

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

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERÍSTICAS
METALÚRGICAS DA LIGA MULTICOMPONENTE $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$
PROCESSADA EM ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

Vitor Deghaid Pereira

São Carlos-SP
2021

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

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERÍSTICAS
METALÚRGICAS DA LIGA MULTICOMPONENTE $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$
PROCESSADA EM ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

Vitor Deghaid Pereira

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. Guilherme Zepon

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha esposa, família e amigos.

VITAE

Engenheiro de Materiais formado pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, com ênfase em Materiais Metálicos. Conclusão do curso em 2016.

**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 Vitor Deghaid Pereira, realizada em 27/08/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Witor Wolf (UFMG)

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

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

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Stéfani, que me apoiou durante toda a realização desse trabalho.

A minha família por todo o apoio de sempre.

Aos professores Francisco Gil Coury e Guilherme Zepon pela parceria e ensinamentos, além de todos os demais professores com quem tive a oportunidade de aprender.

A todos os meus colegas da Engenharia de Produto, Centro de Pesquisa, Laboratórios e demais áreas da empresa Villares Metals, que contribuíram direta e indiretamente na produção desse trabalho.

A empresa Villares Metals pela concessão de matéria prima e recursos para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

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

RESUMO

Distintamente do conceito clássico de design de ligas, que consistia na seleção de um elemento principal e adição de outros para garantia de propriedades específicas, uma nova estratégia passou a ser empregada nos últimos anos para as então denominadas ligas multicomponentes ou ligas de alta entropia, onde não há um único elemento principal. Nesse campo, a liga mais famosa e comumente estudada foi a descoberta por Brian Cantor, $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$, que apresentava estrutura cúbica de face centrada e excelentes propriedades a temperatura ambiente e criogênica. Estudos posteriores mostraram que a liga equiatômica ternária $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ possuía propriedades mecânicas de resistência e ductilidade superior àquela liga quaternária, indicando que a resistência mecânica não é apenas função do número de elementos que compõem a liga metálica, mas também do tipo de elemento utilizado, sendo que o Cr foi o mais promissor em aumento de resistência. Com base em estudos anteriores, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ (% atômica) foi escolhida para ser estudada nesse trabalho. A composição foi produzida em escala semi-industrial, em lingotes de aproximadamente 50 kg. O material foi homogeneizado, conformado a quente por forjamento e laminação, tratado termicamente e ensaiado. As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração, dureza e impacto Charpy-V a temperaturas ambiente e criogênicas, nas condições de bruto de conformação e tratado termicamente. Verificou-se que o método de fusão e qualidade da matéria prima empregada afetam diretamente no tipo de inclusão formada. Constatou-se que, apesar do material possuir boas propriedades mecânicas, sua produção por conformação a quente é desafiadora, dado que apresenta forte tendência ao surgimento de defeitos abaixo de 900°C.

Palavras-chave: $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$; ligas multicomponentes; ligas de alta entropia.

ABSTRACT

EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES AND METALLURGICAL CHARACTERISTICS OF THE $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ MULTICOMPONENT ALLOY PROCESSED ON A SEMI-INDUSTRIAL SCALE

Differently from the classic concept of alloy design, which is based on selecting a main element and adding others to guarantee specific properties, a new strategy has been used in recent years for the so-called multicomponent alloys or high entropy alloys, which do not have a single main element. The most famous and commonly studied was the Brian Cantor's alloy $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$, which shows a face centered cubic structure and excellent properties at room and cryogenic temperatures. Further studies showed that the ternary equiatomic alloy $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ had a strength and ductility combination superior to that of the quinary alloy, indicating that the mechanical strength is not only a function of the number of elements, but also of the type of element used, with Cr being the most promising in increasing the alloy strength. Based on previous research, the $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ (% atomic) alloy was chosen to be studied in this work. The composition was produced on a semi-industrial scale, in ingots weighing approximately 50 kg. The material was homogenized, hot worked by forging and rolling, heat treated and mechanically tested. The mechanical properties were evaluated by tensile, hardness and Charpy-V impact tests at ambient and cryogenic temperatures, on the hot formed and heat treated conditions. It was verified that the melting method and raw material purity used in the melting operation have a direct effect on the type and quantity of inclusions formed. Moreover, despite the material showing good mechanical properties, its production by hot forming is challenging, once it has a strong tendency to surface defects below 900°C.

Keywords: $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$; multicomponent alloys; high entropy alloys.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Ligas de Alta Entropia.....	7
3.1.1 Sistema CrMnFeCoNi.....	12
3.2 Tenacidade de Ligas Metálicas.....	20
3.2.1 Efeito do tamanho de grão e mecanismos de tenacificação (TWIP e TRIP) na tenacidade	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Processamento da Liga Cr ₄₀ Co ₃₀ Ni ₃₀	29
4.1.1 Fusão em forno VIM.....	31
4.1.2 Homogeneização.....	36
4.1.3 Forjamento e Laminação a quente	37
4.2 Caracterização Estrutural.....	43
4.2.1 Caracterização Macroestrutural	43
4.2.2 Caracterização Microestrutural e de Inclusões.....	45
4.3 Ensaio Mecânicos	47
4.3.1 Ensaio de Tração.....	47
4.3.2 Ensaio de Impacto – Charpy-V.....	48
4.3.3 Ensaio de Dureza	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 Fusão e Caracterização dos Lingotes.....	51
5.1.1 Composição Química e Estrutura	53

5.1.2	Microinclusão	62
5.2	Forjamento.....	73
5.3	Laminação	78
5.4	Ensaio Mecânicos	89
5.4.1	Ensaio de Tração.....	89
5.4.2	Ensaio de Impacto.....	99
5.4.3	Ensaio de Dureza	108
6.	CONCLUSÕES.....	111
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	113
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição química do cadinho utilizado para fusão da liga.	33
Tabela 4.2 - Composição Química típica do material refratário CROMOALUM 1085 QLP empregado no tundish.....	33
Tabela 4.3 - Comparativo entre parâmetros de fusão empregados na produção das corridas.....	35
Tabela 4.4 - Esquema do plano de passes de laminação.	41
Tabela 5.1 - Comparação de composição química de panela e composição visada da 1° corrida (1107315).	53
Tabela 5.2 - Comparação de análise química de panela e de diferentes posições da seção transversal da região do pé do lingote da 1° corrida (1107315).	54
Tabela 5.3 - Comparação de análise química de panela e de diferentes posições da seção transversal da região do lingote 2° corrida (1107333).	55
Tabela 5.4 - Comparação de análise química de amostras retiradas da região pé na posição núcleo dos lingotes de ambas as corridas 1107315 e 1107333.	56
Tabela 5.5 - Análise de microinclusões conforme ASTM E45 – 18a – Método A [27] das corridas 1107315 e 1107333.	62
Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios de tração realizados em amostras da corrida 1107333.	89
Tabela 5.7 - Composição química especificada para a liga UNS N10276.	95
Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios de impacto Charpy-V realizados em amostras brutas de laminação e tratadas termicamente da corrida 1107333.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagrama esquemático a) Ternário e b) Quaternário demonstrando em verde as regiões bem conhecidas e em branco as regiões pouco conhecidas. Adaptado de [8].	8
Figura 3.2 - Divisão de ligas metálicas com base em sua entropia configuracional. Adaptado de [10].	10
Figura 3.3 - Comparativo entre primeira e segunda geração de ligas de alta entropia. Adaptado [2].	11
Figura 3.4 - Figura 2. Resultados obtidos em função da temperatura para as propriedades de a) Limite de escoamento, b) Limite de resistência à tração e c) Alongamento uniforme, para as ligas do sistema CrMnFeCoNi. Adaptado de [3].	13
Figura 3.5 - Ensaio mecânicos realizados em diferentes temperaturas para a liga CrCoNi - a) Ensaio de Tração e b) Tenacidade à fratura. Adaptado de [4].	15
Figura 3.6 - Mapa de Ashby de Limite de Escoamento x Tenacidade à Fratura. Adaptado de [4].	16
Figura 3.7 - Gráfico comparativo de Limite de Resistência versus Alongamento Uniforme a temperatura ambiente para ligas de alta entropia e ligas convencionais. Adaptado de [14].	17
Figura 3.8 - Componente de endurecimento por solução sólida na isopleta Ni ₅₀ Co ₅₀ -Cr-Mn mostrando a seleção de 4 ligas A-D, adaptado de [7].	18
Figura 3.9 - Entropia configuracional calculada para 04 composições (A - D) analisadas. Adaptado de [7].	19
Figura 3.10 - (a) Curvas experimentais de tensão deformação das ligas A-D. (b) Tenacidade calculada pela área abaixo das curvas tensão x deformação para cada uma destas ligas, adaptado de [7].	20
Figura 3.11 - a) Arranjo esquemático de átomos em uma macla. Os círculos da cor cinza representam os átomos antes do processo de deformação, e os círculos pretos representam as posições após maclagem. b) Maclas de deformação observadas em uma liga Fe-Si 3,25%. Adaptado de [17].	21

Figura 3.12 - Faixas de energia de falha de empilhamento intrínseca para transformação de fase, deformação por maclas e deslizamento de discordâncias em aços - CFC reportadas na literatura. Adaptado de [16].	22
Figura 3.13 - Comparação dos comportamentos das curvas de tensão-deformação produzidas em um ensaio de tração uniaxial de um aço IF ferrítico (CCC) estabilizado ao Titânio com um austenítico (CFF) Fe-18%Mn-0,6%-1,5%Al TWIP. Adaptado de [16].	23
Figura 3.14 - Comparação de conformabilidade entre a) Aço IF (CCC) estabilizado ao Ti e b) Aço austenítico TWIP (CFF) Fe-18%Mn0,6%C-1,5%Al. O aço TWIP apresenta maior ductilidade e taxa de encruamento, de maneira que sua conformabilidade supere a do aço IF. Adaptado de [16].	24
Figura 3.15 - Evolução da microestrutura e estabilização de fases em uma liga $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$ para diferentes teores de Mn. Adaptado de [20].	25
Figura 3.16 - Curvas comparativas entre diferentes LAE a) Tensão - Deformação de Engenharia e b) Taxa de Encruamento - Deformação Verdadeira. Adaptado de [20].	26
Figura 3.17 - Relação entre o limite de escoamento e o inverso da raiz quadrada do diâmetro de grão para aços ao Manganês. Adaptado de [25].	27
Figura 4.1 - Detalhes da rota produtiva, caracterizações e ensaios realizados em cada corrida.	30
Figura 4.2 - Forno de Indução à Vácuo do Centro de Pesquisa Villares Metals.	31
Figura 4.3 - a) Tundish de dois compartimentos, b) Detalhamento das aberturas laterais e na base para escoamento do metal líquido e c) Lingoteira de ferro fundido com seção quadrada de 145 mm de lado.	33
Figura 4.4 - a) Tundish de dois compartimentos, b) Detalhamento das aberturas laterais e na base para escoamento do metal líquido e c) Lingoteira de ferro fundido com seção quadrada de 72 mm de lado.	35
Figura 4.5 - Cálculo de equilíbrio de fases para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ – Thermocalc®.	37
Figura 4.6 - Processo de forjamento, a) Início de forjamento, com fixação da parte da cabeça do lingote no manipulador (a esquerda) e início de forjamento da	

região pé/meio, b) detalhamento do forjamento até aproximadamente o meio do comprimento do lingote, c) forjamento da região meio/cabeça, com lingote já rotacionado, com porção do pé fixada no manipulador e d) barra final obtida após forjamento.	38
Figura 4.7 - Laminador do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - Villares Metals.....	40
Figura 4.8 - Esquema de corte para macrografia do lingote de seção quadrada média de 145 mm de lado. Figura fora de escala.	44
Figura 4.9 - Esquema de cortes para macrografias do lingote de seção quadrada de 72 mm de lado e barra laminada com seção retangular de 40 x 60 mm. Figura fora de escala.....	45
Figura 4.10 - Dimensões do corpo de prova reduzido de diâmetro nominal de 6,0 mm conforme ASTM E8.	48
Figura 5.1 - Lingotes obtidos para a) Primeira corrida (1107315) e b) Segunda corrida (1107333).	52
Figura 5.2 - Macrografias a) Pé corrida 1107315, b) Cabeça corrida 1107333 e c) Pé corrida 1107333.	57
Figura 5.3 - Micrografias das estruturas brutas de solidificação, região pé, posição próxima a superfície: a), b) e c) Corrida 1107315 e d), e) e f) Corrida 1107333. Ataque Ácido Nítrico e Água – Eletrolítico.....	58
Figura 5.4 - Micrografias das estruturas brutas de solidificação, região pé, posição núcleo: a), b) e c) Corrida 1107315 e d), e) e f) Corrida 1107333. Ataque Ácido Nítrico e Água – Eletrolítico.....	60
Figura 5.5 - Mapeamento dos elementos Cr, Co e Ni da corrida 1107315.	60
Figura 5.6 - Difratoograma de Raios - X de uma amostra bruta de fusão, com um pico atrelado à fase CFC.....	61
Figura 5.7 - Micrografia típica das microinclusões encontradas para a corrida 1107315.	63
Figura 5.8 - a) Microinclusões típicas e b) Aglomerado de inclusões encontrados na corrida 1107333.	64

Figura 5.9 - Tamanho médio e quantidade de microinclusões avaliadas por meio de varredura feita no microscópio eletrônico ASPEX, para ambas as corridas produzidas.....	65
Figura 5.10 - Histograma dos tamanhos de inclusões encontradas em cada corrida produzida.....	66
Figura 5.11 - Tipos de inclusões identificadas em cada corrida produzida.	67
Figura 5.12 - Análises química a) Pontual por EDS na matriz e inclusão. Mapeamento por WDS da inclusão facetada da corrida 1107315 para os elementos Alumínio em b) e Oxigênio em c).....	69
Figura 5.13 - Análises química a) Pontual por EDS na matriz e inclusão. Mapeamento por WDS da inclusão com morfologia alongada da corrida 1107315 para os elementos Alumínio em b) e Oxigênio em c).....	70
Figura 5.14 - Análises químicas pontuais via EDS da corrida 1107333 a) Inclusão facetada contendo majoritariamente Alumínio e b) Inclusões arredondadas contendo majoritariamente Cromo.	71
Figura 5.15 - Diagrama de Ellingham para alguns óxidos, demonstrando as energias livres de formação do Óxido de Alumínio e Óxido de Cromo adaptado de [34].	73
Figura 5.16 - Rompimentos observados na barra forjada: a) Região do pé e b) Região da cabeça. Corrida 1107315.....	74
Figura 5.17 - Mosaico composto por várias fotos tiradas em microscópio ótico com magnificação de 50x, demonstrando a região do defeito da barra forjada. Corrida 1107315. Ataque: Água Régia.....	75
Figura 5.18 - Detalhes da microestrutura de diferentes regiões dos rompimentos caracterizados da barra forjada. Corrida 1107315. Ataque: Água Régia.	76
Figura 5.19 - Avaliação do resfriamento da barra forjada logo após forjamento. Corrida 1107315.....	77
Figura 5.20 - Difratoograma de Raios - X da amostra bruta de forjamento, com picos destacados que podem ser relacionados à fase CFC. Corrida 1107315.	78
Figura 5.21 - Conformação por laminação a quente da corrida 1107333. a) e b) Laminação a quente; b) Resfriamento da barra logo após térmico da laminação;	

d) e e) Detalhamento dos rompimentos de canto; f) Esquema de marcação de amostras para realização dos ensaios mecânicos e metalográficos.	80
Figura 5.22 - a) Macrografia da barra na condição bruta de laminação demonstrando rompimentos surgidos durante laminação das posições pé e cabeça. b) Mosaico de um quarto da região do pé, detalhando os rompimentos. c), d) e e) e f): microestrutura detalhando um dos defeitos. Direção de ensaio: Transversal. Corrida 1107333. Ataque Água Régia.	82
Figura 5.23 - Avaliação da laminação da corrida 1107333.	83
Figura 5.24 - Mapas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para liga equiatômica de CoCrNi conformada por compressão a quente a (a–d) 850°C, (e–h) 900°C, (i–l) 950°C, and (m–p) 1000°C com a taxa de deformação de (a,e,i,m) 0,001 s ⁻¹ , (b,f,j,n) 0,01 s ⁻¹ , (c,g,k,o) 0,1 s ⁻¹ , e (d,h,l,p) 1,0s ⁻¹ , respectivamente – adaptado de [36]. Microestruturas típicas encontradas para condição bruta de laminação da corrida 1107333 q) e r). Ataque Água Régia.....	85
Figura 5.25 - Avaliação do resfriamento da barra laminada logo após laminação. Corrida 1107333.....	86
Figura 5.26 - Difratoograma de Raios – X da amostra bruta de laminação, com picos destacados que podem ser relacionados à fase CFC. Corrida 1107333.	87
Figura 5.27 – a), b) e c) Microestruturas tipicamente encontradas na corrida 1107333: a), b) e c) bruto de laminação e d), e) e f) tratado termicamente a 1050°C / 2 horas / resfriamento em água, em diferentes magnificações. Direção do ensaio: longitudinal. Ataque: Água Régia.....	88
Figura 5.28 - a) Curva tensão x deformação de engenharia. b) Taxa de encruamento e tensão verdadeira versus deformação verdadeira. Corpos de prova ensaiados na condição de bruto de laminação sob diferentes taxas de deformação. Corrida 1107333.....	91
Figura 5.29 - a) Curva tensão x deformação de engenharia. b) Taxa de encruamento e tensão verdadeira versus deformação verdadeira comparativos entre corpos de prova bruto de laminação e tratado termicamente a 1050°C/2horas/Água. Testes realizados com taxa de deformação constante ao longo de todo o ensaio. Corrida 1107333.	93

Figura 5.30 - Microestruturas longitudinais das regiões deformadas dos corpos de prova de tração, ensaiados com velocidade de deslocamento do travessão de 0,5 mm/min: a) e c) CP 197009 (bruto de laminação); b) e d) CP 235190 (tratado a 1050°C/2horas/Água). Corrida 1107333.	95
Figura 5.31 - Comparação de propriedades mecânicas de tração da liga Cr ₄₀ Co ₃₀ Ni ₃₀ nas condições de bruto de laminação e tratado termicamente com a liga de níquel comercial UNS N10276 produzida pela Villares Metals SA. ...	98
Figura 5.32 - Impacto Charpy-V para as temperaturas ambiente, -75°C e -196°C da liga Cr ₄₀ Co ₃₀ Ni ₃₀ na condição de bruto de laminação e tratado termicamente. Corrida 1107333.	101
Figura 5.33 - Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto Charpy-V avaliadas por estereoscópio, ensaiados a temperatura ambiente, a -75°C e a -196°C (da esquerda para a direita). Corrida 1107333. a), b) e c): Bruto de laminação. d), e) e f): Condição de tratado termicamente a 1050°C / 2 horas / Água. g) Quadro comparativo de porcentagem de fratura dúctil conforme ASTM E23-18 [29].	102
Figura 5.34 - Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto Charpy-V avaliadas por MEV, ensaiados em temperatura ambiente, a -75°C e a -196°C (da esquerda para a direita). Corrida 1107333. a), b) e c): Bruto de laminação. d), e) e f): Condição de tratado termicamente a 1050°C / 2 horas / Água.	103
Figura 5.35 - Análise química semiquantitativa por EDS de inclusões encontradas nas superfícies de fratura do corpo de prova Charpy-V número 235194, corrida 1107333. A imagem a esquerda é do tipo composicional, obtida no modo BSE.	104
Figura 5.36 - Análise química semiquantitativa por EDS de inclusões encontradas nas superfícies de fratura do corpo de prova Charpy-V número 235196, corrida 1107333. A imagem a esquerda é do tipo composicional, obtida no modo BSE.	104
Figura 5.37 - Superfície de fratura do corpo de prova 197010 de impacto Charpy-V demonstrando buracos observados Corrida 1107333.	105
Figura 5.38 - Difratograma de Raios – X dos corpos de prova de impacto, ensaiados a temperatura ambiente, a -75°C e a -196°C para a condição bruta de	

laminação. Intensidades normalizadas pelo maior pico encontrado (curva de – 196°C). Corrida 1107333.	106
Figura 5.39 - Comparação de resistência ao impacto (Charpy-V) da liga Cr40Co30Ni30 nas condições de bruto de laminação e tratado termicamente com a liga de níquel comercial UNS N10276 produzida pela Villares Metals SA.	107
Figura 5.40 - Dureza aferida para material da corrida 1107333 na condição de bruto de fusão, bruto de laminação e tratado termicamente (após laminação), nos corpos de impacto Charpy-V quando ensaiados a temperatura ambiente, a - 75°C e -196°C.	109
Figura 5.41 - Teste t de duas amostras da variável dureza da corrida 1107333, na condição de bruta de laminação e tratada termicamente a 1050°C por duas horas e resfriado em água.	110

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

CFC - Cúbico de Face Centrada

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

EFE - Energia de Falha de Empilhamento

HC - Hexagonal compacto

LE - Limite de Escoamento

LRT - Limite de Resistência à Tração

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

UNS - Unified Numbering System

VIM - Vacuum Induction Melting

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de transpassar desafios impostos na produção de materiais metálicos com propriedades otimizadas para aplicações avançadas, uma nova classe de ligas metálicas vem sendo estudada: as ligas multicomponentes ou de alta entropia. Distintamente do conceito clássico de design de ligas, em que a estratégia era selecionar um componente principal com base em sua característica e, então, adicionar elementos de liga para atingir o balanço de propriedades desejado, as ligas multicomponentes consideram a utilização de componentes em concentrações equiatômicas ou aproximadamente iguais, não possuindo um elemento principal [1] [2], podendo exibir excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas.

Na última década, inúmeros trabalhos têm demonstrado a potencialidade de ligas de alta entropia, ou de ligas multicomponente, para a obtenção de ligas que combinam elevada resistência mecânica com boa ductilidade, principalmente para composições que possuem estruturas cúbicas de face centrada (CFC). Nestas ligas, a elevada resistência mecânica associada ao elevado alongamento resulta de mecanismos de endurecimento por solução sólida associada a mecanismos de aumento de plasticidade tais como TWIP (do inglês, *twinning-induced plasticity*) e TRIP (do inglês, *transformation-induced plasticity*) [3]. Como reportado em [4], a ocorrência de tais mecanismos de plasticidade faz com que, em ensaios de tração em temperaturas criogênicas, algumas ligas, tais como a liga CrMnFeCoNi, apresentem um aumento tanto no limite de escoamento quanto no alongamento, contrariando o paradigma de que com o aumento da resistência mecânica haveria uma perda na ductilidade e tenacidade dos materiais metálicos. Contudo, estudos mais recentes demonstraram que um número crescente de elementos não implica, necessariamente, em maior resistência mecânica, conforme foi observado experimentalmente para as ligas equiatômicas CrMnFeCoNi e CrCoNi [5] [3]. Além disso, também foi mostrado que a composição equimolar não é a composição que maximiza a resistência mecânica das ligas do sistema CrCoNi, mostrando que é possível otimizar a composição química de sistema multicomponentes para atingir propriedades mecânicas superiores.

Valores de limites de resistência da ordem de 900 MPa em temperatura ambiente e 1300 MPa em temperatura criogênica, foram reportados para ligas do sistema CrCoNi. O que fundamenta tal comportamento é, dentre outros fatores, a capacidade de postergar o início da instabilidade plástica, devido a alteração do mecanismo de deformação plástica de deslocamento planar de discordâncias para formação de nanomaclas (efeito TWIP) e transformação de fase durante a deformação (efeito TRIP) [3] [6]. Especificamente, essas ligas apresentam ambos efeitos quando ensaiadas em temperaturas criogênicas.

No trabalho de Courty et al. foi demonstrada a possibilidade de projetar ligas multicomponentes com elevada resistência e ductilidade, por meio de um processo preditivo, com base no endurecimento por solução sólida [7]. As quatro ligas propostas, a saber $\text{Cr}_{25}\text{Co}_{37,5}\text{Ni}_{37,5}$, $\text{Cr}_{33,3}\text{Co}_{33,3}\text{Ni}_{33,3}$, $\text{Cr}_{33,3}\text{Mn}_{10}\text{Co}_{28,3}\text{Ni}_{28,3}$ e $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$ apresentaram ótimas propriedades de resistência e ductilidade, além de boa tenacidade, sendo essa última prevista apenas pela área abaixo da curva tensão versus deformação. Nesse trabalho, mostrou-se que a maior resistência mecânica é obtida pela liga $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$, devido aos maiores efeitos de deformação da rede cristalina e endurecimento por solução sólida, originados das proporções de cada dos elementos presentes.

A maioria dos trabalhos produzidos são restritos a condições de pequena escala (laboratoriais), com massas da ordem de gramas ou poucos quilos (1 a 5 kg). Desta forma, este trabalho visou estudar o comportamento mecânico de ligas multicomponentes do sistema Cr-Co-Ni produzidas em uma escala maior (~50 kg). Este estudo possibilitou também a avaliação de outras características metalúrgicas, tais como os níveis de inclusões, segregação, comportamento e evolução da microestrutura durante processamento à quente em escala superior ao tipicamente reportado para ligas multicomponentes.

Baseado nas previsões da contribuição do endurecimento por solução sólida através do método EARS (do inglês, *Effective Atomic Radii for Strength*), visando o desenvolvimento composições químicas com propriedades mecânicas otimizadas, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ (% atômica) foi escolhida para esse trabalho, por possuir promissoras propriedades [7]. Além disso, cálculos termodinâmicos

computacionais utilizando o método CALPHAD mostraram que a temperatura de formação de fase sigma para esta liga é relativamente baixa, aproximadamente 900 °C, o que permitiria uma maior flexibilidade para a seleção das temperaturas de laminação a quente da mesma. A produção e caracterização estrutural e avaliação das propriedades mecânicas da liga produzida foram realizadas a partir de uma parceria entre a empresa Villares Metals e o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho consistiu em:

- Produzir a liga multicomponente $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ (% atômica) em escala semi-industrial (lingote de ~ 50 kg) em um forno de indução à vácuo, com posterior pré-forjamento, tratamento térmico de homogeneização, laminação a quente e tratamento térmico.
- Avaliar a evolução macro e microestrutural do material durante toda a rota de processamento.
- Avaliar o comportamento mecânico da liga em termos de dureza, resistência à tração e resistência ao impacto através de ensaios normatizados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de Alta Entropia

O método convencional de desenvolvimento de novas ligas baseia-se em selecionar um componente principal com base em uma necessidade primária, como resistência mecânica ou à corrosão, e, então, justificar a adição de outros elementos para conferir propriedades secundárias. Essa estratégia levou ao desenvolvimento de inúmeras ligas de êxito com um bom balanço entre propriedades de engenharia como exemplo superligas de Níquel para aplicações em altas temperaturas e aços inoxidáveis especiais. Cantor [1] foi o primeiro a mencionar que esse tipo de estratégia levava a uma grande produção de conhecimento em materiais baseados em apenas um ou eventualmente dois componentes, no entanto muito pouco ou praticamente nenhum em ligas contendo vários componentes em proporções aproximadamente iguais.

O entendimento das regiões próximas aos cantos e arestas de um diagrama de fase de uma liga multicomponente é bem desenvolvido para metais de alto interesse comercial, enquanto pouco se conhece sobre o centro destes diagramas, i.e., as regiões multicomponentes concentradas. Tais regiões são demonstradas respectivamente nos diagramas ternário e quaternário da Figura 3.1. Uma forma para explorar o espaço multicomponente é ampliar o método convencional de maneira a se aumentar a concentração de elementos de liga. Uma segunda condição de exploração de novas composições multicomponentes é utilizar substituições equiatômicas ou quase equiatômicas de elementos químicos similares [8]. Ainda, visando a economia de recursos, o emprego de simulações computacionais para a previsão de ligas promissoras, como exemplo o uso do método CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagrams) de termodinâmica computacional.

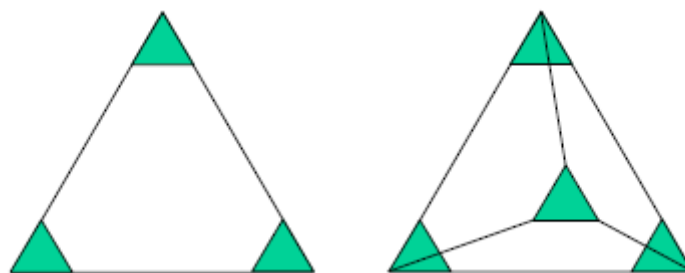


Figura 3.1 - Diagrama esquemático a) Ternário e b) Quaternário demonstrando em verde as regiões bem conhecidas e em branco as regiões pouco conhecidas. Adaptado de [8].

Seguindo a ideia de se explorar as regiões desconhecidas dos diagramas, a fim de se obter ligas metálicas que apresentem propriedades diferenciadas, com aplicações reais, nos últimos anos as ligas de alta entropia – LAE foram propostas e estudadas em diversas condições de composição química e processamento. Compostas por múltiplos componentes principais, elas podem apresentar propriedades impressionantes, como alta resistência mecânica e dureza, ótima resistência à corrosão, estabilidade térmica, fadiga e tenacidade, quando comparadas às ligas metálicas tradicionais. Cabe aqui ressaltar que nem todas as composições geram tais propriedades; o real desafio atualmente é encontrar meio de prever onde estas composições se localizam no vasto campo multicomponente.

Diversas LAEs já encontradas são ótimas candidatas para várias aplicações onde atualmente se utilizam ligas menos concentradas. Estudos iniciais indicaram que devido a sua maior entropia de mistura, essas ligas resultam em soluções sólidas com estruturas simples como cúbica de face centrada (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC), reduzindo o número de fases do sistema [2]. Entretanto, esse conceito foi posteriormente contraposto por Miracle e Senkov, demonstrando que o equilíbrio de fases é uma contribuição conjunta entre entropia e entalpia de cada fase, de maneira que uma liga de alta entropia configuracional não será necessariamente monofásica. Além disso, no mesmo estudo foi afirmado que entropia e entalpia

não são independentes e ambas fortemente variam em função da composição da liga [6].

Atualmente existem duas definições para as ligas de alta entropia (LAE) [2], a primeira baseada na entropia e a segunda na composição química. A definição por composição considera ligas que contenham pelo menos cinco componentes, cada um com porcentagens atômicas (%at.) entre 5% e 35%. O conceito pode ser expresso pela equação:

$$n_{maior} \geq 5, 5 \text{ at. \%} \leq c_i \leq 35 \text{ at. \%} \text{ e } n_{menor} \geq 0, c_j \leq 5 \text{ at. \%}, \quad 3.1$$

onde n_{maior} e n_{menor} são os números de maior e menor elementos, respectivamente. c_i e c_j são as porcentagens atômicas do elemento maior, i , e o elemento menor, j , respectivamente. Com base nessa definição, LAEs não precisam apresentar necessariamente concentrações equiatômicas ou quase equiatômicas, podendo até mesmo conter elementos em menores concentrações, para possibilitar a melhora de algumas propriedades, como, ductilidade, tenacidade, resistência à oxidação, etc. [9].

Já a definição baseada na entropia considera o “caos inerente” do sistema. De acordo com o princípio estatístico da termodinâmica de Boltzmann, a relação quantitativa entre entropia e aleatoriedade é dada pela equação:

$$\Delta S_{conf} = k \ln(w) \quad 3.2$$

onde k é a constant de Botzmann e w é o número de possibilidades de arranjo de átomos. A entropia total de mistura pode possuir quatro contribuintes conforme equação 3.3:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{mix}^{conf} + \Delta S_{mix}^{vib} + \Delta S_{mix}^{elec} + \Delta S_{mix}^{mag} \quad 3.3$$

sendo que cada fator corresponde a entropia configuracional, vibracional, eletrônica e magnética (nessa ordem). Dentre essas, a entropia configuracional é a componente que mais tende a variar em uma transformação de fases. Para uma liga com concentração equiatômica, a entropia configuracional de uma liga com solução sólida completa pode ser expressa pela equação 3.4, cabe aqui ressaltar que esta equação é usada mesmo se a liga apresentar mais de uma fase, i.e., mesmo se esse não for o valor real da entropia configuracional da liga.

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln(n). \quad 3.4$$

Dessa forma, ligas de alta entropia são definidas por esse conceito como aquelas que apresentam entropia configuracional superior a $1,5R$. Como esse valor é o menor limite para ligas de alta entropia, foram criadas também as definições de média e baixa entropia, conforme observado no esquema da Figura 3.2.

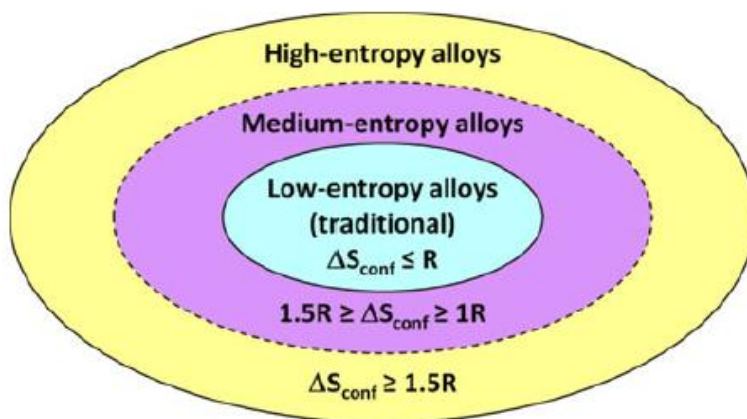


Figura 3.2 - Divisão de ligas metálicas com base em sua entropia configuracional. Adaptado de [10].

De forma resumida, é possível descrever ligas multicomponentes como aquelas que não apresentam um único elemento principal, possibilitando uma

enorme liberdade de design e propriedades. Existem outras nomenclaturas para o mesmo tipo de material, como, ligas complexas concentradas, ligas multicomponentes complexas, etc. [2].

No período inicial de desenvolvimento de LAEs foi dado muito foco para a questão da entropia e avaliar se uma liga se enquadra ou não em certa definição. Cada vez mais esta questão de nomenclatura e definições vem levando a adotar outros nomes destas ligas, que não a prendem a nenhuma definição, exemplos são: (1) Ligas multicomponentes, (2) Ligas com Elementos Multiprincipais (do inglês, *multi-principal element alloys* – MPEAs) ou (3) Ligas Complexas e Concentradas (do inglês, *complex concentrated alloys* – CCAs). Estas definições não prendem a composição e número de fases em nenhuma faixa e permite que o foco de pesquisa esteja onde o maior interesse está – encontrar ligas com melhores combinações de propriedades do que as atualmente existentes.

Assim, uma segunda geração de ligas de alta entropia foi definida como aquela que apresenta no mínimo quatro elementos, com balanceamento químico levemente deslocado dos centros dos diagramas composicionais, podendo ser não equimolar. Consoante a isso, essa nova geração possibilita ainda balanceamentos que favoreçam a presença de uma segunda fase endurecedora, como, a precipitação mediante envelhecimento ou a transformação de fase induzida por deformação (TRIP) [2].

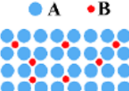
Classificação	Componente	Característica	Composição	Arranjo dos átomos	Ligas típicas
Ligas tradicionais	1-2 componentes principais	Mais resistente que o elemento puro			Fe-Ni, Fe-C, Cu-Al, Al-Mg
1ª geração de LAE	Pelo menos 5 elementos principais	Monofásica, equimolar			CoCrFeNiMn, AlCoCrFeNi
2ª geração de LAE	Pelo menos 4 elementos principais	Duas ou mais fases, não equimolar			NbMoTaW, Al _{0.3} CoCrFeNi, Fe ₅₀ Mn ₃₀ Cr ₁₀ Co ₁₀

Figura 3.3 - Comparativo entre primeira e segunda geração de ligas de alta entropia. Adaptado [2].

Ao longo de 16 anos desde o primeiro registro sobre LAE realizado por Brian Cantor [1], diversas composições foram estudadas e reportadas, algumas delas demonstrando excelentes propriedades mecânicas, como, dureza superior, excelente plasticidade, excelente resistência à corrosão e estabilidade térmica, além de propriedades mecânicas superiores em elevadas temperaturas e outras propriedades interessantes [6].

3.1.1 Sistema CrMnFeCoNi

Dentre todos os tipos de ligas de alta entropia reportadas até o momento, destacam-se as ligas do sistema CrMnFeCoNi, cujo a liga quinaria equimolar apresenta uma estrutura monofásica cúbica de face centrada (CFC). Para a composição $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$ foi verificada a ausência de formação de estruturas vítreas, mesmo quando fundida por meio de processo que permite alta taxa de extração de calor (Melting Spinning), indicando que o princípio da confusão não se aplica [1]. Como a diferença dos tamanhos atômicos dos componentes Fe / Mn / Ni / Co / Cr é de menos de 15% e a eletronegatividade de todos os elementos é similar, a formação de uma solução sólida pode ser esperada pela regra de Hume-Rothery [1]; assim, o que explica esta liga ser monofásica não é apenas sua entropia, mas sim a similaridade entre os elementos envolvidos.

Desafiando a hipótese de que um maior grau de desordem no sistema, isto é, entropia configuracional, está fortemente relacionada ao endurecimento por solução sólida devido a elevada distorção do parâmetro de rede do sistema [10], foi demonstrado por Galie e George [5] que um aumento no número de componentes da liga de média entropia CrFeCoNi de 4 para 5 na liga de alta entropia CrMnFeCoNi, tem um efeito praticamente inexistente no aumento da resistência mecânica.

Estudos posteriores de famílias de ligas cúbicas de face centrada com ligas de média entropia contendo elementos do sistema CrMnFeCoNi não encontraram correlação sistemática entre o número de elementos presentes

(entropia configuracional) com propriedades mecânicas. Como exemplo, foi verificado que a liga de média entropia CrCoNi apresentava o maior limite de escoamento e dureza quando comparada com ligas quartenárias e quinárias, conforme pode ser observado na Figura 3.4 [3].

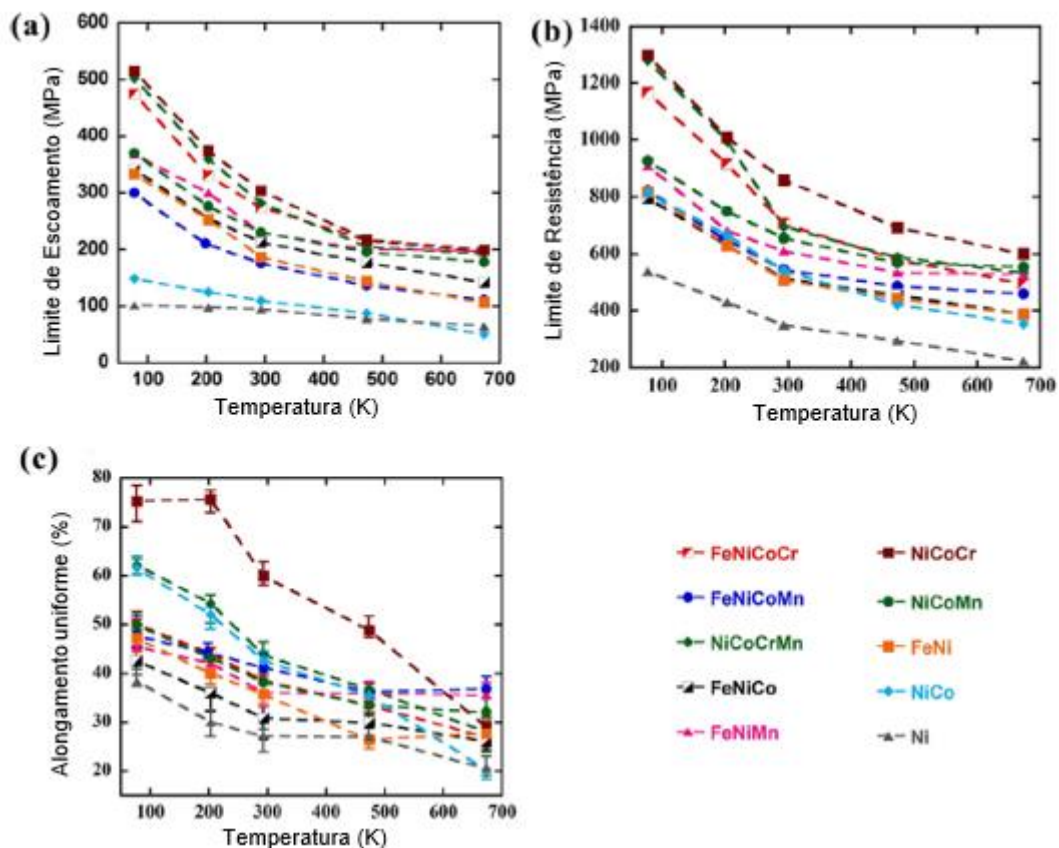


Figura 3.4 - Figura 2. Resultados obtidos em função da temperatura para as propriedades de a) Limite de escoamento, b) Limite de resistência à tração e c) Alongamento uniforme, para as ligas do sistema CrMnFeCoNi. Adaptado de [3].

Os resultados obtidos por Wu et al. [3] apontaram que, apesar da liga CrCoNi possuir menor entropia configuracional, possuía melhores propriedades mecânicas, indicando que tais características, como o limite de escoamento, não são apenas função do número de elementos que compõem a liga metálica, mas também do tipo de elemento utilizado, sendo que o Cr foi o mais promissor em

aumento de resistência. Como discutido no trabalho de Varvenne et al. [11], o qual faz uma previsão do endurecimento de ligas de alta entropia de estrutura CFC, o grau de desajuste volumétrico entre os átomos presentes juntamente com o módulo de elasticidade da liga são os fatores preponderantes nas propriedades mecânicas da liga.

Foi verificado por Gludovatz et al. que a liga equiatômica CrMnFeCoNi apresenta uma alteração no mecanismo de deformação de deslocamento planar de discordâncias para a formação de nanomaclas em função da temperatura em que é solicitada. Para temperaturas sub-zero, o segundo mecanismo é ativado, contribuindo para excelente tenacidade à fratura, taxa de encruamento e alongamento até a ruptura [12]. No trabalho de Lapanche et al. [13], os dois motivos pelos quais o limite de resistência mecânica da liga CrCoNi é superior a liga quinária são um maior limite de escoamento e taxa de encruamento, o que permite a tensão mínima para o início de maclação ser atingida mais rapidamente (para menores deformações), de maneira que o processo de formação de nanomaclas ocorra para uma maior faixa de deformação. Tal comportamento permite que o empescoçamento do corpo de prova por instabilidade plástica ocorra mais tardiamente na liga ternária quando comparada à CrMnFeCoNi. Esses resultados se mostraram promissores para justificar uma ampliação na pesquisa de diferentes composições de ligas do sistema CrCoNi, com o objetivo de aumento de resistência mecânica.

Gludovatz et al. [4] estudou o comportamento mecânico da composição equiatômica CrCoNi, avaliando o efeito da temperatura nas propriedades de resistência mecânica e tenacidade. Eles encontraram ótimos valores de limite de resistência ~ 850 MPa e 1300 MPa, além de elevada tenacidade à fratura variando de 200 MPa.m^{1/2} a 270 MPa.m^{1/2} quando ensaiados nas temperaturas ambiente e a – 196°C, respectivamente. A Figura 3.5 demonstra de maneira resumida os resultados dos ensaios de tração unidirecional e integral J de tenacidade à fratura.

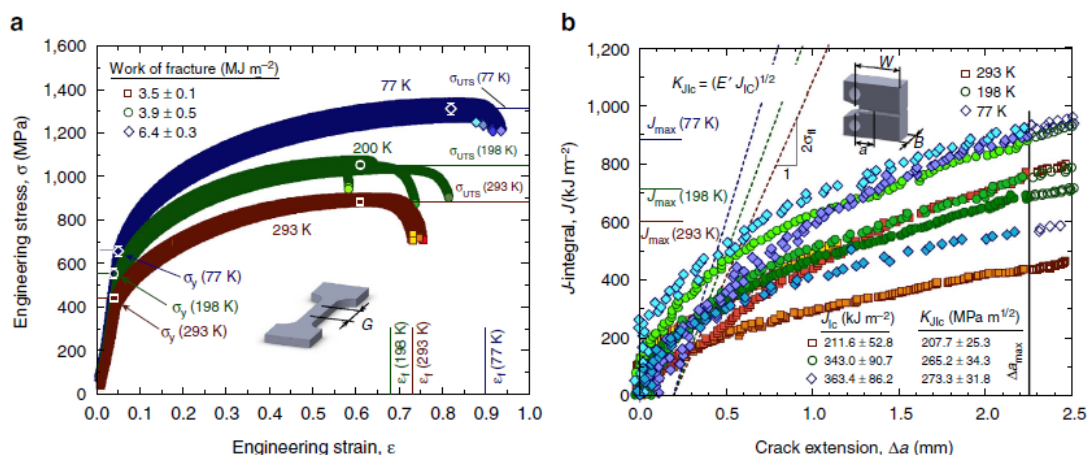


Figura 3.5 - Ensaios mecânicos realizados em diferentes temperaturas para a liga CrCoNi - a) Ensaio de Tração e b) Tenacidade à fratura. Adaptado de [4].

A liga de média entropia CrCoNi analisada compara-se com classes de metais e ligas metálicas quando cruzadas as informações de tenacidade à fratura e limite de escoamento. A combinação dessas duas propriedades é superior a aços de aplicações criogênicas, como inoxidáveis austeníticos e ligas com alta concentração de Níquel, além de exceder todos os valores registrados para ligas de alta e média entropia, conforme observado na Figura 3.6 [4].

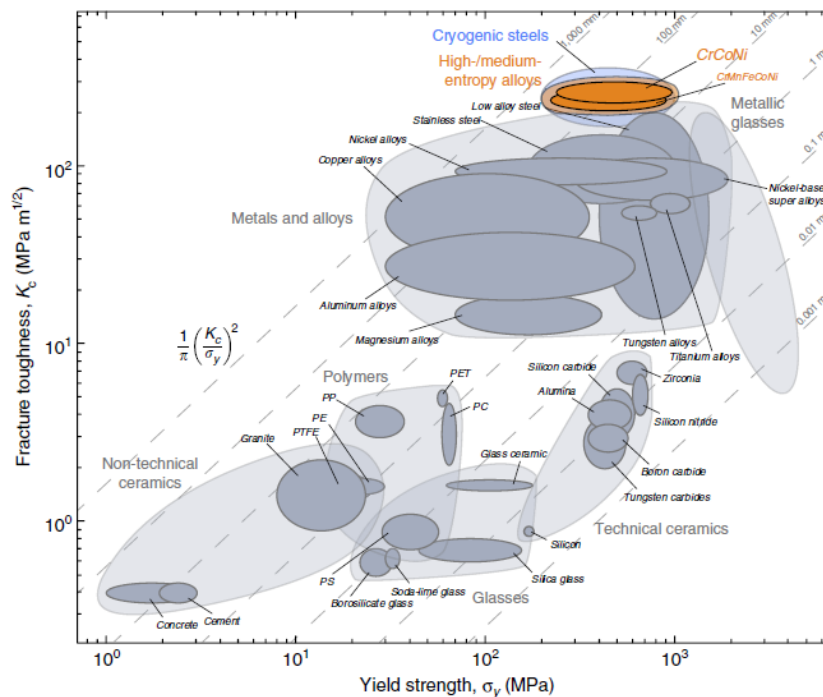


Figura 3.6 - Mapa de Ashby de Limite de Escoamento x Tenacidade à Fratura. Adaptado de [4].

É consolidado o conhecimento metalúrgico de que o aumento da resistência mecânica geralmente leva a um decréscimo na ductilidade de ligas, conhecido como “paradoxo resistência-ductilidade”, identificado para inúmeras ligas, como observado na Figura 3.7. Algumas ligas de alta entropia do sistema CrFeMnCoNi monofásicas com baixa energia de falha de empilhamento se contrapõe a essa ideia, sendo ao mesmo tempo mais resistentes e mais dúcteis do que ligas convencionais, contradizendo o comportamento típico da maioria das ligas conhecidas até os dias atuais. Logo, a formação de nanomacclas não é o único fator para esse comportamento, mas também o endurecimento por solução sólida possui um importante papel nesse processo [14]. Diversas pesquisas estão em andamento para se entender quais outras interações atômicas são fundamentais para que uma liga consiga aumentar estas duas propriedades ao mesmo tempo. Esse entendimento é crucial para guiar o desenvolvimento de novas composições.

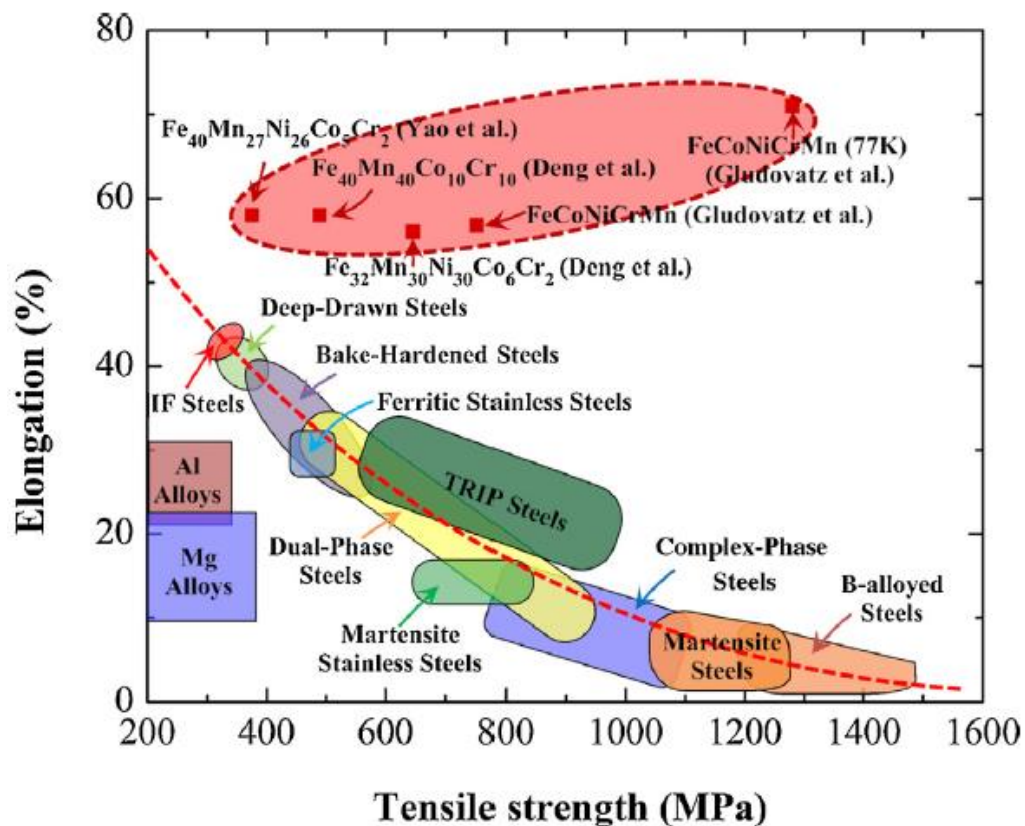


Figura 3.7 - Gráfico comparativo de Limite de Resistência versus Alongamento Uniforme a temperatura ambiente para ligas de alta entropia e ligas convencionais. Adaptado de [14].

No trabalho realizado por Coury et al. [7], a metodologia EARS (*“Effective Atomic Radii for Strength”*) em conjunto com os modelos de Varvene et al. [11] e Toda-Caraballo et al. [15] sobre endurecimento em ligas multicomponentes, simulações foram feitas com a finalidade de avaliar o efeito de diferentes composições do sistema CrNiCo nas propriedades mecânicas. Foi verificado que, apesar da liga equiatômica $\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{33,3}\text{Co}_{33,3}$ possuir resistência mecânica considerável, a composição equimolar não era o que efetivamente resultava em otimização de tal propriedade. Os cálculos previam que composições mais ricas em Cr levavam a mais altas resistências mecânicas, conforme observado na

Figura 3.8. A Figura 3.9 demonstra como a entropia configuracional varia em função da composição das ligas simuladas.

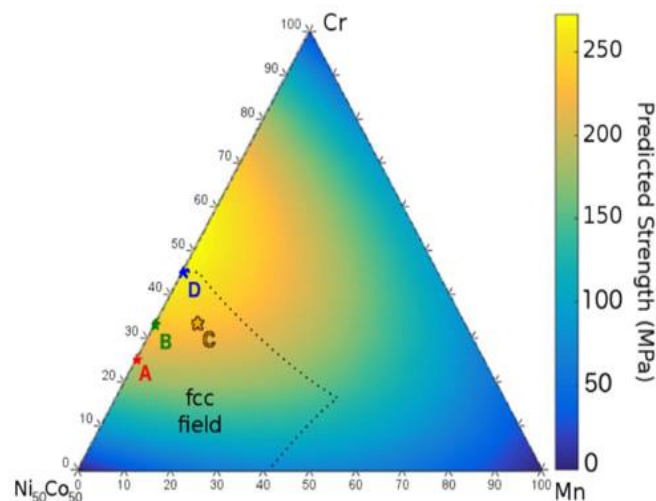


Figura 3.8 - Componente de endurecimento por solução sólida na isopleta $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{-Cr-Mn}$ mostrando a seleção de 4 ligas A-D, adaptado de [7].

Dentre as quatro composições avaliadas, a saber A- $\text{Cr}_{25}\text{Co}_{37,5}\text{Ni}_{37,5}$, B- $\text{Cr}_{33,3}\text{Co}_{33,3}\text{Ni}_{33,3}$, C- $\text{Cr}_{33,3}\text{Mn}_{10}\text{Co}_{28,3}\text{Ni}_{28,3}$ e D- $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$, aquela que de fato apresentou maior resistência mecânica, aliada a uma elevada ductilidade foi a D ($\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$), como pode ser visto Figura 3.10.

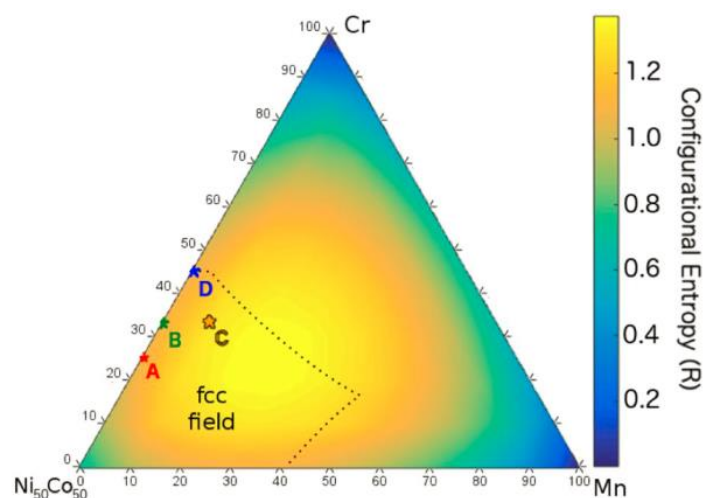


Figura 3.9 - Entropia configuracional calculada para 04 composições (A - D) analisadas. Adaptado de [7].

É possível verificar, com base nas Figura 3.8, Figura 3.9 e Figura 3.10 que as composições que apresentam maior entropia configuracional não são as com maior resistência mecânica, conforme teoria inicialmente definida para ligas de alta entropia, justificando a continuação de estudos de ligas não-equiatómicas do sistema CrCoNi, além de reforçar a importância de explorar o vasto campo composicional das ligas multicomponente usando ferramentas preditivas.

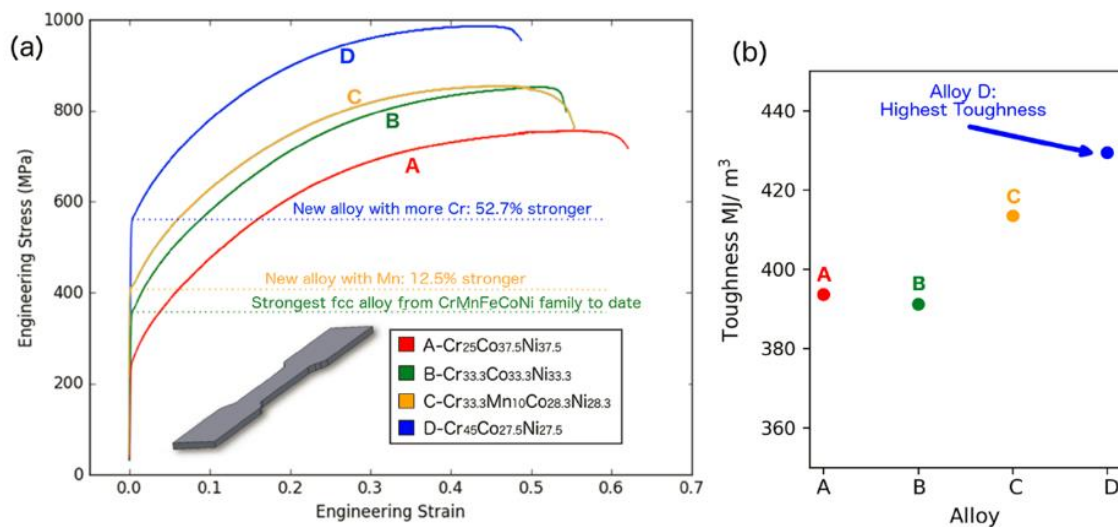


Figura 3.10 - (a) Curvas experimentais de tensão deformação das ligas A-D. (b) Tenacidade calculada pela área abaixo das curvas tensão x deformação para cada uma destas ligas, adaptado de [7].

3.2 Tenacidade de Ligas Metálicas

3.2.1 Efeito do tamanho de grão e mecanismos de tenacificação (TWIP e TRIP) na tenacidade

A ocorrência dos fenômenos de “*Transformation Induced Plasticity – TRIP*” e “*Twinning Induced Plasticity – TWIP*” além de outros fatores, dependem também da Energia de Falha de Empilhamento (EFE), e são importantes fenômenos para aumento da plasticidade em ligas metálicas em adição a outros mecanismos tidos como clássicos, como o efeito da redução do tamanho de grão por meio do histórico de processamento e tratamento térmico adequado do produto final [16].

Uma falha de empilhamento é um defeito planar onde a sequência de empilhamento é interrompida e pode ser medida através de uma energia por unidade de área. De maneira prática, o valor representa a energia necessária para ocasionar um defeito de empilhamento em uma estrutura cristalina

compacta e sua amplitude está relacionada aos mecanismos de deformação de cristais CFC e/ou HCP. Maclas de deformação é o processo no qual uma região do cristal sofre um cisalhamento, resultando em uma estrutura original do cristal em uma nova orientação. De maneira simplista, esse fenômeno de deformação plástica geralmente resulta em uma estrutura espelhada de átomos do cristal original em um plano. Quando uma macla em crescimento atinge uma região plana, é formada uma inclinação típica facilmente identificada por microscopia ótica em metais CFC. Tais condições podem ser observadas na Figura 3.11.

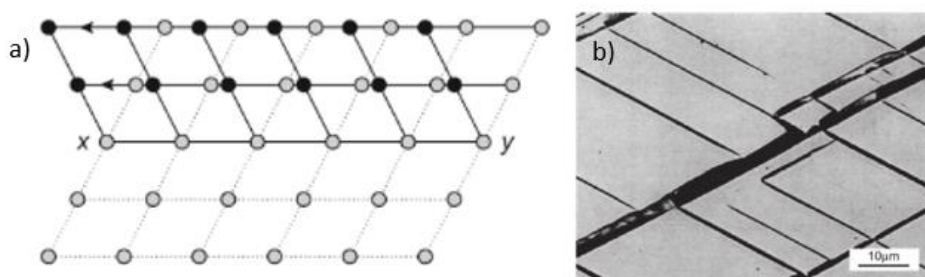


Figura 3.11 - a) Arranjo esquemático de átomos em uma macla. Os círculos da cor cinza representam os átomos antes do processo de deformação, e os círculos pretos representam as posições após maclagem. b) Maclas de deformação observadas em uma liga Fe-Si 3,25%. Adaptado de [17].

A ocorrência de TWIP está relacionada à energia de falha de empilhamento e ocorre normalmente em ligas que apresentam valores de EFE médios. De maneira geral, materiais que possuem energia de falha de empilhamento intrínseca (γ) $< 15 \text{ mJ/m}^2$ apresentam transformação de fases no estado sólido quando submetido a deformação (efeito TRIP). Para materiais que possuem EFE intermediária, entre 15 e 45 mJ/m^2 , normalmente ocorre o mecanismo de maclação; já materiais com elevada EFE, maior que 45 mJ/m^2 , os mecanismos de deformação se dão quase sempre exclusivamente por deslocamento de discordâncias. A temperatura tem uma grande influência no processo de deformação por maclação e plasticidade de aços TWIP, uma vez

que a magnitude da energia de falha de empilhamento em metais CFC geralmente aumenta com a temperatura [16].

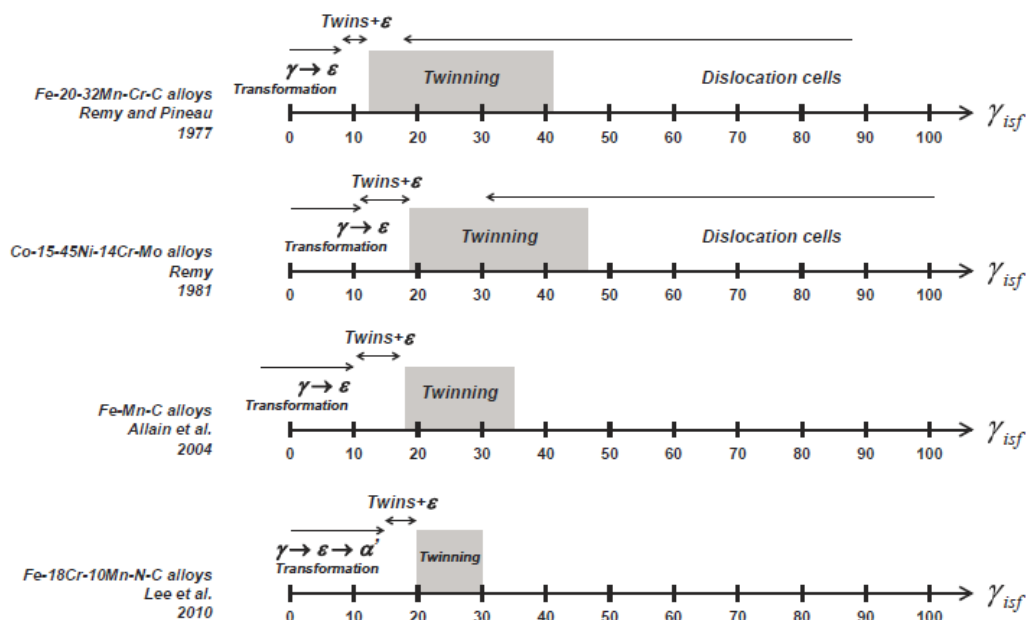


Figura 3.12 - Faixas de energia de falha de empilhamento intrínseca para transformação de fase, deformação por maclas e deslizamento de discordâncias em aços - CFC reportadas na literatura. Adaptado de [16].

Foi demonstrado por Y. Deng et al. [18] que a liga de alta entropia $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ apresenta propriedades mecânicas similares a da liga equiatômica FeMnNiCoCr , entretanto, diferentemente da segunda, foi observado a formação de maclas de dimensões nanométricas também à temperatura ambiente para deformações verdadeiras superiores a 10%, levando o material a se comportar tipicamente como aços TWIP. Tal ocorrência pode ser explicada por uma provável menor energia de falha de empilhamento da liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ quando comparada com a equiatômica (20 a 25 mJ/m²) [19].

O efeito TWIP é caracterizado pela formação de maclas, induzindo o efeito usualmente denominado de Hall-Petch dinâmico. Este, por sua vez, gera um aumento significativo no encruamento do material devido ao fato dos contornos

de macla atuarem como barreiras adicionais ao movimento das discordâncias, de forma que a instabilidade plástica é postergada, levando a uma maior capacidade de deformação plástica [16]. Isto pode ser entendido empregando o critério de instabilidade plástica de Considère [17], o qual prevê que a instabilidade ocorra quando a tensão real se iguala à taxa de encruamento instantânea, conforme equação:

$$\sigma = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad 3.5$$

Na Figura 3.13 é possível se observar um comparativo entre um aço IF (CCC) estabilizado ao Titânio e um austenítico (CFC) Fe-18%Mn-0,6%-1,5%Al.

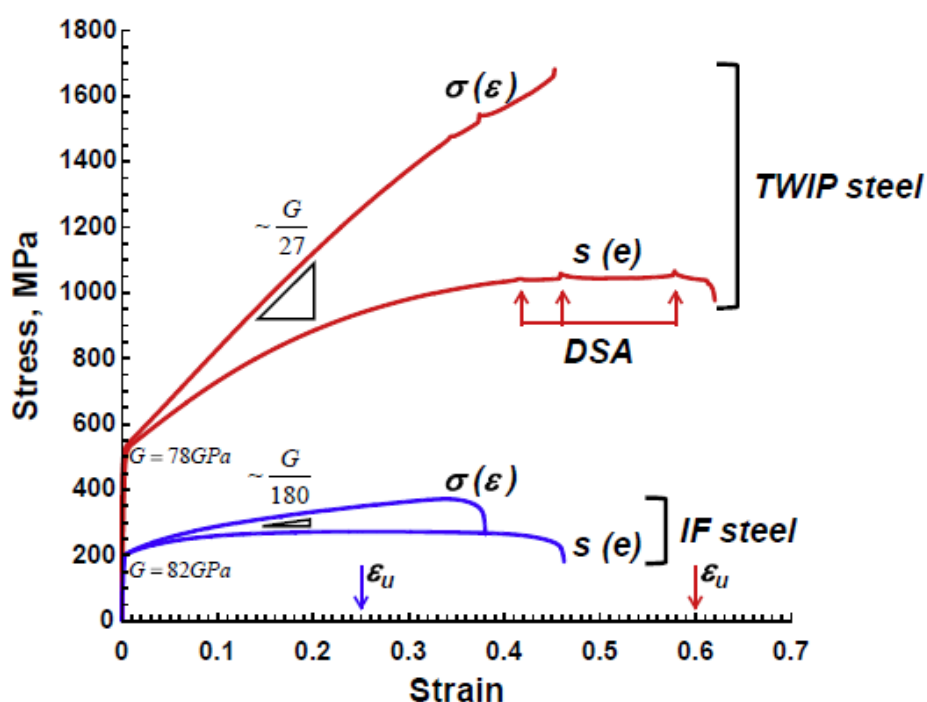


Figura 3.13 - Comparação dos comportamentos das curvas de tensão-deformação produzidas em um ensaio de tração uniaxial de um aço IF ferrítico (CCC) estabilizado ao Titânio com um austenítico (CFF) Fe-18%Mn-0,6%-1,5%Al TWIP. Adaptado de [16].

Esse tipo de comportamento possibilita aos materiais que sofrem efeito TWIP valores de limite de resistência superiores associados a alongamentos excepcionais, resultando, também, em elevada capacidade de conformação. O aço TWIP, além de ser mais resistente, é mais dúctil, apresentando melhor tenacidade à fratura, o que se traduz em melhor conformabilidade em chapas, como visto na Figura 3.14. Por este motivo, tais materiais se tornam extremamente interessantes, justificando seu extenso estudo.

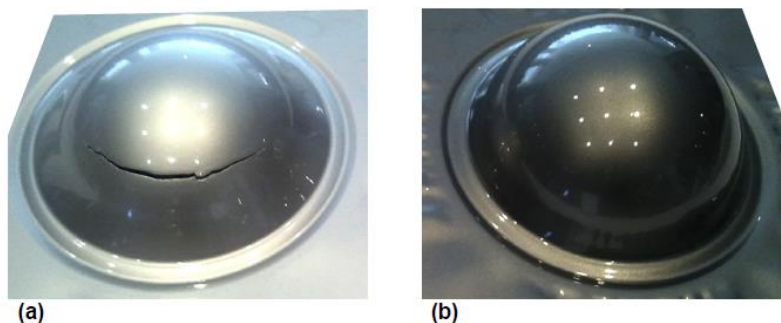


Figura 3.14 - Comparação de conformabilidade entre a) Aço IF (CCC) estabilizado ao Ti e b) Aço austenítico TWIP (CFF) Fe-18%Mn0,6%C-1,5%Al. O aço TWIP apresenta maior ductilidade e taxa de encruamento, de maneira que sua conformabilidade supere a do aço IF. Adaptado de [16].

Objetivando uma melhora das propriedades mecânicas, Zhiming Li et al. [20] produziram uma liga bifásica, que apresentava endurecimento por interfaces, por solução sólida e por transformação induzida por deformação (TRIP). Esse último mecanismo está associado a alta à diminuição da estabilidade de fase. A confecção da liga TRIP-DP-HEA (do inglês, *Transformation Induced Plasticity – Dual Phase – High Entropy Alloy*) foi baseada em uma composição não equiatômica do sistema $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ (at.%), que apresenta parcial transformação martensítica durante resfriamento, resultando em duas fases que possuem máxima contribuição de endurecimento por solução sólida e a uma fase (CFC) que, devido a sua menor EFE, sofre transformação induzida por deformação. Partindo-se da variação dos teores de Manganês de

45% a 30%, a microestrutura foi avaliada por meio de Difração de Raios – X e EBSD, validando a composição com 30% de Mn como necessária para a formação da estrutura desejada, conforme Figura 3.15.

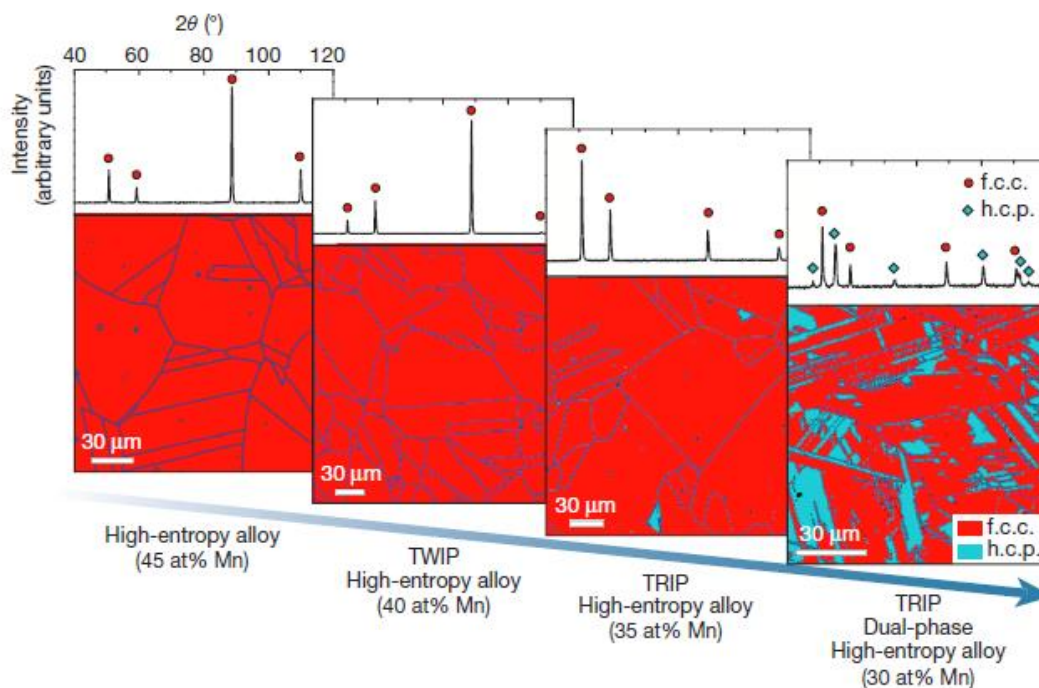


Figura 3.15 - Evolução da microestrutura e estabilização de fases em uma liga $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$ para diferentes teores de Mn. Adaptado de [20].

A presença de uma segunda fase em uma liga de alta entropia e a ocorrência do mecanismo de TRIP, de fato contribuem para o aumento de resistência mecânica, vide curvas de tensão deformação comparativas entre a liga $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ e a equiatômica FeMnNiCrCo , considerada uma das ligas de maior sucesso até o momento [12]. Ainda, a redução do tamanho de grão pode contribuir para um maior alongamento até a fratura e maior taxa de encruamento, possibilitando aumento da tenacidade do material, dado que a área sob as curvas de tensão deformação da liga $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ para um tamanho médio de grão de 4,5 μm é maior que a de 45 μm [20], conforme Figura 3.16. Cabe ressaltar que o refino de grão nem sempre leva à melhores

ductilidades; a presença desta característica varia de composição para composição.

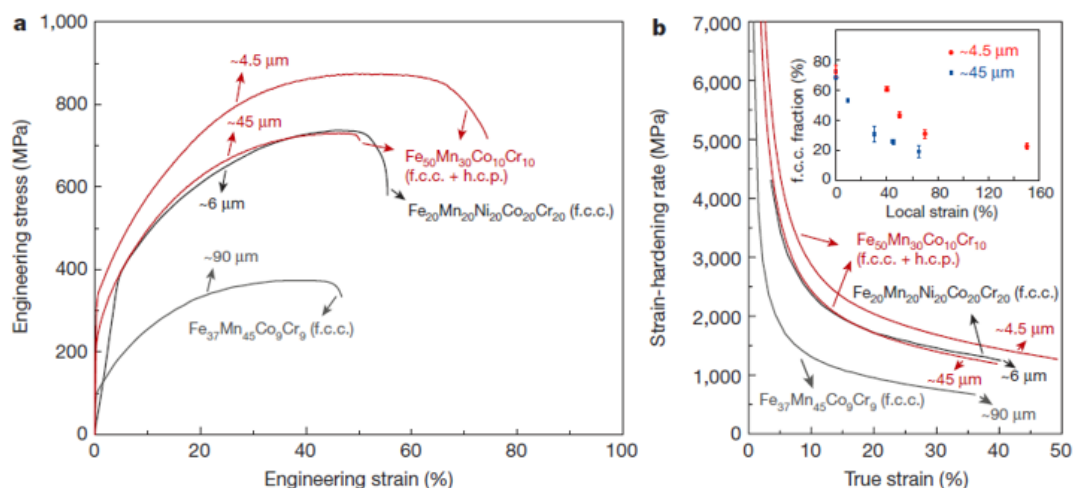


Figura 3.16 - Curvas comparativas entre diferentes LAE a) Tensão - Deformação de Engenharia e b) Taxa de Encruamento - Deformação Verdadeira. Adaptado de [20].

Em contraste com outros métodos de aumento de resistência mecânica em aços, o refinamento de grão é o mais promissor para melhorar a tenacidade do material, isto é, sua capacidade de absorver energia quando submetido solicitações de impacto. Conforme detalhado no trabalho de M. Calcagnotto et al. [21], a diminuição do tamanho de grão leva a uma melhora da tenacidade de um aço DP (Dual Phase), uma vez que a tensão para que ocorra fratura por clivagem é aumentada, reduzindo o tamanho máximo da trinca e, então, a tensão na ponta da mesma. Isso é demonstrado na prática pela diminuição da temperatura de transição frágil dúctil e maiores valores de energia absorvida no ensaio de impacto. Tal efeito foi vastamente estudado para diferentes grupos de materiais metálicos e é de conhecimento metalúrgico geral que a redução do tamanho de grão é geralmente o método mais efetivo para aumentar a tenacidade dos materiais metálicos [22].

Com relação ao aumento da resistência mecânica dos materiais metálicos por refinamento de grão, Hall [23] e Petch [24] foram os primeiros a descrever,

em trabalhos independentes, uma relação direta entre o tamanho do grão ferrítico com a dureza e resistência mecânica do materiais, chegando à seguinte relação:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad 3.6$$

onde σ_y é o limite de escoamento, σ_0 a resistência mecânica intrínseca, k_y é o coeficiente de resistência de contorno de grão e d é o tamanho de grão. Os parâmetros σ_0 e k_y são constantes experimentais de um material, fazendo com que a relação entre tamanho de grão $d^{-1/2}$ e limite de escoamento seja linear, como pode ser visto na Figura 3.17 em que Morrison [25] exemplifica a relação existente para vários aços, mostrando-se válida para tamanhos de grão superiores a $1\mu\text{m}$.

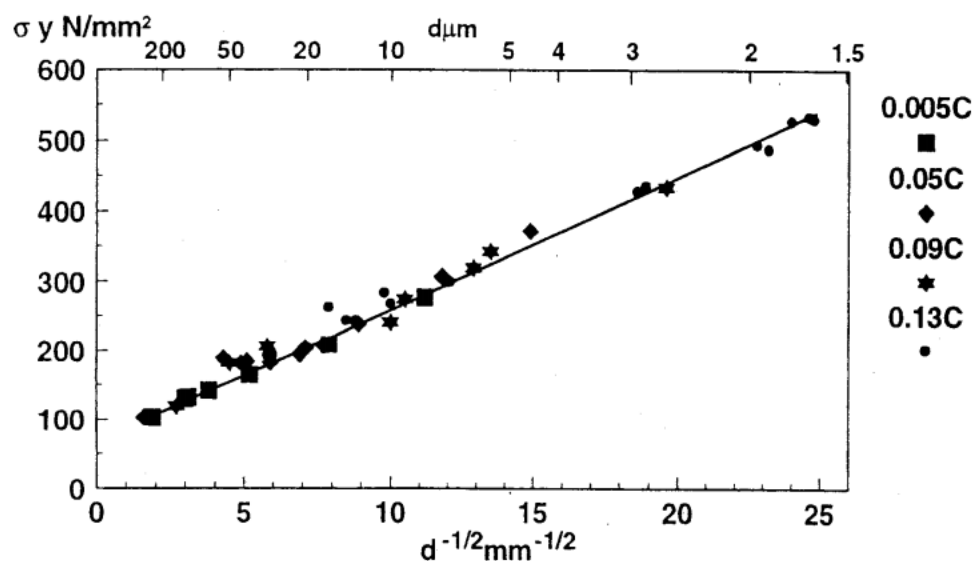


Figura 3.17 - Relação entre o limite de escoamento e o inverso da raiz quadrada do diâmetro de grão para aços ao Manganês. Adaptado de [25].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processamento da Liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$

Foram fundidas em condições distintas 02 corridas da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ em um forno de indução à vácuo, seguido de lingotamento e caracterização dos lingotes na condição de bruto de solidificação. Amostras para análise química, bem como níveis de inclusões e microestrutura, foram retiradas para avaliação de segregação (macro e micro), além da distribuição e composição química das inclusões.

O lingote da primeira corrida, número 1107315, foi homogeneizado em um forno estacionário, conformado por forjamento a quente, em temperatura inicial de 1260°C e resfriado ao ar calmo. Novas amostras para avaliação da estrutura foram retiradas após essa etapa. A previsão inicial era utilizar o tarugo obtido após o forjamento para posterior laminação em barra com seção chata, entretanto, ele apresentou rompimentos severos, impossibilitando que a continuação do estudo fosse garantida. Dessa maneira, foram coletadas amostras para caracterização dos defeitos e o tarugo foi retalhado em várias partes para ser utilizado como matéria prima para a fusão da segunda corrida, a qual seguiria uma rota de processamento menos complexa que a inicialmente prevista, considerando fusão e laminação direta sem a etapa intermediária de forjamento.

A segunda corrida, número 1107333, foi produzida a partir das sobras da primeira, além de adição de matéria prima virgem para completar a massa perdida durante forjamento. Após a solidificação, o lingote foi homogeneizado e destinado a laminação a quente em temperatura de 1200°C em um laminador de escala semi-industrial, com posterior retirada de amostras para avaliação estrutural e realização de ensaios mecânicos na condição de bruto de laminação. Posteriormente, parte da barra obtida foi tratada termicamente a 1050°C por duas horas e seguida de resfriamento em água e novos corpos de prova foram confeccionados para avaliação mecânica e estrutural.

O esquema da Figura 4.1 demonstra de maneira resumida o roteiro de processamento empregado em cada corrida estudada nesse trabalho.

Todas as etapas de fusão, homogeneização, pré-forjamento, laminação, ensaios mecânicos e caracterizações estruturais, foram realizadas nas instalações da Villares Metals. As demais caracterizações, como Difração de Raios – X e avaliação estrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) – UFSCar.

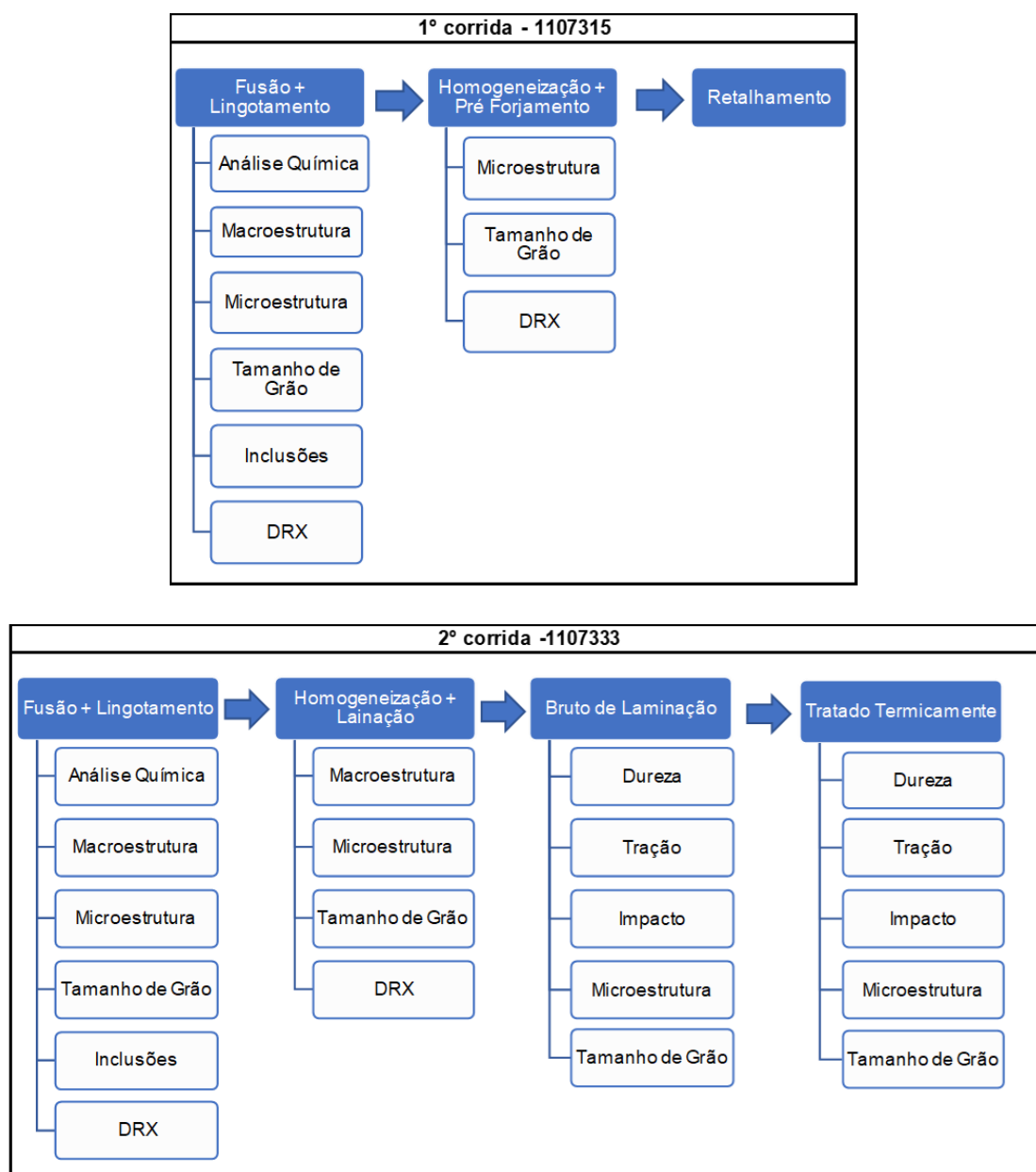


Figura 4.1 - Detalhes da rota produtiva, caracterizações e ensaios realizados em cada corrida.

4.1.1 Fusão em forno VIM

A produção da primeira corrida (C:1107315) da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ (% at.) iniciou-se primeiramente com a conversão das porcentagens atômicas em massa, objetivando a produção de uma corrida com 58,500 kg finais. Os elementos Cromo, Cobalto e Níquel de pureza 99,92% foram então pesados e carregados a frio no forno de indução à vácuo do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Villares Metals (VIM – Vacuum Induction Melting) da marca Ema, com potência e frequência máxima de 100 kW e 3000 Hz respectivamente, conforme observado na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Forno de Indução à Vácuo do Centro de Pesquisa Villares Metals.

Os materiais já pesados foram alocados em um cadinho, composto por uma mistura de Óxido de Alumínio e Magnésio, sendo provavelmente o espinélio aluminato de magnésio (MgAl_2O_4), conforme Tabela 4.1, previamente sinterizado por chama direta (maçarico). A tampa superior do forno foi fechada e as bombas

de vácuo ligadas, obtendo-se um vácuo de $1,2 \times 10^0$ mbar após 30 minutos. O forno foi ligado então na potência de 30 kW por 30 minutos, aumentando para 50 kW por mais 10 minutos e por fim empregou-se a potência de 80 kW até o final da fusão de todo o material. Durante a operação de fusão, após toda a carga já se encontrar no estado líquido, algumas amostras foram retiradas para avaliação da composição e realização de ajustes (adições), visando atendimento da composição visada. Uma vez atingida a composição final, foi injetado argônio na câmara de vácuo, elevando a pressão para 600 mbar. Posteriormente, a corrida foi lingotada, vertendo-se o metal líquido do cadinho em um tundish composto por uma massa refratária de nome comercial CROMOALUM 1085 – QLP, prensada e secada em forno a 300°C por 24 horas, produzida e comercializada pela empresa IBAR – Indústria Brasileira de Artigos Refratários, com composição típica conforme observado na Tabela 4.2. O tundish utilizado para o lingotamento apresentava 02 compartimentos, sendo o primeiro a região onde o metal líquido foi vasado diretamente do cadinho, com duas passagens na lateral da parede divisória para o segundo compartimento, o qual possuía uma abertura em sua base, direcionando o metal líquido para a lingoteira.

O tundish distribuiu o metal líquido em queda livre para uma lingoteira de ferro fundido de seção transversal quadrada de 145 mm de lado, com leve conicidade entre a base e o topo para facilitar a extração do lingote após solidificação. A temperatura de vazamento medida foi de 1438°C. O esquema de tundish e lingoteira utilizados para a fusão dessa corrida podem ser observados na Figura 4.3.



Figura 4.3 - a) Tundish de dois compartimentos, b) Detalhamento das aberturas laterais e na base para escoamento do metal líquido e c) Lingoteira de ferro fundido com seção quadrada de 145 mm de lado.

Tabela 4.1 - Composição química do cadinho utilizado para fusão da liga.

Componente	% em massa
C	0,05
S	0,01
Al ₂ O ₃	Base
MgO	27,00
SiO ₂	0,41
CaO	0,70
Fe ₂ O ₃	0,15
Na ₂ O	0,34
K ₂ O	0,01

Tabela 4.2 - Composição Química típica do material refratário CROMOALUM 1085 QLP empregado no tundish.

Componente	% em massa
SiO ₂	5,0
Al ₂ O ₃	86,0
Fe ₂ O ₃	0,3

Cr ₂ O ₃	3,7
P ₂ O ₅	2,9

A segunda corrida (C:1107333) produzida utilizou como matéria prima recortes do tarugo forjado proveniente da primeira corrida (pesando 45,450 kg) e adição de matéria prima virgem, sendo 0,480 kg de Cromo metálico 0,330 kg de Níquel eletrolítico 0,280 kg de Cobalto metálico de pureza 99,92%, totalizando 46,450 kg finais. O mesmo procedimento de fusão empregado na primeira corrida foi realizado (carregamento do forno, fechamento da tampa, início de vácuo, etc.), entretanto a menor pressão atingida na câmara foi de $5,0 \times 10^0$ mbar. Para essa corrida, o metal líquido foi lingotado em 02 lingoteiras de ferro fundido, com seção transversal quadrada de lado 72 mm e leve conicidade entre base e topo. A temperatura registrada durante lingotamento foi de 1456°C.

O tundish empregado para esse tipo de lingotamento diferiu-se levemente do utilizado na primeira corrida. Ele era composto por 03 compartimentos, um central e dois laterais (um a esquerda e um a direita), de maneira que o metal líquido foi vazado no compartimento central e então distribuído por meio de 02 passagens na base da parede divisória para os compartimentos laterais, os quais por sua vez possuíam aberturas em suas bases, direcionando o metal por queda livre para as lingoteiras. As duas lingoteiras quadradas de 72 mm de lado foram posicionadas logo abaixo dessas aberturas. O detalhamento dos tundish e lingoteiras utilizados para ambas as fusões podem ser verificados na Figura 4.4.



Figura 4.4 - a) Tundish de dois compartimentos, b) Detalhamento das aberturas laterais e na base para escoamento do metal líquido e c) Lingoteira de ferro fundido com seção quadrada de 72 mm de lado.

O comparativo dos parâmetros/registros de processos empregados em cada fusão pode ser avaliado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Comparativo entre parâmetros de fusão empregados na produção das corridas.

Corrida	1107315	1107333
Matéria prima	100% virgem	Retalhos da 1ª corrida + Carga virgem
Cadinho	Óxido de Alumínio + Magnésio	Óxido de Alumínio + Magnésio
Tundish	CROMOALUM 1085 QLP	CROMOALUM 1085 QLP
Massa (kg)	58,50	46,45
Vácuo (mbar)	$1,2 \times 10^0$	$5,0 \times 10^0$
Pressão de Ar (mbar)	600	600
Temperatura de vazamento (°C)	1438	1456
Nº lingotes	1	2

Seção quadrada do lingote (mm)	145	72
--------------------------------	-----	----

4.1.2 Homogeneização

Foram realizados cálculos termodinâmicos utilizando método CALPHAD por meio do software Thermo-Calc®, tendo como entrada a composição química nominal e utilizando a base de dados TCHEA2, a fim de prever as proporções das fases em função da temperatura. Com base no gráfico da Figura 4.5 entende-se que a liga em questão solidifica 100% em uma fase cúbica de face centrada (CFC) por volta de 1400 °C de maneira que somente a mesma faz-se presente até a temperatura de aproximadamente 950°C. Dessa forma, foi possível identificar que uma faixa factível de temperatura para realização da homogeneização está localizada entre aproximadamente 900 e 1400 °C.

Uma vez que o emprego de baixas temperaturas não favorece a difusão e, portanto, leva a uma menor eficácia na homogeneização (para um tempo fixo), optou-se por utilizar a região superior dessa faixa, entre 1200 e 1300°C. Conforme literatura, a liga equiatômica CrCoNi foi homogeneizada a 1200°C por 24 horas, levando a bons resultados [4]. Baseado nessas informações e nas capacidades dos fornos de tratamento térmico da empresa Villares Metals, definiu-se o emprego da faixa de temperatura de 1260 (+/- 10°C) para realização da etapa de homogeneização dos lingotes.

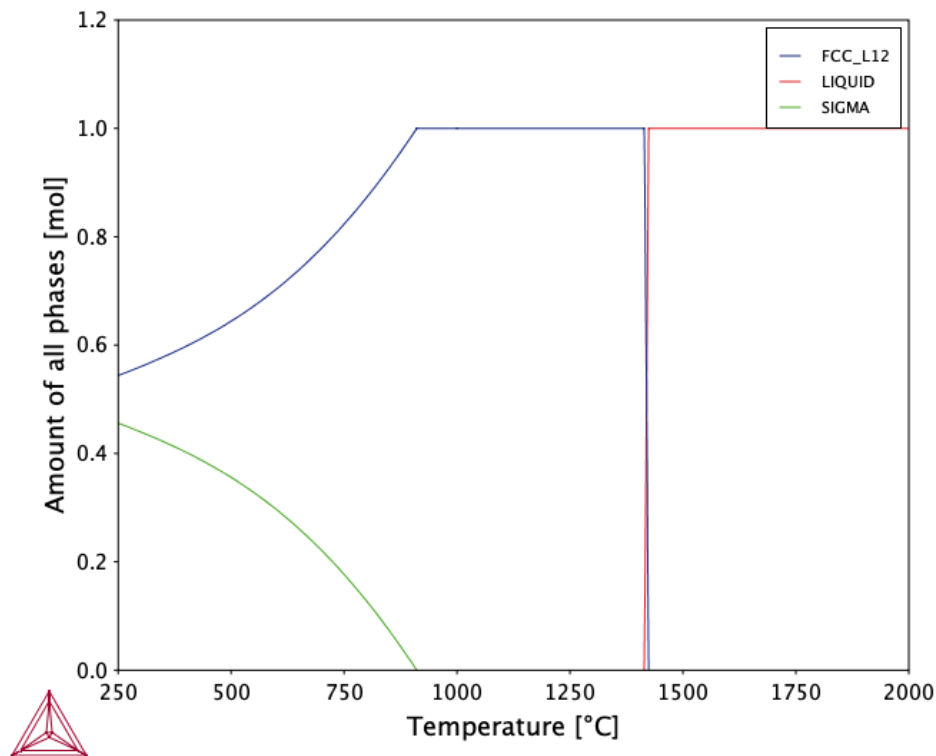


Figura 4.5 - Cálculo de equilíbrio de fases para a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ – Thermocalc[®].

4.1.3 Forjamento e Laminação a quente

O lingote proveniente da primeira corrida com seção quadrada de 145 mm de lado foi forjado para uma barra quadrada com 80 mm de lado em uma prensa de matriz aberta, com capacidade de 1000 toneladas (9800 KN). O material passou por uma homogeneização a 1260°C por 20 horas e seguindo diretamente para o forjamento. Por meio de manipuladores hidráulicos, o lingote foi fixado pela região superior (usualmente denominada como “cabeça”), iniciando o forjamento partindo da região inferior (usualmente denominada como “pé”) em direção à Cabeça.

O plano de passes foi composto de reduções de 10 mm para cada bigornada (prensagem) em duas faces paralelas até aproximadamente o meio do comprimento do lingote, seguido de rotação em 90° sobre o eixo longitudinal

e forjamento das outras duas faces paralelas. A impossibilidade de forjar o lingote de maneira passante (ao longo de todo seu comprimento) é decorrente de suas dimensões diminutas frente ao equipamento de forjamento (prensa, bigorna, manipulador, etc.), os quais são dimensionados para o processamento de peças de maiores portes, usualmente de no mínimo 1000 kg.

Uma vez forjado metade do comprimento para a bitola quadrada de 80 mm, o lingote foi rotacionado manualmente com o auxílio de uma tenaz, de maneira que a região já forjada (pé/meio) fosse fixada no manipulador hidráulico e a porção não forjada (cabeça) ficasse disponível para forjamento, seguindo com o processo até a dimensão final desejada.

O detalhamento dessa operação e a barra final obtida podem ser evidenciados na Figura 4.6.



Figura 4.6 - Processo de forjamento, a) Início de forjamento, com fixação da parte da cabeça do lingote no manipulador (a esquerda) e início de forjamento da região pé/meio, b) detalhamento do forjamento até aproximadamente o meio do comprimento do lingote, c) forjamento da região meio/cabeça, com lingote já rotacionado, com porção do pé fixada no manipulador e d) barra final obtida após forjamento.

A temperatura inicial de processo, considerada como o momento em que o primeiro forjamento foi realizado, foi de 1100°C e a temperatura final (última

bigornada) foi de aproximadamente 850 °C. Não foi possível realizar os registros das temperaturas ao longo de toda a operação pois era demandado ajuste manual dos pirômetros acoplados a prensa, tornando o processo de forjamento demasiadamente longo, com consequente perda de temperatura dentre os passes.

Logo após o forjamento, a barra resultante foi alocada em uma superfície de metal e resfriada até temperatura ambiente em ar calmo (sem a intervenção de sopradores). O decaimento da temperatura foi registrado com o auxílio de um pirômetro manual, da marca RAYTEK®, modelo RAYNGER MX com faixa de trabalho de -30 a 900°C. Após 48 horas de resfriamento a barra já estava em temperatura ambiente.

A proposta inicial era utilizar essa barra forjada para posterior laminação em um laminador em escala piloto para menores dimensões, entretanto devido a quantidade e severidade de rompimentos encontrados, tal proposta foi descontinuada, dado que as chances eram baixas de se obter uma barra integra suficiente para que corpos de prova de ensaios mecânicos válidos fossem produzidos.

As regiões dos defeitos foram seccionadas para caracterização metalográfica e o restante da barra foi jateada superficialmente com granalhas de aço, objetivando remover o máximo possível da oxidação superficial, seguido de retalhamento em serra de fita em menores pedaços, os quais serviram como matéria prima para a fusão da segunda corrida. Uma vez produzida a segunda corrida (C:1107333), os lingotes com seções quadradas de lado de 72 mm poderiam ser diretamente conformados por meio de um laminador para menores seções.

Para a laminação do material da segunda corrida foi utilizado um laminador de escala semi-industrial, marca Marshall Richards, modelo número 163 (fabricação 1968) do tipo duo reversível, com potência instalada de 162 kW e equipado com um forno de aquecimento por resistências elétricas a base de Carbetto de Silício que permitem uma faixa de operação de 750 a 1300°C, conforme pode ser observado na Figura 4.7. Os cilindros de laminação

apresentavam diâmetro nominal de 380 mm cada, com rotação média típica de 40 RPM. A abertura da luz entre os cilindros, alteração de sentido e velocidade de rotação dos cilindros eram controlados por meio de um supervisor de controle localizado logo ao lado do laminador.

Os dois lingotes foram enfiados em temperatura ambiente com o forno desligado, posteriormente as resistências foram acionadas e a temperatura de set point foi ajustada para 1250°C. Todo o sistema aqueceu até essa temperatura e após ~ 2 horas de estabilização um patamar de 18 horas de homogeneização foi iniciado. Uma vez vencido esse tempo, a temperatura de set point foi reduzida para 1200°C e o material permaneceu por mais 5 horas nessa condição antes do início da laminação. Um lingote foi diretamente laminado, enquanto o segundo foi retirado do forno com auxílio de um carro preparado com mantas térmicas e alocado em uma base metálica, sendo resfriado ao ar calmo até a temperatura ambiente. Tal lingote foi mantido como reserva caso houvesse a necessidade de uma nova laminação.



Figura 4.7 - Laminador do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - Villares Metals.

A bitola final desejada era uma barra de seção retangular com largura nominal de 60 mm e espessura de 40 mm, partindo-se do lingote de seção quadrada de lado de 72 mm e aplicando-se um grau de redução total calculado nominal de aproximadamente 2,2 para 1,0. O plano de deformações consistiu em 21 passes realizados em 02 calores (dois reaquescimentos, sendo um inicial e um intermediário), com reduções de 2,0 a 4,0 mm por passe na espessura, representando reduções variando entre 3,6 a 6,6% dependendo o tipo de passe dado. Nos primeiros 15 passes, a barra foi rotacionada em 90° (“tombada”) a cada 04 passes permitindo que dimensão da largura também fosse conformada, de maneira que a cada rotação a temperatura superficial era aferida e registrada com o auxílio de um pirômetro manual portátil. Logo após o 15º passe a barra retornou para forno de aquecimento com set point a 1200°C e permaneceu por aproximadamente 21 minutos, saindo então para o segundo calor. Do 16º ao 21º passe a barra não foi mais rotacionada, recebendo deformações apenas na dimensão da espessura até o dimensional nominal desejado e a temperatura superficial foi medida e registrada em cada passe efetuado. O pirômetro utilizado para as medições durante o processo foi da marca RAYTEK®, modelo RAYNGER 3i com faixa de trabalho de -30 a 1200°C. O esquema de plano de passes realizado e leituras de temperatura pode ser observado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Esquema do plano de passes de laminação.

Nº Passe	Luz (mm)*	Dimensão da Barra		Rotação de 90° (tombo)	Redução na Espessura		Leitura de Temperatura
		Espessura (mm)	Largura (mm)		mm	%	
0º	-	72,0	72,0	-	-	-	x
1º	68,0	68,0	73,2	-	4,0	5,6%	-
2º	64,0	64,0	74,4	-	4,0	5,9%	-
3º	60,0	60,0	75,7	x	4,0	6,3%	x
4º	72,2	72,2	60,9	-	3,5	4,6%	-
5º	68,4	68,4	62,0	-	3,8	5,3%	-
6º	64,6	64,6	63,2	-	3,8	5,6%	-
7º	60,8	60,8	64,4	x	3,8	5,9%	x
8º	61,5	61,5	61,6	-	2,9	4,5%	-
9º	57,9	57,9	62,8	-	3,6	5,9%	-

10º	54,3	54,3	64,0	-	3,6	6,2%	
11º	50,7	50,7	65,4	x	3,6	6,6%	x
12º	62,6	62,6	51,5	-	2,8	4,3%	-
13º	59,2	59,2	52,6	-	3,4	5,4%	-
14º	55,8	55,8	53,8	-	3,4	5,7%	-
15º	52,4	52,4	55,0	x	3,4	6,1%	x
Volta para o forno e reaquecimento ("calor")							
16º	53,0	53,0	53,0	-	2,0	3,6%	x
17º	50,0	50,0	54,1	-	3,0	5,7%	x
18º	47,1	47,1	55,2	-	2,9	5,8%	x
19º	44,4	44,4	56,2	-	2,7	5,7%	x
20º	41,9	41,9	57,2	-	2,5	5,6%	x
21º	39,6	39,6	58,0	-	2,3	5,5%	x

* Luz: abertura entre os cilindros de laminação.

A realização de todo o processo de laminação foi conduzida por quatro pessoas em conjunto, sendo que uma ficou posicionada na mesa de controle comandando a abertura dos cilindros, velocidade e sentido de rotação. Duas pessoas ficaram cada uma de um lado do laminador, munidos de uma tenaz para manipulação da barra e uma pessoa controlou a abertura da porta do forno e realizou as leituras de temperatura da barra com o pirômetro. Para a realização de cada passe, o operador da mesa de controle ajustou a abertura do cilindro e acionou a rotação dos cilindros para a velocidade determinada, assim que ela foi atingida, o operador de um dos lados do laminador empurrou a barra para os cilindros de laminação, que por sua vez realizou a redução determinada no passe. A rotação dos cilindros foi então cessada, a luz (abertura) ajustada para o novo passe e a rotação dos cilindros para o sentido oposto foi acionada, dando sequência ao processo de laminação até a dimensão final objetivada.

Estimou-se com base em filmagens do processo que o tempo médio dispendido em cada passe foi de 12 segundos, sendo que tal informação foi considerada posteriormente para a confecção de um mapa de processo de toda a operação realizada. Logo após o último passe, a barra obtida foi apoiada em uma base metálica e resfriada até temperatura ambiente em ar calmo (sem a intervenção de sopradores). O resfriamento foi também monitorado por 40 minutos com o auxílio do mesmo pirômetro manual utilizado nas medições das temperaturas entre passes.

4.2 Caracterização Estrutural

4.2.1 Caracterização Macroestrutural

Foi realizada em diferentes etapas do processo a avaliação macroestrutural de ambas as corridas, conforme demonstrado na Figura 4.1, a fim de melhor entender o comportamento do material quando processado em rotas distintas de fabricação, considerando aspectos de fusão e conformação mecânica. A corrida produzida no lingote de seção quadrada de 145 mm de lado foi caracterizada apenas na condição bruta de fusão, enquanto a segunda corrida teve amostras de macrografia avaliadas nas condições de bruta de fusão e logo após conformação por laminação a quente.

Na primeira corrida (C:1107315), o ensaio macrografia na condição de bruto de solidificação foi avaliado apenas na região do pé do lingote (base), dado que se tornava impossível o corte da região da cabeça (topo), pois inviabilizaria o processo subsequente de forjamento, uma vez que essa região seria utilizada como pega para o manipulador da prensa. Para tanto uma fatia da seção transversal da base do lingote de aproximadamente 10 mm foi cortada em serra de fita com líquido refrigerante, conforme indicado na Figura 4.8.

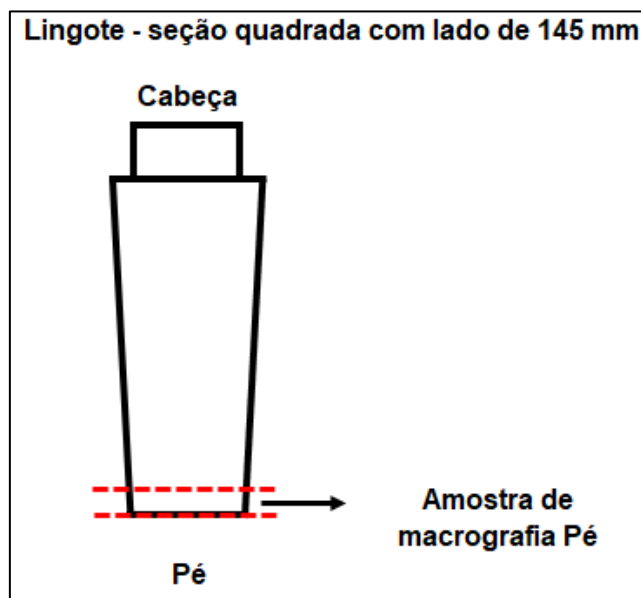


Figura 4.8 - Esquema de corte para macrografia do lingote de seção quadrada média de 145 mm de lado. Figura fora de escala.

Posteriormente, a bolacha obtida foi retificada com o auxílio de uma retífica mecânica, visando obtenção de uma amostra com boa planicidade, seguido de lixamento em lixadeira manual, com lixas variando de #100 a #600 para redução da rugosidade superficial. Muito cuidado foi tomado para se evitar o superaquecimento localizado da região, o que poderia ocasionar interferências durante a revelação da estrutura. Os resíduos de lixamento foram então removidos em água corrente e a amostra foi secada com auxílio de um soprador de ar manual. Em seguida, a mesma foi atacada quimicamente com solução de ácido Clorídrico e água (50/50) a temperatura de 70 °C, por 30 minutos. Após a revelação da estrutura, a amostra foi novamente lavada em água corrente para remoção de resíduos de ácido e secada com um soprador manual. Todo esse processo foi realizado em uma capela com sistema de exaustão de gases adaptada para esse tipo de procedimento. Uma vez pronta, a amostra foi alocada sobre uma base plana, com iluminação adequada, registrada por foto com auxílio de uma câmera digital e classificadas por método comparativo conforme ASTM E381-20 [26].

Amostras para caracterização macrográfica da condição bruta de solidificação foram obtidas das posições pé e cabeça (base e topo do lingote, respectivamente) de um dos lingotes da segunda corrida produzida (C:1107333). Uma amostra de 10 mm da região do pé foi cortada diretamente da base do lingote obtido, já a amostra da cabeça foi cortada apenas após o descarte de ~ aproximadamente 50 mm da região superior do lingote, representada por uma maior seção quadrada, proveniente do desenho da lingoteira.

Logo após laminação do lingote da segunda corrida produzida, a barra obtida de seção transversal retangular de dimensões nominais 40 mm (espessura) x 60 mm (largura) também teve amostras retiradas de aproximadamente 10 mm de comprimento, cortadas das posições pé e cabeça (oriundas das respectivas regiões do lingote) para caracterização macroestrutural da condição bruta de laminação. Todos os cortes e preparação

das amostras e registros dos resultados seguiram o mesmo procedimento descrito para a análise de macrografia da primeira corrida produzida. O esquema de descarte e cortes de amostras da corrida C: 1107333 pode ser verificado Figura 4.9.

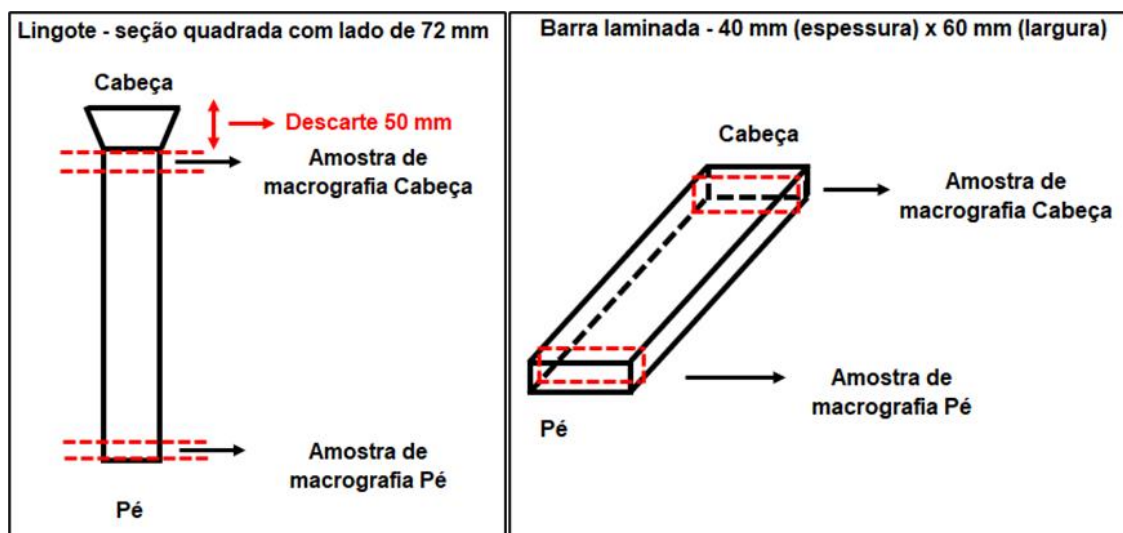


Figura 4.9 - Esquema de cortes para macrografias do lingote de seção quadrada de 72 mm de lado e barra laminada com seção retangular de 40 x 60 mm. Figura fora de escala.

4.2.2 Caracterização Microestrutural e de Inclusões

A avaliação microestrutural do material foi realizada em todas as etapas do processo, inclusive nas amostras de ensaios mecânicos, visando caracterização da liga estuda. Análise das estruturas obtidas, presença de fases, tamanho de grão, características morfológicas, níveis, distribuição e composição química de inclusões, além de segregações foram avaliadas por meio de técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e Difração de Raios – X.

A preparação das amostras para avaliação microestrutural foi conduzida por meio de embutimento à quente com baquelite, seguido de lixamento em lixas

d'água com granulação de 100 a 1200 e polimento com pasta de diamante de 6 μm e 1 μm . Posteriormente, com objetivo de revelar a microestrutura, as amostras foram quimicamente atacadas em temperatura ambiente por uma solução composta por 60% - Ácido Nítrico e 40% - Água (em volume) por ~ 1,5 minutos em imersão, ou água régia (3x HCl – 01 HNO₃) por esfregamento com cotonete swab por ~30 segundo dependendo da amostra.

Os equipamentos utilizados para caracterização microestrutural foram:

- Microscopia Ótica: Microscópio Ótico – Marca ZEISS – Modelo Axiovert 200 MAT.
- Microscopia Eletrônica: Microsonda eletrônica (EPMA – Electron Probe Microanalyzer) – Marca JEOL – Modelo JXA-8230, com filamento de Tungstênio (W).
- Análise de inclusões: Microscópio eletrônico – Marca FEI-ASPEX, com filamento de Tungstênio (W).
- Difração de Raios – X: Difrátômetro de Raios – X – Marca Bruker – Modelo D8 Advance Eco com radiação K α Cu.

Para as análises de inclusões presentes no material, as amostras já lixadas e polidas não passaram por ataque químico, visando evitar seu possível arrancamento da matriz metálica. Dois métodos principais de caracterização foram empregados, sendo o primeiro conforme ASTM E45 – 18a – Método A [27], que consiste em comparação visual por meio de microscopia ótica das inclusões contidas na amostra com tipos e tamanhos de inclusões tabeladas. O segundo método, realizado com o auxílio de um microscópio eletrônico munido de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), consiste na varredura de uma área de 43,5 mm², de forma que a morfologia, tipo, dimensão e análise química da inclusão é avaliada uma a uma e então todos os dados são registrados e compilados.

4.3 Ensaios Mecânicos

4.3.1 Ensaio de Tração

Amostras para ensaio de tração foram retiradas da barra produzida por laminação, proveniente da corrida C:1107333, localizadas paralelamente a direção de conformação. Foram usinados corpos de provas cilíndricos, de tamanhos reduzidos, conforme norma ASTM E8/E8M-21 [28] e posteriormente ensaiados a temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron – modelo 300LX LX-C4-JID, com capacidade de 30 toneladas, equipada com vídeo extensômetro para aferição do alongamento até a fratura.

O método utilizado para determinação do limite de escoamento foi o de controle de velocidade de deslocamento do travessão (método C), com velocidade de 0,5 mm/min. Após a determinação do limite de escoamento, a velocidade de avanço foi mantida a 0,5mm/min e em alguns casos alterada para 8,0 mm/min até o rompimento do corpo de prova, com taxas de deformação da ordem de $10^{-4}.s^{-1}$ e $10^{-3}.s^{-1}$, respectivamente, respeitando os limites estabelecidos pela norma ASTM E8/E8M-21 [28]. O alongamento total até a fratura foi medido por meio de um vídeo extensômetro em uma região útil, considerada igual a 04 vezes o diâmetro real aferido em cada corpo de prova, e a redução de área medida através das diferenças de seções circulares antes do início do ensaio e após fratura do corpo de prova. Todas os dimensionais foram aferidos com paquímetro digital.

O material foi avaliado quanto a sua resistência mecânica em duas condições: bruto de laminação e tratado termicamente a 1050°C por duas horas, seguido de resfriamento em água. As dimensões nominais dos corpos de prova podem ser verificadas na Figura 4.10.

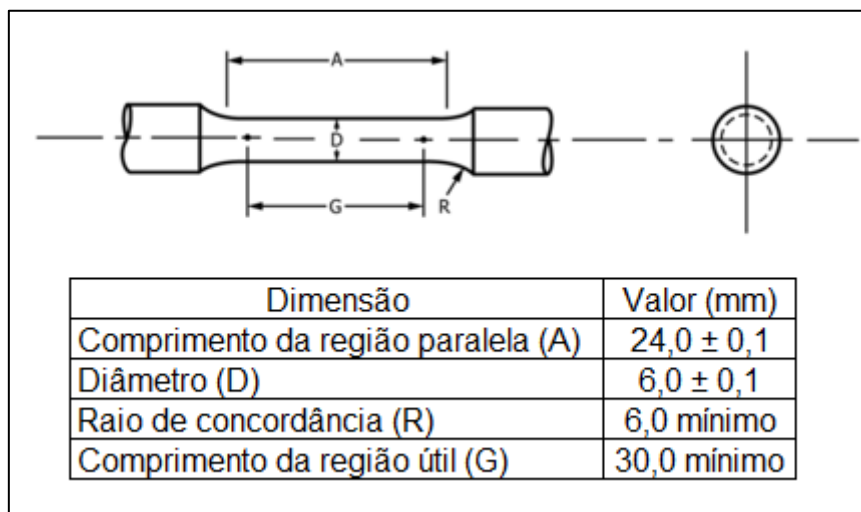


Figura 4.10 - Dimensões do corpo de prova reduzido de diâmetro nominal de 6,0 mm conforme ASTM E8.

4.3.2 Ensaio de Impacto – Charpy-V

Para avaliação da tenacidade do material, amostras da corrida C:1107333 foram retiradas paralelamente a direção de conformação da barra laminada e corpos de prova de impacto do tipo Charpy-V foram produzidos conforme norma ASTM E23-18 [29], com tamanho padrão 10 x 10 x 55 mm e com de profundidade do entalhe de 2,0 mm. Posteriormente foram ensaiados em três temperaturas: - 196°C, - 75°C e temperatura ambiente, em uma máquina de impacto marca Time Group, modelo JB-W800, com cutelo de 8 mm e capacidade de 800J.

O material foi testado na condição de bruto de laminação e tratado termicamente a 1050°C por duas horas, seguido de resfriamento em água. Para cada temperatura de ensaio, um conjunto de três corpos de prova foi ensaiado e os valores registrados em Joules e Joules/cm². Os corpos de prova foram posteriormente caracterizados por microscopia ótica e eletrônica visando entender os mecânicos de fratura e identificar fatores contribuem para os valores encontrados.

4.3.3 Ensaio de Dureza

As durezas do material na condição de bruto de fusão, bruto de laminação e tratado termicamente foram aferidas por meio de dureza Brinell, conforme norma ASTM E10 [30]. Para tanto, amostras foram embutidas em baquelite e lixadas até lixa 600, objetivando garantia de maior paralelismo possível e superfície propícia para realização das medições.

O equipamento utilizado foi o durômetro universal marca Zwick Roell, modelo ZHU250CL, com esfera de Tungstênio (2,5 mm de diâmetro) e cargas de 187,5 ou 31,25 kgf dependendo da condição da amostra avaliada, com tempo de aplicação da carga de 10 a 15 segundos. Cinco identificações foram realizadas em cada amostra, as impressões foram aferidas com auxílio do próprio software e convertidas em valores de dureza. Os resultados foram anotados e posteriormente analisados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base no planejamento descrito na seção anterior, serão apresentados e discutidos nessa etapa os resultados obtidos de todas as caracterizações realizadas.

5.1 Fusão e Caracterização dos Lingotes

As duas fusões do material estudado geraram 03 lingotes no total, com as seguintes quantidades por corrida:

- 1ª Corrida – identificação 1107315:
 - 01 lingote de seção quadrada com lado de 145 mm
- 2ª Corrida – identificação 1107333:
 - 02 lingotes de seção quadrada com lado de 72 mm

A morfologia e aspecto superficial de cada lingote podem ser observadas na Figura 5.1.

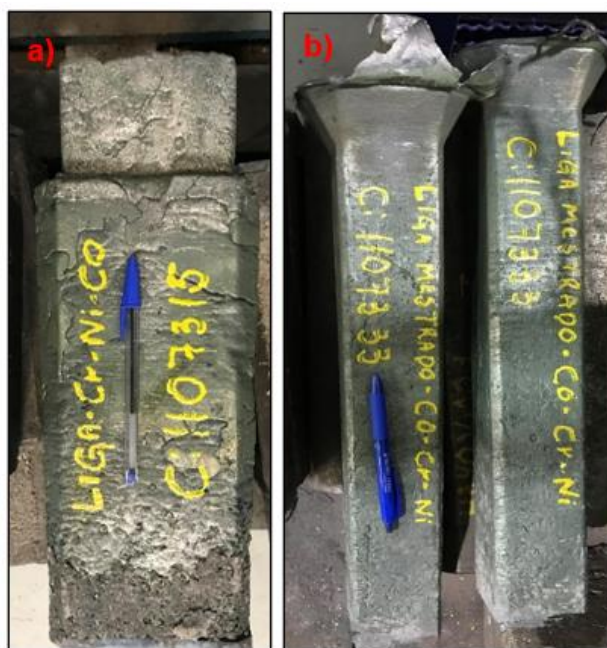


Figura 5.1 - Lingotes obtidos para a) Primeira corrida (1107315) e b) Segunda corrida (1107333).

Observa-se que o lingote da primeira corrida apresenta aspecto mais rugoso, com presença de cascas em sua superfície, enquanto os lingotes da segunda corrida, aparentam ser mais lisos. Essas diferenças podem provavelmente ser explicadas por dois motivos, temperatura e vazão. A maior temperatura de vazamento empregada no lingotamento dos lingotes da segunda corrida foi de aproximadamente 18°C ; temperaturas de superaquecimento mais elevadas tornam o metal líquido mais fluido, aumentando sua capacidade preencher melhor a lingoteira. O outro ponto é o que está relacionado à vazão de metal líquido do tundish para a lingoteira; mesmo que não tenha sido possível aferir o fluxo de vazão para cada fusão, partindo-se do princípio de que o metal líquido tenha sido transferido do cadinho para a primeira câmara do distribuidor da mesma maneira durante fusão das duas corridas, é razoável se esperar que a vazão de metal gerada pelo distribuidor com dois canais de alimentação (um para cada lingote) tenha sido menor do que a vazão obtida para o distribuidor com apenas um canal de alimentação (empregado na fusão da primeira corrida).

A menor vazão gera menor turbulência, o que contribui para a superfície mais lisa observada na segunda corrida.

5.1.1 Composição Química e Estrutura

A composição química final, de uma amostra retirada pouco antes do vazamento da corrida é considerada como a composição nominal (real) da liga e denominada de composição de panela. Na Tabela 5.1 é possível verificar a composição obtida para a primeira corrida 1107315.

Todas as análises químicas realizadas nessa seção seguiram a norma ASTM E354-14 [31].

Tabela 5.1 - Comparação de composição química de panela e composição visada da 1ª corrida (1107315).

Elemento	% atômica panela	% atômica visada
C	0,014	-
Si	0,02	-
Mn	0,01	-
P	0,014	-
S	0,002	-
Co	30,09	30,00
Cr	39,78	40,00
Mo	0,006	-
Ni	29,97	30,00
Al	0,050	-
N	0,0336	-
O	0,0081	-

Quando comparada à composição química nominal visada, foi possível verificar que a liga produzida apresentou valores bem próximos ao desejado,

indicando que o procedimento de fusão empregado tem boa eficácia para reproduzir as ligas avaliadas nesse estudo.

No intuito de avaliar se existia variação de composição química em diferentes posições do lingote originado no processo de solidificação, amostras da posição pé (base do lingote) referentes às regiões superfície, meia distância entre superfície e núcleo da seção transversal e núcleo da primeira corrida, foram analisadas e comparadas com a composição química de panela, conforme Tabela 5.2.

Foi possível verificar que os valores obtidos para análise química de panela são muito próximos à média de composição das três posições (superfície, meia distância e núcleo) analisadas, e que não há grande variação de composição química dentre as três posições analisadas para os três elementos principais da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$, ao passo que a média das posições superfície, meia distância e núcleo, quando comparada com os valores de panela, apresentaram apenas variação de 0,25%, 0,33% e 0,03% para os elementos Cr, Co e Ni (nessa ordem).

Tabela 5.2 - Comparação de análise química de panela e de diferentes posições da seção transversal da região do pé do lingote da 1ª corrida (1107315).

% Atômica					
Elemento	Panela	Superfície (S)	Meia distância (MD)	Núcleo (N)	Média (S/MD/N)
C	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
Si	0,02	0,04	0,02	0,04	0,03
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
P	0,014	0,009	0,009	0,009	0,009
S	0,002	0,003	0,004	0,003	0,003
Co	30,09	30,25	30,26	30,06	30,19
Cr	39,78	39,67	39,58	39,78	39,68
Mo	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	29,97	29,89	30,00	29,99	29,96
Al	0,050	0,052	0,052	0,050	0,051

N	0,0336	0,0476	0,0384	0,0368	0,0410
O	0,0081	0,0105	0,0081	0,0070	0,0085

Isso pode estar relacionado ao fato da liga estudada apresentar pequeno intervalo de solidificação, de modo que, mesmo em um sistema de escala semi-industrial, onde a taxa de extração de calor não é tão alta quando comparada com um material fundido em escala laboratorial (poucos gramas), tem-se ainda uma composição homogênea ao longo da seção transversal do lingote.

Amostras das regiões do núcleo, das posições pé e cabeça da segunda corrida foram avaliadas e comparadas com a análise química de panela, conforme verificado na Tabela 5.3. Novamente foi verificado que a análise química no produto foi muito próxima àquela encontrada para análise química de panela. Além disso, não foi possível observar diferenças de composição expressivas entre as posições pé e cabeça do lingote analisado.

Tabela 5.3 - Comparação de análise química de panela e de diferentes posições da seção transversal da região do lingote 2° corrida (1107333).

% Atômica				
Elemento	Panela	Cabeça	Pé	Média Cabeça / Pé
C	0,023	0,028	0,023	0,026
Si	0,02	0,02	0,02	0,02
Mn	0,00	0,01	0,01	0,01
P	0,009	0,009	0,009	0,009
S	0,005	0,006	0,006	0,006
Co	30,08	29,96	30,05	30,01
Cr	39,83	39,78	39,80	39,79
Mo	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	29,93	30,07	29,97	30,02
Al	0,021	0,021	0,010	0,016
N	0,0361	0,0401	0,0401	0,0401
O	0,0400	0,0527	0,0527	0,0527

Quando comparadas as composições químicas dos lingotes, a partir de amostras retiradas da região do pé e localizadas no núcleo da seção transversal de ambas as corridas, foi possível verificar uma ótima proximidade entre os

principais elementos da liga estudada (Cr, Ni e Co), conforme observado na Tabela 5.4. Entretanto, algumas diferenças consideráveis em elementos residuais foram identificadas, como exemplo o teor de Oxigênio.

Tabela 5.4 - Comparação de análise química de amostras retiradas da região pé na posição núcleo dos lingotes de ambas as corridas 1107315 e 1107333.

Elemento	1° Corrida	2° Corrida
C	0,014	0,023
Si	0,04	0,02
Mn	0,01	0,01
P	0,009	0,009
S	0,003	0,006
Co	30,06	30,05
Cr	39,78	39,80
Mo	0,01	0,01
Ni	29,99	29,97
Al	0,050	0,010
N	0,0368	0,0401
O	0,0070	0,0527

A Figura 5.2 demonstra os resultados das macrografias obtidas das posições pé e cabeça da corrida 1107333 e posição pé da corrida 1107315.

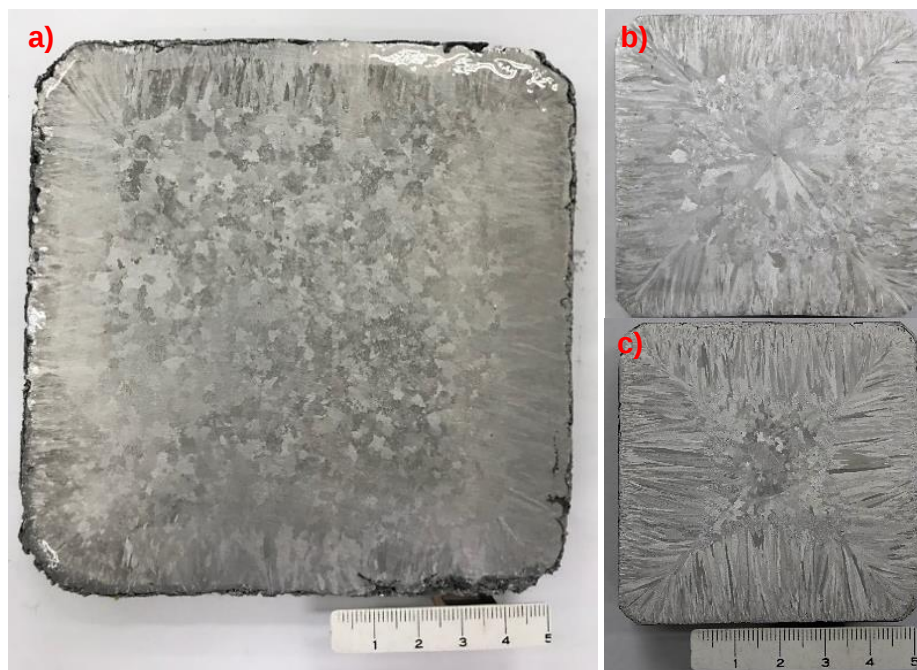


Figura 5.2 - Macrografias a) Pé corrida 1107315, b) Cabeça corrida 1107333 e c) Pé corrida 1107333.

Em um primeiro momento, foi possível verificar, partindo-se da superfície para o núcleo da amostra, estruturas de solidificação compostas por uma parente pequena zona coquilhada (próximo à superfície), zona colunar e equiaxial, tipicamente encontradas para materiais metálicos fundidos em lingoteiras de ferro fundido. Notou-se que ambas as macrografias das posições pé e cabeça da segunda corrida (1107333) apresentaram maior extensão da zona colunar quando comparadas com a macrografia pé da primeira corrida produzida (1107315). Essa evidencia pode ser explicada provavelmente pela maior temperatura empregada no vazamento ($\sim 18^{\circ}\text{C}$) da segunda corrida, bem como uma maior taxa de resfriamento imposta pelas lingoteiras da segunda corrida, quando comparadas com a da primeira corrida, por possuírem maiores áreas superficiais por volume, sendo estas de seções quadradas de lado de 72 mm e 145 mm, respectivamente [32].

Quando avaliadas pelo método comparativo, conforme ASTM E381-20 [26], para as condições S (condições sub superficiais), R (características

aleatórias) e C (segregação central), os resultados encontrados foram de S-1, R-1 e C1. Isso indica que o processo e parâmetros de fusão, aliados às características da liga estudada garantem que os lingotes produzidos não apresentem macrossegregações, as quais podem ser prejudiciais para propriedades mecânicas.

Amostras para análise da microestrutura foram retiradas de ambas as corridas, da região do pé em posições próximas à superfície e no núcleo para estudo da estrutura de solidificação, as quais podem ser observadas nas Figura 5.3 e Figura 5.4, respectivamente.

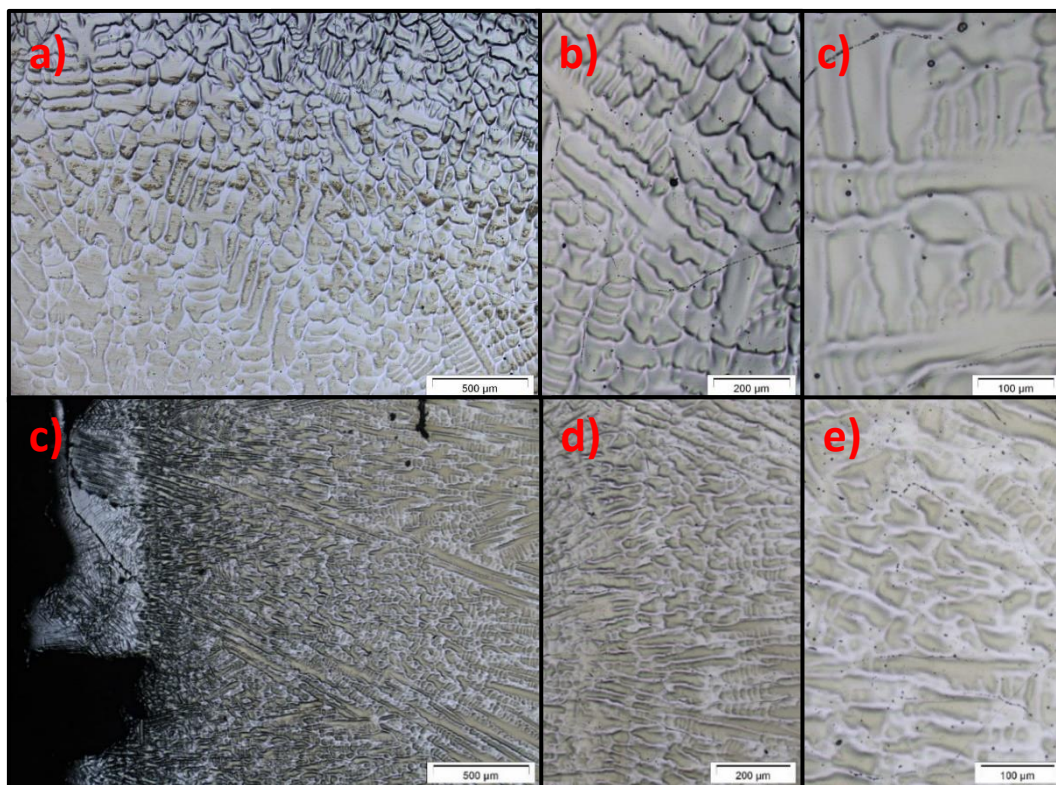


Figura 5.3 - Micrografias das estruturas brutas de solidificação, região pé, posição próxima a superfície: a), b) e c) Corrida 1107315 e d), e) e f) Corrida 1107333. Ataque Ácido Nítrico e Água – Eletrolítico.

Foi possível identificar que ambos os lingotes produzidos apresentavam solidificação em forma de dendritas, sendo que a microestrutura da corrida 1107333 apresentava-se mais refinada que a da 1107315, indicando que a mesma possa ter sido submetida a uma maior taxa de resfriamento, fruto da maior razão superfície/área do lingote de seção quadrada média de 72 mm de lado. Durante avaliação microestrutural não foi possível identificar a presença de zona coquilhada na superfície de ambas as macrografias.

A observação por meio de microscopia ótica possibilitou a identificação de apenas uma fase, inferindo-se que a mesma seja uma solução sólida cúbica de face centrada (CFF), conforme previsto na simulação de cálculos de fase no software Thermo-Calc® e base de dados TCHEA2, demonstrado na Figura 4.5. Acredita-se que a fase sigma, também prevista pela simulação, não se formou devido a falta de cinética imposta pela condição fora de equilíbrio obtida na prática de fusão aplicada. Os pontos escuros verificados nas micrografias brutas de solidificação foram posteriormente classificados como inclusões.

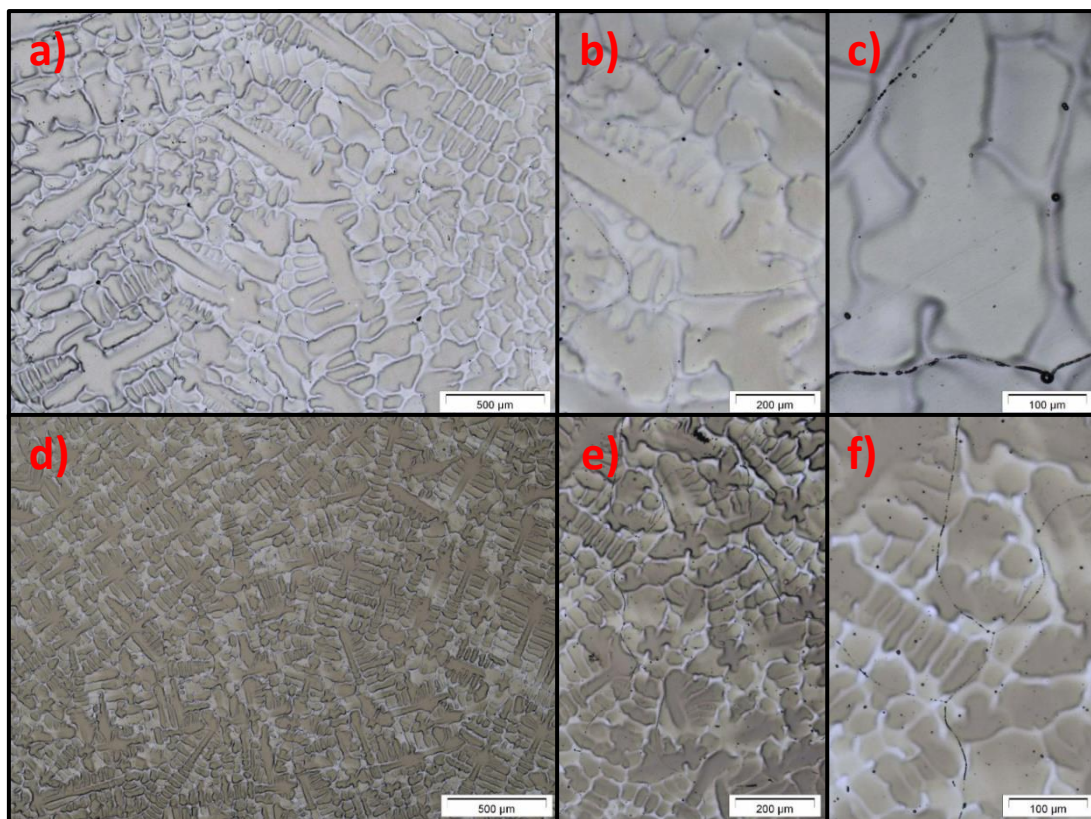


Figura 5.4 - Micrografias das estruturas brutas de solidificação, região pé, posição núcleo: a), b) e c) Corrida 1107315 e d), e) e f) Corrida 1107333. Ataque Ácido Nítrico e Água – Eletrolítico.

As amostras foram avaliadas por meio de mapeamento com WDS (Espectroscopia por Comprimento de Onda Dispersivo) na tentativa de verificar possíveis segregações dos principais elementos constituintes da liga, conforme observado na Figura 5.5. O resultado mostrou que não houve segregação apreciável de Cr, Ni e Co em todas as regiões mapeadas.

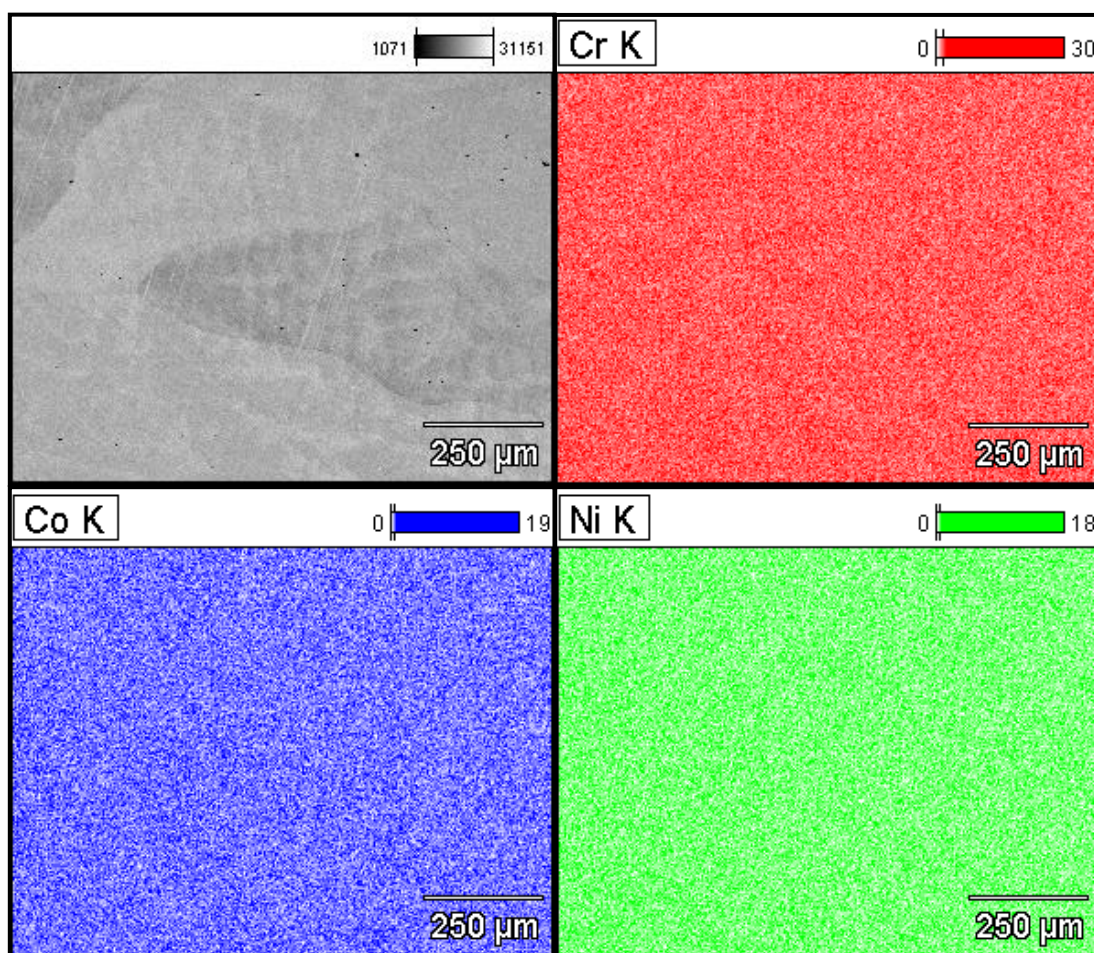


Figura 5.5 - Mapeamento dos elementos Cr, Co e Ni da corrida 1107315.

Várias amostras de diferentes regiões foram submetidas a ensaios de Difração de Raios – X (DRX) para determinação da estrutura presente na condição de bruta de fusão. O difratograma obtido está exposto na Figura 5.6, e demonstrou apenas a presença de um único pico, que pode ser atrelado à fase CFC, relacionada ao pico assinalado. É importante notar que somente um pico pôde ser observado, o que é comum em amostras com alta textura e/ou quando seus grãos são grandes. Provavelmente o presente caso pode ser uma mistura de ambos, uma vez que o processo de solidificação leva a textura [33], além disso, como mostrado nas micrografias desta sessão, os grãos do material bruto de fusão foram grandes, levando à análise de DRX focar em poucos grãos.

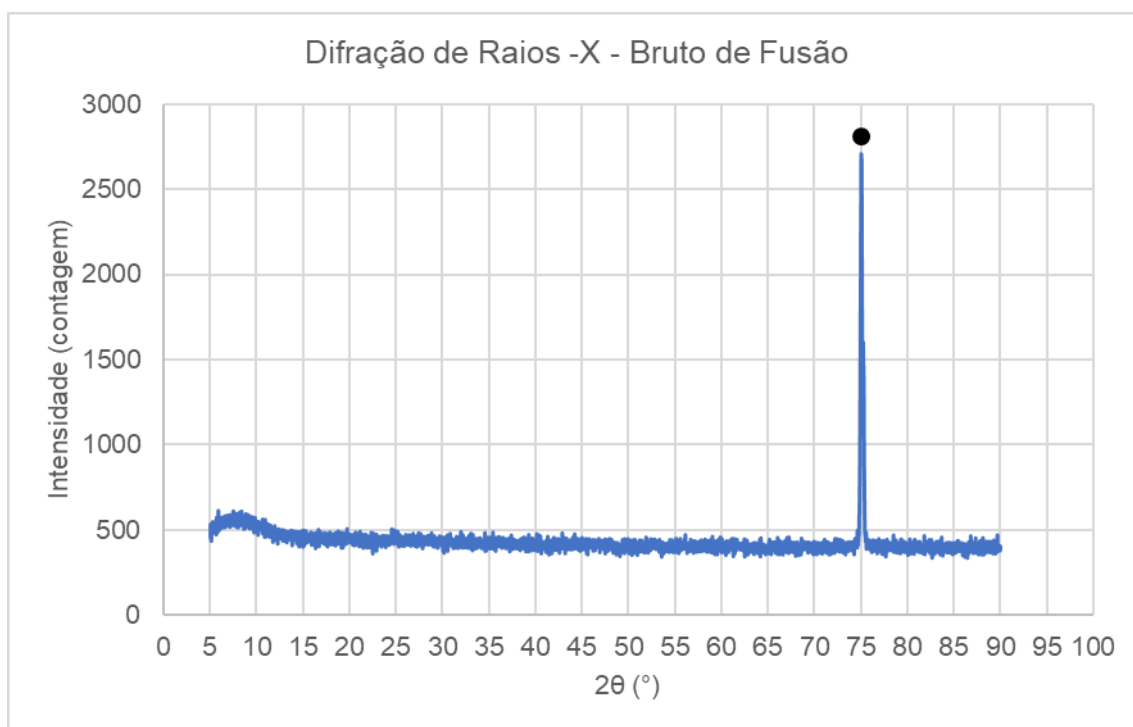


Figura 5.6 - Difratograma de Raios - X de uma amostra bruta de fusão, com um pico atrelado à fase CFC.

5.1.2 Microinclusão

A amostras das posições do núcleo, meia distância e superfície da região do pé da primeira corrida (1107315), bem como amostras da posição núcleo das regiões pé e cabeça da segunda (1107333) corrida foram separadas para avaliação das inclusões.

Os níveis de microinclusões foram avaliados por meio do microscópio eletrônico ASPEX (descrito na seção de materiais) e conforme norma ASTM E45 – 18a – Método A [27]. Nesse último método normatizado, apenas o pior dos campos em uma área mínima varrida de 160 mm² é registrado, ou seja, aquele que apresente a maior concentração e/ou tamanho de inclusões e por meio comparativo, inclusões do tipo A (tipicamente sulfetos), B (tipicamente alumina), C (tipicamente silicatos) e D (tipicamente óxidos globulares) são classificadas.

Tal análise não é baseada na composição química da inclusão, mas sim em seu aspecto morfológico, o qual pode ser associado tipicamente a um tipo de sistema (sulfetos, silicatos, etc.) e classificada por números variando de 0,5 unidade, em dois tipos de classes, finas e grossas. A Tabela 5.5 demonstra os resultados do ensaio realizado nas duas corridas produzidas.

Tabela 5.5 - Análise de microinclusões conforme ASTM E45 – 18a – Método A [27] das corridas 1107315 e 1107333.

Informação			Fina				Grossa			
Corrida	Região	Posição	A	B	C	D	A	B	C	D
1107315	Pé	Superfície	-	-	-	2,0	-	-	-	-
		Meia Distância	-	-	-	1,5	-	-	-	-
		Núcleo	-	-	-	2,0	-	-	-	-
1107333	Cabeça	Superfície	-	-	-	2,0	Presença de aglomerados de óxidos			
		Meia Distância	-	-	-	2,0				
		Núcleo	-	-	-	2,0				
	Pé	Superfície	-	-	-	2,5				
		Meia Distância	-	-	-	2,5				
		Núcleo	-	-	-	2,5				

Foi possível verificar que quase não há variações expressivas no nível de microinclusões encontradas entre as posições analisadas (superfície, meia distância e núcleo), seja de amostras retiradas da região do pé e da cabeça. Com isso, infere-se que a quantidade e tamanho de inclusões são independentes da posição avaliada, e, portanto, homogêneas ao longo do material analisado. Como foram identificadas apenas inclusões do tipo D, associadas tipicamente a óxidos globulares pela ASTM E45 – 18a [27], pressupõe-se que não há outros tipos de inclusões não metálicas, a não ser aquelas combinadas com o elemento oxigênio, o que pode ser reforçado pelo teor não desprezível deste elemento detectado nas análises químicas. Além disso, uma vez que não foram identificadas inclusões dos tipos A e C, infere-se também que todo o enxofre e silício presente no material encontram-se em solução sólida com a matriz, ou, ainda, que seus teores são tão baixos, não formando compostos não metálicos. A Figura 5.7 demonstra exemplo de inclusões típicas encontradas na corrida 1107315.



Figura 5.7 - Micrografia típica das microinclusões encontradas para a corrida 1107315.

Conforme informado na Tabela 5.5, foram observados vários campos com inclusões aglomeradas, com distintas morfologias. A Figura 5.8 demonstra os dois tipos de inclusões observadas em diferentes amostras da segunda corrida produzida 1107333.

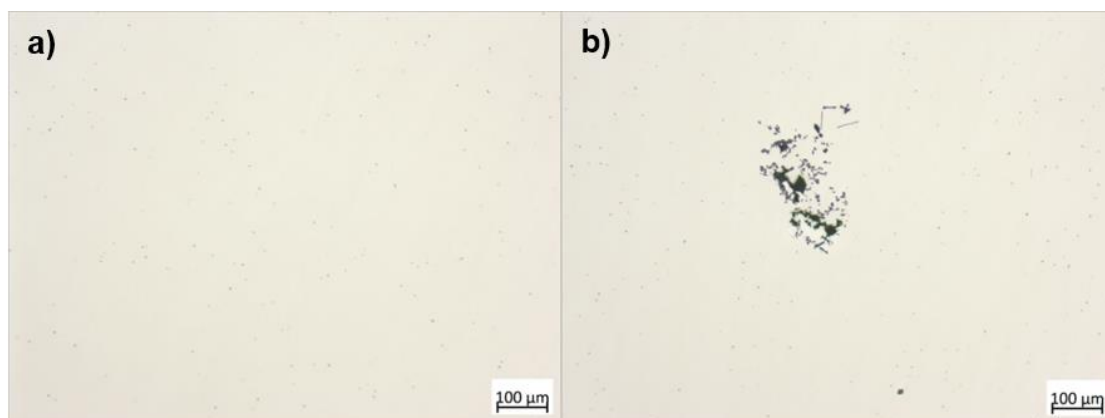


Figura 5.8 - a) Microinclusões típicas e b) Aglomerado de inclusões encontrados na corrida 1107333.

A partir análises realizadas em microscópios eletrônicos de varredura, conforme descrito no capítulo 4.2.2, foi possível avaliar a morfologia, tipo, composição química e tamanho médio e distribuição das inclusões presentes em ambas as corridas.

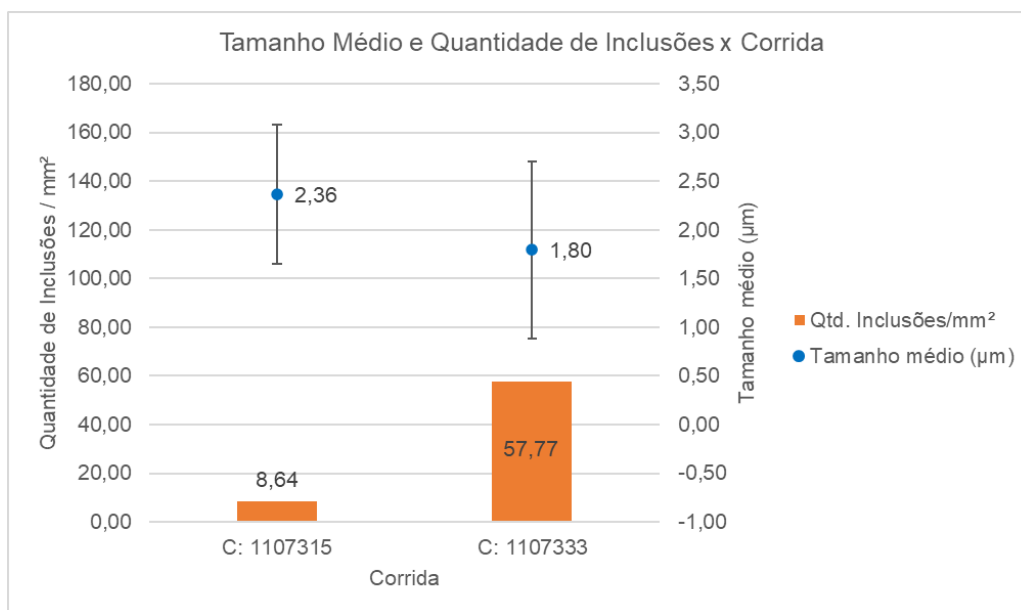


Figura 5.9 - Tamanho médio e quantidade de microinclusões avaliadas por meio de varredura feita no microscópio eletrônico ASPEX, para ambas as corridas produzidas.

No gráfico acima é possível observar que o tamanho médio das inclusões encontradas em ambas as corridas é praticamente equivalente, entretanto, a quantidade de inclusões por milímetro quadrado é aproximadamente 6,7 vezes maior na segunda corrida do que na primeira. Essas observações podem ser explicadas pelas diferenças de ferramental e procedimento de fusão utilizados na fusão de cada corrida. No gráfico da Figura 5.10 demonstra-se comparativamente a distribuição de tamanho das inclusões em forma de histograma entre ambas as corridas. Para ambas as corridas, a maioria das inclusões apresentam tamanhos equivalentes entre 1,0 a 2,0 e 2,0 a 3,0 µm.

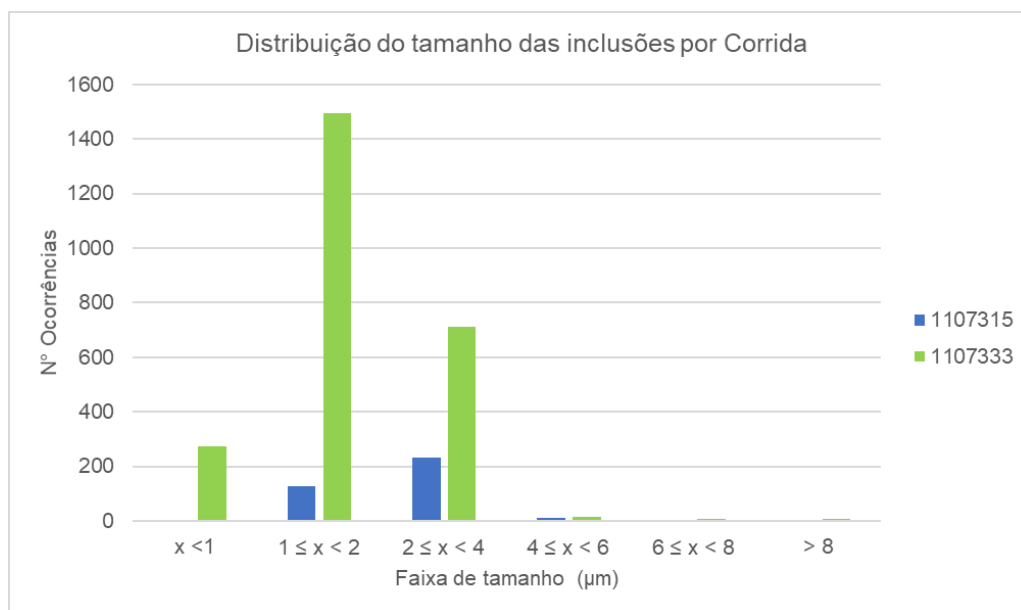


Figura 5.10 - Histograma dos tamanhos de inclusões encontradas em cada corrida produzida.

As análises efetuadas por EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) no equipamento FEI-ASPEX e comparação com seu banco de dados contribuiu para a identificação do tipo de inclusão formada em cada corrida. A Figura 5.11 mostra as classificações por composição química das inclusões observadas. Nota-se que na primeira corrida (1107315) apenas inclusões de alumina (Al_2O_3) foram identificadas, enquanto a segunda corrida (1107333) apresenta inclusões do tipo Sulfeto de Cromo (CrS), Alumina e Óxido de Cromo (Cr_2O_3).

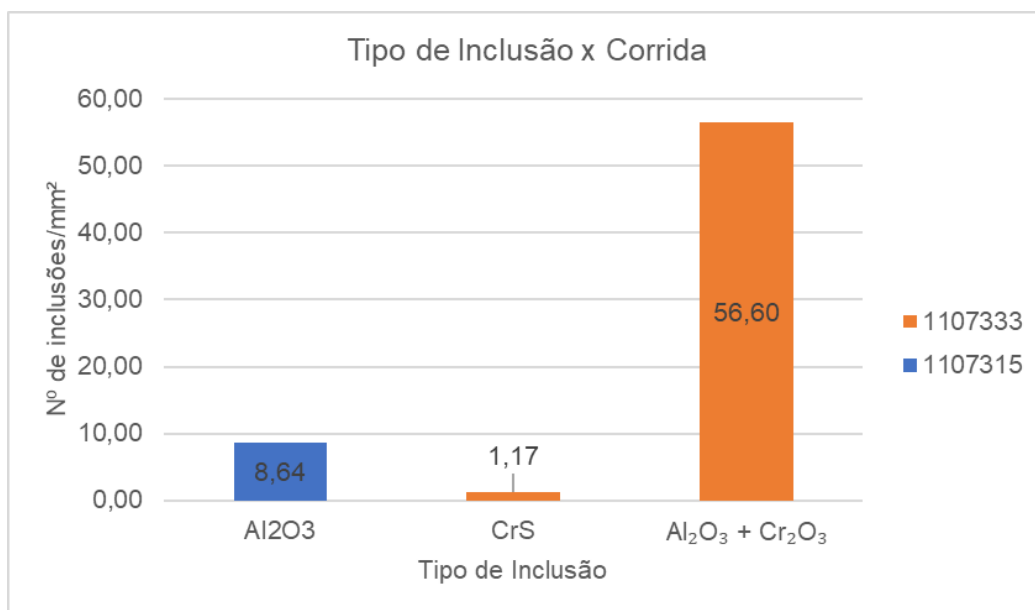


Figura 5.11 - Tipos de inclusões identificadas em cada corrida produzida.

Quando comparadas as composições de ambas as corridas, nota-se que a quantidade de oxigênio (%atômica) é uma ordem de grandeza maior na corrida 1107333 (0,0527%) em comparação com a corrida 1107315 (0,007%). Essa contaminação provavelmente está associada aos recortes do lingote pré-forjado da primeira corrida utilizados como matéria prima para a produção da segunda corrida.

Apesar de um jateamento externo com granalhas de aço ter sido realizado para a remoção da oxidação superficial, o oxigênio que adentrou os defeitos superficiais, combinando-se com a superfície interna dos rompimentos não pôde ser removido. Uma vez que o forno VIM foi alimentado para a fusão da segunda corrida com esse retalhos, o vácuo aplicado ($5,0 \times 10^0$ mbar) provavelmente não garantiu cinética suficiente para permitir que o teor de oxigênio fosse reduzido pela formação e evolução do monóxido e/ou dióxido de Carbono, que ocorre pela combinação de carbono e oxigênio quando submetido a baixas pressões conforme descrito pelas equações 5.1 e 5.2, respectivamente.



Para melhor caracterização, as amostras foram levadas para uma varredura na microsonda eletrônica JEOL – Modelo JXA-8230, equipada com EDS e WDS (Espectroscopia por Comprimento de Onda Dispersivo). As inclusões de alumina encontradas se apresentavam basicamente sob duas morfologias: facetada, e alongada. Uma maior varredura das amostras e tentativas de análises pontuais com EDS comprovaram que havia a presença apenas de óxido de alumínio na corrida citada. Apesar da análise automática via ASPEX ter registrado a presença de inclusões do tipo Sulfeto de Cromo (CrS), não foi possível identificar as mesmas pela varredura feita com a microsonda eletrônica.

O mapeamento WDS demonstrou a concentração desses elementos ao longo das inclusões. Os resultados das análises feitas para a corrida 1107315 podem ser verificados na Figura 5.12 e Figura 5.13.

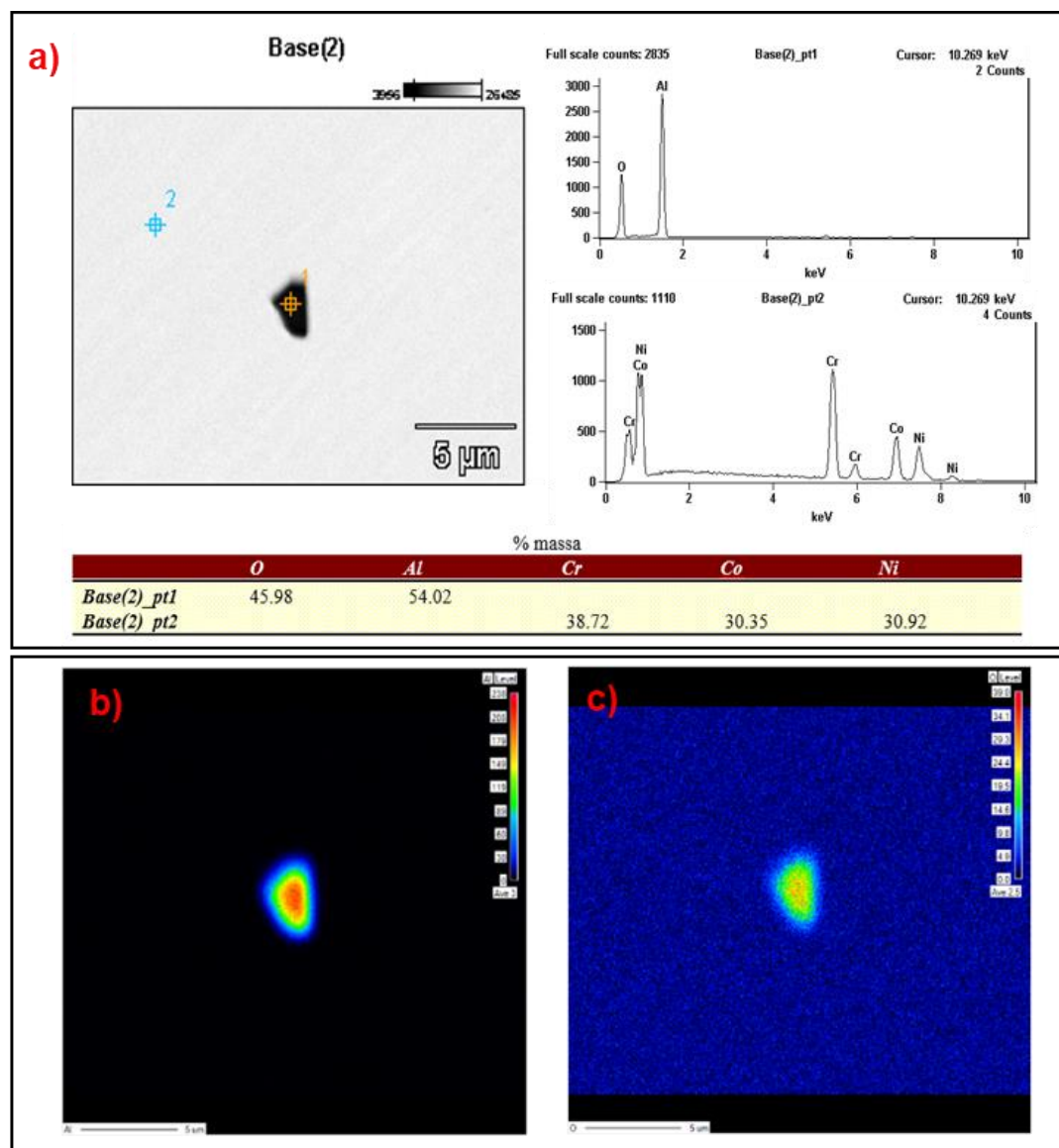


Figura 5.12 - Análises química a) Pontual por EDS na matriz e inclusão. Mapeamento por WDS da inclusão facetada da corrida 1107315 para os elementos Alumínio em b) e Oxigênio em c).

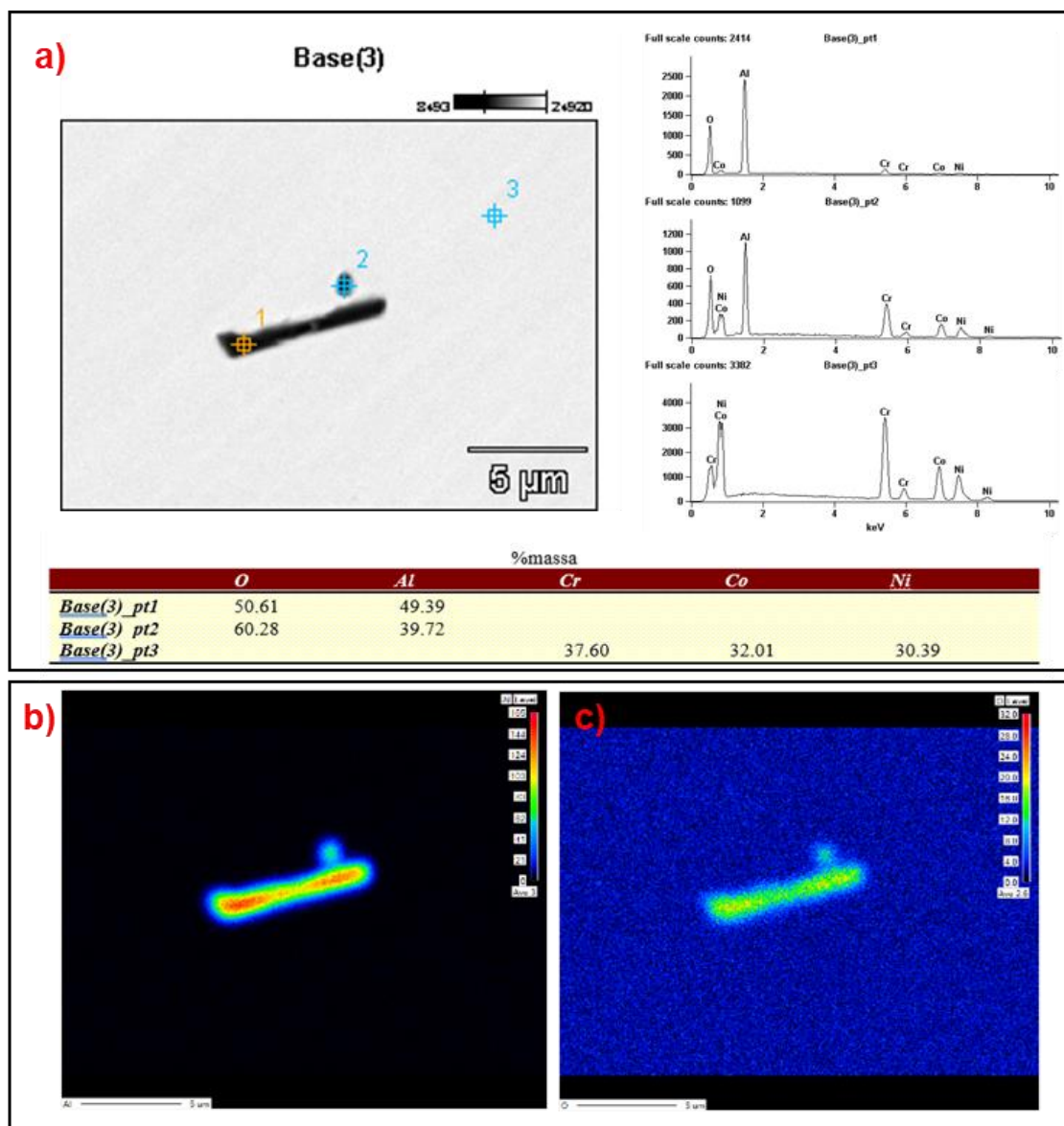


Figura 5.13 - Análises química a) Pontual por EDS na matriz e inclusão. Mapeamento por WDS da inclusão com morfologia alongada da corrida 1107315 para os elementos Alumínio em b) e Oxigênio em c).

Para a corrida 1107333, foram identificadas principalmente dois tipos de inclusões. Uma com morfologia tipicamente facetada e a segunda mais arredondada, sendo que as análises químicas pontuais feitas por EDS demonstraram que ambas apresentaram Alumínio e Cromo em suas composições, em maior e menor concentração, respectivamente, conforme observado na Figura 5.14.

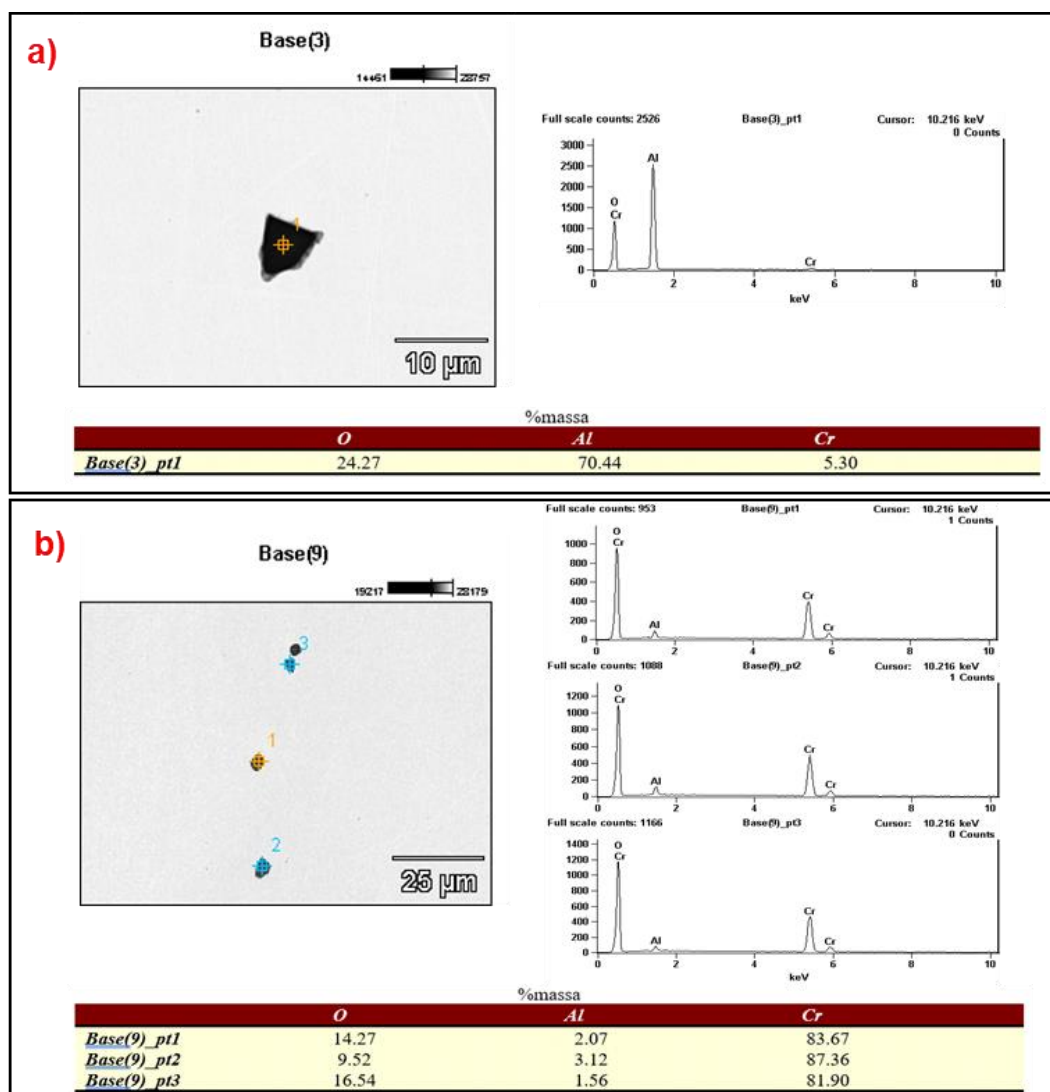


Figura 5.14 - Análises químicas pontuais via EDS da corrida 1107333 a) Inclusão facetada contendo majoritariamente Alumínio e b) Inclusões arredondadas contendo majoritariamente Cromo.

Com base no diagrama de Ellingham [34], que traz a variação de energia livre para reações de oxidação de vários elementos, entende-se que o oxigênio contido no sistema é primeiramente consumido, formando a alumina e uma vez que o teor de Alumínio disponível se finda, o Oxigênio combina-se com o cromo formando o Óxido de Cromo (Cr_2O_3), por ser o segundo óxido mais estável. Sob a ótica da imagem composicional obtidas por meio da microsonda eletrônica

(elétrons retroespalhados), as partículas de Óxido de Alumínio apresentam-se com tonalidade mais escura em comparação com as inclusões de Óxido de Cromo, as quais são majoritariamente cinzas, devido ao maior peso atômico do elemento Cromo. Acredita-se que o alumínio encontrado nessas inclusões seja proveniente da matéria prima empregada para a fusão de ambas as corridas.

Na Figura 5.14 é possível verificar a formação do Óxido de Cromo (região cinza) na superfície de uma partícula de Óxido de Alumínio, que pode ser explicada pela similaridade da estrutura cristalina entre ambos os compostos (hexagonal compacta com íons de Al^{3+} e Cr^{3+} ocupando dois terços dos interstícios octaédricos), além de contribuir para ocorrência de formação de solução sólida substitucional [35]. As energias livres de formação de ambos os Óxidos podem ser verificadas na Figura 5.15.

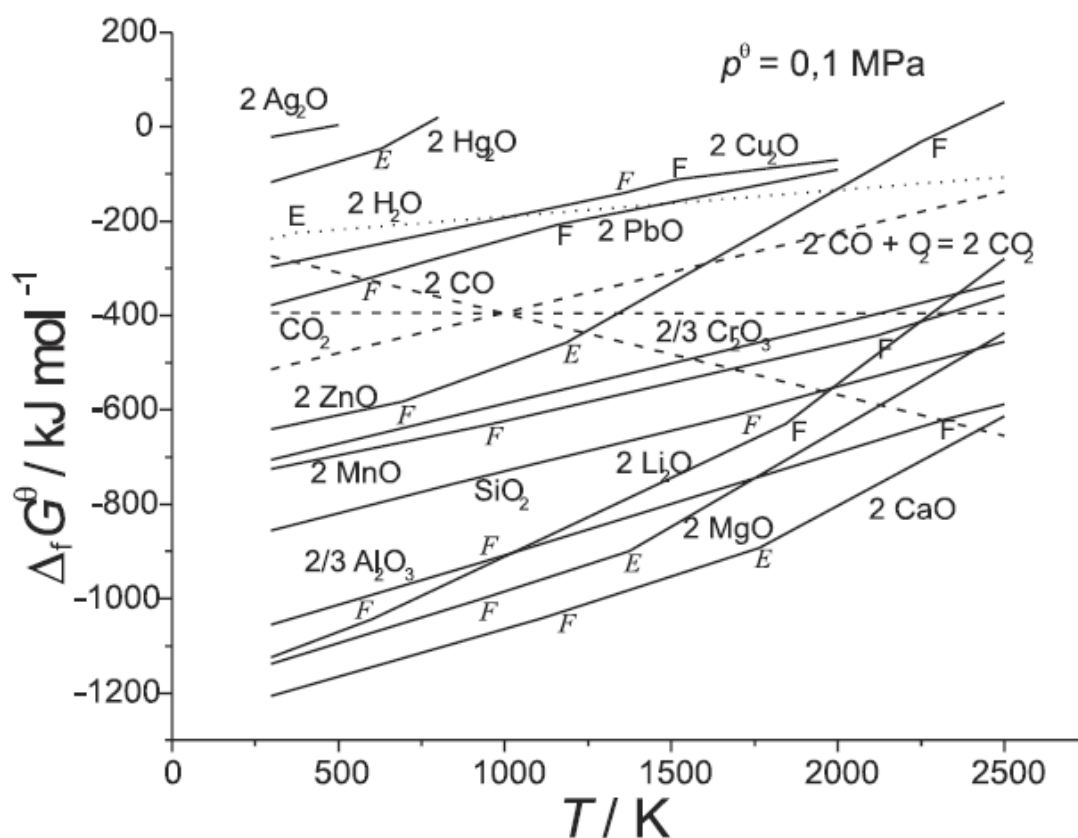


Figura 5.15 - Diagrama de Ellingham para alguns óxidos, demonstrando as energias livres de formação do Óxido de Alumínio e Óxido de Cromo adaptado de [34].

5.2 Forjamento

Conforme informado na seção de materiais e métodos, o processo de forjamento do lingote com seção quadrada média de 145 mm de lado proveniente da primeira corrida fundida 1107315 para uma barra quadrada de lado de 80 mm, resultou em rompimentos consideráveis, comprometendo a utilização do material para posterior laminação em barras de dimensões menores. Por meio de análise visual e auxílio do pirômetro de controle da prensa, observou-se que os rompimentos começaram a surgir quando o material estava sendo forjado com temperatura por volta de 900°C. Quando o processo de forjamento da região da cabeça, inicialmente presa ao manipulador, foi iniciado, houve grande dificuldade em rotacionar a barra, pois o manipulador automático não conseguia realizar a operação com um lingote de dimensões diminutas frente aos tipicamente processados no equipamento. Dessa forma, a barra perdeu temperatura até que o forjamento continuasse e a região da cabeça foi forjada com temperatura consideravelmente inferior que a região do pé do lingote. As regiões com defeitos podem ser verificadas na Figura 5.16.

Observou-se que os rompimentos surgiam preferencialmente nos cantos da barra, onde sabidamente a temperatura é comumente menor que as faces, devido a perda térmica pelas superfícies próximas em contato com a atmosfera. Além disso, constatou-se que eles se manifestavam perpendicularmente a direção de forjamento, indicando possível falta de plasticidade a quente.



Figura 5.16 - Rompimentos observados na barra forjada: a) Região do pé e b) Região da cabeça. Corrida 1107315.

Um dos defeitos da região da cabeça foi selecionado para caracterização estrutural, a fim de investigar se os rompimentos estavam relacionados a uma característica microestrutural, como exemplo, formação de uma segunda fase deletéria. A amostra foi cortada em serra de fita e posteriormente preparada metalograficamente. A avaliação sem ataque químico não demonstrou a presença de macroinclusões próximas aos defeitos que poderiam justificar uma fragilização local e contribuição para surgimento dos rompimentos. O ataque de água régia revelou uma estrutura extremamente heterogênea, com presença de grãos muito refinados e grãos grosseiros, conforme observado na Figura 5.17.

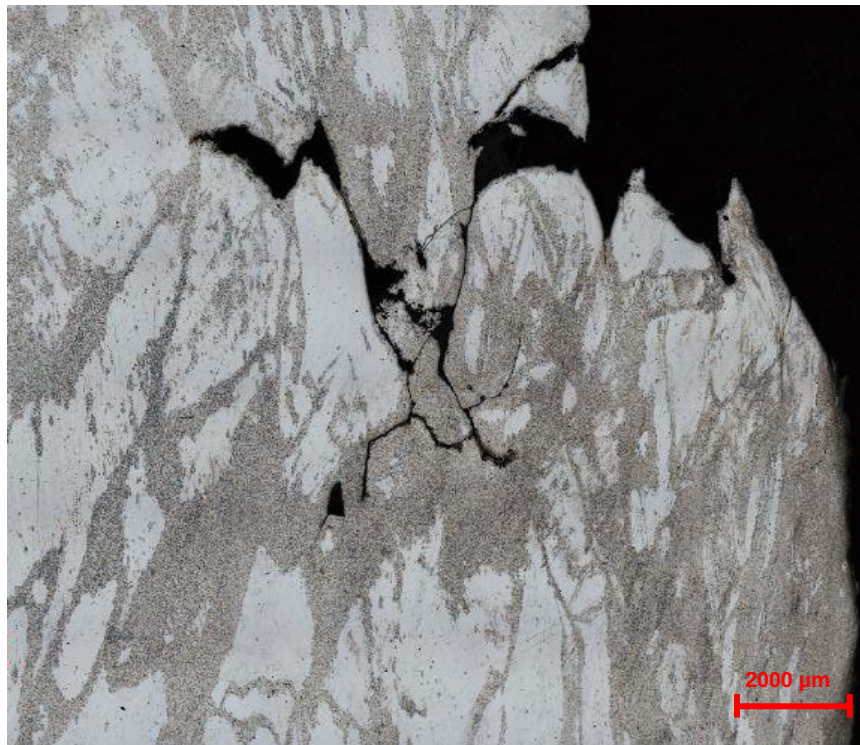


Figura 5.17 - Mosaico composto por várias fotos tiradas em microscópio ótico com magnificação de 50x, demonstrando a região do defeito da barra forjada. Corrida 1107315. Ataque: Água Régia.

Cabe ressaltar que as trincas aparentemente propagam pelas regiões mais refinadas, desviando dos grãos maiores. Uma avaliação detalhada da estrutura por meio de microestrutura ótica não demonstrou a presença evidente de outra fase, conforme observado na Figura 5.18.

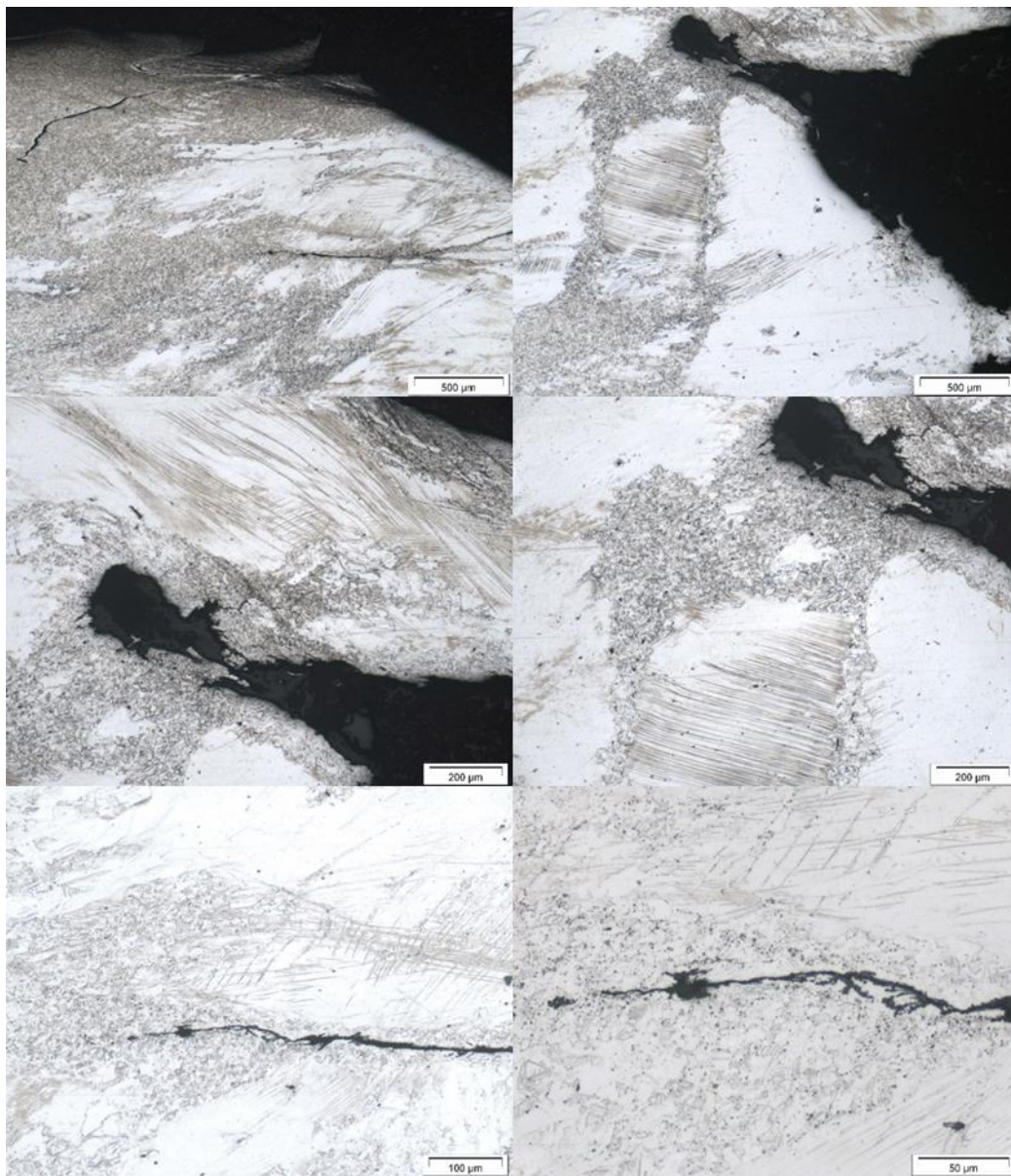


Figura 5.18 - Detalhes da microestrutura de diferentes regiões dos rompimentos caracterizados da barra forjada. Corrida 1107315. Ataque: Água Régia.

Logo após forjamento, com a barra apoiada em uma base metálica, o seu resfriamento foi aferido em determinados intervalos de tempo e a queda de sua temperatura foi plotada no gráfico da Figura 5.19. Os pontos em azul são valores aferidos e a linha em amarelo representa a equação do tipo exponencial que melhor descreve a redução de temperatura da barra em função do tempo em horas. Foi possível observar que o material durante seu resfriamento passou por

um período considerável entre as temperaturas de 700 e 200°C, faixa essa em que era prevista a formação de fase sigma pela simulação feita na Figura 4.5, com auxílio do software Thermocalc®.

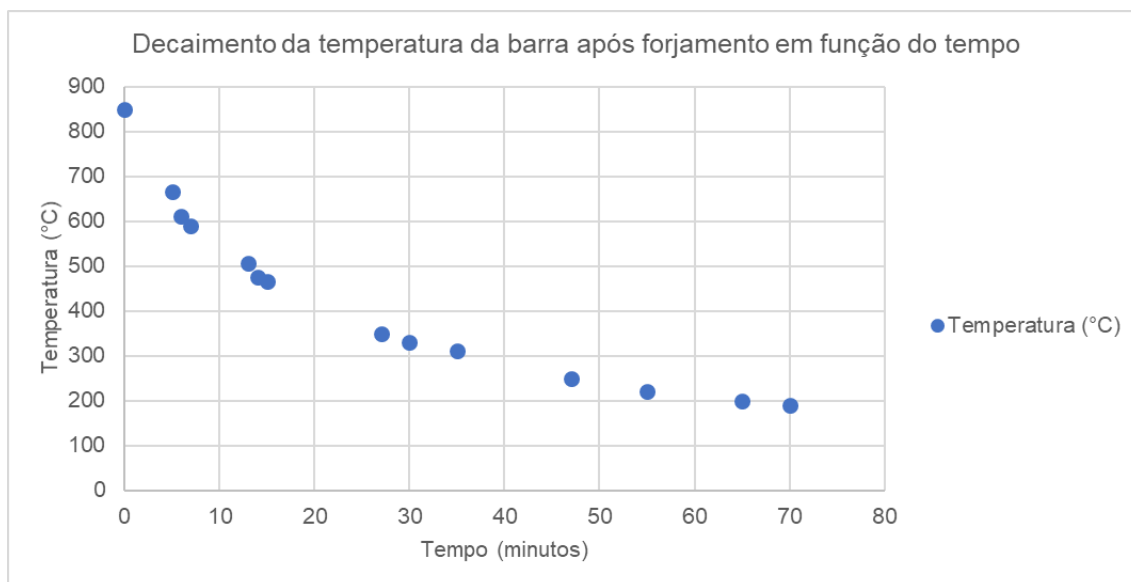


Figura 5.19 - Avaliação do resfriamento da barra forjada logo após forjamento. Corrida 1107315.

A Difração de Raios – X foi realizada na amostra utilizada para caracterização dos defeitos de forjamento a fim de contribuir para a determinação da estrutura cristalina obtida para liga estudada na condição que se encontrava. Com base no difratograma da Figura 5.20, verificou-se que os pontos marcados são característicos apenas da fase CFC, esperada para a composição estudada, ou seja, nenhum indício de fase sigma pode ser observado nem por microscopia nem por difração de raios X.

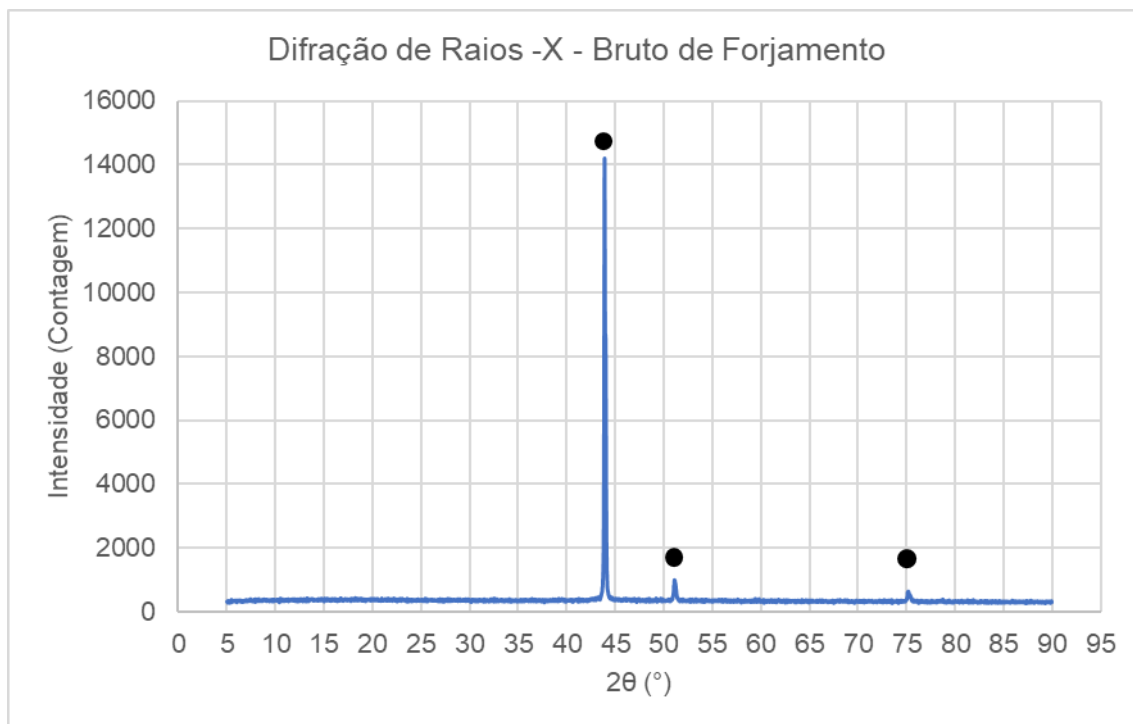


Figura 5.20 - Difratoograma de Raios - X da amostra bruta de forjamento, com picos destacados que podem ser relacionados à fase CFC. Corrida 1107315.

Assim como observado no material bruto de fusão, os resultados das caracterizações das amostras brutas de forjamento sugerem que a taxa de resfriamento imposta por ar calmo a partir de uma temperatura final de forjamento de aproximadamente 800°C não é suficiente para propiciar a precipitação da fase sigma, a qual pode ser prejudicial para as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão. Portanto, o problema de processabilidade observado deve estar ligado a algo intrínseco da fase CFC nestas ligas, à alguma falta de ductilidade neste intervalo de temperaturas.

5.3 Laminação

Um dos lingotes da corrida 1107333 foi homogeneizado e laminado conforme descrito na seção de materiais e métodos. Os resultados obtidos por

meio de observações, registros de informações e análise dos dados, serão discutidos nesse capítulo.

Observou-se que o laminador não apresentou dificuldades em laminar o lingote com o plano de passes utilizado e o processo de laminação ocorreu, de maneira geral, conforme planejado. A sequência de laminação, resfriamento, aparência final e marcação de amostras para ensaios mecânicos e metalográficos podem ser observadas na Figura 5.21.

A laminação foi dividida em dois calores (reaquecimentos), compostas por 21 passes no total, sendo que as reduções aplicadas em cada passe, giro da barra, aferições de temperatura e tempo de reaquecimento podem ser verificadas na Tabela 4.4. Durante o primeiro calor, que consistia em 16 passes, assim como constatado para o processo de forjamento, foi identificado a formação de rompimentos localizados nos cantos da barra por volta do 9º passe, com temperatura superficial medida por pirômetro manual de aproximadamente 885°C. Os rompimentos continuaram a se agravar à medida que os passes avançavam e após o 16º passe a barra retornou para o forno para reaquecimento a 1200°C por 21 minutos e, então, foi retirada para realização do segundo calor até conclusão do 21º passe. Verificou-se que os rompimentos inicialmente oriundos do primeiro calor se ampliaram ainda mais, até que o último passe fosse dado. Durante o resfriamento da barra, por meio de observação visual, não foi possível identificar intensificação aparente dos defeitos, indicando que sua ocorrência provavelmente estivesse relacionada a plasticidade a quente do material em determinada faixa de temperatura.



Figura 5.21 - Conformação por laminação a quente da corrida 1107333. a) e b) Laminação a quente; b) Resfriamento da barra logo após térmico da laminação; d) e e) Detalhamento dos rompimentos de canto; f) Esquema de marcação de amostras para realização dos ensaios mecânicos e metalográficos.

As regiões referentes as posições pé e cabeça foram seccionadas e a amostras para análise macrográfica foram retiradas. As seções transversais de

ambas as posições foram avaliadas e os defeitos foram caracterizados por meio de microscopia ótica, conforme observado na Figura 5.22. Foi possível verificar que o grau de redução aplicado total de aproximadamente 2,2 para 1,0 permitiu a quebra da estrutura de solidificação, dado que as estruturas colunares não foram mais observadas.

Verificou-se pela criação de um mosaico constituído de várias fotos compiladas da região do pé, que a microestrutura bruta de laminação obtida apresentava estrutura heterogênea, com mistura de grãos grosseiros e grãos finos. A partir da avaliação de outros defeitos, foi possível verificar que as trincas se propagavam de maneira transgranular, o que sugere que o contorno de grão não estava fragilizado pela presença de uma segunda fase.

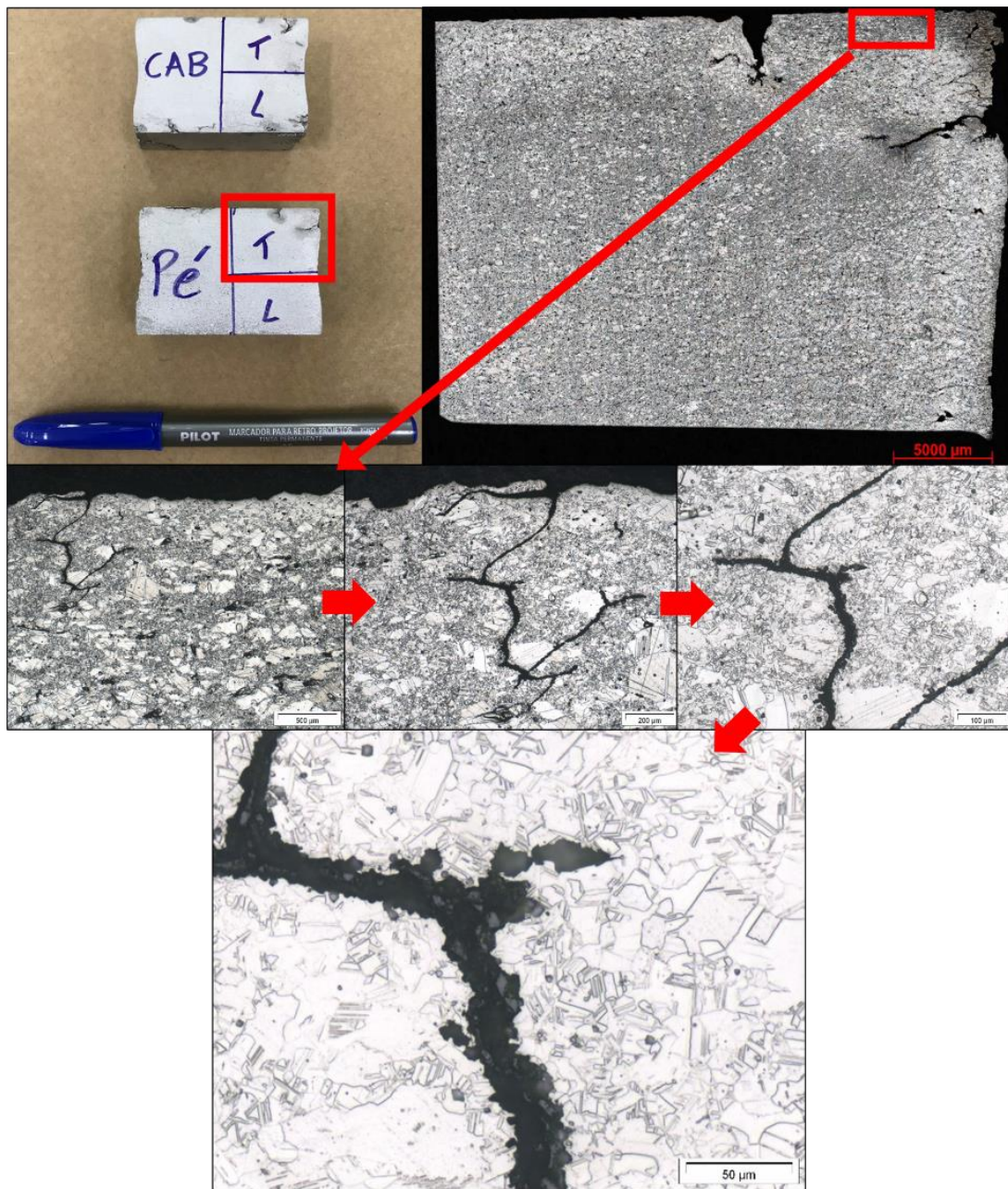


Figura 5.22 - a) Macrografia da barra na condição bruta de laminação demonstrando rompimentos surgidos durante laminação das posições pé e cabeça. b) Mosaico de um quarto da região do pé, detalhando os rompimentos. c), d) e) e f): microestrutura detalhando um dos defeitos. Direção de ensaio: Transversal. Corrida 1107333. Ataque Água Régia.

Por meio de filmagem de outras laminações realizadas no mesmo laminador, o tempo médio dispendido entre passes pôde ser estimado com

razoável precisão. O valor encontrado foi de aproximadamente 12 segundos entre a saída da barra dos cilindros de laminação, interrupção da rotação dos rolos, ajuste manual por meio de tenaz (com ou sem rotação de 90°), atingimento da velocidade de rotação estipulada no sentido oposto ao passe sucessor e laminação completa do comprimento da barra. Com base nessa estimativa e aferição de temperaturas em determinados passes, conforme descrito na Tabela 4.4, foi possível montar o gráfico de comportamento durante laminação conforme observado na Figura 5.23.

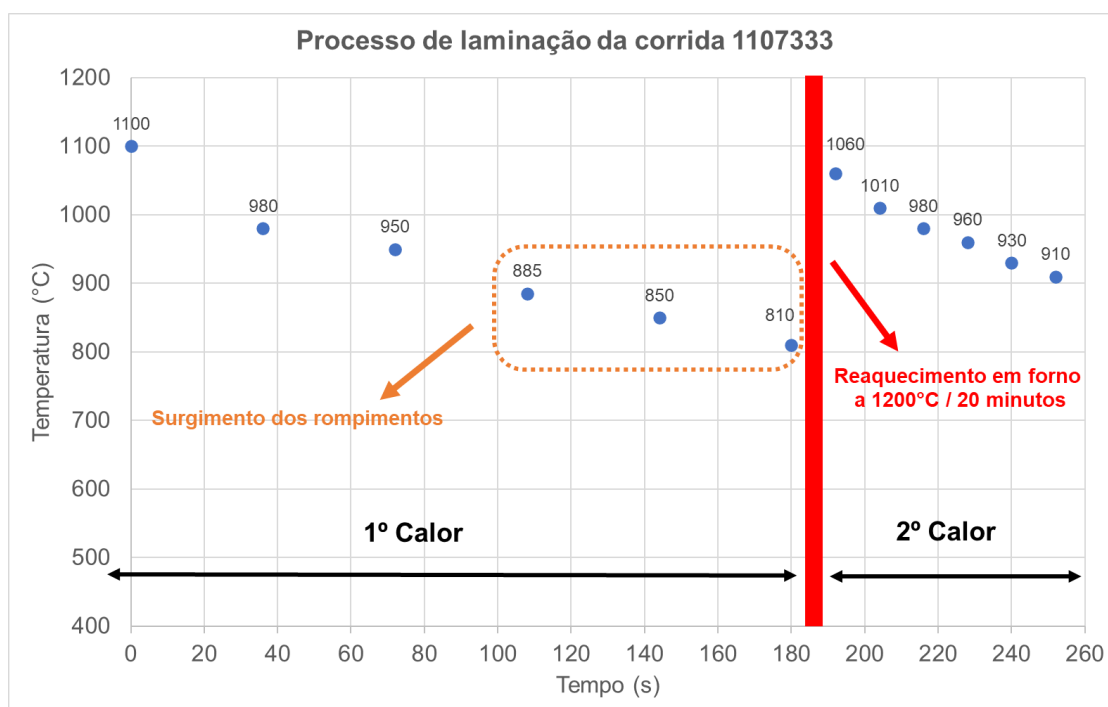


Figura 5.23 - Avaliação da laminação da corrida 1107333.

A comparação da microestrutura tipicamente encontrada em regiões fora dos rompimentos na barra laminada observada na Figura 5.24 com aquelas obtidas no trabalho Hai-long Yi [36], em que o estudo da deformação e microestruturas resultantes da liga CoCrNi (equiatômica) foi avaliado para distintas combinações de temperaturas e taxas de deformação por meio de compressão, indicam que a condição que mais se assemelha com as amostras brutas de laminação é 950°C com taxa de deformação de 0,01 s⁻¹. Apesar das condições de

processamento entre os trabalhos serem distintas (compressão em escala laboratorial versus laminação em escala semi-industrial), um paralelo entre as microestruturas pôde ser traçado, indicando que houve recristalização dinâmica heterogênea durante a conformação por laminação. Grãos recristalizados com tamanho médio estimado de aproximadamente 20 μm foram observados em conjunto a grão grosseiros não recristalizados com tamanhos aproximados de 400 μm .

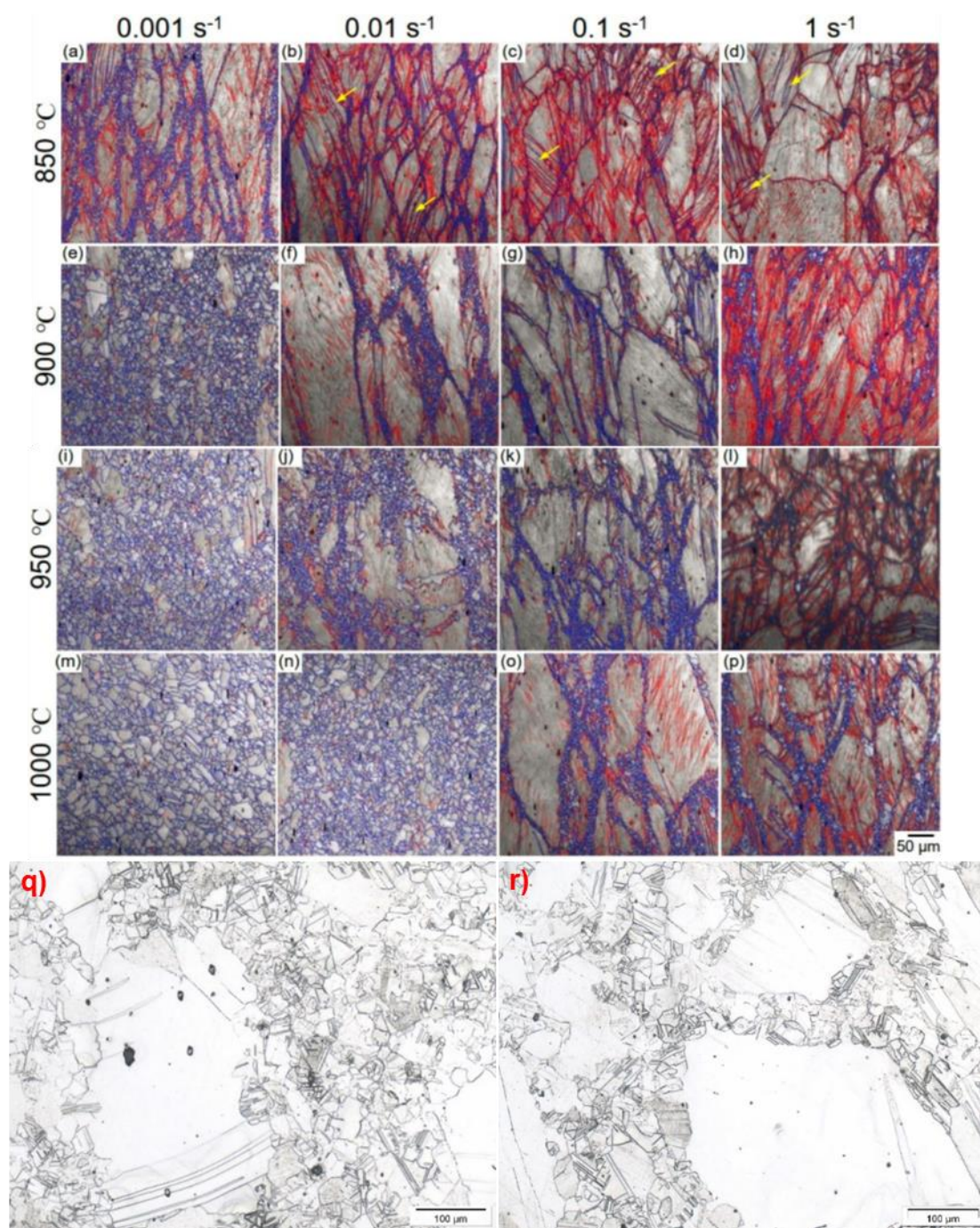


Figura 5.24 - Mapas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para liga equiatômica de CoCrNi conformada por compressão a quente a (a–d) 850°C, (e–h) 900°C, (i–l) 950°C, and (m–p) 1000°C com a taxa de deformação de (a,e,i,m) $0,001 \text{ s}^{-1}$, (b,f,j,n) $0,01 \text{ s}^{-1}$, (c,g,k,o) $0,1 \text{ s}^{-1}$, e (d,h,l,p) $1,0 \text{ s}^{-1}$, respectivamente – adaptado de [36]. Microestruturas típicas encontradas para condição bruta de laminação da corrida 1107333 q) e r). Ataque Água Régia.

Assim como para o forjamento, as temperaturas superficiais da barra logo após laminação foram aferidas em função do tempo e o gráfico de resfriamento foi construído conforme observado na Figura 5.25. Além disso, foi realizado Difração de Raios – X da barra após laminação para avaliação da estrutura presente no material, de maneira que o resultado pode ser observado no difratograma da Figura 5.26.

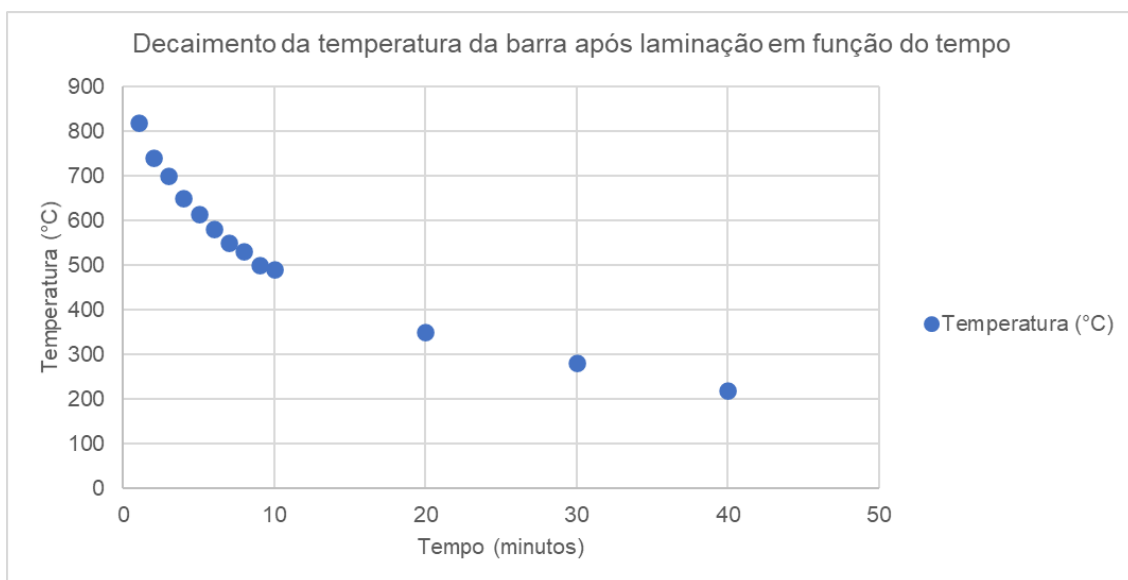


Figura 5.25 - Avaliação do resfriamento da barra laminada logo após laminação. Corrida 1107333.

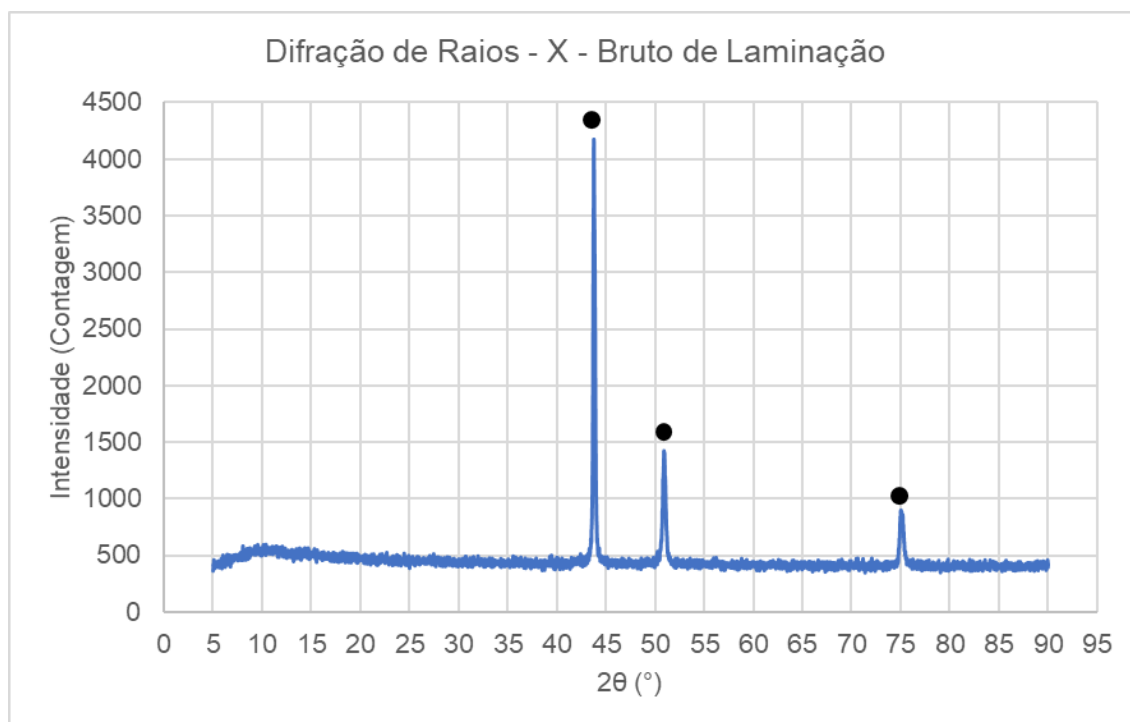


Figura 5.26 - Difratoograma de Raios – X da amostra bruta de laminação, com picos destacados que podem ser relacionados à fase CFC. Corrida 1107333.

Foi possível verificar por meio do gráfico de resfriamento que a barra passou por considerável tempo pela faixa de precipitação da fase sigma, entretanto, o difratograma demonstrou a presença apenas da fase CFC, nos picos realçados indicados na Figura 5.26. Infere-se que, assim como observado para a barra forjada da corrida 110715, a cinética necessária para a precipitação da fase sigma não foi garantida pelo resfriamento ao ar calmo, o que vai ao encontro daquilo reportado em [37] e [38] para a liga equiatômica CrMnFeCoNi, em que o aquecimento a 700°C por tempos prolongados, de 125 horas a 500 dias, foram necessários para observação de formação de fases ricas em Cromo, como a sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$.

Parte do material laminado foi tratado termicamente a 1050°C por duas horas e resfriado em água e a caracterização microestrutural nas duas condições (bruto de laminação e tratado termicamente) foi realizada, com o objetivo de

avaliar as diferenças microestruturais. Os resultados podem ser verificados na Figura 5.27.

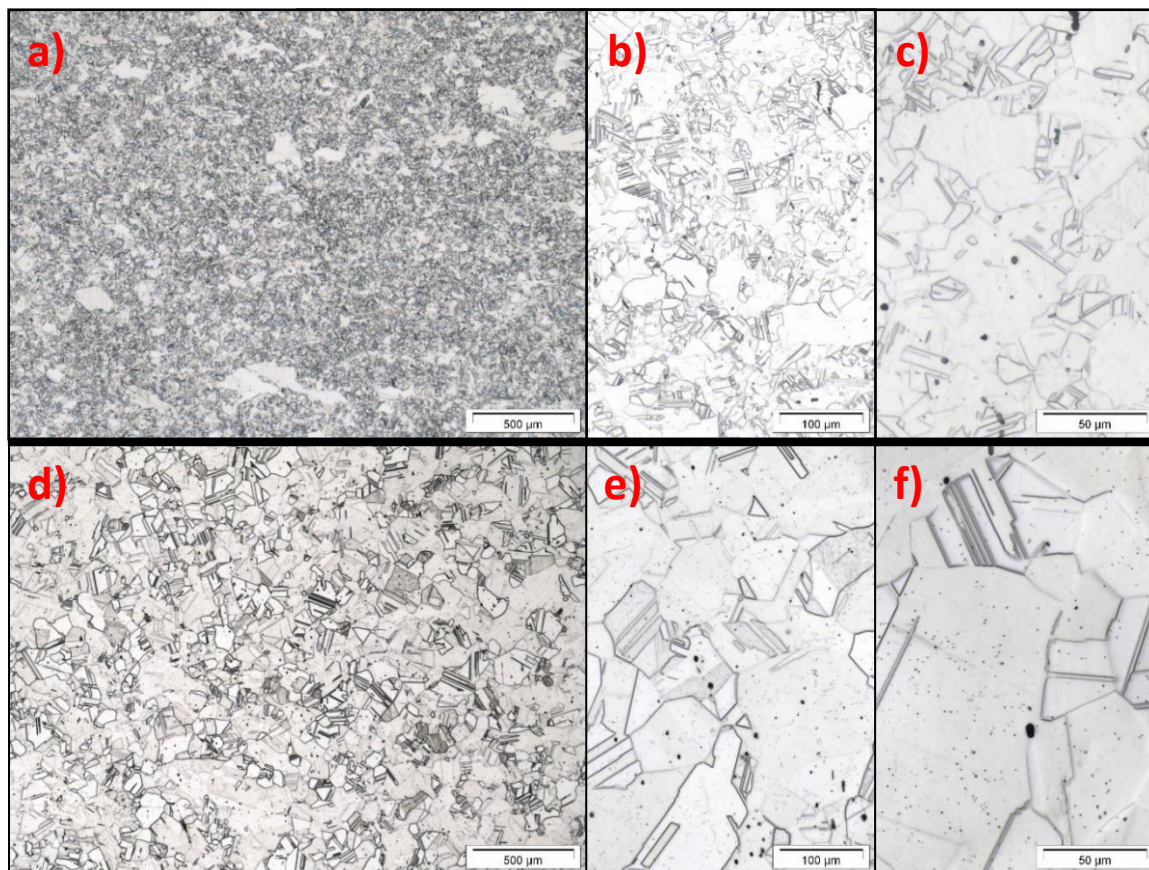


Figura 5.27 – a), b) e c) Microestruturas tipicamente encontradas na corrida 1107333: a), b) e c) bruto de laminação e d), e) e f) tratado termicamente a 1050°C / 2 horas / resfriamento em água, em diferentes magnificações. Direção do ensaio: longitudinal. Ataque: Água Régia.

O tamanho médio do grão foi avaliado pelo método comparativo previsto pela norma ASTM E112 [39] em cada amostra e constatou-se que o material na condição de bruto de laminação apresentava granulação heterogênea, com grãos finos de tamanho típico 7/8 ASTM e grãos grosseiros de tamanho 3/4 ASTM. Já a amostra tratada termicamente apresentou estrutura mais homogênea, com tamanho de grão entre número 3/4 ASTM. Não foi possível

observar a presença clara de fase sigma e/ou carbonetos por meio dessa técnica de caracterização.

5.4 Ensaios Mecânicos

5.4.1 Ensaio de Tração

Foram realizados ensaios de tração na condição de bruto de laminação e na condição de tratado termicamente em laboratório a 1050° por duas horas, seguido de resfriamento em água. A Tabela 5.6 demonstra os valores obtidos para limite de escoamento (0,2%), limite de resistência a tração, % de alongamento e % de redução de área, bem como o diâmetro nominal de cada corpo de prova e as velocidades de deslocamento do travessão para as regiões de regimes elástico e plástico.

Os registro de extensão ponto a ponto avaliados pelo vídeo-extensômetro não puderam ser extraídos para posterior tratamento dos dados, porém, as medidas iniciais e finais da região útil (quatro vezes o diâmetro conforme Figura 4.10) foram devidamente registradas pelo equipamento e empregadas para o cálculo do alongamento (4D: comprimento inicial considerado L_0 igual a 4 vezes o diâmetro nominal do corpo de prova) reportado na Tabela 5.6. Paralelamente, as medidas da região útil total dos corpos de prova foram aferidas e utilizadas em conjunto aos deslocamentos registrados do travessão até a fratura para montagem dos cálculos de taxa de encruamento. Partindo-se da hipótese de que toda a deformação dos corpos de prova ocorreu apenas na região reduzida (paralela), esperava-se que os valores de porcentagem de alongamento fossem menores que aqueles aferidos pelo vídeo-extensômetro, dado que o comprimento inicial (L_0) nesse caso era maior.

Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios de tração realizados em amostras da corrida 1107333.

Condição	Nº Corpo de Prova	Diâmetro Nominal (mm)	LE 0,2% (MPa)	LRT (MPa)	Along. 4D (%)	Along. Travessão (%)	Red. Área (%)	Velocidade Travessão até LE- 0,2% (mm/min)	Velocidade Travessão após LE- 0,2% (mm/min)
Bruto de Laminação	197006	6,0	409	805	61,8	57,0	72,6	0,5	8,0
	197007	6,0	415	809	61,4	56,4	73,1	0,5	8,0
	197008	6,0	419	812	59,4	54,8	72,4	0,5	8,0
	197009	6,0	415	827	68,0	63,6	64,7	0,5	0,5
1050°C / 2 horas / Água	235190	6,0	318	785	79,8	73,5	65,5	0,5	0,5
	235191	6,0	324	785	77,4	71,2	67,1	0,5	0,5
	235192	4,0	337	797	74,3	66,9	69,8	0,5	0,5
	235193	6,0	327	787	77,6	73,1	69,0	0,5	0,5

Para a condição de bruto de laminação, três corpos de prova foram ensaiados com velocidade de deslocamento do travessão a 0,5 mm/min até a determinação do limite de escoamento e posteriormente a velocidade foi aumentada para 8,0 mm/min até a fratura, sendo que as taxas de deformação calculadas apresentaram ordem de grandeza de 10^{-4} s^{-1} e 10^{-3} s^{-1} , respectivamente. Um quarto corpo de prova (197009) foi ensaiado com velocidade constante de 0,5 mm/min durante todo o decorrer do ensaio, com taxa de deformação calculada constante de $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Os valores tipicamente obtidos para limite de escoamento 0,2% e limite de resistência a tração foram da ordem de 400 e 800 MPa, respectivamente, para ambas velocidades de ensaio, entretanto, notou-se um leve aumento de $\sim 15 \text{ MPa}$ no LRT do CP ensaiado com velocidade constante, bem como incremento considerável ($\sim 11,0\%$) no alongamento e diminuição da redução de área ($\sim 11,0\%$) quando comparado com os resultados dos corpos de prova ensaiados com velocidade variável. Esses comportamentos ocorreram devido a maior taxa de encruamento durante toda a deformação imposta pela condição do ensaio, postergando a ocorrência da instabilidade plástica no corpo de prova e conforme observado na Figura 5.28. Estes resultados também apontam para o material exibir sensibilidade à taxa de deformação, algo não tão comum para ligas CFC convencionais, mas que, para ligas mais concentradas com alta componente de endurecimento por solução sólida, como a atual, pode ser mais pronunciado [11].

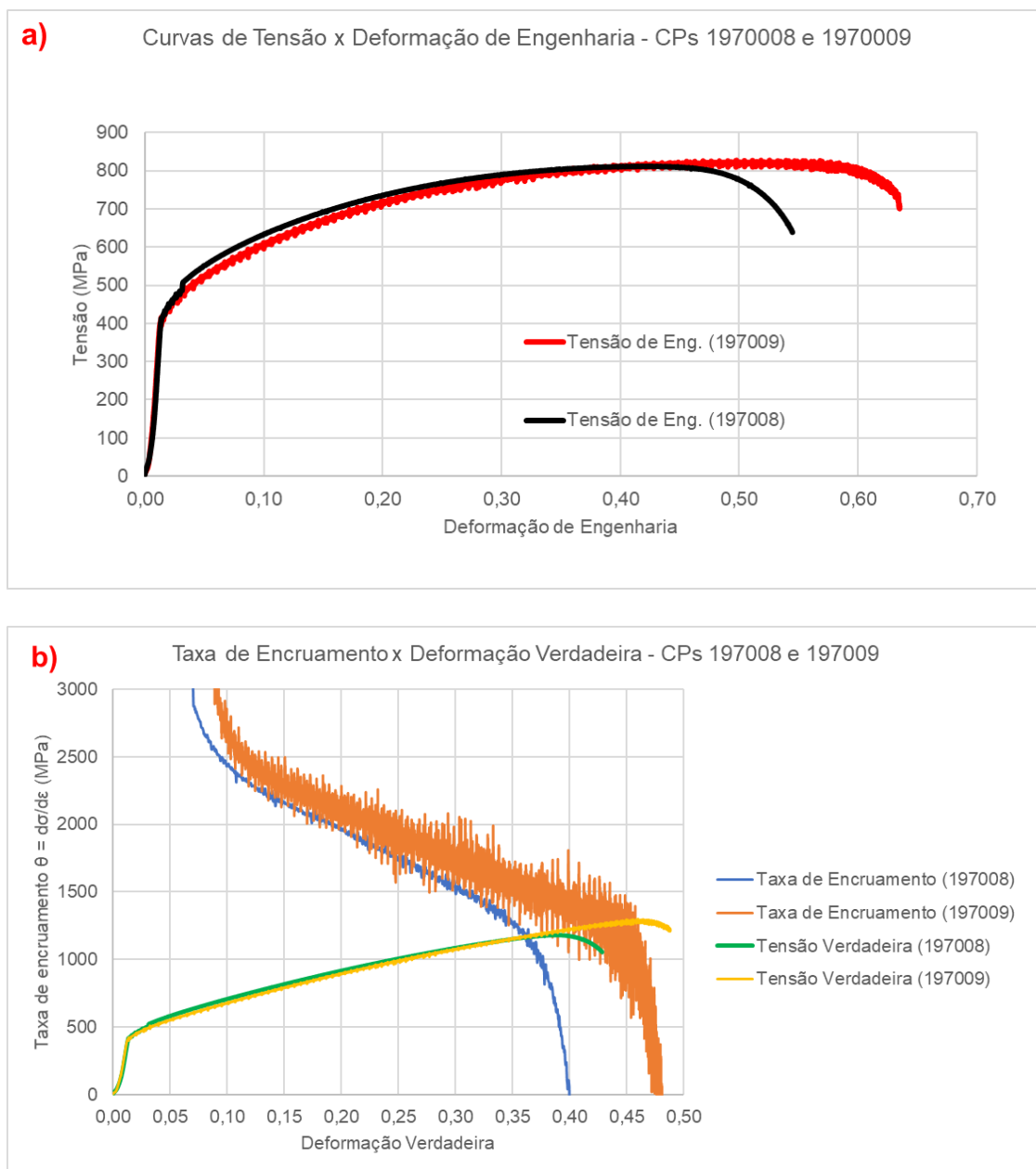
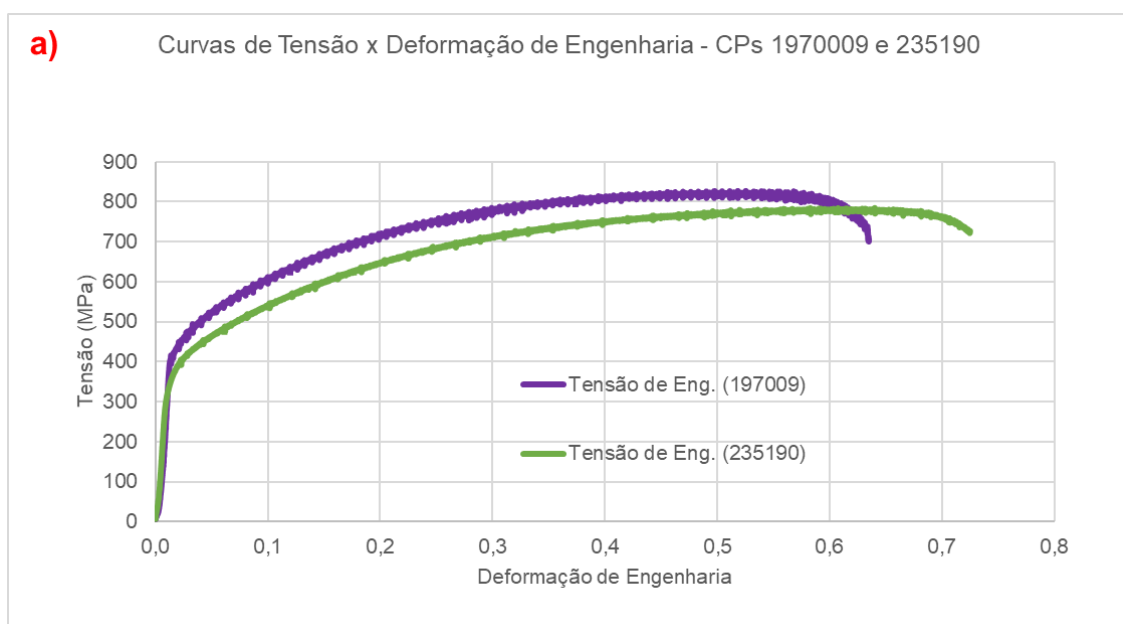


Figura 5.28 - a) Curva tensão x deformação de engenharia. b) Taxa de encruamento e tensão verdadeira versus deformação verdadeira. Corpos de prova ensaiados na condição de bruto de laminação sob diferentes taxas de deformação. Corrida 1107333.

Todos os quatro corpos de prova da condição de tratado termicamente foram ensaiados com velocidade constante de 0,5 mm/min. Durante a confecção de um deles, o diâmetro nominal de 4,0 mm teve de ser utilizado no corpo de

prova número 235192 devido a um desvio de usinagem ao invés de 6,0 mm, conforme descrito na seção de materiais e métodos. O comprimento útil entre raios (região paralela do corpo de prova) também foi aferido e teve o mesmo valor que os demais desse grupo (tratados termicamente), uma vez que foram confeccionados em conjunto.

Verificou-se que os corpos de prova que passaram por tratamento térmico, de maneira geral apresentaram limite de escoamento 0,2% e limite de resistência a tração aproximadamente 20% e 3,0% respectivamente menor que aqueles não tratados. Além disso, foi observado nos corpos de prova tratados termicamente um considerável aumento no alongamento de aproximadamente 23% e leve redução nos valores de estricção, por volta de 4,0%. Para efeito de comparação da taxa de encruamento observada durante o ensaio de tração entre as condições de bruto de laminação e tratado termicamente, apenas aqueles corpos de prova que foram ensaiados com velocidade constante de movimentação do travessão (0,5 mm/min) foram considerados. No caso do primeiro grupo, apenas o CP de número 197009. A Figura 5.29 demonstra a taxa de encruamento e tensão verdadeira versus a deformação verdadeira comparativamente para representantes dos dois grupos citados.



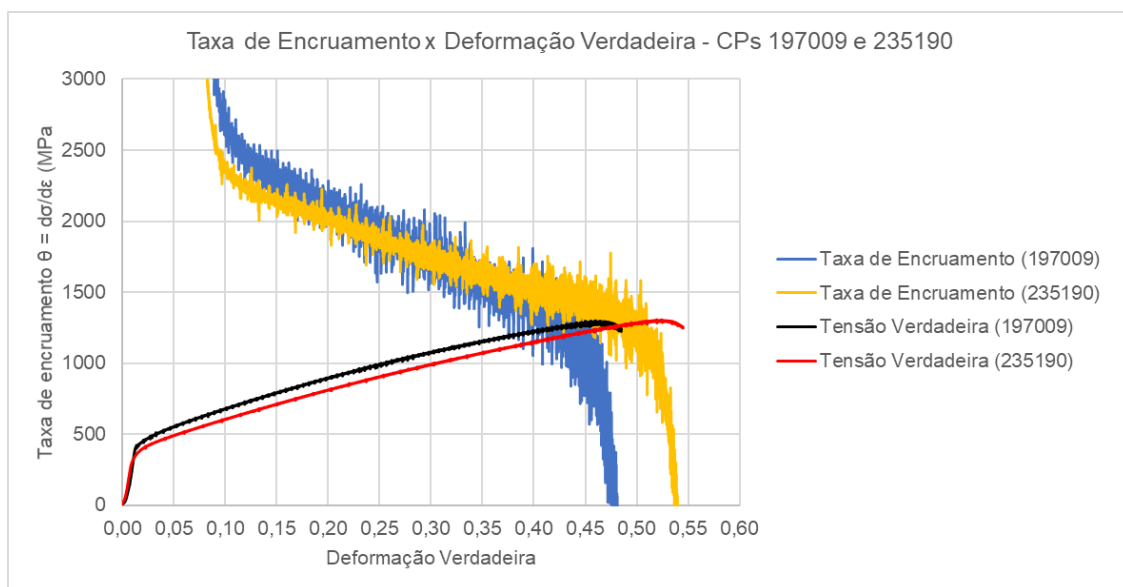


Figura 5.29 - a) Curva tensão x deformação de engenharia. b) Taxa de encruamento e tensão verdadeira versus deformação verdadeira comparativos entre corpos de prova bruto de laminação e tratado termicamente a 1050°C/2horas/Água. Testes realizados com taxa de deformação constante ao longo de todo o ensaio. Corrida 1107333.

Nos primeiros estágios de deformação plástica, verificou-se uma maior taxa de encruamento para o corpo de prova bruto de laminação, entretanto, sua queda foi mais acentuada ao longo do ensaio quando comparado com aquele tratado termicamente. O comportamento inicial da curva pode ser explicado pela presença de grãos de menor tamanho médio, que atuam como barreira contra a movimentação de discordâncias, resultando em maior limite de escoamento. A diferença na queda da taxa de encruamento entre ambas provavelmente está relacionada à grande heterogeneidade da microestrutura, o que pode indicar um encruamento residual existente no material bruto de laminação, onde uma maior quantidade de discordâncias poderia estar presente e, à medida que o material é deformado durante o ensaio, a formação de novas discordâncias é dificultada.

Já o material tratado termicamente apresenta uma granulação mais grosseira e provavelmente menor densidade inicial de discordâncias, conforme Figura 5.27, resultado da recristalização completa e crescimento de grão

ocorrida durante aquecimento e permanência em alta temperatura (1050°C) durante tratamento térmico aplicado pós laminação.

Os corpos de prova de tração para ambas as condições de bruto de laminação e tratado termicamente, ensaiados a velocidade constante de 0,5 mm/min, tiveram a sua região deformada avaliada na direção longitudinal, na região de deformação plástica (seção paralela do corpo de prova). As microestruturas observadas na Figura 5.30 aparentemente mostraram que o material bruto de laminação apresentava linhas de deformação, que provavelmente são maclas de deformação, concentradas nos grãos grosseiros, enquanto o material tratado possuía tal característica mais homogeneamente dispersa em seus grãos.

Ensaio mais minuciosos, incluindo análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e ensaios interrompidos seriam necessários para entender a diferença nas taxas de encruamento entre as duas condições. Esse ponto é interessante, entretanto, foge do escopo do trabalho atual.

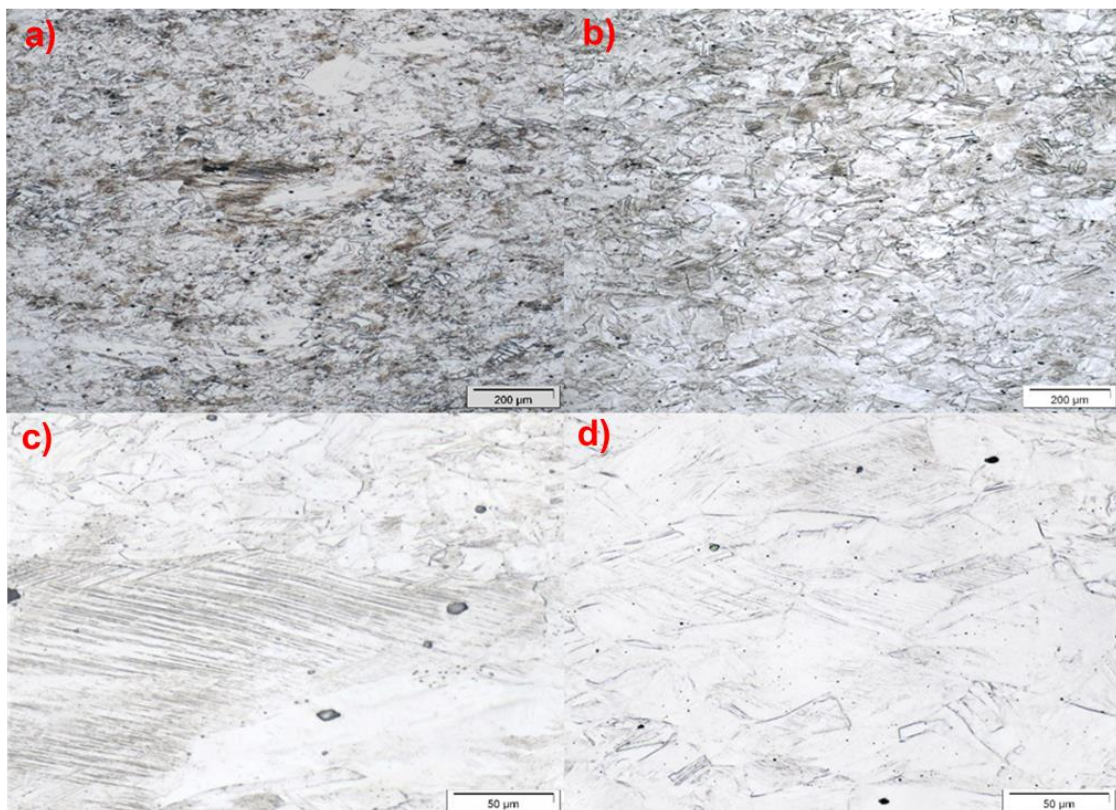


Figura 5.30 - Microestruturas longitudinais das regiões deformadas dos corpos de prova de tração, ensaiados com velocidade de deslocamento do travessão de 0,5 mm/min: a) e c) CP 197009 (bruto de laminação); b) e d) CP 235190 (tratado a 1050°C/2horas/Água). Corrida 1107333.

Quando comparados com os resultados obtidos no trabalho de Coury [7] para a liga de maior resistência estudada (D - $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27,5}\text{Ni}_{27,5}$) foram observados valores de limite de escoamento 0,2% e limite de resistência a tração consideravelmente menores, sendo de aproximadamente 39% e 21%, respectivamente, para o material na condição de bruto de laminação e por volta de 76% e 24% para a liga laminada e tratada a 1050°C por 2 horas e resfriada em água.

Esses resultados podem ser explicados pela menor concentração de Cromo na liga estudada, sabidamente importante para o aumento de resistência mecânica nesse grupo de materiais [3] e pelo tamanho de grão médio maior que o encontrado no trabalho de Coury [7].

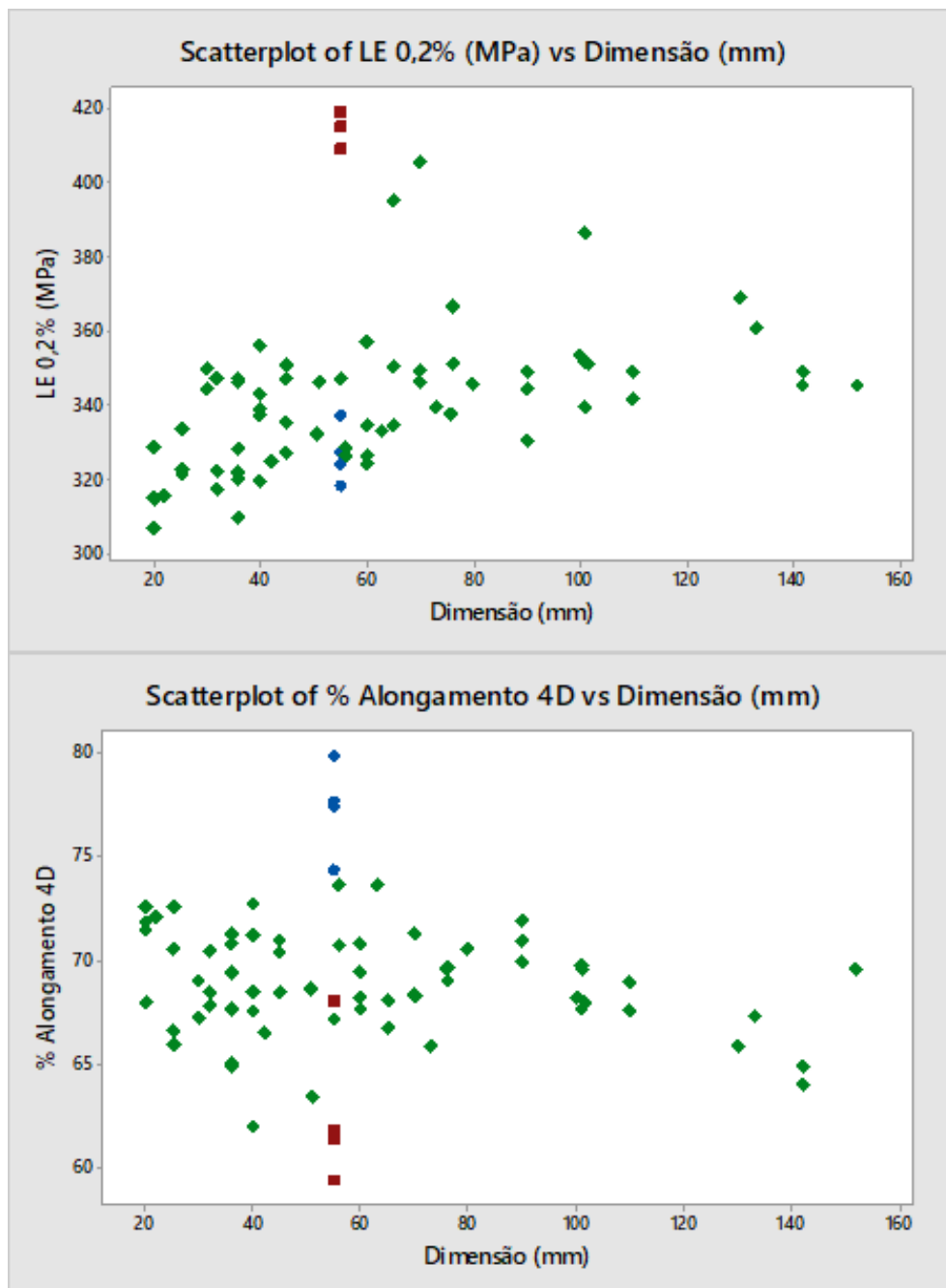
Os ensaios de tração obtidos para o material estudado foram comparados com os da liga de níquel UNS N10276, produzida em forma de barras redondas pela Villares Metals SA e comercializadas como o produto VRC276 na condição de solubilizadas. Sua composição química em porcentagem de massa pode ser observada na Tabela 5.7. Esse material foi selecionado para comparação pois é uma liga comercial CFC que apresenta o endurecimento por solução sólida como principal mecanismo de aumento de resistência e é aplicada em ambientes extremamente corrosivos.

Tabela 5.7 - Composição química especificada para a liga UNS N10276.

% em peso da liga UNS N10276 - Conforme ASTM B574-18 [40]		
Elemento	Mínimo	Máximo
Mo	15,00	17,00
Cr	14,50	16,50
Fe	4,00	7,00

W	3,00	4,50
Co	-	2,50
C	-	0,01
Si	-	0,08
Mn	-	1,00
V	-	0,35
P	-	0,04
S	-	0,03
Ni	Restante	

Como a base de dados possuía apenas barras redondas, as dimensões da barra chata da liga estudada de 40 x 60 mm foram convertidas com base na sua área de seção transversal em um equivalente redondo, de aproximadamente 55 mm, para fins de comparação com os históricos presente nos registros de produção da Villares Metals. Os valores de LE 0,2%, LRT, %Alongamento e % Redução de área foram plotados em função da bitola para a liga comercial, e a composição estudada nesse trabalho, nas condições de bruto de laminação e tratado termicamente conforme Figura 5.31. A liga UNS N10276 apresenta composição química nominal de $\text{Cr}_{18,1}\text{Mo}_{9,8}\text{W}_{1,4}\text{Fe}_{5,6}\text{Ni}_{65,1}$ em porcentagem atômica e é produzida pela rota de fusão por indução sob vácuo (VIM – vacuum induction melting), seguida de refusão sob eletroescória condutora (ESR – eletroslag remelting), sendo que essa última etapa tem como objetivo, de maneira geral, reduzir a segregação, anisotropia e níveis de inclusões no produto.



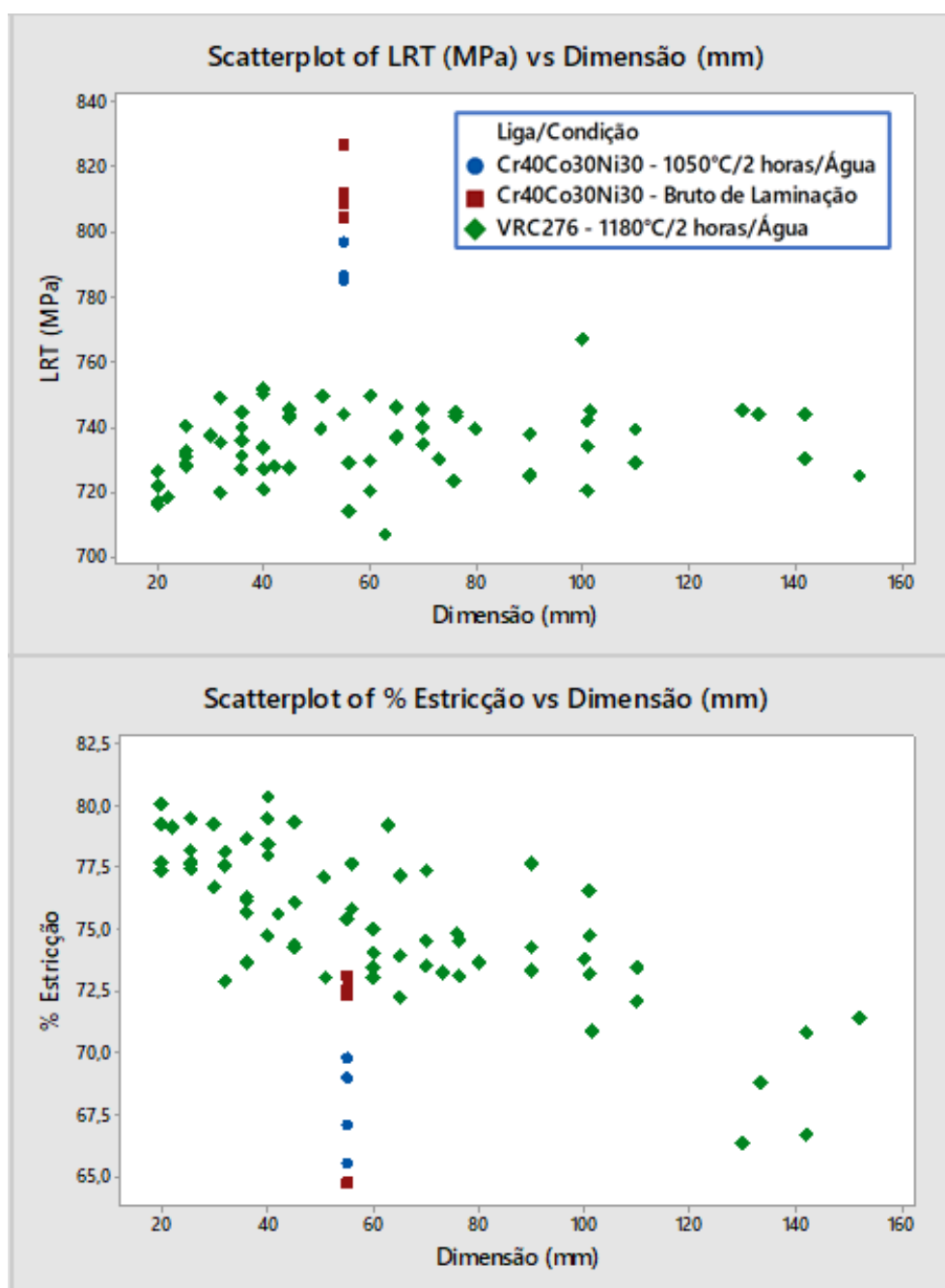


Figura 5.31 - Comparação de propriedades mecânicas de tração da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ nas condições de bruto de laminação e tratado termicamente com a liga de níquel comercial UNS N10276 produzida pela Villares Metals SA.

Foi possível observar que a liga estudada nesse trabalho apresenta limite de resistência a tração aproximadamente 8% em média maior que a liga

comercial VRC276, seja na condição bruto de laminação ou tratado termicamente. Já o limite de escoamento mostrou-se levemente superior para a condição de bruto de laminação e praticamente o mesmo que o encontrado na liga VRC276 para a condição de tratado termicamente a 1050°C / 2 horas / água.

A porcentagem de alongamento até a fratura da liga Cr40Co30Ni30 na condição de bruto de laminação é levemente menor que aquela observada para a liga VRC276. Já na condição de tratado termicamente os valores dessa propriedade são ligeiramente superiores ao típico obtido para a liga VRC276. A redução de área é de maneira geral menor para a liga estudada quando comparada à liga de níquel comercial, independente da condição avaliada.

5.4.2 Ensaio de Impacto

Ensaio de resistência ao impacto foram realizados no material da corrida 1107333 na condição de bruto de laminação e tratado termicamente, conforme norma padronizada ASTM E23-18 [29]. Os corpos de prova empregados foram os de tamanho padrão (10 x 10 x 50 mm) e entalhe em V de 2,0 mm de profundidade. Os testes foram efetuados em três diferentes temperaturas: ambiente, -75°C e -196°C e após sua conclusão, os corpos de prova foram separados para avaliação da superfície de fratura por meio de microscopia ótica e eletrônica, a fim de melhor entender os mecanismos de fratura.

Os valores de energia de impacto em função da temperatura podem ser observados na Tabela 5.8. Verificou-se que as energias absorvidas pelo material na condição bruto de laminação eram menores que aquelas do material tratado termicamente, para todas as temperaturas de ensaio testadas. Esses dados são compatíveis com o que foi observado nos ensaios de tração, dado que os valores típicos de porcentagem de alongamento até a fratura foram consideravelmente superiores para o material tratado termicamente. Isso pode estar relacionado a um provável encruamento existente no material bruto de laminação.

Para o material bruto de laminação, observou-se uma queda na energia média absorvida de aproximadamente 17% entre corpos de prova ensaiados a

temperatura ambiente e a -196°C . Praticamente não houve alteração no valor médio de energia absorvida entre as temperaturas ambiente e de -75°C . Já o material na condição de tratado termicamente apresentou redução de aproximadamente 6% entre temperatura ambiente e -75°C e queda por volta de 23% entre temperatura ambiente e -196°C . Os valores de energia absorvida foram plotados em função da temperatura de ensaio conforme Figura 5.32 e uma regressão linear foi feita para cada condição.

Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios de impacto Charpy-V realizados em amostras brutas de laminação e tratadas termicamente da corrida 1107333.

CP	Condição de ensaio	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1º (J)	2º (J)	3º (J)	Média (J)	Desvio Padrão (J)
197010	Bruto de Laminação	23	238,0	198,4	204,2	213,5	21,4
197011	Bruto de Laminação	-75	214,9	213,8	211,1	213,3	2,0
197012	Bruto de Laminação	-196	167,1	190,3	176,1	177,8	11,7
235194	1050 $^{\circ}\text{C}$ / 2horas / Água	23	291,2	275,7	306,4	291,1	15,4
235195	1050 $^{\circ}\text{C}$ / 2horas / Água	-75	277,1	271,0	269,3	272,5	4,1
235196	1050 $^{\circ}\text{C}$ / 2horas / Água	-196	232,1	222,6	232,6	229,1	5,6

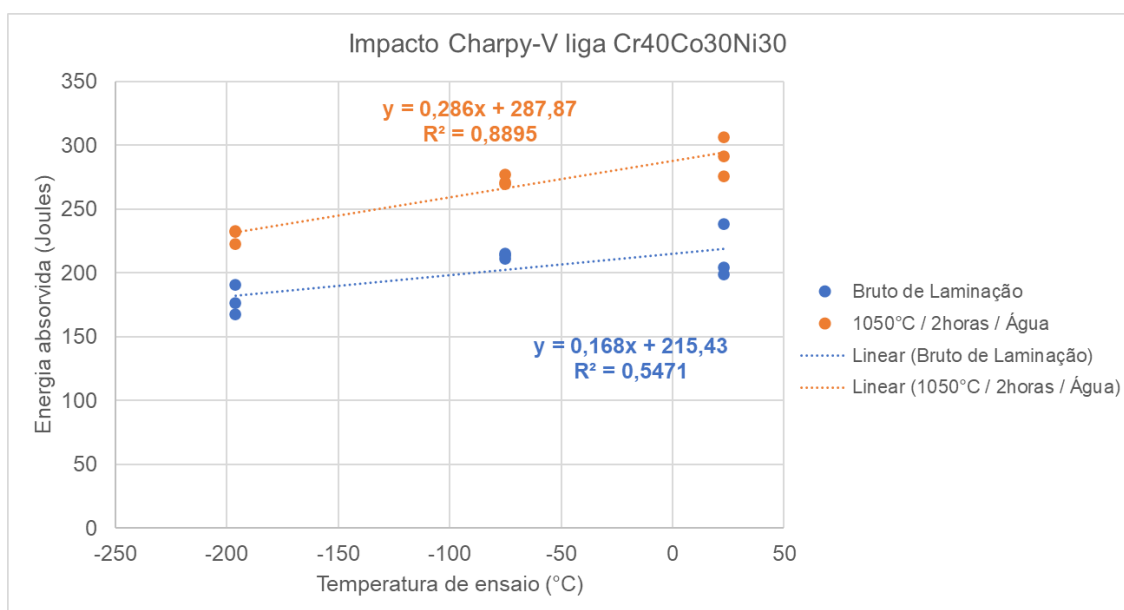


Figura 5.32 - Impacto Charpy-V para as temperaturas ambiente, -75°C e -196°C da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ na condição de bruto de laminação e tratado termicamente. Corrida 1107333.

Pelo menos um exemplar de corpo de prova de impacto para ambas as condições (bruto de laminação e tratado termicamente) da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ teve suas superfícies de fratura caracterizadas. A Figura 5.33 demonstra as fotos obtidas por meio de estereoscópio, com magnificação de 0,67x. Foi possível verificar para todos os casos fratura de característica 100% dúctil, quando comparado com a tabela contida na ASTM E23-18 [29], constatação essa condizente com os altos valores de energia absorvida encontrados. Observou-se também considerável expansão lateral, típica para materiais com alta ductilidade. Em vários casos, regiões com buracos foram observadas, inferindo-se que poderiam ser causados pela presença de aglomerados de inclusões conforme discutido no item 5.1.2.

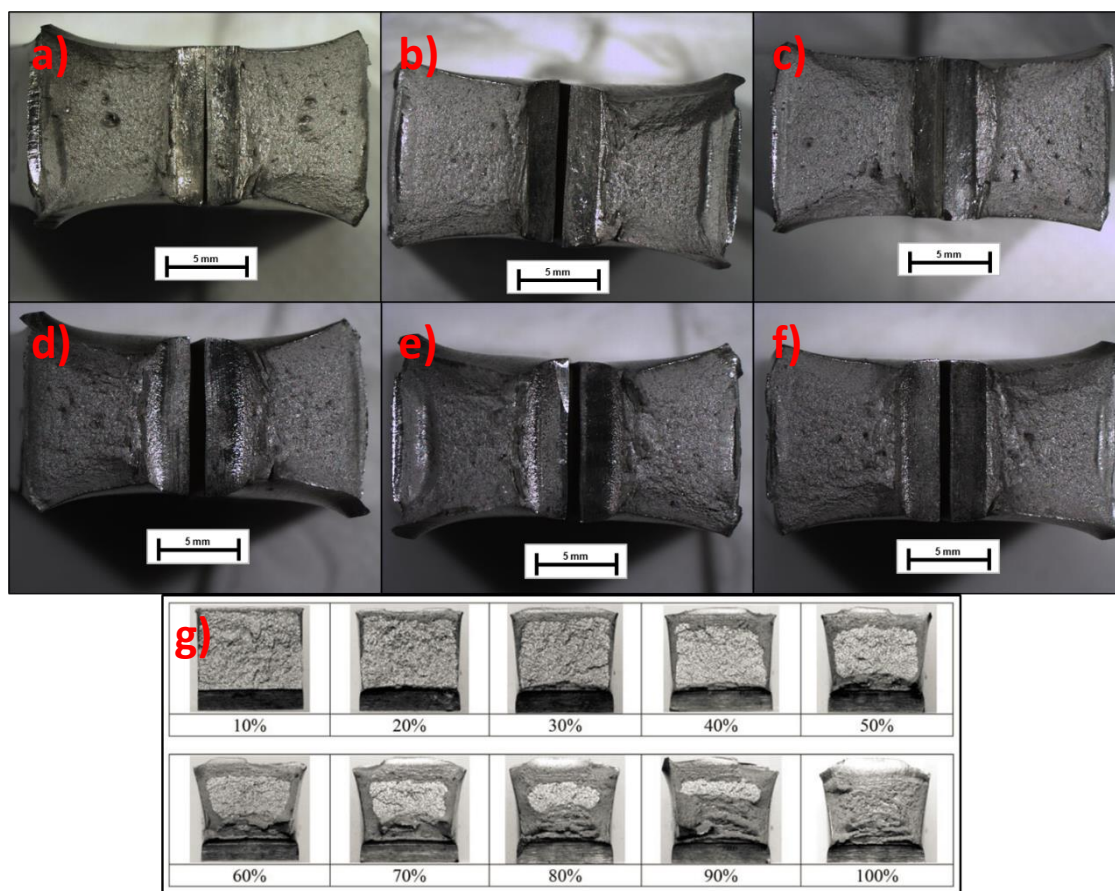


Figura 5.33 - Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto Charpy-V avaliadas por estereoscópio, ensaiados a temperatura ambiente, a -75°C e a -196°C (da esquerda para a direita). Corrida 1107333. a), b) e c): Bruto de laminação. d), e) e f): Condição de tratado termicamente a 1050°C / 2 horas / Água. g) Quadro comparativo de porcentagem de fratura dúctil conforme ASTM E23-18 [29].

As fraturas quando observadas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura apresentaram ruptura do tipo alveolar (dimples), características de materiais de alta ductilidade. As imagens foram obtidas com o modo de elétrons secundários, e tensão aplicada de 15,0 kV, conforme demonstrado na Figura 5.34. Não foi possível observar com esse tipo de técnica de caracterização a alteração no mecanismo de fratura em função da temperatura de ensaio, sendo que para todos os corpos de prova, de ambas as ligas em todas as temperaturas

analisadas, o mecanismo prevalente foi de nucleação e crescimento de microvazios [41].

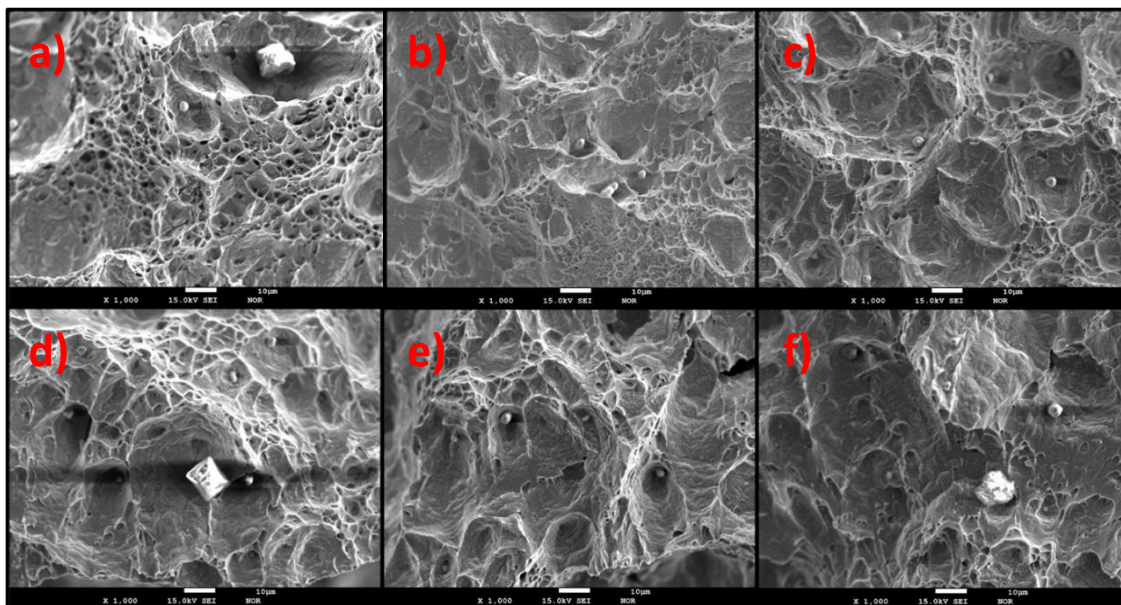


Figura 5.34 - Superfície de fratura dos corpos de prova de impacto Charpy-V avaliadas por MEV, ensaiados em temperatura ambiente, a -75°C e a -196°C (da esquerda para a direita). Corrida 1107333. a), b) e c): Bruto de laminação. d), e) e f): Condição de tratado termicamente a 1050°C / 2 horas / Água.

Foi possível notar a presença de inclusões de tamanho consideráveis, que serviram como ponto de nucleação para os vazios formados durante fratura. As composições de algumas delas foram pesquisadas por EDS, conforme observado nas Figura 5.35 e Figura 5.36. Constatou-se, assim como discutido no item 5.1.2, que as inclusões eram compostas por Óxidos de Alumínio e Cromo. Algumas das análises pontuais apontaram presença de Níquel e Cobalto, no entanto, entende-se que se trata apenas da interação do feixe de elétrons com a matriz do material.

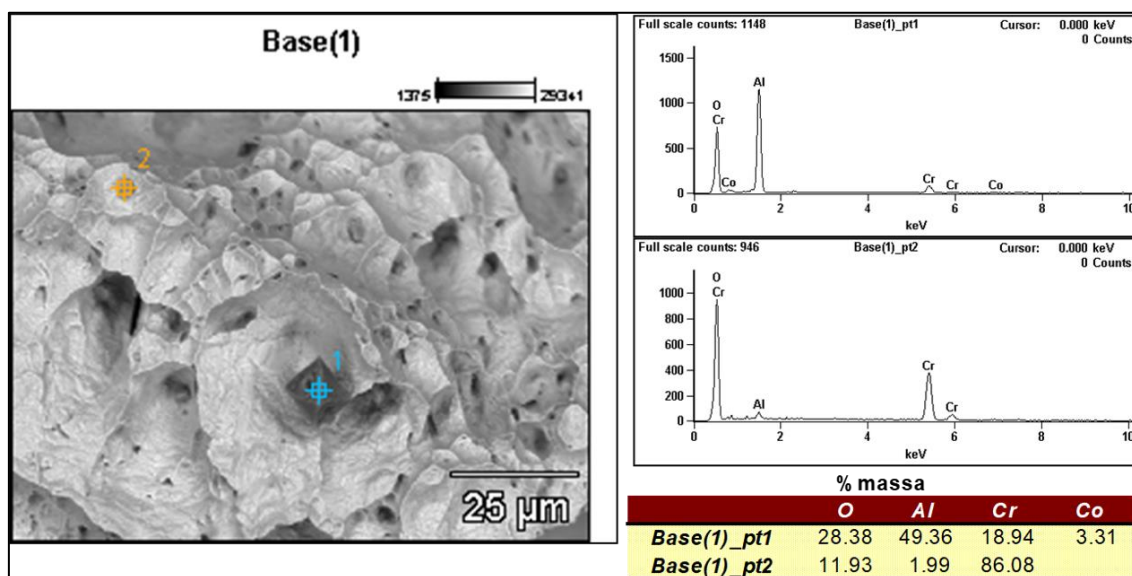


Figura 5.35 - Análise química semiquantitativa por EDS de inclusões encontradas nas superfícies de fratura do corpo de prova Charpy-V número 235194, corrida 1107333. A imagem a esquerda é do tipo composicional, obtida no modo BSE.

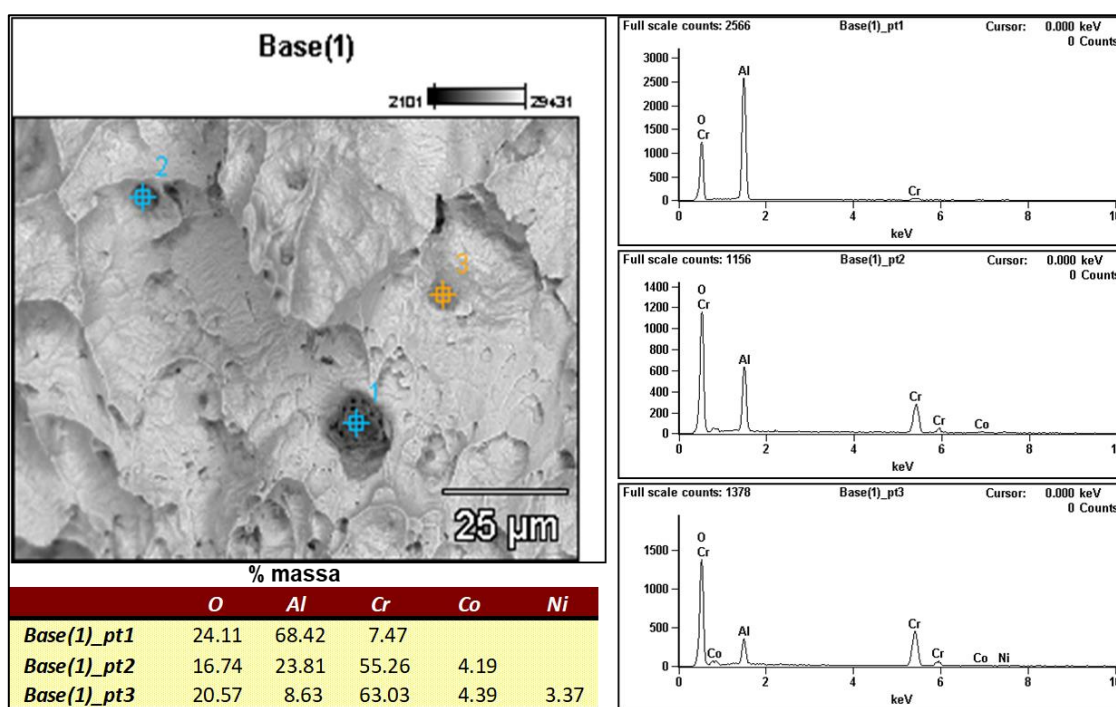


Figura 5.36 - Análise química semiquantitativa por EDS de inclusões encontradas nas superfícies de fratura do corpo de prova Charpy-V número

235196, corrida 1107333. A imagem a esquerda é do tipo composicional, obtida no modo BSE.

Tentou-se avaliar os vazios presentes nas superfícies de fratura com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, entretanto, não se observou alterações locais que justificassem seu surgimento. A Figura 5.37 demonstra a região observada por estereoscópio e seu detalhamento no MEV de um dos corpos de prova de impacto.

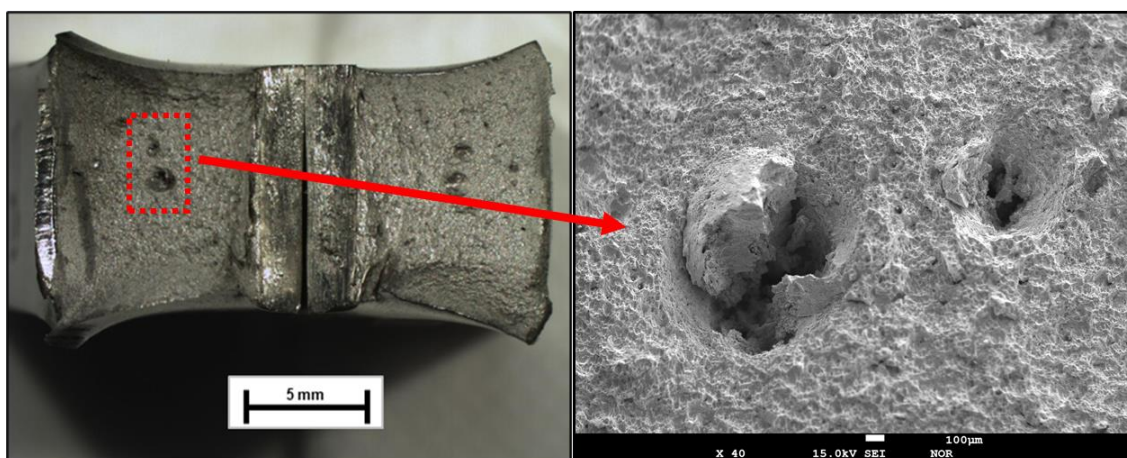


Figura 5.37 - Superfície de fratura do corpo de prova 197010 de impacto Charpy-V demonstrando buracos observados Corrida 1107333.

No intuito de ampliar as caracterizações da liga estudada e na tentativa de encontrar o motivo da redução da energia absorvida no ensaio de impacto de impacto Charpy-V em função da temperatura, foi realizada Difração de Raios – X nos corpos de prova brutos de laminação, ensaiados nas três temperaturas mencionadas. A Figura 5.38 demonstra o difratograma comparativo, com as curvas normalizadas pelo maior pico encontrado, a aproximadamente $2\theta = 43,6^\circ$ na difração do corpo de prova testado a -196°C . A única fase encontrada foi a cúbica de face centrada, não sendo possível detectar diferenças entre as três difratografias, o que indica que o abaixamento de temperatura para temperaturas

criogênicas não promove transformação de fase no material estudado, de maneira que o mesmo se apresente austenítico desde sua solidificação até temperaturas criogênicas; esta hipótese foi avaliada, pois esta liga possui EFE muito baixa e poderia estar se transformando martensiticamente com o resfriamento. Cabe ressaltar aqui que as análises de DRX foram realizadas na região não deformada do corpo de prova, logo, é possível e provável que um pouco de efeito TRIP esteja ativo nessas ligas, o que deve ficar mais pronunciado em temperaturas menores [13] [42] e essa pode ser uma das razões da observada diminuição da resistência ao impacto em menores temperaturas. Ensaio de dureza foram posteriormente realizados para complementar a caracterização.

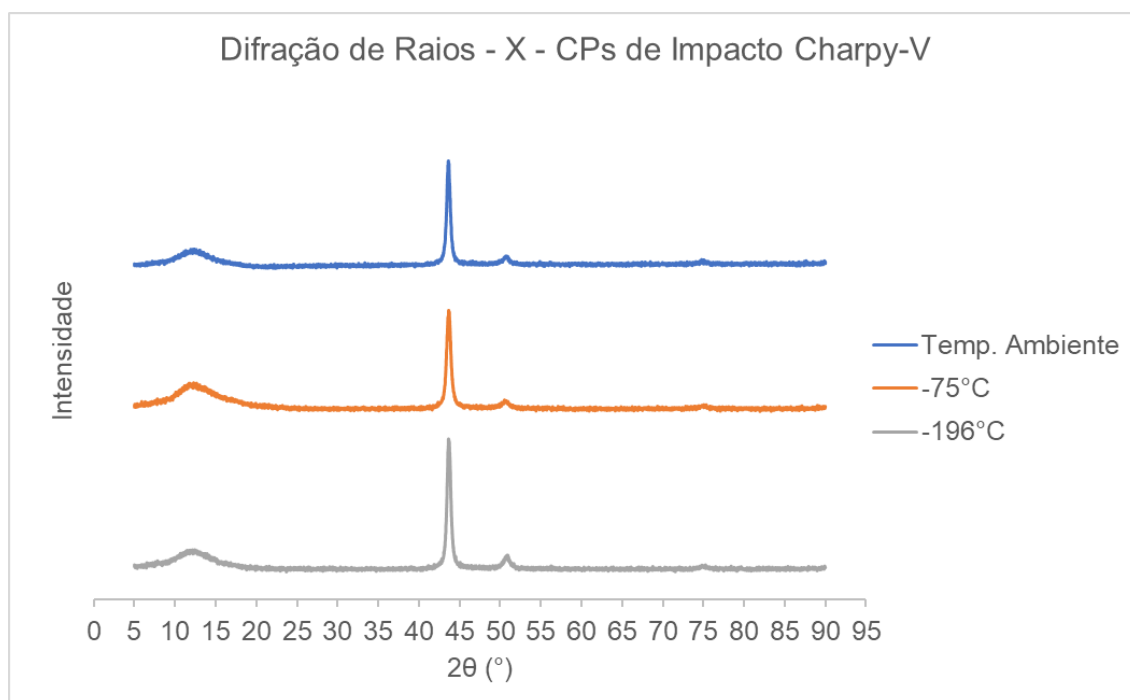


Figura 5.38 - Difratoograma de Raios – X dos corpos de prova de impacto, ensaiados a temperatura ambiente, a -75°C e a -196°C para a condição bruta de laminação. Intensidades normalizadas pelo maior pico encontrado (curva de – 196°C). Corrida 1107333.

Assim como feito para os ensaios de tração, os valores típicos de resistência ao impacto da liga VRC276 (UNS N10276) foram cruzados com os resultados obtidos para as duas condições da liga avaliada nesse estudo, com o objetivo de qualificar seu posicionamento frente a uma liga de níquel comercial que possui endurecimento por solução sólida. A comparação pode ser observada na Figura 5.39.

Verificou-se que a liga Villares Metals VRC276 apresenta valores de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy-V consideravelmente maiores que as do material produzido nesse estudo. Enquanto a liga de níquel comercial demonstra valores típicos entre 350 e 450 Joules, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ absorve aproximadamente 290 Joules e 210 Joules nas condições de tratada termicamente e bruta de laminação, respectivamente.

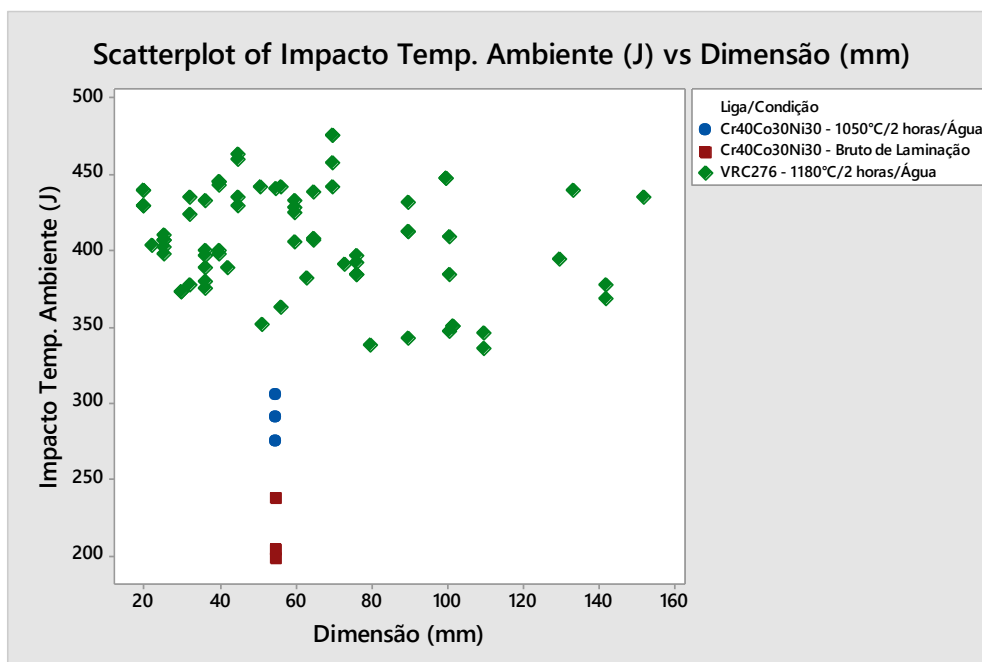


Figura 5.39 - Comparação de resistência ao impacto (Charpy-V) da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$ nas condições de bruto de laminação e tratado termicamente com a liga de níquel comercial UNS N10276 produzida pela Villares Metals SA.

5.4.3 Ensaio de Dureza

As amostras da corrida 1107333 na condição de bruto de fusão, bruto de laminação e tratado termicamente tiveram suas durezas aferidas por meio de método Brinell. Para o grupo de amostras brutas de laminação, os corpos de prova de impacto ensaiados a temperatura ambiente, a -75°C e -196°C também foram avaliados a fim de verificar se o tratamento criogênico poderia contribuir para a desestabilização da fase cúbica de face centrada. As medições de dureza nessas amostras foram realizadas com boa distância entre a região deformada, evitando interferência nos resultados.

As durezas foram aferidas conforme previsto pela ASTM E10-18 [30] com esfera de Tungstênio, carga de 187,5 kgf e tempo de 10 a 15 segundos para as amostras bruta de laminação e tratada termicamente. Para a condição de bruto de fusão, como as identações estavam demasiadamente grandes e impraticáveis de serem aferidas, a carga de aplicação foi reduzida para 31,25 kgf e os demais parâmetros de avaliação mantidos. Cinco impressões foram feitas em cada amostra, os valores foram anotados, tabelados e o gráfico contido na Figura 5.40 foi montado.

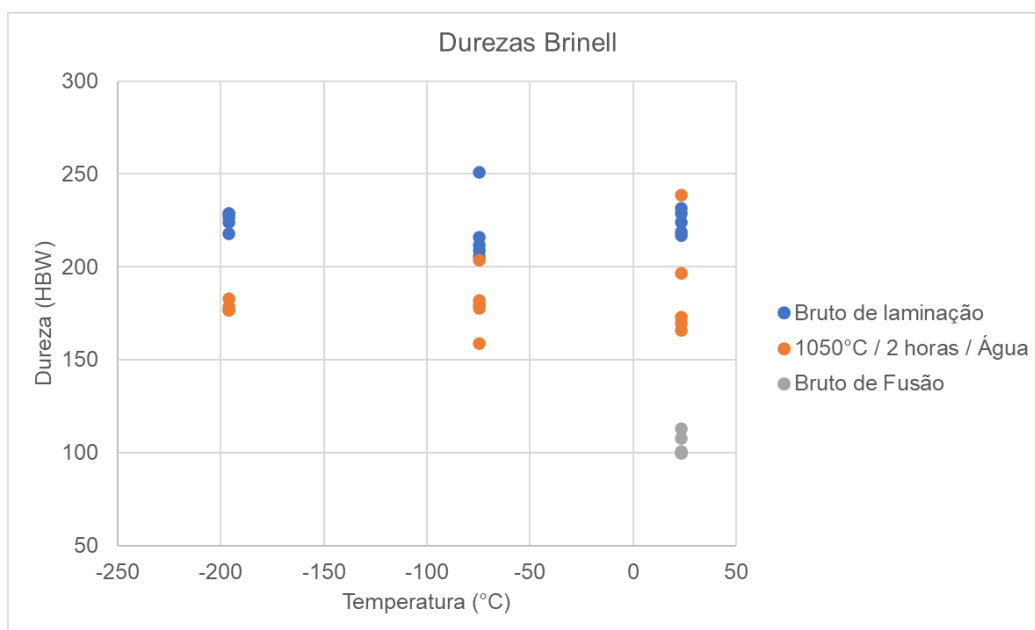


Figura 5.40 - Dureza aferida para material da corrida 1107333 na condição de bruto de fusão, bruto de laminação e tratado termicamente (após laminação), nos corpos de impacto Charpy-V quando ensaiados a temperatura ambiente, a -75°C e -196°C.

Observou-se que, dentre o mesmo grupo de amostras (bruta de laminação ou tratada termicamente), praticamente não havia diferenças no patamar das durezas entre os corpos de impacto Charpy-V quando submetidos a temperaturas criogênicas. Constatou-se também que a dureza do material na condição de bruto de fusão era consideravelmente mais baixa que o material nas condições de bruto de laminação e tratado termicamente, o que é provável que se deva ao refino da estrutura após conformação.

Uma vez identificado que não houve variação significativa de dureza entre as amostras de impacto ensaiadas nas três temperaturas mencionadas (ambiente, -75°C e -196°C), todas as medições dessas condições foram consideradas como válidas para o material na condição de bruto de laminação. O teste t para duas amostras foi realizado com ajuda do Software Minitab a fim de avaliar estatisticamente se as durezas na condição de bruto de laminação e tratado termicamente eram de fato distintas. O gráfico contido na Figura 5.41 demonstra o bloxplot comparativo para o teste realizado.

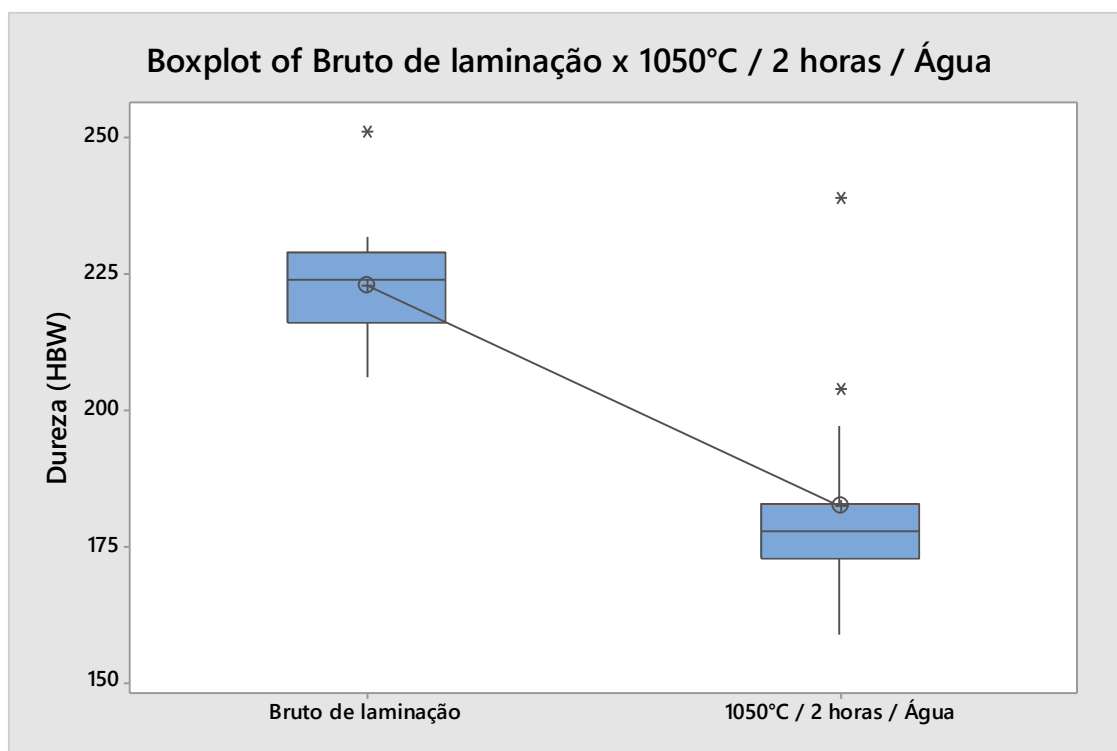


Figura 5.41 - Teste t de duas amostras da variável dureza da corrida 1107333, na condição de bruta de laminação e tratada termicamente a 1050°C por duas horas e resfriado em água.

O resultado mostrou que, para um nível de confiança de 95%, a hipótese nula era falsa, portanto, a diferença entre as médias das condições analisadas não era igual a zero, ou seja, a dureza do material tratado termicamente era menor que a na condição de bruta de laminação. Considerando-se apenas as médias, a dureza do material bruto de laminação reduziu 18% (40 HBW) quando ele foi tratado termicamente a 1050°C por duas horas e resfriado em água em comparação com aquela do material bruto de laminação.

É inconclusivo afirmar que a redução de dureza está relacionada ao crescimento de grão ou aniquilação de discordâncias promovidos pelo tratamento térmico aplicado. Investigações mais aprofundadas, com uso de MET, seriam necessárias para avaliar a densidade de discordâncias presentes em cada condição para se tecer conclusões mais assertivas, mas isto está fora do escopo do trabalho atual.

6. CONCLUSÕES

Com base nas análises e discussões desenvolvidas neste trabalho, as seguintes conclusões puderam ser feitas:

1. O processo de produção empregado garantiu que a composição química desejada fosse reproduzida com sucesso, não sendo identificada presença de macro e microsegregação aparentes.
2. Os parâmetros de fusão, como vácuo empregado, geometria de distribuidor e lingoteiras, bem como a pureza da matéria prima de partida, possuem grande influência sobre o tipo de inclusões não metálicas presentes no material.
3. Apesar das simulações de estabilidade de fases demonstrarem a presença de uma segunda fase rica em Cromo (sigma), o material produzido nesse estudo apresentou-se apenas monofásico, com estrutura cúbica de face centrada e inclusões não metálicas do tipo Óxido de Alumínio e Óxido de Cromo e boa interdependência entre ambos.
4. Por meio das caracterizações realizadas nos corpos de prova de tração, não foi possível comprovar se o material apresenta a formação de maclas como mecanismo de deformação plástica, tanto para a condição de bruto de laminação, quanto para a de laminado e tratado termicamente a 1050°C por duas horas seguido de resfriamento em água.
5. Há indícios de que a propriedade dútil de alongamento até a fratura obtida por meio do ensaio de tração apresente uma dependência inversa à velocidade de realização do ensaio (taxa de deformação), mesmo para temperatura ambiente.
6. A liga estudada quando laminada e tratada termicamente a 1050°C por duas horas e resfriado em água apresenta propriedades mecânicas dúcteis de % Alongamento, % Redução de Área e tenacidade (obtida por ensaio de impacto do tipo Charpy-V em temperatura ambiente e criogênica) superiores àquelas encontradas para a condição de bruto de laminação;
7. A conformação a quente de lingotes de dimensões consideradas nesse trabalho como escala semi-industrial mostrou-se sensível a rompimentos. Tais defeitos surgiram devido a provável baixa plasticidade da liga quando

deformada em temperaturas menores que 900°C para ambas as rotas de conformação utilizadas (forjamento e laminação), situação essa surgida devido as limitações de equipamentos e processos disponíveis.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os seguintes pontos para trabalhos futuros foram identificados:

1. Avaliar mais a fundo a influência de parâmetros de fusão na quantidade e tipo de inclusões;
2. Levantar as curvas de plasticidade a quente da liga produzida nesse estudo e composições similares sob diferentes condições de temperatura, taxa de deformação e estado de tensão;
3. Estudar a resistência a corrosão por meio de procedimentos padronizados e comparação com ligas de níquel comerciais de endurecimento por solução sólida.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Cantor, I. Changl, P. Knight and A. Vicent, "Microstrucutral development in equiatomic multicomponent alloys," *Materials Science and Engineering A*, pp. 213-218, 2004.
- [2] W. Zhang, P. K. Liaw and Y. Zhang., "Science and technology in high-entropy alloys," *Science China Materials*, vol. 61, pp. 2-22, Janeiro 2018.
- [3] Z. Wu, H. Bei, G. Pharr and E. George., "Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures," *Acta Materialia*, vol. 81, pp. 428-441, 2014.
- [4] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. V. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. P. George and R. O. Ritchie., "Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures.," *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, pp. 1-8, 2016.
- [5] A. Gali. and E. George., "Tensile properties of high- and medium-entropy alloys," *Intermetallics*, vol. 39, pp. 74-78, 2013.
- [6] D. Miracle and O. Senkov., "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta Materialia*, vol. 122, pp. 448-551, 2017.
- [7] F. G. Coury., K. D. Clarke., C. S. Kiminami., M. J. Kaufman. e A. J. Clarke., "High Throughput Discovery and Design of Strong Multicomponent Metallic Solid Solutions," *Scientific Reports*, pp. 1-10, 2018.
- [8] B. Cantor, "Review - Multicomponent and High Entropy Alloys," *Entropy*, pp. 4749-4768, 2014.

- [9] J. He, H. Wang, H. Huang, X. Xu, M. Chen, Y. Wu, X. Liu, T. Nieh, K. An and Z. Lu, "A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties," *Acta Materialia*, vol. 102, pp. 187-196, 2016.
- [10] J. Yeh, "Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys," *JOM*, vol. 65, pp. 1759-1771, 2013.
- [11] C. Varvenne, A. Luque e W. A. Curtin., "Theory of strengthening in fcc high entropy alloys," *Acta Materialia*, vol. 118, pp. 164-176, 2016.
- [12] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George and R. O. Ritchie., "A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications," *Science*, vol. 345, no. 6201, pp. 1153-1158, 2014.
- [13] G. Laplanche., A. Kostka., C. Reinhart., J. Hunfeld., G. Eggeler. e E. George., "Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi.," *Acta Materialia*, vol. 128, pp. 292-303, 2017.
- [14] Y. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. Liu and Y. Yang., "High-entropy alloy: challenges and prospects," *materialstoday*, vol. 19, no. 6, pp. 349-362, 2016.
- [15] I. Toda-Caraballo. e P. E. Rivera-Díaz-del-Castillo., "Modelling solid solution hardening in high entropy alloys," *Acta Materialia*, vol. 85, pp. 14-23, 2015.
- [16] B. C. D. Cooman, Y. Estrin and S. K. Kim, "Twinning-induced plasticity (TWIP) steels," *Acta Materialia*, vol. 142, pp. 283-362, 2018.
- [17] D. Hull and D. J. Bacon., *Introduction to Dislocations*, 2011.
- [18] Y. Deng, C. Tasan, K. Pradeep, H. Springer, A. Kostka and D. Raabe., "Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy," *Acta Materialia*, vol. 94, pp. 124-133, 2015.

- [19] A. ZADDACH, C. NIU, C. KOCH and D. IRVING, "Mechanical Properties and Stacking Fault Energies of NiFeCrCoMn High-Entropy Alloy," *JOM*, vol. 65, pp. 1780-1789, 2013.
- [20] Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe and C. C. Tasan., "Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off," *Nature*, vol. 534, pp. 227-230, 2016.
- [21] M. Calcagnotto, D. Ponge and D. Raabe., "Effect of grain refinement to 1 micro m strength and toughness of dual-phase steels," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 29-30, pp. 7832-7840, 2010.
- [22] J. George E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, New York: McGraw-Hill, 1961.
- [23] E. O. Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 64, pp. 747-753, 1951.
- [24] N. Petch, "The cleavage strength of polycrystals," *The Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 174, pp. 25-28, 1953.
- [25] W. B. Morrison, "Overview of Microalloying in Steel," in *The Proceedings of the Vanitec Symposium*, Guilin, 2000.
- [26] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E381-20: Standard Method of Macrotech Testing Steels Bars, Billets, Blooms, and Forgings*, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020.
- [27] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E45-18a: Standard Teste Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*, West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- [28] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E8/E8M-21: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, West Conshohocken: ASTM International, 2021.

- [29] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E23-18: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing os Metallic Materials*, West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- [30] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E10-18: Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallica Materials*, West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- [31] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E354-14: Standard Test Methods for Chemical Analysis of High-Temperature, Electrical, Magnetic, and Other Similar Iron, Nickel, and Cobalt Alloys*, West Conshohocken: ASTM International, 2014.
- [32] A. Garcia, *Solidificação: fundamentos e aplicações*, 2^a ed., Campinas, São Paulo: Unicamp, 2007.
- [33] R. E. Reed-Hill, *Princípios de Metalurgia Física*, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1973.
- [34] J. d. A. Simoni e A. P. Chagas, “DIAGRAMAS DE ELINGHAM E DE VAN'T HOFF: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES,” *Química Nova*, vol. 30, nº 2, pp. 501-504, 2017.
- [35] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli e T. Manfredini., “Reaction Mechanism in Alumina/Chromia (Al₂O₃–Cr₂O₃) Solid Solutions Obtained by Coprecipitation,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, nº 8, pp. 2036-2040, 2004.
- [36] H.-I. Yi, D. Wei, Y. Wang, L. Wang, M.-y. Fang, K. Yang e H. Kato, “Hot Deformation and Dynamic Recrystallization Behavior of CoCrNi and (CoCrNi)₉₄Ti₃Al₃ Medium Entropy Alloys,” *Metals*, vol. 10, nº 10, p. 1341, 2020.
- [37] F. Otto, A. Dlouhý, K. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler e E. George, “Decomposition of the single-phase high-entropy alloy

- CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures,” *Acta Materialia*, vol. 112, pp. 40-52, 2016.
- [38] E. Pickering, R. Muñoz-Moreno, H. Stone e N. Jones, “Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi,” *Scripta Materialia*, vol. 113, pp. 106-109, 2016.
- [39] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E112-13: Standard Test Methods for Determining Grain Size*, West Conshohocken: ASTM International, 2013.
- [40] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM B574-18: Standard Specification for Low-Carbon Ni-Cr-Mo, Low-Carbon Ni-Mo-Cr, Low-Carbon Ni-Mo-Cr-Ta, Low-Carbon Ni-Cr-Mo-Cu, and Low-Carbon Ni-Cr-Mo-W Alloy Rod*, West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- [41] A. International, Volume 12 - Fractography, ASM Handbook, 1987.
- [42] Z. Yang, S. Lu, Y. Tian, Z. Gu, H. Mao, J. Sun e L. Vitos, “Assessing the magnetic order dependent γ -surface of Cr-Co-Ni alloys,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 80, pp. 66-74, 2021.