub>Ni<sub>66</sub> a) Recrystalizada e b) Envelhecida a 475 °C por 240 horas. Liga Cr<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>Ni<sub>33</sub> c) Recrystalizada e d) Envelhecida a 475 °C por 240 horas.

A Figura 5.6 a) e b) apresentam resultados de caracterização estrutural de Cr<sub>33</sub>Ni<sub>66</sub> e Cr<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>Ni<sub>33</sub> por SXR D após diferentes condições de tratamento térmico. O aparecimento de picos adicionais na liga binária corresponde à fase ordenada de longo alcance *o/6* (veja o inserto na Figura 5.6 a), juntamente com os picos da fase CFC desordenada, ou seja, uma solução sólida desordenada. Os picos da fase ordenada são vistos nas amostras da liga binária expostas a 170 e 240 horas de envelhecimento. Essas fases ordenadas são previstas na literatura [32, 82, 83] e corroboram com os resultados obtidos pelos cálculos termodinâmicos expostos na Figura 5.1 b). A liga ternária, por outro lado, não

apresenta o surgimento de nenhum pico adicional em nenhuma das condições de envelhecimento. Os únicos picos que podem ser vistos são relativos à fase CFC, sem reflexões de super-rede para fase ordenada  $o/6$ .

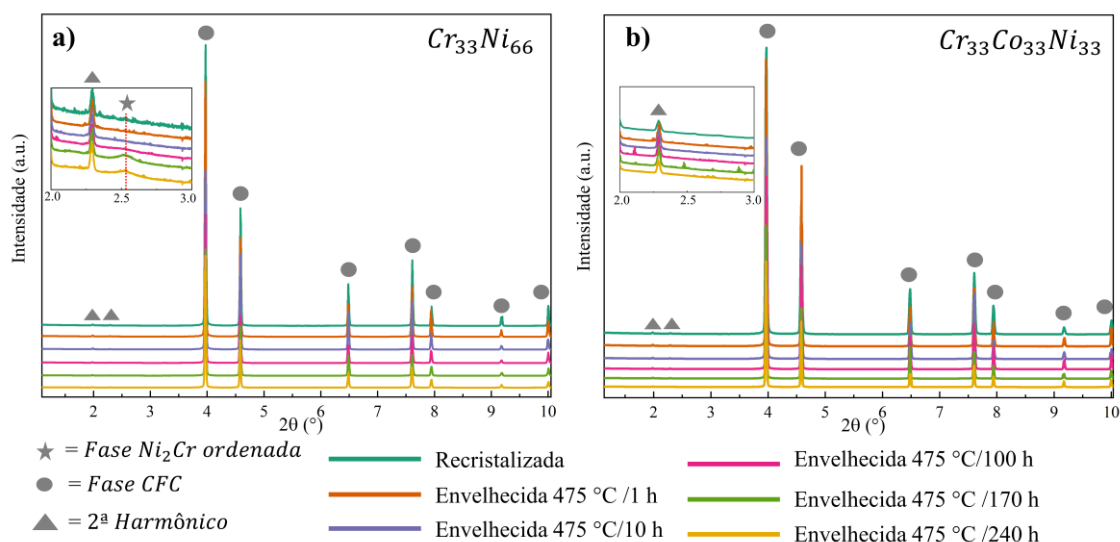


Figura 5.6 – SXR D de a)  $Cr_{33}Ni_{66}$  e b)  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  sob diferentes condições de tratamento térmico. Os triângulos marcam o 2ª harmônico dos principais picos CFC; eles aparecem devido a uma radiação secundária de baixa intensidade com o dobro da energia da radiação principal.

A Figura 5.7 apresenta os resultados obtidos pela análise por MET nas duas ligas nas condições recristalizadas e envelhecidas por 240 horas. Devido à escala do fenômeno de SRO ser tão pequena e as análises por MEV não detectarem a fase ordenada  $o/6$  na liga binária, desta forma, a utilização de MET torna-se necessária. As Figuras 5.7 a) e b) mostram imagens de campo claro (CC) e campo escuro (CE) da liga binária após 240 horas, destacando domínios ordenados da fase  $o/6$ , enquanto a Figura 5.7 e) revela um contorno de grão da liga ternária, também após o mesmo tempo de envelhecimento, sem precipitados discerníveis. Além disso, as Figuras 5.7 c), d), f) e g) ilustram padrões de Difração de Elétron em Área Seleccionada (SAED) das mesmas amostras, indicando claramente a presença de reflexões extras representando a fase ordenada de longo alcance  $o/6$  entre as reflexões da fase CFC desordenada para a liga binária (Figuras 5.7 c) e d)) e a ausência de quaisquer reflexões extras além das reflexões fundamentais da fase CFC para a amostra de CrCoNi envelhecida por

240 horas (Figuras 5.7 f) e g)). Tais resultados corroboram com os já expostos pelo SDRX na Figura 5.6 e pelos cálculos termodinâmicos (Figura 5.1). Apenas foi possível detectar a presença da fase ordenada na liga binária, com nenhuma fase além da CFC identificada na liga ternária.

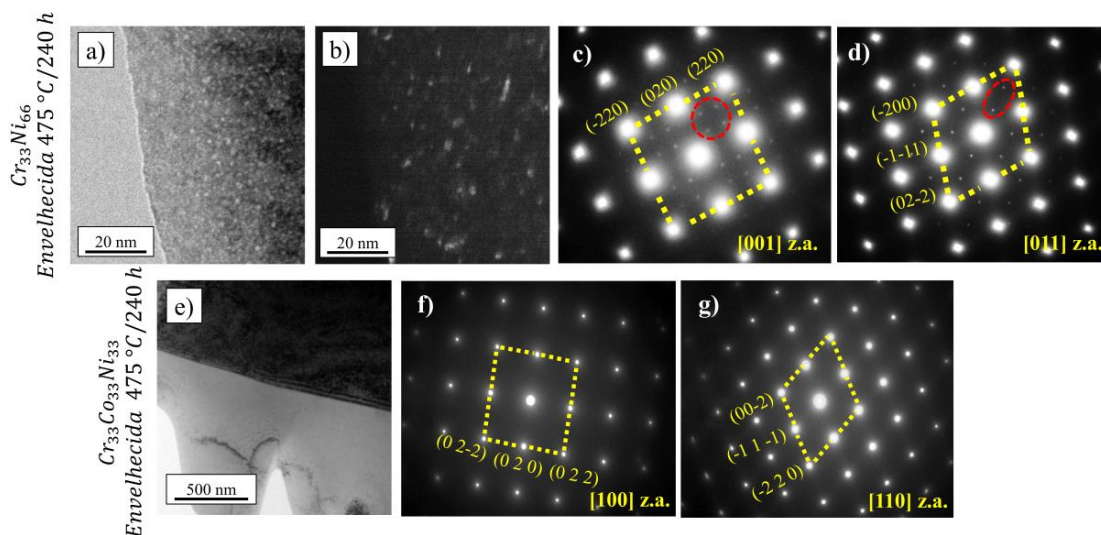


Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de transmissão: a) Imagens de campo claro (CC) e b) campo escuro (a partir de reflexões circuladas em c)). c) e d) Padrões de Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED) da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  envelhecida por 240 horas. Reflexões adicionais da fase ordenada de longo alcance  $o/6$  (círculos vermelhos) são observados entre as reflexões primárias da fase CFC desordenada. e) Imagem CC-MET de uma fronteira de grão da amostra  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  mostrando a ausência de partículas. f) e g) SAED da liga ternária após envelhecimento por 240 horas. Para mitigar os efeitos de espalhamento dinâmico, todos os padrões foram adquiridos com ângulos de precessão de 0,5 graus.

Nenhuma das técnicas utilizadas conseguiu expor mudança nas fases presentes na liga ternária, mesmo na condição de envelhecimento de maior tempo (240 horas). Os mesmos tratamentos térmicos que a liga  $\text{CrCoNi}$  foi submetida permitiram a precipitação da fase ordenada de longo alcance  $o/6$  na liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$ , sendo observado tanto por SDRX (Figura 5.6 b)) como em imagens de MET por campo claro (Figuras 5.7 a) e b)). Além do mais, reflexões extras da fase  $o/6$  na liga binária, são claramente observadas nos SAED (Figuras 5.7 c) e

d)). As baixas intensidades de espalhamento da super-rede  $0/6$  são uma consequência dos fatores de espalhamento de raios-X e elétrons bem próximos para o Cr, Co e Ni. Portanto, os dados expostos aqui mostram de forma inequívoca que a ordem de longo alcance está presente apenas na liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  para tempos de envelhecimento acima de 170 horas. No caso da liga ternária, mesmo os cálculos termodinâmicos mostrando a presença da fase sigma, apenas foi detectado a presença da fase CFC desordenada.

### 5.3 Análises de propriedades térmicas

Enquanto se espera que o SRO seja um precursor do LRO [1, 86], nenhum dos experimentos anteriores foi capaz de fornecer informações sobre o SRO, mesmo para a liga binária. Desta maneira, abordaremos essa lacuna utilizando análises de DSC, com o objetivo de nos fornecer dados adicionais necessários sobre possíveis mudanças nas propriedades físicas.

A Figura 5.8 apresenta curvas típicas de análises térmicas que revelam faixas de temperatura onde ocorrem reações exotérmicas e endotérmicas para a liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$ , em todas as condições de tratamento térmico expostas na Tabela 5.2. Foi realizada uma análise não apenas do primeiro aquecimento no DSC, mas também da influência do resfriamento lento ( $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dentro do equipamento, denominado segundo aquecimento.

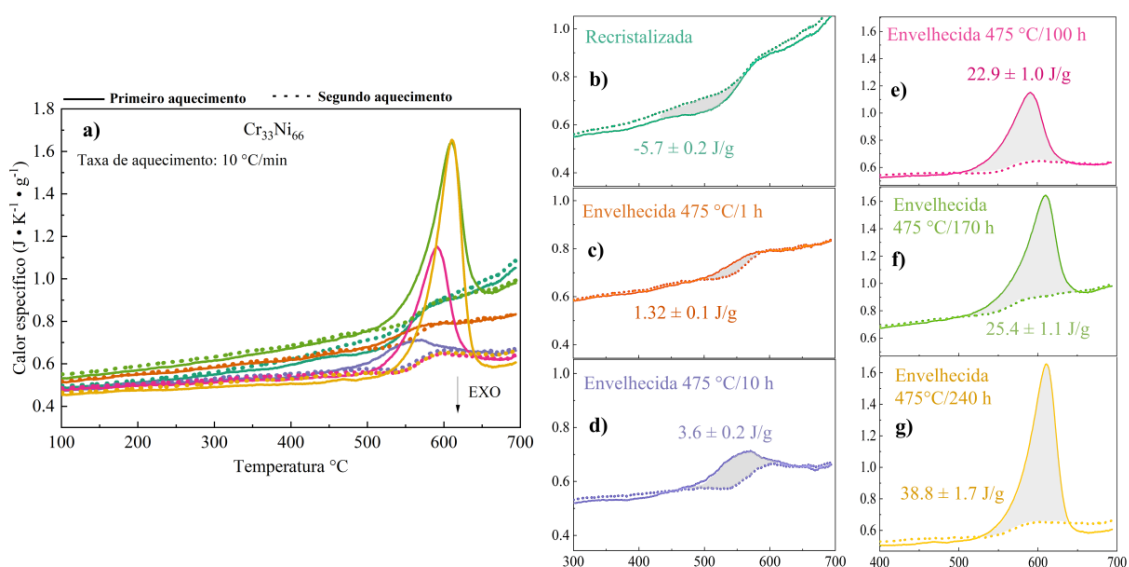


Figura 5.8 – Variações no calor específico com a temperatura para a amostra da liga Cr<sub>33</sub>Ni<sub>66</sub>, nas condições recristalizada e envelhecidas por 1, 10, 100, 170 e 240 horas. Cada curva é apresentada individualmente para uma melhor visualização: b) Recristalizada, c) 1 hora, d) 10 horas, e) 100 horas, f) 170 horas e g) 240 horas. A direção exotérmica (EXO) é marcada pela seta.

Reações exotérmicas são observadas apenas na primeira condição de tratamento térmico, ou seja, na condição recristalizada (Figura 5.8 b)). Tais reações ocorrem na faixa de temperatura de 460-507 °C. Por outro lado, reações endotérmicas são identificadas em todas as curvas, sendo identificadas como uma mudança da linha base aumentando o calor específico. Nas condições recristalizadas até as envelhecidas por 10 horas, as reações endotérmicas ocorrem em faixas de temperatura e são detalhadas na Tabela 5.2. As amostras que passaram pelo tratamento de envelhecimento de 100 até 240 horas apresentaram picos endotérmicos ao invés de faixas de temperatura, sendo listadas na Tabela 5.2. A magnitude desses picos nas curvas aumenta à medida que o tempo de envelhecimento a 475 °C aumenta, devido a maior quantidade de fases sendo dissolvidas. Tal fenômeno é previsto em trabalhos na literatura [18]. No caso das curvas de segundo aquecimento, somente as reações endotérmicas foram observadas, o que já estava previsto na literatura [18].

Na Figura 5.8 b)-g), é possível perceber que a quantidade de energia liberada das amostras aumentou com o aumento do tempo de tratamento térmico de envelhecimento a 475 °C. Os valores são de 1,32 J/g para 1 hora, 3,6 J/g para 10 horas, 22,9 J/g para 100 horas, 25,4 J/g para 170 horas e 38,8 J/g para 240 horas.

Kim *et al.* [18] reportou que existe uma reação de ordem e desordem na INCONEL 600 por meio de DSC. Em seus estudos, detectou a formação do SRO durante o envelhecimento abaixo da temperatura crítica da reação de ordenamento de longo alcance, em que o tipo de SRO que é formado é a Ni<sub>2</sub>(CrFe), sendo esta fase baseada na fase LRO Ni<sub>2</sub>Cr (o/6). Ele avaliou que a quantidade de energia liberada das amostras que foram resfriadas em água aumenta conforme a temperatura do tratamento térmico aumenta.

Quando uma fase ordenada de longo alcance é exposta a uma temperatura acima da temperatura crítica, ocorre o processo denominado de desordenamento, no qual a fase ordenada se transforma na fase desordenada com o intuito de diminuir a energia livre do sistema por meio de um aumento na entropia. Esse processo de desordenamento é uma reação endotérmica, devido ao consumo de energia necessária para o rearranjo atômico [18]. Caso a composição da liga esteja fora da condição estequiométrica, a reação de ordem-desordem ocorre em uma faixa de temperatura e não em uma temperatura constante [18].

A reação de ordenamento ocorre abaixo de uma temperatura crítica ( $T_{c0}$ ) e é derivada da tendência de átomos distintos ocuparem sítios vizinhos. No caso da reação de desordenamento, ela ocorre acima da  $T_{c0}$  e é provocada pela agitação térmica para diminuir a energia livre do sistema por meio do aumento da entropia. É conhecido que acima da  $T_{c0}$ , o calor específico aumenta devido à adição de energia para promover um rearranjo aleatório dos átomos, e abaixo da  $T_{c0}$  o calor específico diminui inversamente proporcional devido à liberação de energia para a reorganização ordenada dos átomos [18].

A Figura 5.9, da mesma forma que a Figura 5.8, exibe curvas típicas de análises térmicas que revelam faixas de temperatura onde ocorrem reações exotérmicas e endotérmicas na liga CrCoNi equiatômica, em várias condições de tratamento térmico, tanto recristalizada quanto envelhecida a 475°C por 1, 10, 100, 170 e 240 horas. Foram analisados tanto o primeiro aquecimento quanto o segundo aquecimento.

De maneira semelhante aos resultados obtidos para a liga binária, o mesmo ocorreu para a liga ternária, onde todas as curvas do segundo aquecimento apresentaram apenas reações endotérmicas, com detalhes das faixas listados na Tabela 5.2.

As reações exotérmicas foram observadas tanto nas amostras recristalizadas quanto na envelhecida por 1 hora (Figura 5.9 b) e c)), com os detalhes das faixas de temperaturas das reações fornecidos na Tabela 5.2. Todas as amostras, tanto as recristalizadas quanto as envelhecidas, apresentaram reações endotérmicas. No caso da liga CrCoNi, a energia liberada apresentou um comportamento



diferente em comparação com a liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$ . Na amostra tratada por 1 hora, a energia absorvida foi de  $-4,0 \text{ J/g}$ , enquanto na amostra tratada por 10 horas, a energia liberada foi de  $0,7 \text{ J/g}$ . Nas amostras subsequentes às de 10 horas, o comportamento foi semelhante ao observado na liga binária, com um aumento na energia liberada à medida que o tempo de tratamento térmico aumentou.

Esses resultados indicam que, embora nenhuma fase LRO seja formada nesta amostra, como exposto pelas análises de SDRX e MET, mesmo após 240 horas, há uma reação endotérmica ocorrendo na mesma faixa de temperatura em que ocorrem as reações de desordem na amostra binária.

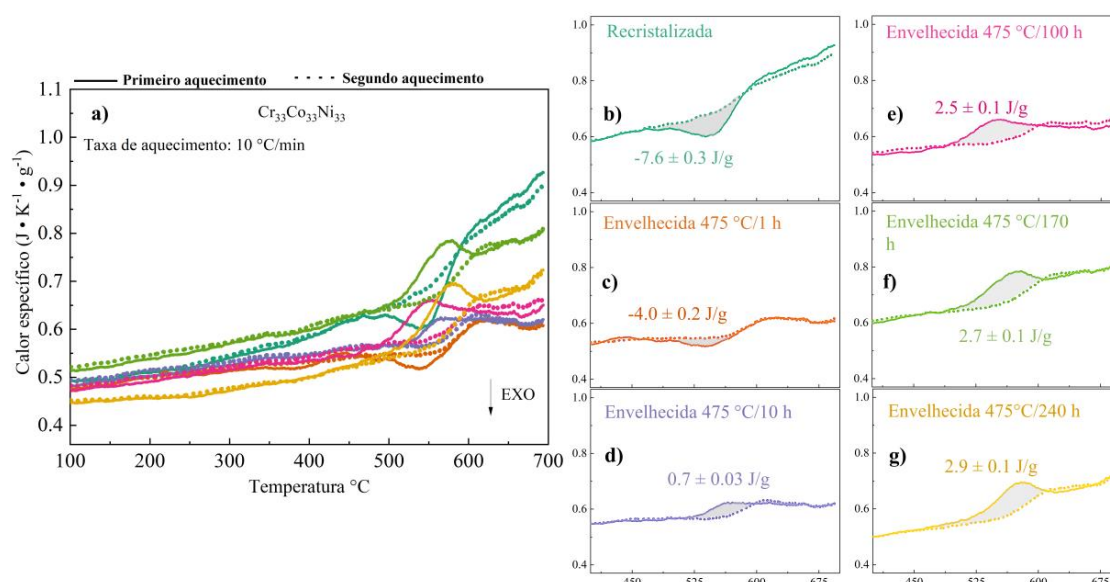


Figura 5.9 – Variações no calor específico com a temperatura para a amostra da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ , nas condições recristalizada e envelhecidas por 1, 10, 100, 170 e 240 horas. Cada curva é apresentada individualmente para uma melhor visualização: b) Recristalizada, c) 1 hora, d) 10 horas, e) 100 horas, f) 170 horas e g) 240 horas. A direção exotérmica (EXO) é marcada pela seta.

É percebido nos resultados de calor específico para a liga ternária que, após 100 horas de tratamento térmico, ocorre uma saturação nos picos endotérmicos, em que o valor da entalpia praticamente permanece o mesmo. Esses resultados também foram observados nas pesquisas de Le Li e seus colaboradores [62], nos quais utilizaram análise de resistividade elétrica como meio de detecção do SRO na liga  $\text{CrCoNi}$ . Em suas pesquisas, determinaram uma saturação da

resistividade elétrica provocada pelo SRO em uma amostra envelhecida a 500 °C.

Tabela 5.2 – Faixas de temperatura para as reações exotérmicas e endotérmicas, bem como a energia entálpica, nas ligas Cr<sub>33</sub>Ni<sub>66</sub> e Cr<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>Ni<sub>33</sub>.

Liga	Condição do tratamento	Aquecimento	Reação Exotérmica (°C)	Reação Endotérmica (°C)	Entalpia (J/g)
Cr <sub>33</sub> Ni <sub>66</sub>	Recristalizada	1 <sup>a</sup>	460-507	507-579	-5.7 ± 0.2
		2 <sup>a</sup>	-	531-582	-
	Envelhecida 1 h	1 <sup>a</sup>	-	495-589	1.3 ± 0.1
		2 <sup>a</sup>	-	528-594	-
	Envelhecida 10 h	1 <sup>a</sup>	-	480-570	3.6 ± 0.2
		2 <sup>a</sup>	-	526-601	-
	Envelhecida 100 h	1 <sup>a</sup>	-	592 (Pico)	22.9 ± 1.0
		2 <sup>a</sup>	-	537-593	-
	Envelhecida 170 h	1 <sup>a</sup>	-	609 (Pico)	25.4 ± 1.1
		2 <sup>a</sup>	-	542-593	-
Envelhecida 240 h	1 <sup>a</sup>	-	611 (Pico)	38.8 ± 1.7	
	2 <sup>a</sup>	-	544-597	-	
Cr <sub>33</sub> Co <sub>33</sub> Ni <sub>33</sub>	Recristalizada	1 <sup>a</sup>	466-545	545-597	-7.6 ± 0.3
		2 <sup>a</sup>	-	556-603	-
	Envelhecida 1 h	1 <sup>a</sup>	443-540	540-615	-4.0 ± 0.2
		2 <sup>a</sup>	-	554-611	-
	Envelhecida 10 h	1 <sup>a</sup>	-	515-564	0.7 ± 0.03
		2 <sup>a</sup>	-	548-607	-
	Envelhecida 100 h	1 <sup>a</sup>	-	478-554	2.5 ± 0.1
		2 <sup>a</sup>	-	544-616	-
	Envelhecida 170 h	1 <sup>a</sup>	-	573 (Pico)	2.7 ± 0.1
		2 <sup>a</sup>	-	564-621	-
Envelhecida 240 h	1 <sup>a</sup>	-	577 (Pico)	2.9 ± 0.1	
	2 <sup>a</sup>	-	550-611	-	

Uma análise de energia de ativação foi realizada para proporcionar uma compreensão adicional da origem subjacente dos sinais exotérmicos nas Figuras 5.7 a) e 5.8 a). Os resultados desta análise estão expostos na Figura 5.10. A energia de ativação para essa reação foi determinada como  $314 \pm 14$  kJ/mol para  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  e  $251 \pm 19$  kJ/mol para  $\text{CrCoNi}$  equiatômica. Esses valores são semelhantes entre si e estão próximos das energias de ativação para autodifusão em Co, Cr e Ni, e para difusão atômica em  $\text{CoCrFeMnNi}$  (Tabela 5.3). Isso sugere que a difusão é o mecanismo limitante de taxa para as reações exotérmicas nas Figuras 5.7 a) e 5.8 a).

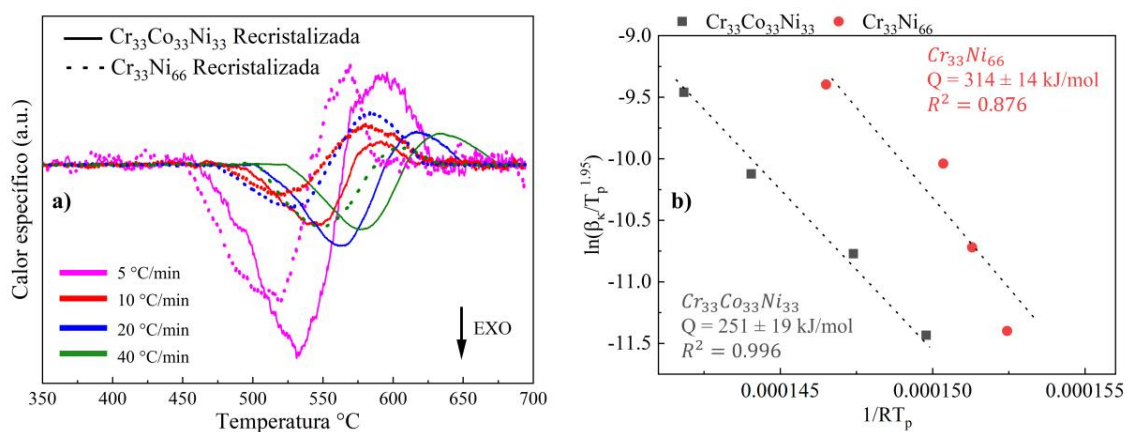


Figura 5.10 – a) Termogramas  $C_p$  utilizados na análise de Avrami para ambas as ligas binárias e ternárias, com a liga binária mostrada por linhas tracejadas e a liga ternária representada por linhas contínuas. Uma linha de base foi estabelecida para cada traço de DSC e subtraída do sinal para enfatizar as energias associadas à dissolução da fase ordenada. b) Gráficos de Avrami para ambas as ligas, com a liga binária representada por círculos vermelhos e a liga ternária por quadrados cinzas. Todas as análises foram realizadas em amostras recristalizadas, variando a taxa de aquecimento. A direção exotérmica (EXO) é indicada por uma seta.

Tabela 5.3 – Energias de ativação para a autodifusão em Ni, Co, Cr, e difusão atômica para NiCrFe (INCONEL 600), CrCoNi, e CrCoNiFeMn.

Liga	Energia de Ativação (kJ/mol)
NiCrFe (INCONEL 600) [18]	190

CrCoNi [87]	330
CrCoNiFeMn [88, 89]	250-310
Auto difusão Ni [18]	272
Auto difusão Co [90]	288.5
Auto difusão Cr [18]	340

---

Com relação à liga ternária, a possibilidade de formação de fase ordenada de longo alcance, assim como qualquer outra fase provocada pelos tratamentos de envelhecimento, foi inequivocamente descartada com base nas evidências das medições pelas análises de SDRX e TEM (Figuras 5.6 b) e Figura 5.7 e)-g)). As reações observadas na Figura 5.9 não podem ser atribuídas a uma transição de um estado paramagnético para um ferromagnético, pois a temperatura de Curie para estas ligas é relatada como  $T_c < 10$  K [91]. A perspectiva de que esteja ocorrendo recristalização é descartada, pois todas as amostras passaram por um processo de recozimento a 1000 °C por 1 hora após a laminação a frio. Os picos exotérmicos (Figura 5.8 a) e Figura 5.9 a)) não podem ser atribuídos à aniquilação de lacunas e defeitos resultantes da solidificação fora do equilíbrio. Esse descarte é corroborado pela análise de DSC de uma amostra homogeneizada (resfriada em água) e bruta de fusão de Ni puro, que não exibe um pico exotérmico (Figura 5.11). Devido ao processamento do Ni puro ser parecido com o da liga CrCoNi, é razoável esperar uma quantidade semelhante de lacunas retidas após a homogeneização, dadas suas temperaturas de fusão *liquidus* serem semelhantes (1455 °C para Ni e 1440 °C para CrCoNi, como exposto na Figura 5.1 a)). A partir destas análises, as considerações acima descartam fontes alternativas para as reações exotérmicas e endotérmicas observadas nas análises de  $C_p$ , exceto a presença de SRO.

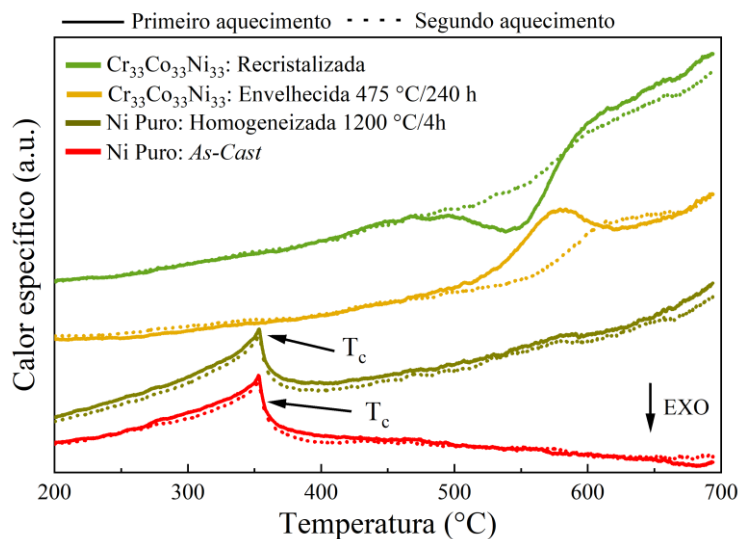


Figura 5.11 – Curvas de  $C_p$  da amostra de CrCoNi nos estados recristalizado, envelhecido por 240 h, Ni puro como fundido (*As-Cast*) e homogeneizado, e rapidamente resfriados para comparação.  $T_c = 354$  °C é a temperatura de Curie do Ni puro [92]. A direção exotérmica (EXO) é indicada por uma seta.

Portanto, com base nos resultados, é apresentada uma explicação abrangente das reações observadas na liga CrCoNi na Figura 5.12. Nesta figura, é realizada a comparação dos resultados de DSC das amostras expostas a três tratamentos térmicos diferentes, sendo eles: recristalizada, envelhecida a 475°C por 240 h no primeiro ciclo de aquecimento e do seu segundo ciclo de aquecimento no DSC da mesma amostra.

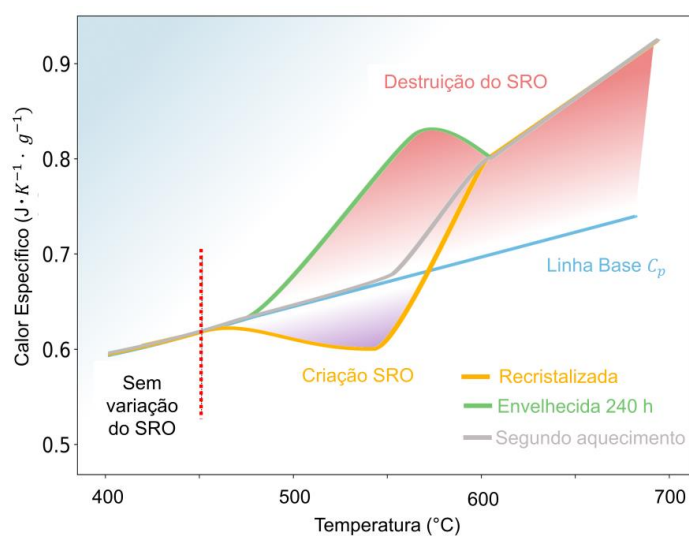


Figura 5.12 – Esquema do calor liberado durante o teste de DSC. Abaixo de aproximadamente 475 °C, as cinéticas são muito lentas para alterar o SRO na escala de tempo experimental. Acima de 475 °C, o SRO pode ser criado ou destruído, dependendo do estado inicial da amostra, como indicado por reações exotérmicas e endotérmicas, respectivamente.

Como exposto anteriormente, o SRO leva mais de 100 horas a 475 °C para saturar, devido à difusão ser o mecanismo controlador e devido à temperatura de 475°C ser relativamente baixa para este material, o que é mais detalhado na Figura 5.13, onde o tempo médio para saltos atômicos, com base nos valores de difusividade desta liga, é estimado. Desta forma, como os ciclos de aquecimento e resfriamento no DSC são realizados a 10 °C·min<sup>-1</sup> e 40 °C·min<sup>-1</sup>, respectivamente, a combinação tempo e temperatura induzida pela análise é insuficiente para promover uma difusão apreciável e, assim, alterar o estado do SRO no início do experimento. Por conseguinte, nenhuma mudança estrutural ocorre nas amostras, e todo o calor fornecido serve para aumentar a temperatura da amostra. Acima de 475°C durante o DSC, eventualmente é alcançado um regime onde as cinéticas de difusão de lacunas se tornam significativas para a escala de tempo do experimento. Portanto, o estado de equilíbrio do SRO da liga mudará ao longo do tempo em direção ao estado de equilíbrio termodinâmico. Na Figura 5.12, a linha base (linha azul) expõe o fluxo de calor necessário apenas para aumentar a temperatura da amostra, ou seja, sem que ocorra nenhuma reação devido à mudança no estado causada pelo SRO. Esta linha base será utilizada para descrever o comportamento das três amostras.

A amostra que foi envelhecida por 240 horas a 475°C (linha verde Figura 5.12) está na condição em que apresenta uma maior quantidade de SRO em equilíbrio térmico, ou seja, apresenta uma quantidade muito maior de SRO comparativamente à amostra na condição recristalizada. Conforme ocorre o aumento da temperatura na análise de DSC, o SRO pré-existente provocado pelo tratamento de envelhecimento começa a dissolver, para que desta maneira seja alcançado o estado de equilíbrio termodinâmico, conforme permitido pela difusão de lacunas. Desta forma, ocorre a formação do pico endotérmico observado na Figura 5.12.

A amostra na condição recristalizada (linha amarela Figura 5.12) apresenta um déficit de SRO devido ao processo de resfriamento rápido, o que "congela" um estado de SRO de alta temperatura que apresenta uma quantidade menor do que a exposta pelo tratamento de envelhecimento. Conseqüentemente, conforme ocorre o aumento de temperatura acima de 475°C, a amostra sofre um evento exotérmico para aumentar o SRO (exposto na Figura 5.12 como a região roxa denominada "Criação de SRO"), explicando assim o pico exotérmico observado na Figura 5.12. Com a continuação do aumento de temperatura, após a reação exotérmica, a amostra recristalizada experimenta um deslocamento ascendente acima da linha base de  $C_p$ , ocorrendo assim uma reação endotérmica. Nesse regime, o SRO uma vez criado na reação exotérmica, é progressivamente destruído com o aumento da temperatura, e desta maneira, a amostra recristalizada fica mais próxima do seu estado de equilíbrio termodinâmico.

Por fim, considerando o segundo aquecimento da amostra envelhecida por 240 horas (linha cinza Figura 5.12). Essa amostra foi imposta a um resfriamento ( $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de 700 °C após o primeiro ciclo de aquecimento, mantendo assim uma quantidade de SRO "intermediária" entre 700 e 475 °C. Desta forma, esta amostra se comporta de maneira semelhante à amostra envelhecida, mas com um limiar de temperatura mais alto para a reação endotérmica (ou seja, início do deslocamento ascendente acima da linha de base de  $C_p$ ).

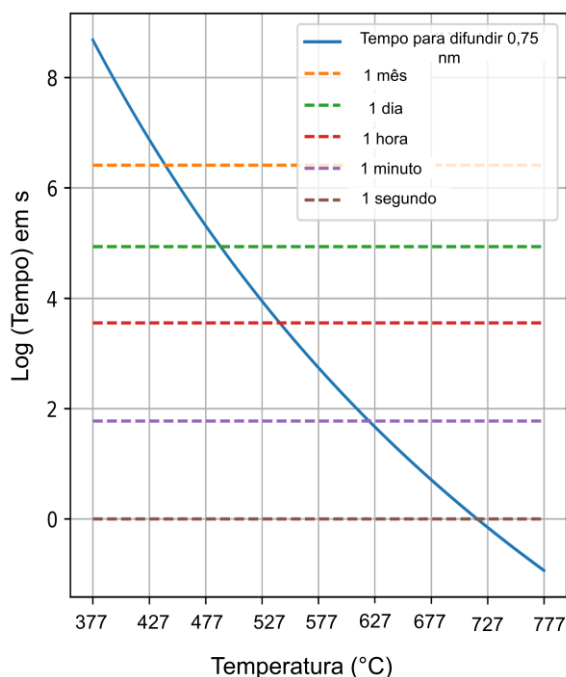


Figura 5.13 – O tempo médio que um átomo leva para se mover a 3 distâncias interatômicas (0,75 nm) em CrCoNi em baixas temperaturas. Isso é tomado como uma aproximação do tempo para saturação de SRO a uma determinada temperatura. A curva azul sólida é o tempo estimado por  $x = 2.4\sqrt{Dt}$  [93], onde  $x$  é 0,75 nm (3 distâncias interatômicas), e  $D$  é o coeficiente de difusão da liga. Como cada elemento tem constantes de difusão diferentes, para calcular  $D$ , usamos a equação de Arrhenius e consideramos a difusividade média dos átomos, com as constantes de difusão reportadas por Jin *et al.* [87].

Assim, o modelo aqui proposto é consistente em explicar o fenômeno de SRO. Foi mostrado que as técnicas experimentais empregadas, por limitações das mesmas, não foram possíveis identificar o SRO diretamente. Portanto, partiu-se para o uso de simulações computacionais como ferramenta de verificação.

#### 5.4 Quantificação do ordenamento de curto alcance e simulações atômicas

Neste tópico, será realizada uma avaliação quantitativa do mecanismo proposto na Figura 5.12 para a liga ternária. Será analisada a evolução térmica relacionada exclusivamente às reações de SRO, demonstrando que essa



quantidade está em boa concordância com os resultados obtidos a partir de simulações atomísticas.

O calor total  $Q_{total}$ , é calculado integrando a área sob a curva de DSC e, em seguida, convertido em entalpia, conforme a Equação 5.1:

$$Q_{total} = \int_{T_i}^{T_f} qdT = \Delta H_{\Delta T} + \Delta H_{SRO} \quad (5.1)$$

Onde  $\Delta H_{\Delta T}$  é o calor absorvido pela amostra quando sua temperatura aumenta de  $T_i$  para  $T_f$  ( $\Delta T = T_f - T_i$ ) e  $\Delta H_{SRO}$  é a entalpia relacionada às mudanças no estado de SRO da amostra. Como ocorre mudança na estrutura, o material sofrerá uma mudança de entalpia de um estado de baixa temperatura  $H_{SRO}(T_i)$  para um estado de alta temperatura  $H_{SRO}(T_f)$ , com  $\Delta H_{SRO}$  sendo a diferença entre esses estados. Desta maneira, as curvas de DSC (Figura 5.9) refletem o calor específico intrínseco ( $C_p$ ) do material e uma contribuição devido à formação e aniquilação do SRO.

Abaixo de 475 °C, a liga passa por mudanças insignificantes no SRO devido à cinética limitada. Nos casos em que a troca de calor leva puramente a um aumento de temperatura, a  $C_p$  intrínseca é representada pela Equação 5.2. Portanto, para  $T_f < 475$  °C, a seguinte equação é válida:

$$\Delta H_{\Delta T} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (5.2)$$

Desta forma, na prática, o  $\Delta H_{\Delta T}$  é medido abaixo de 475 °C e extrapolado para temperaturas mais altas (Figura 5.14), como ilustrado esquematicamente na Figura 5.12 pela linha azul (linha base  $C_p$ ). Assim, substituindo a Equação 5.2 de volta na Equação 5.1, podemos obter uma quantificação precisa de  $\Delta H_{SRO}$ , exposta como uma função de  $T_f$  pela linha azul na Figura 5.15 (b), para a amostra envelhecida por 240 horas com  $T_i = 475$  °C. Agora, iremos recorrer às simulações atomísticas para avaliar a mesma quantidade e validar os resultados na Figura 5.15 (b).

Primeiramente, para avaliar  $\Delta H_{SRO}$  a partir de simulações atomísticas de maneira fisicamente realistas, é necessário tomar algumas precauções. As simulações com mais alto nível de fidelidade requerem métodos de estrutura eletrônica, como DFT. Contudo, foi demonstrado recentemente que a escala do

SRO pode ser tão grande quanto 25 Å [73], o que é excessivamente grande para cálculos de DFT. Assim, na ausência de simulações com dimensões adequadas, os cálculos podem subestimar a formação do SRO [73]. Dessa forma, a abordagem adotada para contornar essa limitação utilizou-se um potencial interatômico de aprendizado de máquina (PAM), desenvolvido recentemente com o objetivo específico de obter com precisão o SRO, conforme aprendido a partir do DFT [75]. PAM permitem a simulação na escala de comprimento apropriado para o SRO, mantendo a precisão do DFT.

A contribuição da entalpia devido ao SRO ( $H_{SRO}(T)$ ) pode ser avaliada usando simulações de Monte Carlo (MC) com o PAM desenvolvido, subtraindo a entalpia da liga termicamente equilibrada (ou seja, com SRO) da entalpia de uma solução sólida aleatória (Figura 5.16). A Figura 5.15 a) mostra  $H_{SRO}(T)$  como função da temperatura. A partir da definição da equação 5.1, é possível avaliar que  $\Delta H_{SRO}$  é diretamente alterada com a mudança na componente SRO da entalpia e com a temperatura, ou seja,  $\Delta H_{SRO} = H_{SRO}(T_f) - H_{SRO}(T_i)$ .

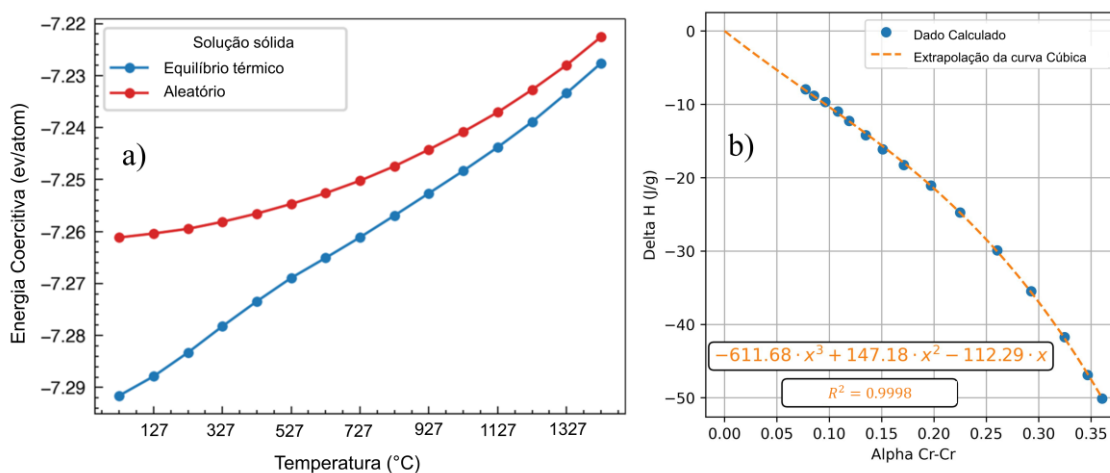


Figura 5.14 – (a) Energia coesiva calculada em função da temperatura para a solução sólida aleatória e para uma solução sólida termicamente equilibrada (ou seja, com SRO) usando o potencial PAM. (b) A relação entre  $\Delta H_{SRO}$  (Delta H) e  $\alpha_{Cr-Cr}^{m=1}$  (Alpha Cr-Cr) usando o PAM. Uma linha de regressão cúbica (linha pontilhada laranja) representa bem essa relação, com um valor de  $R^2$  de 0,9998.

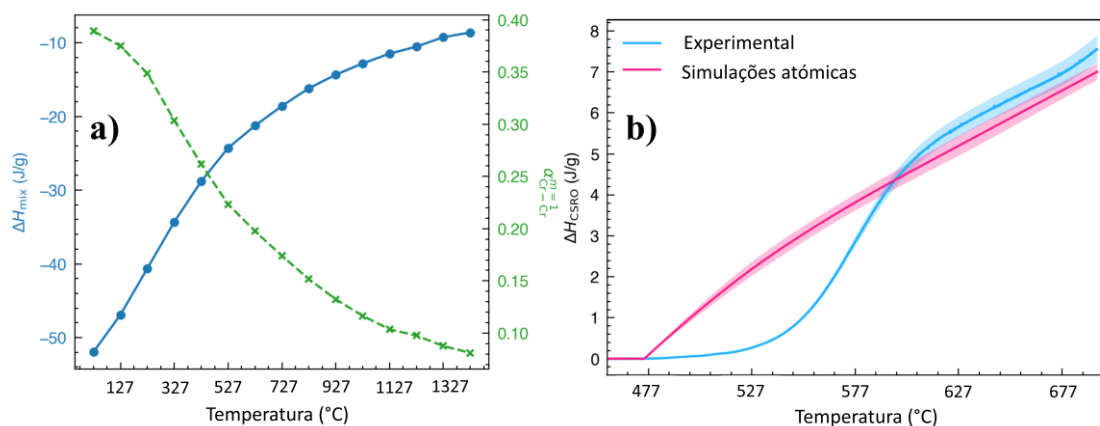


Figura 5.15 – Simulações atomísticas de Monte Carlo utilizando um potencial de aprendizado de máquina desenvolvido para capturar SRO em CrCoNi [75]. a) Contribuição entálpica decorrente do SRO como função da temperatura (azul) e parâmetro de Warren-Cowley  $\alpha_{Cr-Cr}^{m=1}$  (verde) para primeiros vizinhos. (b) Comparação direta de  $\Delta H_{SRO}$  entre simulações e experimentos. Espera-se um bom acordo acima de 600 °C, pois a cinética é rápida o suficiente para a escala de tempo experimental. Abaixo dessa temperatura, espera-se que o  $\Delta H_{SRO}$  medido experimentalmente seja menor que as simulações porque os experimentos não atingem o SRO de equilíbrio devido à cinética lenta, enquanto as simulações estão sempre prevendo valores de equilíbrio. Foi considerado um erro de 4,3% para os dados experimentais, conforme explicado na seção de métodos para o DSC. Detalhes adicionais sobre o cálculo da curva experimental são fornecidos em na Figura 5.16 a)-e).

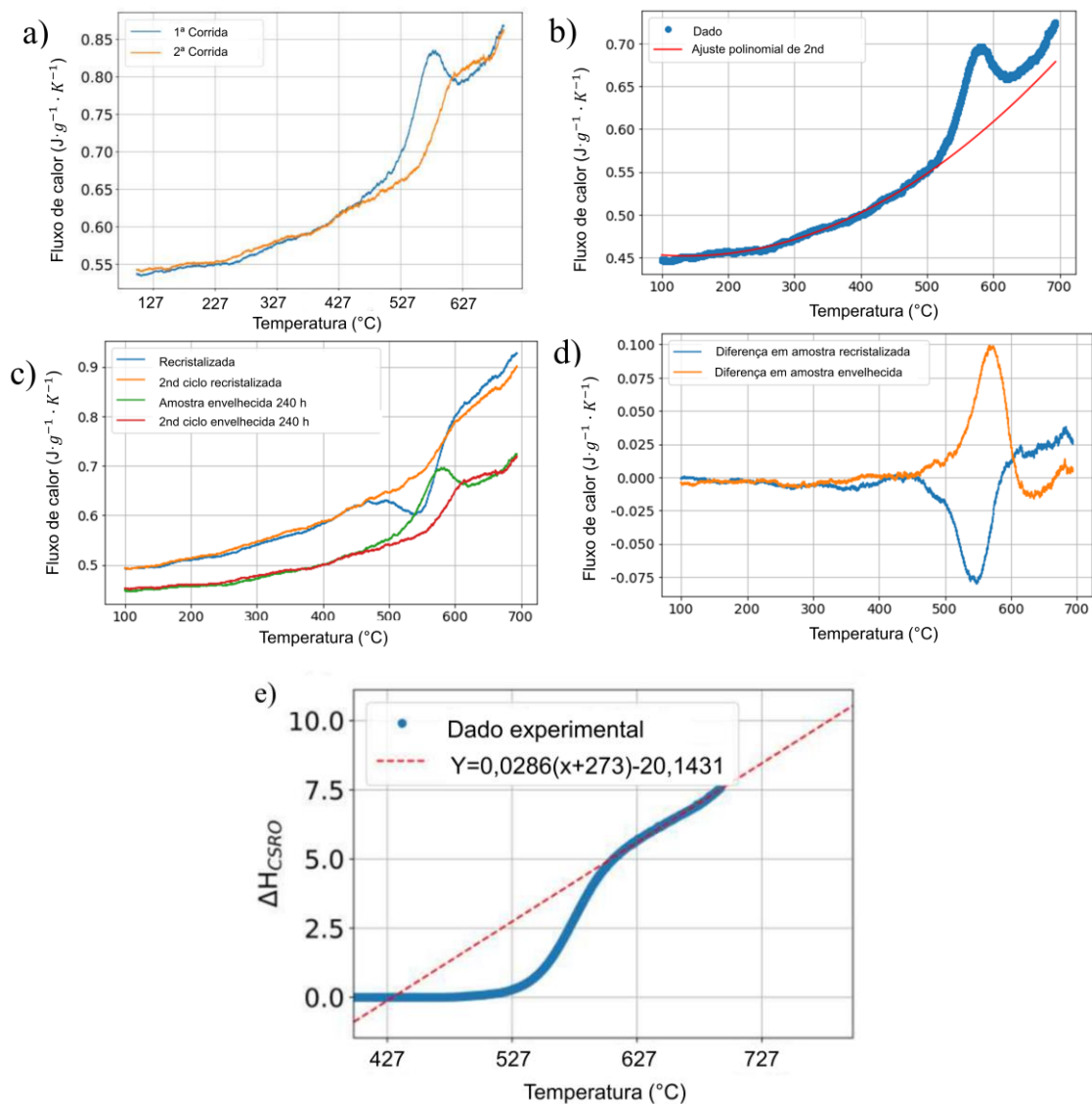


Figura 5.16 – Procedimentos para encontrar o  $\Delta H_{\text{SRO}}$  experimental. a) É mostrada a curva DSC da amostra envelhecida por 240 horas. A linha de base para a curva  $C_p$  foi calculada como um polinômio de segunda ordem no intervalo entre 200 e 475  $^{\circ}\text{C}$ ; essa curva foi então extrapolada para temperaturas mais altas e a área sob a curva em b), de 475 a 700  $^{\circ}\text{C}$ , foi usada para obter o  $\Delta H_{\text{SRO}}$  experimental. c)-e) Foram usados para calcular  $T_{\text{SRO}}$  da amostra recristalizada, onde c) representa as primeiras e segundas execuções das amostras recristalizada e envelhecida por 240 horas. d) Representa a diferença de fluxo de calor entre ambas as amostras e suas respectivas segundas execuções; as integrais das amostras envelhecida e recristalizada no intervalo de temperatura de 500 a 610  $^{\circ}\text{C}$  geraram valores de entalpia iguais a 3,73 e 5,15  $\text{J/g}$ ,

respectivamente, com uma integral total de 8,9 J/g. e) Representa a extrapolação do  $\Delta H_{\text{SRO}}$  experimental para temperaturas acima de 700 °C. Por meio de uma relação linear, podemos estimar que  $\Delta H_{\text{SRO}}(742 \text{ °C}) = 8,9 \text{ J/g}$ .

A comparação entre  $\Delta H_{\text{SRO}}$ , conforme avaliado a partir do DSC e simulações atômicas, exposto na Figura 5.15 b), pode ser compreendida da seguinte maneira. A temperatura  $T_i = 475 \text{ °C}$  foi escolhida como estado de referência para  $\Delta H_{\text{SRO}}$ , pois, para as amostras envelhecidas a formação de SRO saturou a essa temperatura, após 100 horas de tratamento. Dessa maneira, é esperado que a amostra que foi envelhecida por 240 h tenha atingido o equilíbrio de SRO também a 475 °C. De acordo com a explicação das medições de DSC na Figura 5.12, a amostra envelhecida (240 h) apresenta uma quantidade de SRO aquém do estado de equilíbrio do SRO (obtidos por simulações) devido à cinética limitada da difusão de lacunas. Esta condição dura até o final do pico endotérmico  $\sim 600 \text{ °C}$ , momento em que todas as três amostras da Figura 5.12 evoluem com uma inclinação semelhante. Isso também é corroborado pelos cálculos de difusividade apresentados na Figura 5.13 e pelas medições em [62], que indicam que acima de 600 °C o SRO satura em menos de 5 minutos (vale ressaltar que o aquecimento do DSC ocorre a 10 °C/min). Conseqüentemente, o  $\Delta H_{\text{SRO}}$  medido acima de 600 °C está em ótimo acordo com as simulações (Figura 5.15 b)), enquanto abaixo de 600 °C o  $\Delta H_{\text{SRO}}$  dos experimentos é inferior às simulações, pois as simulações sempre preveem o  $\Delta H_{\text{SRO}}$  de equilíbrio, enquanto os experimentos são limitados pela cinética.

Esta abordagem permite a quantificação da quantidade de SRO “congelada” em uma amostra fora do equilíbrio, como o caso da amostra recristalizada. Com este intuito, introduzimos o conceito de uma temperatura efetiva de SRO ( $T_{\text{SRO}}$ ) para a amostra. Esta temperatura é definida como a temperatura na qual uma amostra em equilíbrio termodinâmico teria o mesmo  $H_{\text{SRO}}$  que sua contraparte fora do equilíbrio. Mesmo que possa haver diferenças configuracionais em sua ordem química, essas estruturas são equivalentes energeticamente. Tal definição segue o mesmo conceito da “lei dos estados correspondentes” no trabalho pioneiro de Martin [94] no campo de *Driven alloys*. Considere, como exemplo, a amostra recristalizada, uma análise de seu  $H_{\text{SRO}}$  descrito mais

detalhadamente na Figura 5.16 c) e d) leva a  $H_{SRO} = -8,9$  J/g (ou cerca de  $-0,5$  kJ/mol). Ao estender ligeiramente a curva experimental na Figura 5.14 b), é possível estimar que  $T_{SRO} = 742$  °C para esta amostra, o que está alinhado com a expectativa de um estado de SRO abaixo da temperatura de tratamento térmico de  $1000$  °C. Essa  $T_{SRO}$  está de acordo com a Figura 5.13, conforme mostrado neste gráfico, a essa temperatura o tempo médio para saltos atômicos é da ordem de um segundo ou menos, o que é razoável considerando uma amostra fina quando resfriada em água atingirá a temperatura ambiente em alguns segundos. Isso provoca um  $\alpha_{Cr-Cr}^{m=1} = 0,17$ , com base na Figura 5.14 b), o que é cerca de 70% do valor para amostra envelhecida por 240h ( $\alpha_{Cr-Cr}^{m=1} = 0,24$ ) que apresenta  $T_{SRO} = 475$  °C. Para uma fase *o*/6 totalmente ordenada, apenas 2 dos 12 primeiros vizinhos de cada átomo de Cr seriam outros átomos de Cr. Portanto, para uma estrutura totalmente ordenada o  $\alpha_{Cr-Cr}^{m=1} = 0,5$ . Por fim, podemos inferir que em relação a esse estado totalmente ordenado de longo alcance, ambas as amostras, mesmo no estado mais desordenado, mostram ter quantidades significativas de SRO.

Portanto, a metodologia utilizada e desenvolvida no presente trabalho expõe de forma inequívoca que amostras envelhecidas por mais de 100 h a  $475$  °C possuem significativamente mais SRO em comparação com aquelas em condição recristalizada.

## 5.6 DFT em conjunto com CALPHAD.

Com o intuito de avaliar a possibilidade de formação de precipitados de fase ordenada de longo alcance na liga ternária, iremos avaliar o efeito da adição do Co na temperatura de LRO para a liga CrCoNi equiatômica por meio de DFT. Nossos cálculos de DFT revelaram que a entalpia de formação da fase *o*/6-Ni<sub>2</sub>Cr é de  $-3,06$  kJ/mol, sugerindo que essa é uma estrutura ordenada relativamente estável para a liga binária sem Co. Em contraste, a fase *o*/6-Co<sub>2</sub>Cr apresenta uma entalpia de formação  $6,44$  kJ/mol o que indica que esta fase é considerada instável neste binário.

A partir dos resultados obtidos por DFT, foi realizada a incorporação das energias de formação para Co<sub>2</sub>Cr e os valores otimizados pelo CALPHAD para

a fase  $o/6$ -Ni<sub>2</sub>Cr no método CALPHAD, permitindo a criação do diagrama de fases pseudo-binário apresentado na Figura 5.17. A fase ordenada foi modelada como uma solução sólida do tipo M<sub>2</sub>Cr (M = Co,Ni). Esta fase foi adicionada no banco de dados publicados por Gheno *et al* [76]. O diagrama de fases, que representa as temperaturas de dissolução para fases ordenadas M<sub>2</sub>Cr, revela uma tendência de diminuição da temperatura de dissolução da fase ordenada com o aumento de teor de cobalto. Para a liga CrCoNi equiatômica, o modelo prevê uma temperatura de dissolução abaixo de 400 °C, o que está em alinhamento com os resultados experimentais obtidos. Mesmo após um extenso tratamento térmico a 475 °C, que é uma condição suficiente para a precipitação de uma fase LRO na liga binária, não houve formação de nenhuma fase ordenada de longo alcance na liga ternária. Contudo, foi identificado a presença de SRO nesta temperatura para a liga CrCoNi. De acordo com a falta de evolução entálpica endotérmica após 100 horas de tratamento, acredita-se que a liga tenha atingido um estado de equilíbrio, pelo menos para o SRO. Essa análise sugere que a liga ternária é inerentemente menos inclinada a formar fases ordenadas em comparação com o sistema binário. No entanto, a possibilidade de que tratamentos prolongados em temperaturas abaixo de 400 °C possam levar potencialmente à formação de LRO. Pois o SRO se forma em uma temperatura acima da temperatura crítica da formação de LRO, como expostos na Figura 3.6.

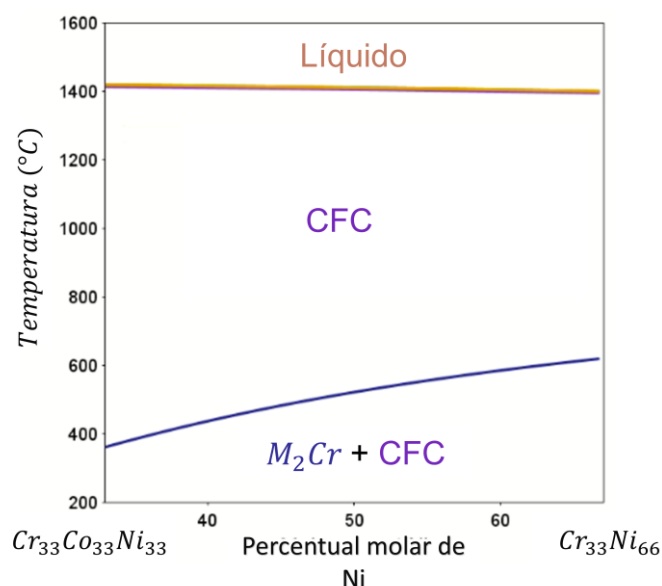


Figura 5.17 – Diagrama de fase pseudo-binário entre os pontos finais  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  e  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$ , traçando a temperatura de dissolução da fase ordenada  $\text{M}_2\text{Cr}$  em função do teor de Co, onde M é Co ou Ni. O diagrama, calculado para corresponder à evidência experimental, indica uma temperatura de dissolução para a liga equiatômica que está abaixo de 400 °C.

## 5.5 Análise de propriedades mecânicas

A metodologia utilizada nesta pesquisa expõe a existência do SRO na liga ternária, bem como a presença não apenas do SRO na binária, mas também o ordenamento de longo alcance. Por meio das análises do calor específico em conjunto com as simulações atômicas, foi identificado que, para CrCoNi, as amostras tratadas por mais de 100 horas a 475 °C possuem significativamente mais SRO do que as amostras na condição recristalizada. Também foi identificada uma possível saturação do SRO na liga ternária em amostras tratadas além de 100 horas. Desta maneira, surge uma pergunta imperativa sobre a extensão do SRO em relação à sua influência nas propriedades mecânicas da liga. Para abordar essa dúvida, foram realizadas análises de microdureza e tração, complementadas por radiação síncrotron *in-situ*.

### 5.5.1 Análise de microdureza

A Figura 5.18 revela uma tendência pronunciada: a dureza da liga binária aumenta significativamente com o envelhecimento prolongado. Essa mudança é mais bem observada ao avaliar o estado recristalizado e as amostras tratadas após 100 horas de envelhecimento. Tais resultados estão alinhados com os dados de perfis de calor específico na Figura 5.8, onde o pico endotérmico se torna significativamente maior após 100 horas. Esses resultados de dureza também estão de acordo com a literatura, que indica que o aumento da dureza da liga ocorre quando há precipitação da fase LRO [31, 32]. Nos estágios intermediários, nos quais não há LRO bem definido e ocorre mudança na dureza da liga, argumenta-se que isso seja causado pelo início da formação do SRO na liga binária [31]. No entanto, para a liga ternária, nenhuma mudança na dureza foi pronunciada, permanecendo uniforme em vários tempos de tratamento



térmico. Este resultado está em concordância com a literatura que também não encontraram mudanças nas propriedades mecânicas da liga CrCoNi [27, 62].

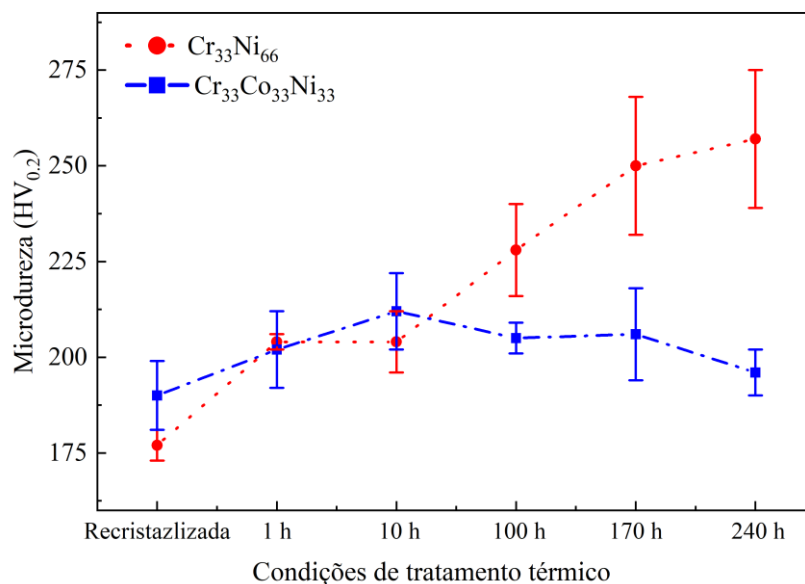
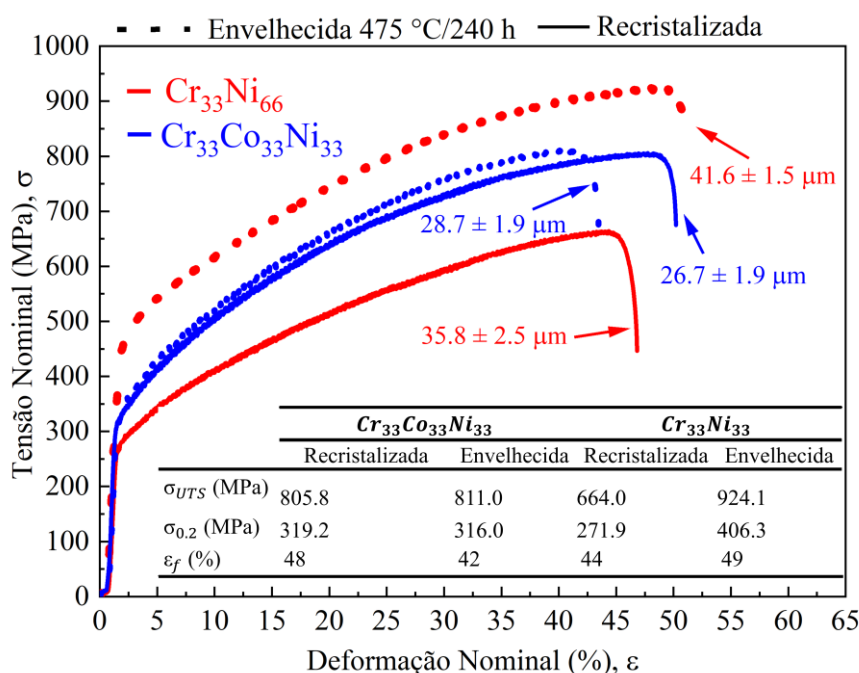


Figura 5.18 – Dureza de Cr<sub>33</sub>Ni<sub>66</sub> e CrCoNi equiatômica em diferentes condições de tratamento térmico.

### 5.5.2 Ensaio de tração com Síncrotron DRX *in-situ*

A Figura 5.19 mostra resultados de tração para ambas as amostras. As condições escolhidas para esta análise foram a recristalizada e tratada termicamente por 240 horas. O intuito era realizar a comparação entre os dois estados, com menor quantidade de SRO para maior quantidade de SRO.



5.19 – Testes de tração do  $Cr_{33}Ni_{66}$  e  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$  recristalizado e envelhecido por 240 h. O tamanho do grão de cada amostra está exposto na figura, assim como resistência à tração máxima ( $\sigma_{UTS}$ ), resistência ao escoamento ( $\sigma_{0.2}$ ) e a deformação até a falha ( $\epsilon_f$ ).

De forma semelhante aos resultados de dureza, é percebido um aumento no limite de escoamento e limite de resistência máxima à tração para a liga binária. Ocorre uma pequena diferença na ductilidade da liga  $Cr_{33}Ni_{66}$  nas condições recristalizada e tratada termicamente por 240 horas. No caso da liga ternária, ambas as condições apresentaram valores similares para  $\sigma_{UTS}$ ,  $\sigma_{0.2}$  e  $\epsilon_f$ , corroborando os resultados obtidos pela dureza. A presença de SRO nesta liga, mesmo em 240 horas, não promoveu mudanças drásticas nas propriedades mecânicas capazes de serem detectadas pela análise de dureza e tração. Dado que o campo das LEMPs é amplo, é arriscado tirar conclusões gerais de uma única liga. Frequentemente, assume-se que o SRO terá um efeito importante nas propriedades mecânicas. Embora isso possa ser verdade em algumas ligas, este estudo apresenta um exemplo em que o SRO não exerce um efeito significativo nas propriedades mecânicas primárias.

A Figura 5.20 e 5.21 expõem os resultados do ensaio de tração com SDRX *in-situ* para a liga  $Cr_{33}Ni_{66}$  e  $Cr_{33}Co_{33}Ni_{33}$ , respectivamente. Foi obtida padrões

de difração de raio-X a cada segundo durante o ensaio de tração, até a fratura, para ambas as ligas. Nesses resultados, é possível obter as fases presentes durante toda análise mecânica. Os resultados obtidos para a liga binária e ternária expuseram que durante o ensaio de tração não houve formação de novas fases (efeito TRIP), possuindo apenas as fases já apresentadas pelo *single shot* por SDRX na Figura 5.6. No caso da liga ternária, a mesma possui o efeito TRIP já bem definido em literatura, contudo não é possível visualizá-lo pela análise de SDRX, provavelmente causado pela baixa amplitude dos picos HC, sendo apenas visto por análise por microscopia eletrônica de transmissão. [95].

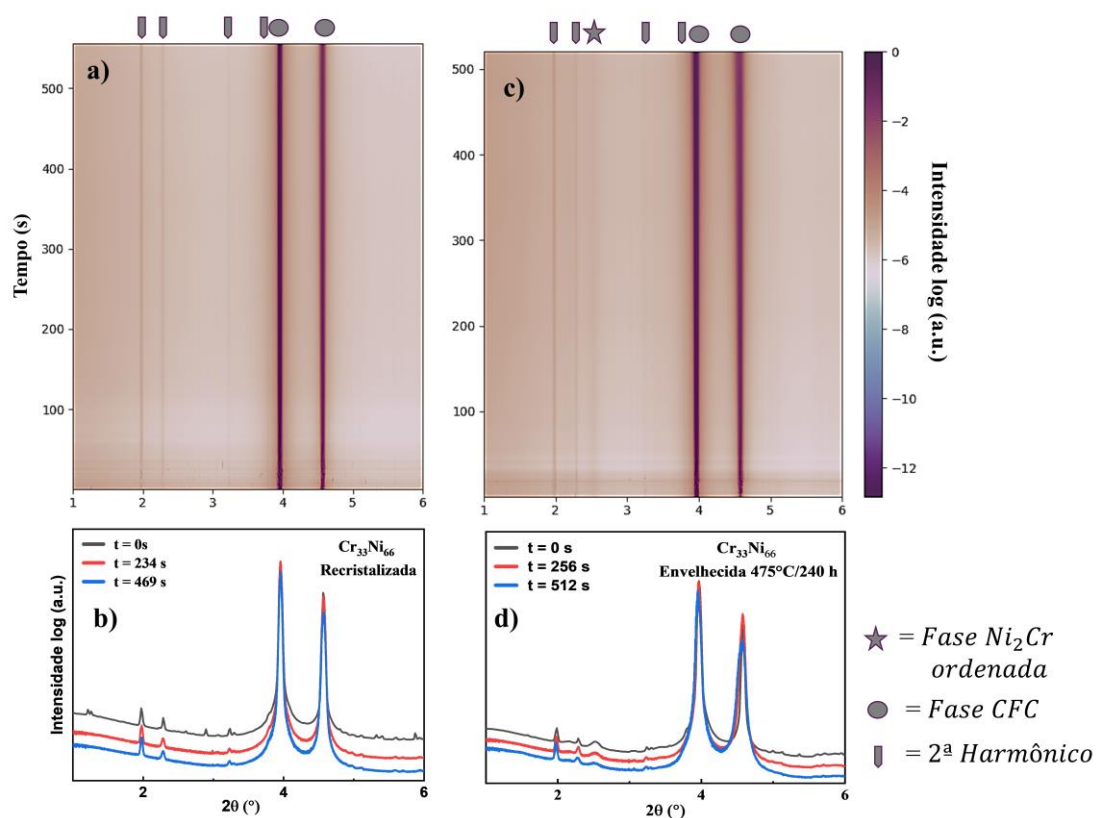


Figura 5.20 – a) e b) Análise da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  recristalizada. a) Análise de tração com SDRX *in-situ*. b) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 234$  s) e um pouco antes da fratura ( $t = 469$  s). c) e d) Análise da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Ni}_{66}$  envelhecida por 240 h. c) Análise de tração com SDRX *in-situ*. d) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 256$  s) e um pouco antes da fratura ( $t = 512$  s).

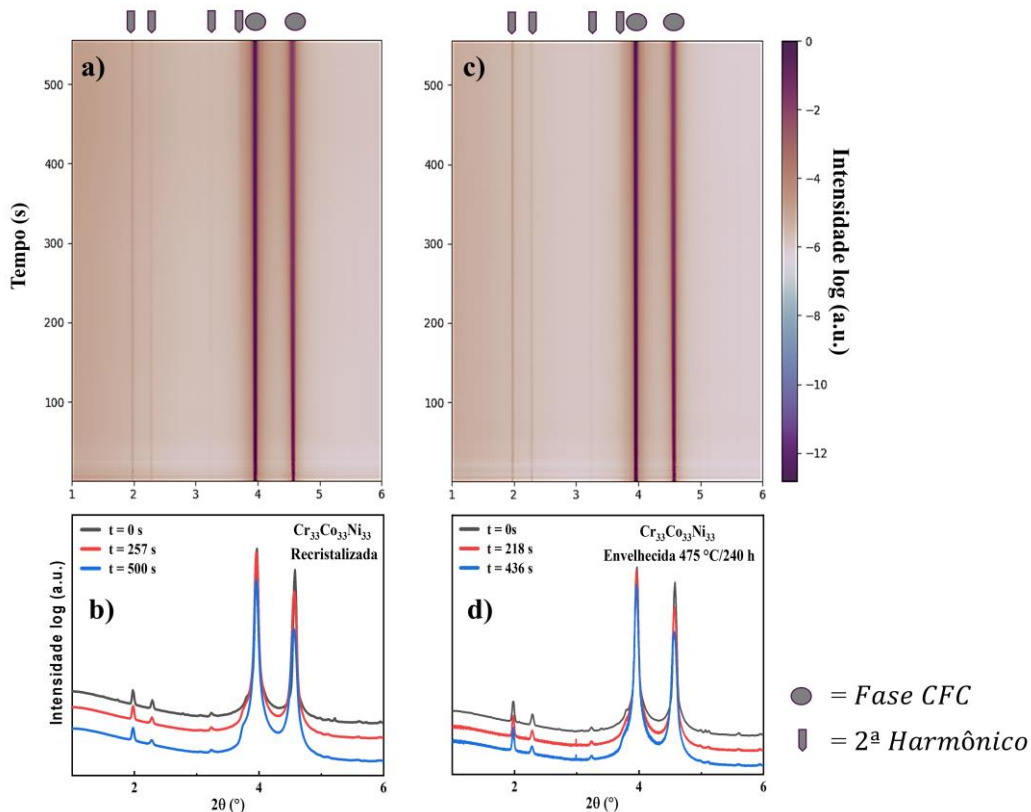


Figura 5.21 – a) e b) Análise da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  recristalizada. a) Análise de tração com SDRX *in-situ*. b) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 257$  s) e um pouco antes da fratura ( $t = 500$  s). c) e d) Análise da liga  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  envelhecida por 240 h. c) Análise de tração com SDRX *in-situ*. d) Três difratogramas de SDRX durante o ensaio de tração obtidos em diferentes tempos, sendo eles: Antes de iniciar o ensaio ( $t = 0$ ), metade do ensaio ( $t = 218$  s) e um pouco antes da fratura ( $t = 436$  s).

A partir dos dados obtidos por SDRX durante os testes de tração, foi realizada uma análise de densidade de discordâncias, denominada como  $\rho$ , e sua variação sob deformação para a liga ternária com SRO mínimo (recristalizada) e pronunciado (envelhecida por 240 h). Essa análise, exposta na Figura 5.22, mostra que ambas as amostras apresentam uma capacidade comparável de acomodar discordâncias em vários níveis de deformação, promovendo taxas de encruamento quase idênticas. Essa semelhança também se estende ao comportamento dos limites de escoamento, resultando em curvas de tensão-

deformação praticamente iguais para ambas as condições de tratamento térmico. Vale ressaltar que algumas discrepâncias menores nos perfis de  $\rho$  foram observadas nas fases iniciais dos testes de tração; no entanto, essas devem ser abordadas com cautela devido ao ajuste menos confiável.

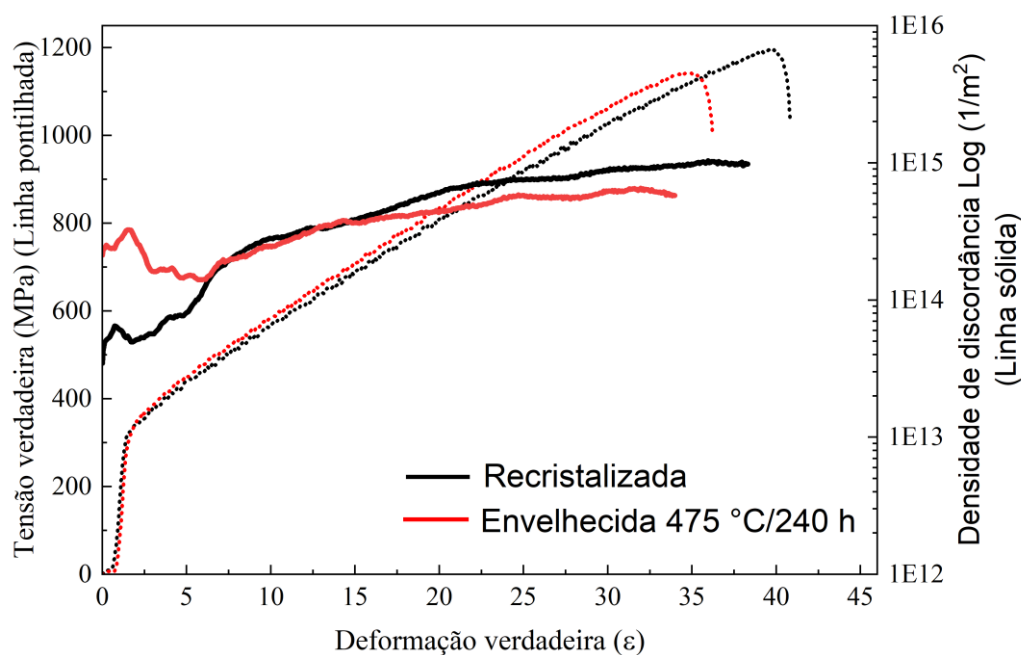


Figura 5.22 – Resultados da Análise da Densidade de discordância e Curvas de Tração para a liga CrCoNi equiatômica, usando o Método Modificado de Williamson-Hall para 8 picos CFC (111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420) na integração da direção transversal (intervalo azimutal de  $0^\circ \pm 20^\circ$ ) após a subtração do alargamento instrumental. A densidade de deslocamento ( $\rho$ ) é determinada pelo declive, como uma função da deformação. Conforme mostrado na figura, ambas as amostras têm capacidades semelhantes de acomodar discordâncias em diferentes níveis de deformação.

As avaliações dos testes mecânicos demonstram que diferentes níveis de SRO não influenciam significativamente as propriedades mecânicas da liga CrCoNi equiatômica. Contudo, as propriedades da liga binária são acentuadamente aprimoradas pela presença de precipitados da fase ordenada de longo alcance *o/l6*.



## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho estudou a formação de SRO, e sua influência no comportamento mecânico e nas propriedades físicas de calor específico das ligas  $Cr_{33}Co_{33-x}Ni_{33+x}$  ( $x = 0$  e  $33$ ). Corroborando seus resultados utilizando de simulações como MD-MC e DFT em conjunto com CALPHAD. A partir dos resultados e da discussão presente neste trabalho, pôde-se concluir que:

1. Através desta investigação abrangente a respeito do SRO na liga CrCoNi equiatômica, validamos a existência do fenômeno de SRO dentro desta liga, introduzindo um método prático para avaliar o estado de SRO em materiais.
2. A análise de calor específico se mostrou uma eficiente técnica para detecção do ordenamento na liga CrCoNi equiatômica e  $Cr_{33}Ni_{66}$ .
3. Mesmo com os níveis de SRO variando na liga ternária, não foi possível observar o impacto significativo nas propriedades mecânicas.
4. A liga  $Cr_{33}Ni_{66}$  demonstrou alterações substanciais nas propriedades mecânicas, como aumento do limite de escoamento e limite máximo de resistência a tração, devido a formação de precipitados da fase ordenada de longo alcance *o/l*.
5. A utilização de DFT com CALPHAD apresentou dados realistas em relação a ordenamento de longo alcance para a liga ternária, promovendo novas temperaturas de tratamento térmicos que possam desenvolver o LRO nesta liga.
6. O estudo desenvolvido apresenta uma metodologia adaptável a outros sistemas de ligas, onde o efeito do SRO ainda não foi completamente elucidado, oferecendo uma nova via para a pesquisa sobre o sensível equilíbrio entre a ordenação atômica e o desempenho da liga em LEMPs.





## 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:

1. Realização da análise de resistividade elétrica da liga ternária, a fim de avaliar a influência do SRO nestas propriedades. Desta maneira, corroborando os resultados obtidos pela análise de calor específico.
2. Realizar análise de dilatométrica na liga ternária com o intuito, de maneira semelhante a análise de resistividade elétrica, complementar os dados obtidos pela análise de calor específico, a fim de mapear se a formação do SRO causa alguma mudança no coeficiente de expansão do material.
3. A partir dos resultados obtidos pela análise de DFT em conjunto com CALPHAD, realizar tratamentos térmicos em temperaturas abaixo de 400 °C na liga ternária. Averiguar experimentalmente a teoria que nestas temperaturas poderia se formar uma fase ordenada de longo alcance nesta liga.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GWALANI, B. et al. Experimental investigation of the ordering pathway in a Ni-33 at.%Cr alloy. **Acta Materialia**, 115, 372–384, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.014>>.
- [2] GLUDOVATZ, B. et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. **Nature Communications**, 7, 1, 10602, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms10602>>.
- [3] STRIFE, J.R.; PASSOJA, D.E. The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel. **Metallurgical Transactions A**, 11, 8, 1341–1350, 1980. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02653488>>.
- [4] SHINDO, Y.; HORIGUCHI, K. Cryogenic fracture and adiabatic heating of austenitic stainless steels for superconducting fusion magnets. **Science and Technology of Advanced Materials**, 4, 4, 319–326, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1468-6996\(03\)00063-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00063-9)>.
- [5] READ, D.T.; REED, R.P. Fracture and strength properties of selected austenitic stainless steels at cryogenic temperatures. **Cryogenics**, 21, 7, 415–417, 1981. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275\(81\)90175-2](http://dx.doi.org/10.1016/0011-2275(81)90175-2)>.
- [6] BALACHANDRAN, U.B. **Advances in Cryogenic Engineering Materials**. Springer;<sup>a</sup> ed. 2000.
- [7] WU, Z. et al. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. **Acta Materialia**, 81, 428–441, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>>.
- [8] HUANG, Y.-C. et al. A Study on the Hall–Petch Relationship and Grain Growth Kinetics in FCC-Structured High/Medium Entropy Alloys. **Entropy**, 21, 3, 297, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/e21030297>>.

- [9] BAJPAI, S. et al. Recent progress in the CoCrNi alloy system. **Materialia**, 24, June, 101476, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101476>>.
- [10] MIRACLE, D.B.; SENKOV, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, 122, 448–511, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>>.
- [11] COURY, F.G. et al. High-throughput solid solution strengthening characterization in high entropy alloys. **Acta Materialia**, 167, 1–11, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.029>>.
- [12] LI, Z. et al. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. **Progress in Materials Science**, 102, 296–345, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.003>>.
- [13] GEORGE, E.P.; CURTIN, W.A.; TASAN, C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. **Acta Materialia**, 188, 435–474, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>>.
- [14] GEORGE, E.P.; RAABE, D.; RITCHIE, R.O. High-entropy alloys. **Nature Reviews Materials**, 4, 8, 515–534, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>>.
- [15] TAMM, A. et al. Atomic-scale properties of Ni-based FCC ternary, and quaternary alloys. **Acta Materialia**, 99, 307–312, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.015>>.
- [16] ZHOU, L. et al. Atomic-scale evidence of chemical short-range order in CrCoNi medium-entropy alloy. **Acta Materialia**, 224, 117490, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117490>>.
- [17] STEPHAN, B. et al. A kinetic study of order-disorder transition in ni–cr based alloys. **Minerals, Metals and Materials Series**, 233–249, 2019. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-04639-2\\_15](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-04639-2_15)>.

- [18] KIM, S.; KUK, I.H.; KIM, J.S. Order–disorder reaction in Alloy 600. **Materials Science and Engineering: A**, 279, 1–2, 142–148, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00640-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00640-1)>.
- [19] OWEN, L.R. et al. Analysis of short-range order in Cu<sub>3</sub>Au using X-ray pair distribution functions. **Acta Materialia**, 125, 15–26, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.048>>.
- [20] DUBIEL, S.M.; CIESLAK, J. Short-range order in iron-rich Fe-Cr alloys as revealed by Mössbauer spectroscopy. **Physical Review B**, 83, 18, 180202, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.180202>>.
- [21] ZHANG, R. et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy. **Nature**, 581, 7808, 283–287, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>>.
- [22] ZHANG, M. et al. Determination of peak ordering in the CrCoNi medium-entropy alloy via nanoindentation. **Acta Materialia**, 241, 118380, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118380>>.
- [23] 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**, 115, 36, 8919–8924, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1808660115>>.
- [24] YIN, S. et al. Atomistic simulations of dislocation mobility in refractory high-entropy alloys and the effect of chemical short-range order. **Nature Communications**, 12, 1, 4873, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-021-25134-0>>.
- [25] LI, Q.-J.; SHENG, H.; MA, E. Strengthening in multi-principal element alloys with local-chemical-order roughened dislocation pathways. **Nature Communications**, 10, 1, 3563, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-11464-7>>.

- [26] MA, S. et al. Chemical short-range ordering regulated dislocation cross slip in high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 911, 165144, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165144>>.
- [27] YIN, B. et al. Yield strength and misfit volumes of NiCoCr and implications for short-range-order. **Nature Communications**, 11, 1, 2507, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-16083-1>>.
- [28] ZHANG, R. et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy. **Nature**, 581, 7808, 283–287, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>>.
- [29] CHEN, X. et al. Direct observation of chemical short-range order in a medium-entropy alloy. **Nature**, 592, 7856, 712–716, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-021-03428-z>>.
- [30] ZHANG, F.X. et al. Local Structure and Short-Range Order in a NiCoCr Solid Solution Alloy. **Physical Review Letters**, 118, 20, 1–6, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.205501>>.
- [31] STEPHAN, B. et al. A Kinetic Study of Order-Disorder Transition in Ni–Cr Based Alloys. 2019. p. 233–249. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-04639-2\\_15](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-04639-2_15)>.
- [32] GWALANI, B. et al. Experimental investigation of the ordering pathway in a Ni-33 at.%Cr alloy. **Acta Materialia**, 115, 372–384, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.014>>.
- [33] BARNARD, L. et al. Atomistic modeling of the order–disorder phase transformation in the Ni<sub>2</sub>Cr model alloy. **Acta Materialia**, 81, 258–271, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.017>>.
- [34] TENG, F. et al. Effect of stoichiometry on the evolution of thermally annealed long-range ordering in Ni–Cr alloys. **Materialia**, 8, 100453, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100453>>.
- [35] MARUCCO, A. Atomic ordering in the NiCrFe system. **Materials Science**

- and Engineering A**, 189, 1–2, 267–276, 1994. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90424-3](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)90424-3)>.
- [36] MARUCCO, A.; NATH, B. Effects of ordering on the properties of Ni-Cr alloys. **Journal of Materials Science**, 23, 6, 2107–2114, 1988. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01115776>>.
- [37] CHAN, K.S.; PAN, Y.-M.; LEE, Y.-D. Computation of Ni-Cr phase diagram via a combined first-principles quantum mechanical and CALPHAD approach. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 37, 7, 2039–2050, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02586124>>.
- [38] ZHANG, Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. **Progress in Materials Science**, 61, 1–93, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>>.
- [39] MURTY, B.S. et al. Physical metallurgy of high-entropy alloys. **High-Entropy Alloys**, 31–50, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816067-1.00003-5>>.
- [40] GAO, M.C. et al. Design of Refractory High-Entropy Alloys. **JOM**, 67, 11, 2653–2669, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-015-1617-z>>.
- [41] MIRACLE, D.B.; SENKOV, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, 122, 448–511, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>>.
- [42] YEH, J.-W. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, 6, 5, 299–303, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.200300567>>.
- [43] HUANG, P.-K. et al. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. **Advanced Engineering Materials**, 6, 12, 74–78, 2004. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1002/adem.200300507>>.

- [44] HSU, C.-Y. et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl<sub>0.5</sub>Fe alloy with boron addition. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 35, 5, 1465–1469, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>>.
- [45] CHEN, T.K. et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. **Surface and Coatings Technology**, 188–189, 193–200, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>>.
- [46] CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 375–377, 213–218, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>>.
- [47] RANGANATHAN, S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails. **Current Science**, 85, 10, 1404–1406, 2003.
- [48] YEH, J.-W. et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 35, 8, 2533–2536, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>>.
- [49] GEORGE, E.P.; CURTIN, W.A.; TASAN, C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. **Acta Materialia**, 188, 435–474, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>>.
- [50] COURY, F.G. et al. High Throughput Discovery and Design of Strong Multicomponent Metallic Solid Solutions. **Scientific Reports**, 8, 1, 1–10, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-26830-6>>.
- [51] COURY, F.G.; ZEPON, G.; BOLFARINI, C. Multi-principal element alloys from the CrCoNi family: outlook and perspectives. **Journal of Materials**



- Research and Technology**, 15, 3461–3480, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.095>>.
- [52] SHEINERMAN, A.G.; CASTRO, R.H.R.; GUTKIN, M.Y. A model for direct and inverse Hall-Petch relation for nanocrystalline ceramics. **Materials Letters**, 260, 126886, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126886>>.
- [53] LEE, T.-H. et al. Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels. **Acta Materialia**, 58, 8, 3173–3186, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.056>>.
- [54] FERRARI, A. et al. Simulating short-range order in compositionally complex materials. **Nature Computational Science**, 3, 3, 221–229, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s43588-023-00407-4>>.
- [55] LI, J.W.; HE, A.N.; SHEN, B.L. Effect of Tb addition on the thermal stability, glass-forming ability and magnetic properties of Fe–B–Si–Nb bulk metallic glass. **Journal of Alloys and Compounds**, 586, S46–S49, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.087>>.
- [56] MÄDER, K.A.; ZUNGER, A. Short- and long-range-order effects on the electronic properties of III-V semiconductor alloys. **Physical Review B**, 51, 16, 10462–10476, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.10462>>.
- [57] FLINN, P.A. Electronic Theory of Local Order. **Physical Review**, 104, 2, 350–356, 1956. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.104.350>>.
- [58] COWLEY, J.M. Short-range order and long-range order parameters. **Physical Review**, 138, 5A, 1384–1389, 1965. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.138.A1384>>.
- [59] ROBERT E. REED-HILL, LARA ABBASCHIAN, R.A. **Physical Metallurgy**

**Principles.** Cengage Le<sup>a</sup> ed. Boston: 2008.

- [60] HSIAO, H.-W. et al. Data-driven electron-diffraction approach reveals local short-range ordering in CrCoNi with ordering effects. **Nature Communications**, 13, 1, 6651, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-022-34335-0>>.
- [61] CAI, W. et al. Characterization of chemical short-range order in VCoNi medium-entropy alloy processed by spark plasma sintering. **Scripta Materialia**, 231, 115463, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115463>>.
- [62] LI, L. et al. Evolution of short-range order and its effects on the plastic deformation behavior of single crystals of the equiatomic Cr-Co-Ni medium-entropy alloy. **Acta Materialia**, 243, 118537, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118537>>.
- [63] KIM, Y.S.; MAENG, W.Y.; KIM, S.S. Effect of short-range ordering on stress corrosion cracking susceptibility of Alloy 600 studied by electron and neutron diffraction. **Acta Materialia**, 83, 507–515, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.009>>.
- [64] COURY, F.G. et al. On the origin of diffuse intensities in fcc electron diffraction patterns. **Nature**, 622, 7984, 742–747, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-023-06530-6>>.
- [65] ZHANG, F.X. et al. Local Structure and Short-Range Order in a NiCoCr Solid Solution Alloy. **Physical Review Letters**, 118, 20, 205501, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.205501>>.
- [66] JORESS, H. et al. Why is EXAFS for complex concentrated alloys so hard? Challenges and opportunities for measuring ordering with X-ray absorption spectroscopy. **Matter**, 6, 11, 3763–3781, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matt.2023.09.010>>.
- [67] TERAMOTO, T. et al. Formation condition and effect on the early stages of

- plastic deformation of chemical short-range order in Cr-Co-Ni medium-entropy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 941, 169016, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169016>>.
- [68] KUMAR, M.; VASUDEVAN, V.K. Short-Range to Long-Range Ordering Reactions in a Ni-25Mo-8Cr Alloy. **MRS Proceedings**, 213, 187, 1990. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/PROC-213-187>>.
- [69] ZHU, L.; WU, Z. Effects of short range ordering on the generalized stacking fault energy and deformation mechanisms in FCC multiprincipal element alloys. **Acta Materialia**, 259, 119230, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119230>>.
- [70] YANG, X. et al. Chemical short-range order strengthening mechanism in CoCrNi medium-entropy alloy under nanoindentation. **Scripta Materialia**, 209, 114364, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114364>>.
- [71] INTERNATIONAL, A. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. **Astm E112-10**, 13, Reapproved, 1–27, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/E0112-13R21.1.4>>.
- [72] METROPOLIS, N. et al. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **The Journal of Chemical Physics**, 21, 6, 1087–1092, 1953. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114>>.
- [73] SHERIFF, K. et al. Quantifying chemical short-range order in metallic alloys. 1–8, 2023. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/2311.01545>>.
- [74] SHAPEEV, A. V. Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials. **Multiscale Modeling & Simulation**, 14, 3, 1153–1173, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1137/15M1054183>>.
- [75] CAO, Y.; SHERIFF, K.; FREITAS, R. Capturing short-range order in high-entropy alloys with machine learning potentials. 40–42, 2024. Disponível

em: <<http://arxiv.org/abs/2401.06622>>.

- [76] GHENO, T. et al. Experimental study and thermodynamic modeling of the Al–Co–Cr–Ni system. **Science and Technology of Advanced Materials**, 16, 5, 055001, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/5/055001>>.
- [77] CHAN, K.S.; PAN, Y.M.; LEE, Y. Der. Computation of Ni-Cr phase diagram via a combined first-principles quantum mechanical and CALPHAD approach. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 37, 7, 2039–2050, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02586124>>.
- [78] ANA-, D.T.; CALORIMETERS, S. Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning. **Annual Book of ASTM Standards**, i, 1–6, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/E1269-11.2>>.
- [79] KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 57, 4, 217, 1956. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.6028/jres.057.026>>.
- [80] INTERNATIONAL, A. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. **American Society for Testing and Materials Handbook**, 281–293, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/E0384-17>>.
- [81] MA, Y.; SONG, W.; BLECK, W. Investigation of the Microstructure Evolution in a Fe-17Mn-1.5Al-0.3C Steel via In Situ Synchrotron X-ray Diffraction during a Tensile Test. **Materials**, 10, 10, 1129, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma10101129>>.
- [82] AERNE, N.; SPROUSTER, D.J.; TUCKER, J.D. The formation and evolution of Ni<sub>2</sub>Cr precipitates in Ni–Cr model alloys as a function of stoichiometry characterized by synchrotron x-ray diffraction. **Materials**

- Science and Engineering: A**, 856, 143930, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2022.143930>>.
- [83] RANA, A.M. et al. Electrical resistivity behavior in Ni–25 at.% Cr alloy. **Materials Chemistry and Physics**, 80, 1, 228–231, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00468-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00468-6)>.
- [84] KIM, S.-C. et al. Effect of Precipitation of  $\sigma$ -Phase and N Addition on the Mechanical Properties in 25Cr–7Ni–4Mo–2W Super Duplex Stainless Steel. **MATERIALS TRANSACTIONS**, 46, 7, 1656–1662, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.46.1656>>.
- [85] HUANG, K.; LOGÉ, R.E. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials. **Materials & Design**, 111, 548–574, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.012>>.
- [86] HATA, S. et al. Short range order and its transformation to long range order in Ni<sub>4</sub>Mo. **Acta Materialia**, 46, 3, 881–892, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00314-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00314-5)>.
- [87] JIN, K. et al. Influence of compositional complexity on interdiffusion in Ni-containing concentrated solid-solution alloys. **Materials Research Letters**, 6, 5, 293–299, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2018.1446466>>.
- [88] VAIDYA, M. et al. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 688, 994–1001, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.239>>.
- [89] VAIDYA, M. et al. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. **Acta Materialia**, 146, 211–224, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.052>>.
- [90] BUSSMANN, W. et al. Isotope effect and self-diffusion in face-centred cubic cobalt. **Physica Status Solidi (a)**, 56, 1, 87–97, 1979. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210560109>>.

- [91] SALES, B.C. et al. Quantum Critical Behavior in a Concentrated Ternary Solid Solution. **Scientific Reports**, 6, 1, 26179, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep26179>>.
- [92] JIN, K. et al. Thermophysical properties of Ni-containing single-phase concentrated solid solution alloys. **Materials & Design**, 117, 185–192, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.079>>.
- [93] PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.; EASTERLING, K.E. **Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint)**. CRC Press, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1201/9781439883570>>.
- [94] MARTIN, G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects. **Physical Review B**, 30, 3, 1424–1436, 1984. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1424>>.
- [95] DING, L. et al. Potential TRIP/TWIP coupled effects in equiatomic CrCoNi medium-entropy alloy. **Acta Materialia**, 234, 118049, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118049>>.