

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Caroline Nazaré Gonçalves

Estudo da evolução microestrutural e das propriedades mecânicas da liga de alta entropia CrMnFeCoNi submetida a processos termomecânicos

Belo Horizonte

2023

Caroline Nazaré Gonçalves

Estudo da evolução microestrutural e de propriedades mecânicas da liga de alta entropia CrMnFeCoNi submetida a processos termomecânicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor (a) em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

Belo Horizonte

2023

G635e Gonçalves, Caroline Nazaré.
Estudo da evolução microestrutural e das propriedades mecânicas da liga de alta entropia CrMnFeCoNi submetida a processos termomecânicos [recurso eletrônico] / Caroline Nazaré Gonçalves – 2023.
1 recurso online (104 f.: il., color.): pdf.

Orientador: Eric Marchezini Mazzer.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 100-103.

Anexos: f. 104.

Bibliografia: f. 87-99.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Ligas de aço - Teses. 4. Entropia - Teses. 5. Propriedades mecânicas - Teses. 6. Metais - Deformação - Teses. 7. Microestrutura - Teses. I. Mazzer, Eric Marchezini. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 689(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas





A tese intitulada "Estudo da Evolução Microestrutural e das Propriedades Mecânicas da Liga de Alta Entropia CrMnFeCoNi Submetida à Processos Termomecânicos", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pela candidata Caroline Nazaré Gonçalves, para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Documento assinado digitalmente
gov.br ERIC MARCHEZINI MAZZER
Data: 20/10/2023 15:33:04-0300
Verifique em <https://validar.fls.gov.br>

Dr. Eric Marchezini Mazzer
Orientador (UFMG)


Dr. Dagoberto Brandão Santos
(UFMG)


Dr. Witor Wolf
(UFMG)


Dr. Francisco Gil Coury
(UFSCar)

Documento assinado digitalmente
gov.br GUILHERME ZEPON
Data: 20/10/2023 08:59:45-0300
Verifique em <https://validar.fls.gov.br>

Dr. Guilherme Zepon
(UFSCar)

Documento assinado digitalmente
gov.br EDUARDO HENRIQUE MARTINS NUNES
Data: 06/10/2023 11:27:13-0300
Verifique em <https://validar.fls.gov.br>

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 19 de outubro de 2023

DEDICATÓRIA

À minha família que é
minha fonte de amor e inspiração

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e me dar forças nos momentos difíceis.

Ao CNPq pelo suporte financeiro ao longo do doutorado e à Capes pela bolsa de doutorado sanduíche.

Ao prof. Eric Marchezini Mazzer por ter aceitado me orientar, pela parceria e por ter me guiado pelo melhor caminho, o meu muito obrigado.

Ao prof. Bernd Gludovatz, por ter me acolhido na UNSW-Austrália da melhor maneira possível e por não ter medido esforços para me ajudar. O senhor me inspira como profissional.

À minha família em especial aos meus pais, minha irmã, minhas afilhadas e meu cunhado pelo suporte e amor incondicional.

Ao Lucas que me acompanhou bem de pertinho e foi a minha calma nos momentos difíceis. Obrigada por ter cuidado tão bem de mim.

Aos meus amigos que me acompanharam e ouviram desabafos em especial Neicinha, Cinthia e Jéssica, Fidéllis e Silvio.

Aos amigos e colegas do PPGEM/UFMG pelo suporte, conselhos, desabafos e risadas: Gui, Raphael, Maria Mariana, Marina, Jéssica, Davi, Renata, Paula, Daísa, Nício, Gedael e Marcelo.

Ao prof. Dagoberto que me acolheu como se fosse parte da sua equipe.

Ao grupo de pesquisa e amigos da UNSW que foram muito solícitos e me receberam de braços abertos. Vocês fizeram o meu período no Austrália ser muito especial: Gabi, Pri, André, Michael, Yoka, Mihee, Moses, Jack e Manish.

À Patrícia e Cida, pelo seu apoio e contribuições fundamentais.

Ao prof. Guilherme Zepon pelo fornecimento do material.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar pelas análises realizadas.

E a todos que de alguma forma, contribuíram ao longo dessa caminhada. O meu profundo agradecimento a cada um de vocês.

RESUMO

As ligas de alta entropia (LAEs) são uma classe inovadora de materiais que receberam significativa atenção desde que foram estudadas pela primeira vez há quase vinte anos. Elas consistem na combinação de múltiplos elementos (normalmente cinco ou mais) em concentrações quase equiatômicas, resultando em estruturas cristalinas simples, como cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC). A liga equiatômica CrMnFeCoNi, a LAE mais estudada até o momento, é conhecida por sua estrutura CFC monofásica e notáveis propriedades mecânicas em temperaturas criogênicas. No entanto, a temperatura ambiente, sua resistência mecânica é inferior a muitas ligas convencionais. Para melhorar o seu desempenho mecânico, foram empregadas estratégias de processamento termomecânico, como laminação a frio seguida de recozimento. Apesar disso, processos de laminação a morno e a quente, que têm potencial similar, foram menos explorados em ligas multicomponentes. Esta tese buscou, portanto, preencher essa lacuna, investigando a evolução microestrutural e mecânica da liga CrMnFeCoNi sob esses processos de laminação, comparativamente à abordagem convencional de laminação a frio. Foram utilizadas técnicas como microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de elétrons retroespalhados, difração de raios-X e análise por Síncrotron para avaliar a microestrutura e mecanismos de deformação. Os ensaios de microdureza Vickers e tração foram empregados para avaliar as propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que cada processo resultou em diferentes heterogeneidades microestruturais e de mecanismos de endurecimento que influenciaram nas propriedades mecânicas resultantes da liga CrMnFeCoNi. Dessa forma, concluiu-se que a laminação a frio seguida de recozimento proporciona boa combinação de resistência e ductilidade atribuído à retenção de maclas mecânicas, mas requer etapas adicionais de processamento. A laminação a morno apresenta boa sinergia entre resistência e ductilidade apesar da ausência de maclas, mas possivelmente devido a formação de subestruturas lamelares. E, por sua vez, a laminação a quente resulta em uma boa resistência devido a formação de partículas de segunda fase e elevada ductilidade devido à recuperação e recristalização dinâmica.

Palavras-chave: ligas de alta entropia; processamentos termomecânicos; mecanismos de deformação; microestrutura; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

High entropy alloys (HEAs) are an innovative class of materials that have received significant attention since they were first studied nearly twenty years ago. They consist of combining multiple elements (usually five or more) in nearly equiatomic concentrations, resulting in simple crystalline structures such as body-centered cubic (BCC), face-centered cubic (FCC), and hexagonal close-packed (HCP). The equiatomic alloy CrMnFeCoNi, the most studied HEA to date, is known for its monophasic FCC structure and remarkable mechanical properties at cryogenic temperatures. However, at room temperature, its mechanical strength is lower than many conventional alloys. To improve its mechanical performance, thermomechanical processing strategies, such as cold-rolling followed by annealing, have been employed. Despite this, warm and hot-rolling processes, which have similar potential, have been less explored in multicomponent alloys. Therefore, this thesis aimed to fill this knowledge gap by investigating the microstructural and mechanical evolution of the CrMnFeCoNi alloy under these rolling processes, in comparison to the conventional cold-rolling process. Techniques such as scanning and transmission electron microscopy, electron backscatter diffraction, X-ray diffraction, and synchrotron analysis were used to evaluate the microstructure and deformation mechanisms. Vickers microhardness and tensile tests were performed to assess the mechanical properties. The results showed that each process resulted in different microstructural heterogeneities and strengthening mechanisms that influenced the resulting mechanical properties of the CrMnFeCoNi alloy. It was concluded that cold-rolling followed by annealing provides a good combination of strength and ductility attributed to the retention of mechanical twins but requires additional processing steps. Warm-rolling exhibits a good synergy between strength and ductility despite the absence of twins, possibly due to the formation of lamellar substructures. In turn, hot-rolling results in good strength due to the formation of second-phase particles and high ductility due to dynamic recovery and recrystallization.

Key-words: high entropy alloys; thermomechanical processes; deformation mechanisms; microstructure; mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações por ano no tópico de Ligas de Alta Entropia em diferentes categorias listadas no <i>Web of Science</i> ⁽⁴⁵⁾	23
Figura 2: O mundo da liga dividido pela entropia de mistura de seus estados de solução aleatória ⁽⁴⁾	26
Figura 3: Distorção severa da rede cristaliza causada pelos diferentes átomos e seus raios atômicos e nas energias de ligação. Adaptado de ⁽⁵⁶⁾	27
Figura 4: Energias de ativação de difusão normalizadas para Cr, Mn, Fe, Co e Ni em diferentes ligas. Adaptado de ref ⁽⁵⁷⁾	29
Figura 5: Representação esquemática da variação de energia potencial durante a difusão em um metal puro e em uma liga de alta entropia. Adaptado de ⁽⁶⁴⁾	30
Figura 6: (a) Curvas de resistência à fratura da liga CrMnFeCoNi em diferentes temperaturas. Adaptado de ⁽⁶⁾ (b) Curvas tensão-deformação da liga CrMnFeCoNi em diferentes temperaturas Adaptado de ⁽⁸⁾	34
Figura 7: Curvas de tensão-deformação de engenharia representativas da liga CoCrFeMnNi em seis temperaturas diferentes (a) de grão fino (tamanho de grão 4,4 um) e (b) grão grosso (tamanho de grão 155 um). Adaptado de ⁽¹⁰⁾	35
Figura 8: Escorregamento planar de discordâncias em planos CFC do tipo {111} como uma característica dominante em todas as temperaturas investigadas. (a) 2.4 % de deformação à -200 °C e (b) 2.1% de deformação à 20 °C. Adaptada de ⁽¹⁰⁾	39
Figura 9: Discordâncias planares nos planos {111} na liga CrMnFeCoNi em baixas deformações 2,1% de deformação verdadeira. Imagens de MET de campo claro e respectivos padrões de difração, mostrando maclas esporádicas na liga após 6% de deformação e a formação abundantes de maclas após a deformação de 8,8 .%.Todas as amostras foram deformadas a -200 °C. Adaptado de ⁽⁹⁰⁾	40
Figura 10: Evolução da dureza da liga CrCoFeNiMn deformada por diferentes processos após recozimento em diferentes temperaturas. Adaptada de ⁽²⁾	42
Figura 11: Análise química para detectar o teor de C na liga CrMnFeCoNi.....	44

Figura 12: Amostra em cortes da liga CrMnFeCoNi processada pela técnica de conformação por spray.....	45
Figura 13: Laminador Frohling do departamento de Engenharia Metalúrgica (DEMET) da UFMG.	45
Figura 14: Imagens da sequência de preparação das lamelas para o MET, utilizando o FIB.	49
Figura 15:Esquema dos corpos-de-prova e suas respectivas dimensões apresentadas na Tabela.....	50
Figura 16: Microestrutura obtida por MEV das amostras laminada a frio e recozidas a (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 650 °C, (d) 700 °C, (e) 800 °C, (f) 900 °C.....	53
Figura 17: Micrografias de EBSD das direções longitudinais (DL) normais (DN) e transversais (DT) das amostras laminadas a frio e recozidas a 500 °C (LF500), a 650 °C (LF650) e 700 °C (LF700).....	55
Figura 18: Difractograma de Raios-X das amostras da liga CrMnFeCoNi conformadas por spray, laminada a frio e laminadas a frio com recozimento subsequente a temperaturas entre 400 °C e 900 °C.	56
Figura 19: Mapeamento por SMET da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C. ...	57
Figura 20: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada a frio (LF).	58
Figura 21: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C(LF500).....	58
Figura 22: Análise de ThermoCalc da liga CrMnFeCoNi utilizada nesse estudo	60
Figura 23: Micrografias obtidas pelo MET da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C (a) campo claro (b) campo claro com maior amplitude da região selecionada (c) padrão de difração da matriz (d) padrão de difração da matriz com maior amplitude. ...	61
Figura 24: Micrografias obtidas pelo MET da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C (LF500) (a) campo claro da matriz (b) padrão de difração da matriz, área circulada em vermelho (c) padrão de difração das nanomaclas.	62
Figura 25: Micrografias de EBSD das direções longitudinais (DL) normais (DN) e transversais (DT) das amostras laminadas a morno, LM76 e LM90.....	64

Figura 26: Difratoograma de Raios-X das amostras da liga CrMnFeCoNi conformadas por spray, laminada a morno com 76% e 90% de redução na espessura LM76 e LM90, respectivamente.	65
Figura 27: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada morno com 90% de redução (LM90).	65
Figura 28: Micrografia obtidas por MET da amostra laminada a morno LM76 (a) imagem de campo claro e respectivos padrões de difração de elétrons das regiões 1 e 2.	67
Figura 29: Micrografias obtidas por MET da amostra laminada a morno LM90 (a) campo claro da matriz (b) e (c) padrões de difração de elétrons das regiões A e B, respectivamente (d) micrografia de campo escuro da partícula da região B.	68
Figura 30: Mapeamento por EDS-MET da amostra laminada a morno LM90.	69
Figura 31: Gráfico mostrando o alto teor de Cr na partícula de segunda fase detectada na amostra LM90.	69
Figura 32: Microscopia de campo claro obtida por MET da amostra LM90 e os respectivos pontos de difração de elétrons das regiões A e B.	71
Figura 33: (a) Bandas de deformação na amostra LM76 e (b) bandas de deformação com respectivo padrão de difração de elétrons indicando a possibilidade da formação de subgrãos.	72
Figura 34: Micrografias obtidas por MEV da amostra laminada a quente (a) aumento de 5000 x no MEV(b) aumento de 8000 x no MEV.	73
Figura 35: Micrografias de EBSD da direção longitudinal (DL) normal (DN) e transversal (DT) da amostra laminada a quente.	74
Figura 36: Difratoograma de Raios-X das amostras da liga CrMnFeCoNi conformadas por spray, laminada a quente (LQ).	75
Figura 37: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada a quente morno 90% de redução (LQ).	76
Figura 38: Mapeamento químico por EDS-MEV amostra laminada a quente.	77
Figura 39: Mapeamento químico por EDS-MEV da matriz da amostra laminada a quente (LQ).	78

Figura 40: EDS da amostra laminada a quente (a) matriz (b) precipitado.	78
Figura 41: Mapeamento químico por EDS-MEV da amostra laminada a quente.	79
Figura 42: Valores de Microdureza Vickers por condição de processamento termomecânico os quais a liga CrMnFeCoNi foi submetida.	80
Figura 43: Curvas de tensão x deformação de engenharia da liga CrMnFeCoNi obtidas através do ensaio de tração para as condições: laminada a frio (LF), laminada a frio e recozida a 500 °C, 700 °C e 900 °C (LF500, LF700 e LF900, respectivamente), amostras laminadas a morno (LM76 e LM90) e laminada a quente (LQ).....	82
Figura 44: Curvas de tensão x deformação verdadeira das amostras submetidas ao ensaio de tração.	88
Figura 45: Curvas de taxa de encruamento das amostras (a) LF, (b)LF500, (c)LF700) e (d) LF900. Nota-se diferença na escala das figuras.....	89
Figura 46: Curvas de taxa de encruamento das amostras (a) LM76 e (b)LM90.	91
Figura 47: Curvas de taxa de encruamento da amostra LQ.....	91
Figura 48: Análise qualitativa dos mecanismos de endurecimento que influenciaram no limite de escoamento de cada condição submetida ao ensaio de tração.	94
Figura 49: (a) micrografias das superfícies de fratura da amostra LF500 (b) da amostra LF700 e (c) da amostra LF900.	96
Figura 50: (a) micrografias das superfícies de fratura da amostra LM76 e (b) da amostra LM90.	97
Figura 51: Micrografias das superfícies de fratura da amostra LQ.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da liga de alta entropia CrMnFeCoNi utilizada neste estudo	44
Tabela 2: Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L utilizado como matéria-prima para a fabricação da liga de alta entropia.	44
Tabela 3: Condições de tratamento termomecânico e as respectivas nomenclaturas	47
Tabela 4: Dimensões dos corpos-de-prova utilizados para o ensaio de tração.....	51
Tabela 5: Tamanho de grãos médio de cada condição de processamento realizada neste estudo.	53
Tabela 6: Dados de limite de escoamento, limite máximo de tração e de deformação a fratura obtidos pelo ensaio de tração para as condições testadas.	82

LISTA DE NOTAÇÕES

CCAs – Ligas com Composição Complexa

CCC - Cubo de Corpo Centrado

CFC - Cubo de Face Centrada

DEMET -Departamento de Engenharia Metalúrgica

DRX – Difração de Raio-X

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

EFE – Energia de Falha de Empilhamento

EBSD – Difração de Elétrons Retroespalhados

EPR – Energia Potencial de Rede

FIB – Feixe de Íons Focalizados.

IM – Fases Intermetálicas

IPF – Figura de Polo Inversa

HC – Hexagonal Compacta

HEA – High Entropy Alloy

LAE – Ligas de Alta Entropia

LBE – Ligas de Baixa Entropia

LE – Limite de Escoamento

LME – Liga de média entropia

LR – Limite de Resistência a Tração

MEV – Microscópio Eletrônica de Varredura;^[L]_[SEP]

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão

MO – Microscópio Óptico

MPa – Mega Pascal

OIM – *Orientation Imaging Microscopy*

PTM – Processamento Termomecânico

SAED – Difração Eletrônica de Área Seleccionada

SRO -Ordenamento de curto alcance

SS – Solução Sólida

TRIP – *Transformation Induced Plasticity*

TWIP – *Twinning-Induced Plasticity*

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_{mix} – Energia livre de mistura de Gibbs

ΔH_{mix} Entalpia de mistura

ΔG_{interm} – Energia livre de Gibbs – intermetálicos

ΔH_{interm} Entalpia de intermetálicos

T – Temperatura

ΔS_{mix} – Entropia de mistura

ΔS_{interm} -Entropia de mistura

ΔS_{conf} -Entropia configuracional

K_B - Constante de Boltzmann

ω Número de maneiras na qual os átomos do sistema podem se organizar

R – Constante dos gases

Q – Energia de ativação

λ - Comprimento de onda

T_m – Temperatura de fusão

σ - sigma

σ_{ys} – limite de escoamento

σ_{ss} – endurecimento por solução sólida

σ_{HP} – endurecimento por contorno de grão (*Hall-Petch*)

σ_p – endurecimento por precipitação

σ_o – endurecimento por deformação e outras subestruturas

K_y – Coeficiente de *Hall-Petch*

D- Tamanho de grão

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE NOTAÇÕES	13
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Ligas de Alta Entropia	21
3.2 Perspectiva Histórica da Metalurgia Física das LAEs.....	23
3.2.1 Efeito da Alta Entropia	24
3.2.2 Efeito da Distorção Severa da Rede	27
3.2.3 Efeito da Difusão Lenta	29
3.2.4 Efeito coquetel	30
3.3 A liga CrMnFeCoNi	31
3.4 Propriedades mecânicas	33
3.5 Processamento termomecânico da liga CrMnFeCoNi.....	35
3.5.1 Mecanismos de Endurecimento.....	38
4 METODOLOGIA.....	43
4.1 Aspectos Gerais	43
4.2 Materiais	43
4.3 Procedimento Experimental.....	45
4.3.1 Processo de Laminação.....	45

4.3.2	Tratamento Térmico de Recozimento.....	46
4.3.3	Análise Microestrutural	47
4.3.4	Ensaio Mecânico.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Análise Microestrutural	51
5.1.1	Laminação a frio e recozimento.....	51
5.1.2	Análise Microestrutural – Laminação a morno	63
5.1.3	Análise Microestrutural – Laminação a quente	73
5.2	Propriedades Mecânicas	79
6	CONCLUSÕES.....	99
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alta entropia (LAEs) ou ligas multicomponentes são uma classe inovadora de materiais que receberam significativa atenção desde que foram estudadas pela primeira vez há quase vinte anos ⁽¹⁻³⁾. Inicialmente, sua filosofia de design baseava-se na mistura de múltiplos elementos (normalmente cinco ou mais) em concentrações quase equiatômicas que resultam em ligas com estruturas cristalinas simples, como a cúbica de face centrada (CFC) na liga CrMnFeCoNi ⁽¹⁾, a cúbica de corpo centrado (CCC) na liga HfZrTiTaNb ⁽⁴⁾, ou a hexagonal compacta (HC) na liga GdHoLaTbY ⁽⁵⁾.

Das várias composições de ligas que foram investigadas desde então, a liga equiatômica CrMnFeCoNi, frequentemente chamada de liga de Cantor é a LAE mais estudada até o momento, e conhecida principalmente por sua estrutura CFC, geralmente, monofásica em condições brutas de fundição e de tratamentos térmicos curtos e suas notáveis propriedades mecânicas em temperaturas criogênicas ^(6,7).

Algumas pesquisas iniciais indicaram que o desempenho mecânico da liga, particularmente o limite de escoamento, o limite de resistência a tração, bem como o alongamento e a tenacidade à fratura, são parâmetros governados principalmente por uma transição sinérgica da plasticidade mediada por discordâncias para uma combinação de formação de estrutura de célula de discordâncias e maclas de deformação em nanoescala quando a temperatura é diminuída das condições de teste ambiente para criogênicas ^(6,8-10).

Entretanto, a temperatura ambiente, a liga apresenta um limite de escoamento e de resistência a tração relativamente baixos em comparação com muitas ligas estruturais convencionais. Consequentemente, várias estratégias de processamento e deformação, como laminação a frio e recozimento ⁽¹¹⁾, foram implementadas para manipular a microestrutura do material visando melhorar seu desempenho mecânico ^(9,10,12,13).

Dentre essas estratégias, o processamento termomecânico (PMT) ⁽¹³⁻¹⁵⁾, frequentemente aplicado na forma de laminação criogênica (ou seja, em temperatura sub-zero), laminação a frio (temperatura ambiente), laminação a morno (temperaturas abaixo da recristalização

do material) ou laminação a quente (temperaturas superiores ao de recristalização do material), tem sido utilizado em muitas LAEs, incluindo a liga de Cantor⁽¹⁶⁻²²⁾. Em uma LAE eutética AlCoCrFrNi_{2.1}, por exemplo, a laminação a quente a 750 °C, com uma redução de espessura de 90%, resultou em uma excelente combinação de limite de escoamento e deformação até a fratura^(18,19), enquanto em uma liga Co₄₀Cr₂₅Fe₁₀Ni₂₅, a laminação a morno a 500 °C com uma redução de espessura de 80%, combinada com recozimento subsequente a 700 °C por 1 h, levou a um limite de escoamento e alongamento até a fratura significativamente melhorados⁽¹⁶⁾.

Tendências semelhantes foram relatadas para ligas CrMnFeCoNi, onde a laminação a frio para uma redução de espessura de ~80-95%, combinada com recozimento subsequente entre 500-700 °C por 15 minutos, resultou não apenas em um aumento da resistência devido à formação de precipitados⁽²³⁾, mas a estrutura de grão fino após a laminação resultou em uma combinação simultaneamente melhorada de resistência e ductilidade⁽¹¹⁾.

Das várias rotas de PTM, a laminação em temperaturas mais elevadas é uma opção de processamento atraente, pois permite o processamento a menores tensões de deformação em comparação com as laminações criogênica e a frio. Estudos em uma liga de média entropia CoCrNi equiatômica (LME; uma liga quase equiatômica com três ou quatro elementos)⁽²⁰⁾ e na LAE CrMnFeCoNi⁽²¹⁾ indicaram que a laminação a morno com uma redução de espessura de ~90% aumentou tanto a resistência quanto a ductilidade, que foram principalmente associadas à microestrutura de grão fino composta por grãos alongados altamente texturizados.

Apesar das vantagens combinadas de menores tensões de fluxo durante a deformação e propriedades mecânicas melhoradas, a laminação a morno e a quente têm recebido significativamente menos atenção nas pesquisas de ligas multicomponentes em comparação com os processos de laminação a frio e a temperatura criogênica^(18,19,22). Além disso, a formação de segundas fases ou precipitados, que já foram relatados nessas ligas após o recozimento em temperaturas intermediárias e que podem também se formar durante a laminação a morno e a quente, não foi investigada nesses estudos, de modo que seu potencial impacto no desempenho mecânico após a laminação a morno e a quente permanece incerto⁽²³⁻²⁵⁾.

Desse modo, a presente tese visou preencher a lacuna de conhecimento da evolução microestrutural e mecânica da liga CrMnFeCoNi após laminação à morno e à quente, em contraste com a abordagem convencional de laminação a frio seguida de recozimento. O material foi submetido a diversas condições de tratamento termomecânico e à uma avaliação detalhada das heterogeneidades microestruturais, incluindo as possíveis formações de nanomaclas mecânicas, segundas fases e seus efeitos no comportamento mecânico do material.

O objetivo, portanto, foi de caracterizar as diferentes rotas termomecânicas e investigar o processo em que se poderia obter uma melhor sinergia entre resistência mecânica e ductilidade e ter uma compreensão aprimorada dos mecanismos que levaram ao desempenho do material após cada processo de laminação, tentando abrir novas possibilidades para a aplicação desses processos termomecânicos em outras ligas multicomponentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as características microestruturais e as propriedades mecânicas da liga de alta entropia CrMnFeCoNi processada por laminação à frio, laminação a morno e laminação a quente.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar a evolução microestrutural e as propriedades mecânicas resultantes da liga de alta entropia submetida aos diferentes processos de laminação.
- Investigar as heterogeneidades resultantes de cada processo e analisar os mecanismos de endurecimento responsáveis pelas propriedades mecânicas resultantes de cada processo termomecânico
- Avaliar a melhor rota de processamento a fim de obter uma liga com uma boa sinergia entre resistência mecânica e ductilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de Alta Entropia

Em 2004, Yeh et al. ⁽⁴⁾ introduziram pela primeira vez o termo “ligas de alta entropia” para uma nova classe de materiais que consistem em múltiplos elementos principais com composição quase equiatômica; elas são frequentemente referidas como ligas com composição complexa (CCAs) ou ligas de múltiplos elementos principais (MPEA), ou mais genericamente, como ligas multicomponentes.

Em suas publicações, várias definições de LAEs foram propostas com base na composição e na entropia configuracional (ΔS_{conf}). A primeira é definida como ligas contendo pelo menos cinco elementos principais, cada um dos quais tem uma concentração variando entre 5 e 35% em átomos, resultando assim em uma composição de liga com elementos com proporções “quase” equiatômicas. Na segunda definição proposta, uma LAE é definida como um sistema de ligas à temperatura ambiente que possui ΔS_{conf} em uma solução sólida (SS) aleatória maior que $1,5R$ (em que R é a constante dos gases $8,314 \text{ J/L/mol}$), independentemente do número de fases, ampliando assim significativamente o número de possíveis sistemas de LAEs ^(26–28). A definição de uma LAE baseada na entropia configuracional evoluiu desde então para também definir sistemas de ligas de média entropia (LMEs) como materiais cuja entropia de mistura é igual ou inferior a $1,5 R$.

A alta entropia de mistura nas LAEs é considerada um dos principais fatores na estabilização da formação de soluções sólidas (SS) ⁽⁴⁾, resultando em uma maior solubilidade dos elementos constituintes nesses materiais, o que permite a formação de um número limitado de fases com microestruturas simples. Embora a pesquisa sobre as LAEs tenha permeado essencialmente todos os campos da ciência dos materiais, uma das primeiras ligas de alta entropia identificadas e investigadas por Cantor em 2004 ^(1,29), a quíntupla CrMnFeCoNi, um material de fase única com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) ^(1,29), evoluiu como uma das LAEs mais estudadas até hoje, e continua a despertar grande interesse na comunidades científicas.

A razão para isso não reside apenas no fato de que algumas composições de ligas têm demonstrado um excelente desempenho mecânico (6,8,30–44), mas sim na possibilidade de projetar novos sistemas de ligas com propriedades mecânicas, funcionais e/ou físicas, o que permitiu que as LAEs penetrassem essencialmente em todos os campos da ciência

dos materiais. Como resultado, o número de publicações relacionadas às LAEs por ano aumentou significativamente ao longo das últimas duas décadas, conforme ilustrado na Figura 1.

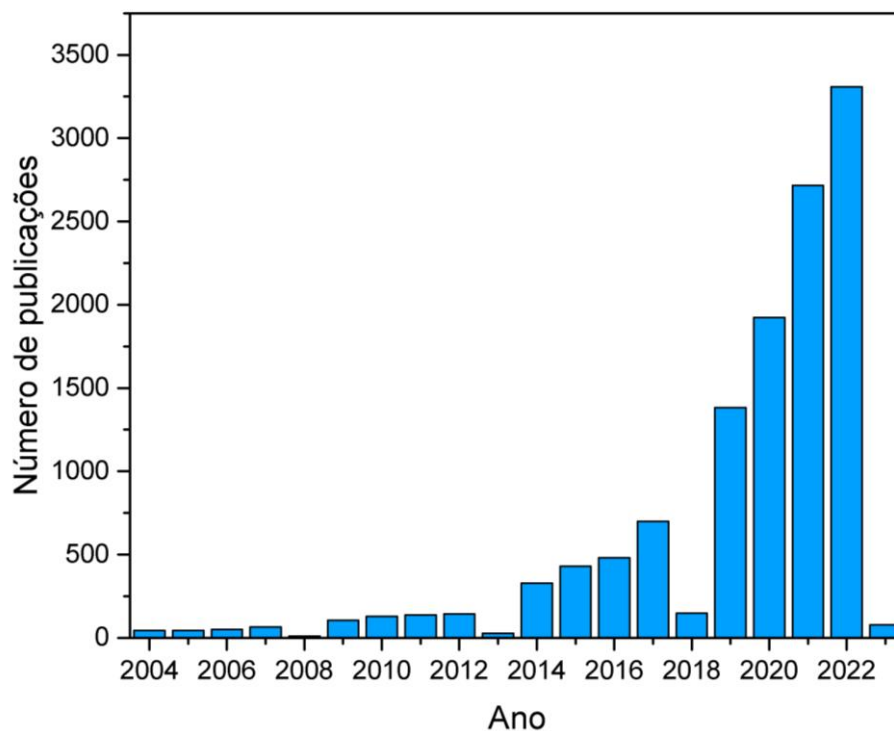


Figura 1: Número de publicações por ano no tópico de Ligas de Alta Entropia em diferentes categorias listadas no *Web of Science* ⁽⁴⁵⁾.

3.2 Perspectiva Histórica da Metalurgia Física das LAEs

Com base em hipóteses e interpretações descritas na literatura ^(4,46–52), inicialmente foi sugerido que as ligas multicomponentes eram controladas principalmente por quatro efeitos principais ⁽²⁶⁾ sendo estes o efeito da alta entropia configuracional o qual deu origem ao nome da liga e que tende a inibir a formação de intermetálicos frágeis com estruturas complexas, efeito da distorção da rede cristalina, da difusão lenta e do efeito coquetel, que influenciavam principalmente no desenvolvimento da microestrutura e das propriedades associadas ^(28,53). Embora seja frequentemente debatido se algumas das propriedades de certas ligas de alta entropia são uma consequência direta desses efeitos principais ⁽⁵⁴⁾, também existe uma controvérsia significativa sobre se algumas dessas regras podem ou devem ser aplicadas a sistemas multicomponentes de forma geral. Nos tópicos das próximas subseções, será brevemente descrita a evolução destes conceitos no

entendimento das LAEs.

3.2.1 Efeito da Alta Entropia

Na visão convencional baseada em diagramas de fase binários onde soluções sólidas são normalmente encontradas nas extremidades dos diagramas e os compostos intermetálicos aos centros, a probabilidade é de que quanto maior o número de elementos em uma liga maior a possibilidade de alguns desses elementos se atraírem para formar compostos intermetálicos frágeis ^(26,55).

A energia livre de mistura de uma fase está relacionada com a entalpia de mistura e a entropia de mistura de acordo com a equação 1 e energia livre de formação de intermetálicos representados pela equação 2:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{interm.}} = \Delta H_{\text{interm.}} - T\Delta S_{\text{interm.}} \quad (2)$$

No equilíbrio termodinâmico, as fases presentes na liga dependem se a energia livre de mistura Gibbs é mais ou menos negativa que a energia livre de formação dos compostos intermetálicos.

Termodinamicamente, em ligas convencionais o efeito da entropia de mistura possui pouca influência na previsão das fases formadas uma vez que há apenas um elemento majoritário, dessa forma a energia livre de mistura é aproximadamente igual à entalpia de mistura $\Delta H_{\text{mix}} \gg -T\Delta S_{\text{mix}}$ e portanto, $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}}$, e assim a formação de fases é estipulada através da competição entre as entalpias de mistura ⁽⁵⁶⁾.

No entanto, Yeh et al. (34) postularam que as ligas multicomponentes desafiavam a formação de compostos intermetálicos. Ao introduzir uma crescente quantidade de elementos em concentrações praticamente equitativas, seria viável estabilizar soluções sólidas em detrimento dos intermetálicos. Os autores simplificaram o cenário ao supor que a solução sólida em consideração é ideal, com $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ (equação 1). Nesse caso, o

composto intermetálico concorrente é perfeitamente ordenado, o que implica que ΔS_{interm} (equação 2) seja zero. A contribuição da entropia configuracional na mistura deve ser levada em conta ao prever as fases de equilíbrio. A estabilidade relativa entre a solução sólida e o composto intermetálico depende, então, de se $-T\Delta S_{\text{mix}}$ é mais negativo do que ΔH_{interm} ^(55,56) .

De acordo com a hipótese de Boltzmann, a mudança na entropia configuracional, δS_{conf} , durante a formação de uma solução sólida a partir de n elementos com frações equimolares pode ser calculada por meio da equação 3:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -K_B \ln \omega \quad (3)$$

onde K_B = constante de Boltzmann; ω = número de maneiras na qual os átomos do sistema podem se organizar.

Para um componente n aleatório de uma solução sólida, onde o n -ésimo componente possui uma fração molar X_i , sua entropia configuracional por mol é dada através das seguintes equações:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R (\ln X_1 + \ln X_2 + \dots + \ln X_n) \quad (5)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \ln n \quad (6)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln n \quad (7)$$

onde R = constante dos gases = 8,314 J/kmol

Como resultado, ΔS_{conf} para ligas equimolares com 3,5,6, 9 e 13 elementos é 1,10R; 1,61R; 1,79R; 2,20R e 2,57R respectivamente.

Como citado anteriormente, existem duas definições para as ligas de alta entropia, sendo uma relacionada com a composição química a qual uma LAE contém ao menos 5 elementos principais equiatômicas ou semi-equiatômicas (teores variando entre 5 e 35%)

e a outra baseada na entropia configuracional. Esta última aumenta à medida que o número de elementos aumenta. Como o número mínimo de elementos principais nas LAEs é de cinco elementos e essas possuem valor de entalpia configuracional igual à 1,61 R, o valor de 1,5 R é um limite inferior razoável para definir essas ligas. Ao mesmo tempo, entre 1 R e 1,5 R são consideradas ligas de média entropia (LME) e menores que 1 R ligas de baixa entropia (LBE) ⁽⁴⁾.

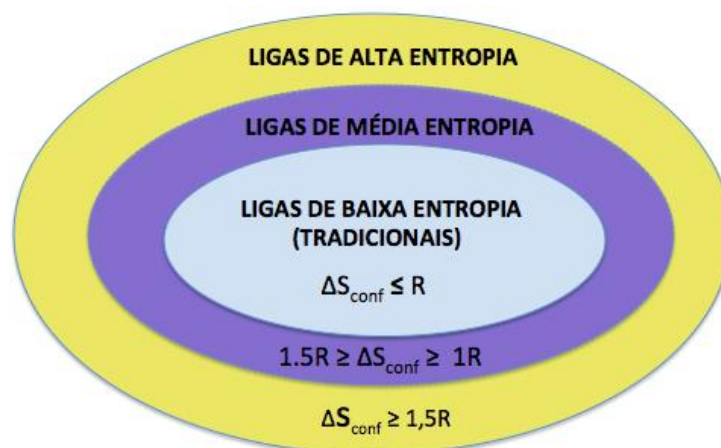


Figura 2: O mundo da liga dividido pela entropia de mistura de seus estados de solução aleatória ⁽⁴⁾.

Além disso, de acordo com Yeh et al. ⁽⁵⁶⁾, se as entalpias de formação de dois compostos intermetálicos fortes, como NiAl e TiAl, fossem divididas por seus respectivos pontos de fusão, o valor resultante seria 1.38 R e 2.06 R, respectivamente. Esses valores estão dentro da mesma faixa que a entropia da mistura em um sistema com mais de cinco elementos. Isso sugere que a propensão ao ordenamento e segregação seria mitigada pela alta entropia de mistura. Portanto, ligas com um maior número de elementos principais tenderiam a formar mais facilmente soluções sólidas aleatórias durante a solidificação, em detrimento de compostos intermetálicos, com exceção daquelas com um calor de formação muito elevado, como óxidos, carbetos e nitretos ⁽⁴⁾.

No entanto, de acordo com ^(29,53) nem todas as ligas multicomponentes possuem uma energia livre dominada por uma alta entropia configuracional de mistura, uma vez que muitas soluções sólidas de múltiplos componentes têm entropias vibracionais de mistura

em excesso ΔS_{XS} consideráveis ⁽⁵³⁾ e/ou entalpias de mistura ΔH_{mix} ^(25,57,58) mais negativas e, portanto, predominantes sobre a entropia configuracional de mistura.

Dessa forma, existe uma infinidade de ligas27sporádicas27ntess em que muitas possuem estruturas fortemente influenciadas e estabilizadas pela entropia configuracional de mistura e, portanto, são apropriadamente designados como ligas de alta entropia, como o caso da liga CrMnFeCoNi. No entanto, muitos outros sistemas possuem estruturas que não são fortemente influenciadas ou estabilizadas pela entropia configuracional de mistura e, portanto, são menos apropriadamente designados como termo ligas de alta entropia.

3.2.2 Efeito da Distorção Severa da Rede

Com relação à estrutura, existe uma distorção severa de rede em toda a matriz. As LAEs são compostas por diferentes átomos devido aos multicomponentes que compõem a liga. Cada átomo na rede possui diferentes tipos de átomos como primeiro vizinho e, portanto, átomos com diferentes raios atômicos, energias de ligação resultando um deslocamento dos sítios atômicos e conseqüentemente uma deformação na rede cristalina Figura 3. De acordo com Yeh. et al. ⁽⁵⁶⁾, o efeito de distorção da rede é muito amplo, afetando não apenas a microestrutura e as propriedades, mas também a termodinâmica e a cinética de difusão atômica.

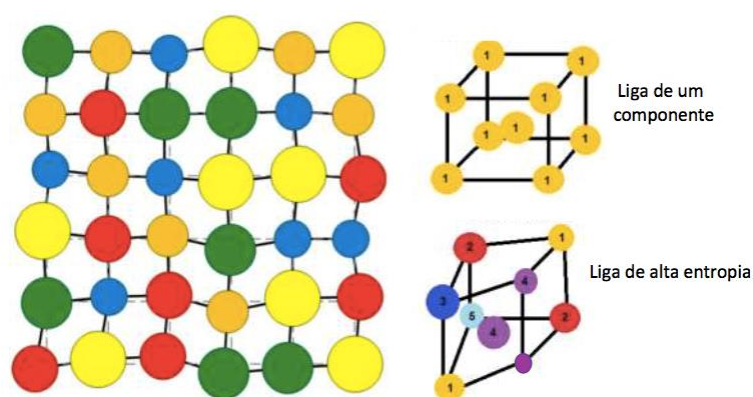


Figura 3: Distorção severa da rede cristalina causada pelos diferentes átomos e seus raios atômicos e nas energias de ligação. Adaptado de ⁽⁵⁶⁾.

Segundo os autores Murty et al. ⁽⁵⁹⁾, a dureza e a resistência mecânica tendem a aumentar devido ao endurecimento por solução sólida existente na estrutura severamente

distorcida. Na pesquisa de Miracle et al. ⁽⁵³⁾, observaram que além da elevada dureza há uma redução considerável na condutividade elétrica e térmica de uma liga de alta entropia causada possivelmente pelo espalhamento de elétrons devido à distorção da rede o que diminui a participação dos elétrons na condutividade térmica.

A rede distorcida tende a ser colapsar, transformando-se em uma estrutura amorfa, quando as diferenças de tamanhos atômicos forem muito elevadas, uma vez que a energia relacionada à distorção da rede será muito alta para manter uma configuração cristalina. No entanto, nas ligas de alta entropia foram reportados que os efeitos de distorção da rede melhoram a resistência da liga como resultado de um elevado endurecimento da solução sólida ^(28,60).

Como resultado do endurecimento por solução sólida devido à rede fortemente distorcida, é possível esperar melhorias nas propriedades mecânicas, e isso é de fato evidente no trabalho realizado por Senkov et al. (39), onde uma série de testes de resistência em uma liga equiatômica CFC CrMnFeCoNi homogeneizada resultou em um valor de ~1190 MPa, enquanto a liga refratária CCC MoNbTaVW exibiu ~5200 MPa, valores um tanto mais altos do que os valores de resistência que seriam esperados pela regra da mistura ^(39,40).

No entanto, ao examinar diversos estudos, percebe-se que a ideia de distorção da estrutura da rede, especialmente no que diz respeito aos efeitos que isso causa nas características finais da liga, pode levar a conclusões espúrias ^(53,61,62). Um exemplo disso foi apresentado por Coury et al. ⁽⁶¹⁾, que mostraram que ligas de média entropia compostas por três elementos, como a CrCoNi, podem ter distorções na rede mais intensas do que ligas com cinco elementos. Os autores Varvenne et al. ⁽⁶²⁾, por sua vez, apresentaram uma teoria de endurecimento para materiais com estrutura cristalina CFC, demonstrando que nem a quantidade de elementos principais, nem uma composição equiatômica, resultam diretamente em aumento proporcional na resistência do material. Já os autores Miracle e Senkov ⁽⁵³⁾ apontaram a falta de estudos suficientes para entender como esse fenômeno afeta as propriedades das ligas, isolando os efeitos de outros fatores. Apesar disso, é um fator importante que influencia as características das ligas multicomponentes, embora seus efeitos variem entre diferentes sistemas de ligas.

3.2.3 Efeito da Difusão Lenta

Alguns estudos foram realizados para verificar a difusão em ligas de alta entropia. Os autores Tsai et. al. ⁽⁵⁷⁾, por exemplo, examinaram a difusão de cada elemento constituinte de liga CrMnFeCoNi na própria matriz e compararam em matrizes de aços inoxidáveis e em metais puros. Os autores perceberam que os valores para a energia de ativação normalizada Q/T_m dos elementos (onde Q é a energia de ativação e T_m a temperatura de fusão da liga), foram universalmente maiores nas ligas de alta entropia como mostrado na Figura 4. Sabe-se, que a difusividade (D) depende exponencialmente de Q/T_m e portanto, pequenas variações podem levar a mudanças de grande magnitude na difusividade ⁽⁵⁶⁾.

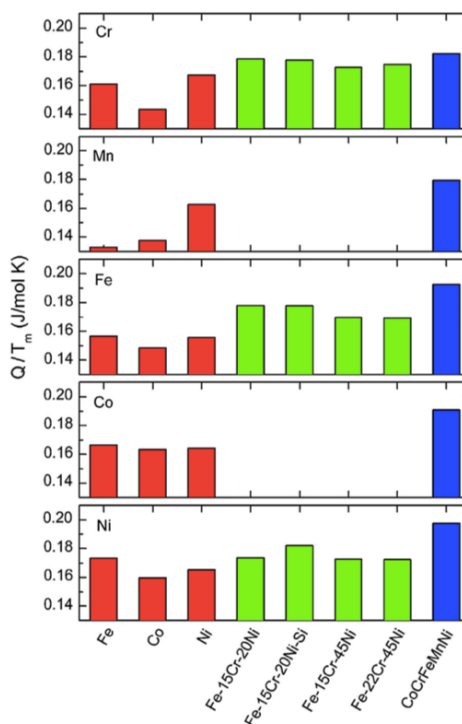


Figura 4: Energias de ativação de difusão normalizadas para Cr, Mn, Fe, Co e Ni em diferentes ligas. Adaptado de ref ⁽⁵⁷⁾

Em um metal puro ou em ligas constituídas por solução sólida comum, os átomos deslocam-se por sítios que possuem energias potenciais de rede (EPR) aproximadamente iguais, o que difere das LAEs. A configuração não uniforme e diferenças na EPR resultam em caminhos preferenciais e que podem agir como aprisionadores temporários, resultando em uma baixa difusividade ^(63,64). A Figura 5 apresenta a comparação da

energia potenciais de rede em ligas convencionais em relação as de alta entropia.

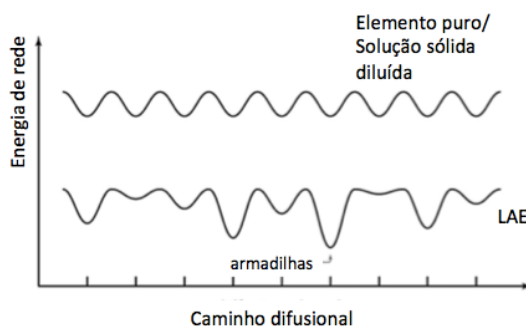


Figura 5: Representação esquemática da variação de energia potencial durante a difusão em um metal puro e em uma liga de alta entropia. Adaptado de ⁽⁶⁴⁾.

Segundo Yeh⁽²⁸⁾, o efeito de difusão lenta pode propiciar várias vantagens, como o aumento da temperatura de recristalização, uma menor taxa de crescimento de grão, assim como aumentar a resistência à fluência.

No entanto, de acordo com Dabrowa et al.⁽⁶⁵⁾, o comportamento da difusão lenta está claramente correlacionado com o teor proeminente de Mn nos sistemas de liga de alta entropia. Como resultado, a única lentidão, e aquela relatada acidentalmente para o sistema CrMnFeCoNi⁽⁵⁷⁾, foi o efeito resultante da presença de manganês na liga. Este efeito foi considerado completamente independente do número de elementos no sistema, sendo igualmente provável ocorrer nos sistemas binários (por exemplo, MnNi) assim como nas ligas de alta entropia.

Isso indica, portanto, assim como nos outros dois efeitos principais citados anteriormente, que as ligas multicomponentes podem ser significativamente distintas entre si e devem ser estudadas em relação às suas individualidades e não ter conceitos generalizados.

3.2.4 Efeito coquetel

O termo “efeito coquetel” foi proposto inicialmente por Ranganathan em 2003 para sistemas de ligas convencionais antes de ser aplicado às Ligas de Alta Entropia (LAEs)⁽⁵⁹⁾. Sua intenção inicial era simplesmente referir-se a uma “mistura agradável”, mas posteriormente passou a significar uma mistura sinérgica em que o resultado final é imprevisível e maior do que a soma das partes.

Ao contrário dos outros efeitos principais, o “efeito coquetel” não é uma hipótese e não requer nenhuma prova. Esse efeito remete que as propriedades excepcionais dos materiais frequentemente resultam de sinergias inesperadas. Isso se aplica as ligas de alta entropia. Enquanto inicialmente acreditava-se que múltiplos elementos resultariam em um efeito “tipo compósito”, as propriedades medidas da LAE CrMnFeCoNi pareciam um tanto imprevisíveis e, em alguns casos, melhores do que o esperado a partir das propriedades dos vários elementos contribuintes. Dessa forma, embora os cinco elementos da liga em questão apresentassem estruturas cristalinas distintas como hexagonal compacta (HC), CFC e CCC, foi inesperado que a liga formasse um material monofásico CFC com boas propriedades mecânicas ⁽²⁹⁾.

Segundo Miracle e Senkov⁽⁵³⁾, a seleção de elementos para uma liga específica, visando alcançar um desempenho determinado, é de extrema importância. Isso ocorre porque as interações entre dois ou mais elementos podem conferir uma propriedade desejada que não está presente nos elementos individuais, constituindo assim a essência do “efeito coquetel”. A escolha dos elementos candidatos pode ser orientada por ferramentas que fornecem informações sobre as interações entre átomos, incluindo diagramas de fases, técnicas computacionais, teoria científica ou dados experimentais. Tais ferramentas têm o potencial de ampliar significativamente a gama de elementos para uma aplicação específica, redefinindo assim o conceito de uma família de ligas.

O “efeito coquetel” pode ser utilizado, portanto, para explicar mecanismos da escala atômica à microscópica e é fundamental para o projeto de uma liga ao compreender os fatores envolvidos antes de selecionar composições adequadas e rotas de processamento ^(40,66).

3.3 A liga CrMnFeCoNi

A combinação de rotas de processamento e a variabilidade de composição oferecida no projeto de sistemas de ligas multicomponentes resultou em microestruturas que variam desde soluções sólidas simples (SS) até materiais multifásicos, assim como ligas que contêm fases intermetálicas (IM) ou uma combinação destas ^(37,53). Devido à sua excelente trabalhabilidade, a liga CrMnFeCoNi, assim como suas variantes como a liga de média entropia CrCoNi, têm sido extensivamente processadas, frequentemente utilizando rotas

de processamentos metalúrgicos padrões.

A liga CrMnFeCoNi tem sido examinada utilizando uma ampla gama de técnicas de caracterização em várias escalas de comprimento, como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD)^(6,8-10,15,22,25,38,58,66-73). Os resultados preliminares dessas análises indicaram que, em grande parte dessas escalas de comprimento, essas ligas consistem principalmente em uma solução sólida homogênea monofásica do tipo CFC, sem indícios de ordenamento de curto e/ou longo alcance. Isso foi frequentemente atribuído ao seu alto efeito de entropia de mistura e também influenciado por elementos que estabilizam a estrutura CFC, como Co, Ni e Mn ^(1,6,9,10,24,58,66,71,72,74-77).

No entanto, em contraste com as descobertas anteriores, pesquisas mais recentes mostraram que a LAE CrMnFeCoNi pode ser decomposta em múltiplas fases metálicas e intermetálicas que são termodinamicamente estáveis durante o recozimento em uma faixa intermediária de temperatura de 450 a 700 °C, provavelmente devido à menor estabilidade das fases de solução sólida a essas temperaturas ^(23,25,78). A transformação da instabilidade de fase ocorre mais rapidamente em material com grãos menores do que em material com grãos maiores, embora seja desconhecido se isso é causado por sítios de nucleação favoráveis nos contornos dos grãos e/ou caminhos de difusão mais rápidos ^(24,63,69).

Além disso, geralmente se assume que, em uma temperatura de recristalização acima de ~800 °C, a liga se estabiliza como uma solução sólida monofásica homogênea do tipo CFC ^(7,25,63,69). No entanto, isso nem sempre pode ser verdade e depende das condições de processamento de uma liga de múltiplos componentes ⁽⁷⁹⁾. Ademais, vale ressaltar que técnicas de caracterização padrão, podem ser insuficientes para resolver heterogeneidades composicionais que possam ocorrer em várias escalas de comprimento nessas ligas ^(69,80).

Independentemente disso, a liga CrMnFeCoNi apresenta alta resistência e devido às suas propriedades mecânicas promissoras, um grande número de investigações tem se concentrado nas respostas à deformação deste material visto que essas propriedades são de grande importância para aplicações estruturais ^(10,58,81,82).

3.4 Propriedades mecânicas

A liga CrMnFeCoNi e suas variantes, como as ligas de média entropia CrCoNi, continuam sendo objeto de interesse na pesquisa não apenas por causa de suas estruturas cristalinas simples, mas também devido às suas notáveis propriedades mecânicas ⁽⁵³⁾. Estas são frequentemente comparáveis ou superiores em relação a muitos materiais de engenharia, como os aços inoxidáveis austeníticos, aços TWIP (*Twinning -Induced Plasticity*) /TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) e aços criogênicos ^(6,8-10).

As promissoras propriedades mecânicas dessas ligas metálicas multicomponentes são parcialmente alcançadas por meio do endurecimento por solução sólida resultante da mistura de diferentes átomos, que afetam o movimento de discordâncias e, conseqüentemente, o desempenho mecânico do material. Esse endurecimento por solução sólida é relatado como sendo significativamente mais eficaz em ligas LAE do que em ligas binárias ⁽⁵³⁾.

Algumas características importantes da liga CrMnFeCoNi foram mostradas no estudo de Gali e George ⁽⁹⁾, que avaliaram as propriedades mecânicas da liga laminada a quente e submetida a ensaios de tração em diferentes temperaturas. Os autores notaram uma forte relação da tenacidade com a temperatura em que à medida que a temperatura fosse reduzida haveria um aumento simultâneo no limite de escoamento (LE), no limite de resistência à tração (LR) e na ductilidade.

Já no estudo de Gludovatz et al. ⁽⁶⁾, os autores notaram que liga de alta entropia CrMnFeCoNi exibe notáveis propriedades de tenacidade à fratura a temperaturas criogênicas até -200 °C. A liga apresenta níveis de tenacidade comparáveis aos melhores aços criogênicos, especificamente certos aços inoxidáveis austeníticos (e aços de alto teor de Ni), que também possuem combinações notáveis de resistência e ductilidade.

A retenção de uma alta tenacidade a temperaturas criogênicas torna a liga CrMnFeCoNi única, uma vez que a maioria dos materiais se tornam frágeis à medida que a temperatura diminui. Na Figura 6a retirada de ⁽⁸⁾ é possível observar que a liga exibe excelente resistência à fratura desde a temperatura ambiente até a temperatura criogênica. Nas curvas de tensão-deformação uniaxial, Figura 6b, obtida a partir ⁽⁶⁾ em que os ensaios

também foram realizados a entre a temperaturas ambiente e criogênica, observou-se um aumento na ductilidade e da resistência à tração a medida que a temperatura foi reduzida.

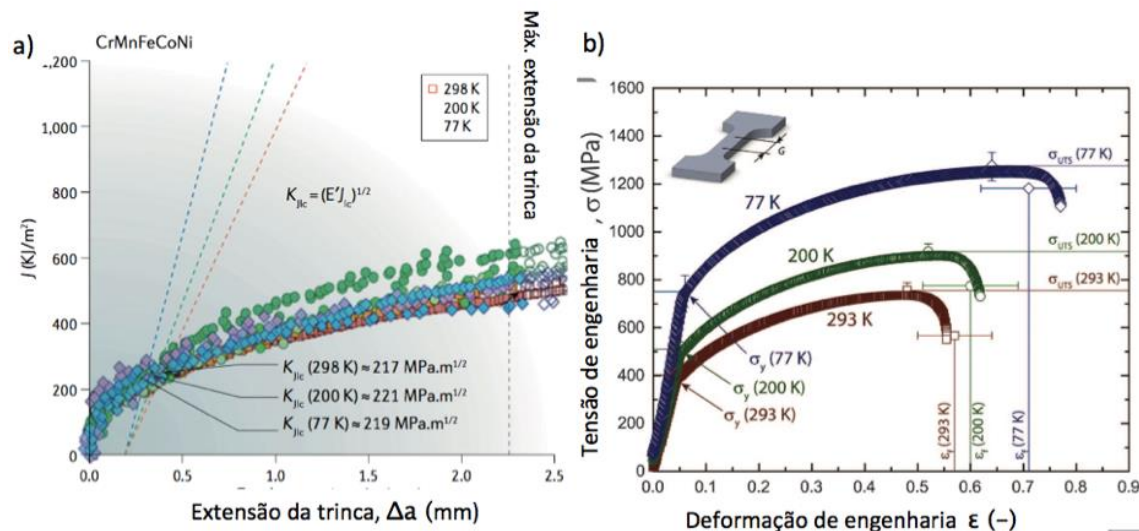


Figura 6: (a) Curvas de resistência à fratura da liga CrMnFeCoNi em diferentes temperaturas. Adaptado de ⁽⁶⁾ (b) Curvas tensão-deformação da liga CrMnFeCoNi em diferentes temperaturas Adaptado de ⁽⁸⁾.

Nos estudos de Otto et al. ⁽¹⁰⁾ e Sun et al. ⁽⁸³⁾, foi observado que além da redução da temperatura, o aumento da resistência e da ductilidade da liga CrMnFeCoNi também estaria relacionado com o tamanho de grão. Conforme apresentado nas Figuras 7a e 7b, retiradas de ⁽¹⁰⁾, as ligas constituídas por uma microestrutura de grãos finos e ultrafinos apresentaram maior resistência no ensaio de tração em relação àquelas com grãos grosseiros.

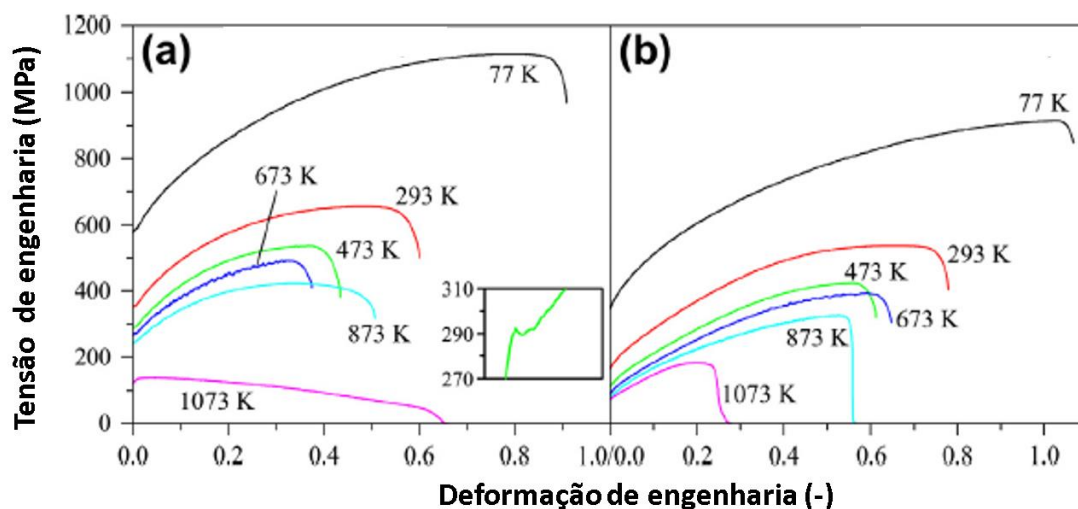


Figura 7: Curvas de tensão-deformação de engenharia representativas da liga CoCrFeMnNi em seis temperaturas diferentes (a) de grão fino (tamanho de grão 4,4 μm) e (b) grão grosso (tamanho de grão 155 μm). Adaptado de ⁽¹⁰⁾.

De acordo com vários estudos, uma outra forma de aumentar a resistência mecânica da liga CrMnFeCoNi seria através da adição de elementos intersticiais, sendo os principais elementos o C e o N ⁽²⁾. No entanto, apesar do efeito benéfico da adição de C ou N na resistência eles têm um efeito diferente na ductilidade ⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾. Ficou bem estabelecido que o valor de alongamento até a fratura é preservado desde que a concentração de intersticiais esteja dentro do limite de solubilidade, porém, a ductilidade é reduzida após a segregação e formação de precipitados. Foi relatado que a adição de C tem um efeito mais severo na degradação da ductilidade em comparação com N.

Além disso, o aumento da resistência mecânica na liga CrMnFeCoNi também pode ser resultado da formação de precipitados após diferentes processamentos. Estudos mostraram que alguns precipitados podem se formar por meio do recozimento a longo prazo em uma amostra homogeneizada assim como, em amostras deformadas e recozidas ^(11,23,25,87-89).

3.5 Processamento termomecânico da liga CrMnFeCoNi

Após uma década de sua descoberta, a trabalhabilidade da liga de alta entropia CrMnFeCoNi começou a ser apreciada e explorada. Isso permitiu que processamentos termomecânicos por métodos convencionais como laminação seguida de tratamentos

térmicos de recozimento e conseqüentemente testes de tração fossem realizados nas LAEs policristalinas com microestruturas bem controladas ^(6,9,10,90,91).

Os tratamentos termomecânicos convencionais, como a laminação ou o forjamento aplicados após a fundição, são métodos comumente utilizados para alcançar um equilíbrio entre resistência e ductilidade, refinando a microestrutura (efeito Hall-Petch) e removendo os defeitos de fundição simultaneamente ^(1,6,15,30,54,91).

Alguns dos estudos de ensaios de tração relatados para LAEs com microestruturas equiaxiais e recristalizadas após o processamento termomecânico mostraram propriedades significativamente melhoradas de tensão-deformação em relação as ligas convencionais comparáveis ^(9-11,15,21,72,73,92).

A laminação à frio tem sido o processo de conformação mecânica mais utilizado para avaliar as propriedades mecânicas das LAEs ^(3,10,55,81,82). Grande parte destas pesquisas estão voltadas para a evolução microestrutural da liga após a conformação seguida de tratamento térmico de recozimento ^(81,91). O tratamento termomecânico adequado incluindo a laminação e recristalização pode produzir uma microestrutura homogênea e com refinamento de grãos equiaxiais ⁽⁹¹⁾.

No trabalho de Souza et al.⁽¹³⁾, foi realizado um estudo da evolução microestrutural e o endurecimento da liga CrMnFeCoNi laminada a frio com deformações verdadeiras variando entre 30 a 146 %. Os resultados apresentaram uma liga que exibiu uma grande capacidade de endurecimento durante a laminação a frio. Conclui-se que os principais mecanismos de deformação e endurecimento durante o trabalho a frio da liga estavam associados à deformação por nanomaclas mecânicas.

No estudo de Klimova et al.⁽²³⁾, foi avaliado o efeito do recozimento entre 500 °C e 900 °C durante 1h e 50 h da liga CrMnFeCoNi laminada a frio com 80% de redução na espessura final. Observou-se a precipitação de uma fase cúbica de corpo centrado (CCC) rica em cromo a 500-700 °C e de partículas da fase sigma a 600-800 °C. Já o aquecimento por uma hora a 500-600 °C resultou em um aumento substancial na resistência da liga devido à precipitação de segundas fases.

A laminação a morno é realizada em temperaturas intermediárias, abaixo da temperatura de recristalização do material, ou seja, geralmente inferiores a 700 °C em ligas de alta entropia CrMnFeCoNi. Esse método se torna atrativo devido ao menor consumo energético em comparação com a laminação a quente, já que envolve temperaturas mais baixas, resultando em redução de perdas de energia, desgaste dos cilindros de laminação e, conseqüentemente, dos custos do processo. Além disso, a laminação a morno produz materiais com propriedades e dimensões próximas às especificações finais desejadas. Isso permite reduzir ou até mesmo eliminar a necessidade de trabalhos a frio subsequentes e, em alguns casos, dispensa o tratamento térmico final uma vez que durante o processo ocorre a recuperação dinâmica do material. Essa característica resulta em economia de tempo e recursos durante o processo de fabricação ⁽⁹³⁻⁹⁵⁾.

A laminação a morno também tem sido explorada em ligas multicomponentes como no estudo de Saha et al. ⁽²¹⁾, em que os autores laminaram a LAE CrMnFeCoNi com 90% de redução na espessura final a 600 °C e compararam com a liga laminada a frio com a mesma redução. Os autores concluíram que a laminação a morno pode ser usada de forma eficaz como um processo para ajustar a microestrutura e as propriedades da liga de Cantor CoCrFeMnNi. Outros estudos envolvendo a laminação a morno também foram realizados em diferentes ligas de alta entropia como a liga não equiatômica Co₄₀Cr₂₅Fe₁₀Ni₂₅ ⁽¹⁶⁾, a liga bifásica Al_{0,5}CoCrMnFeMnNi ⁽¹⁷⁾, nas ligas de alta entropia eutéticas AlCoCrFeNi_{2,1} ^(18,19), assim como as ligas de média entropia CoCrNi ^(20,96).

O processo de laminação a quente envolve a deformação plástica do material em uma temperatura superior à sua temperatura de recristalização, ou seja, acima de 700 °C para a liga CrMnFeCoNi. No processo de deformação a quente ocorrem várias alterações microestruturais como encruamento, recuperação e recristalização sendo que os processos de recuperação e recristalização são denominados recuperação dinâmica e recristalização dinâmica. Os fenômenos dinâmicos ocorrem em conjunto com a deformação quando o material se encontra sob um campo de tensões e geralmente em temperaturas elevadas ^(97,98).

Os efeitos da laminação a quente também têm sido estudados para ligas multicomponentes. Os autores Gali e George ⁽⁹⁾, Jang et al. ⁽⁹⁹⁾, Wo et al. ⁽¹⁰⁰⁾ e Schmidt et

al.⁽¹⁰¹⁾ avaliaram o processo de deformação a quente na liga CrMnFeCoNi. Foi observado que a resistência mecânica foi proporcionada por uma combinação de endurecimento por trabalho a frio, contornos de grão e por precipitação. Notou-se também que a laminação a temperaturas na faixa de 1000 °C ocorreu a recuperação e recristalização dinâmica do material. Também foi observado que houve a formação de fissuras nas bordas das chapas na laminação com temperaturas superiores a 500 °C e que foram mais graves no material laminado a 1000 °C causadas por inclusões não metálicas do tipo Mn-Cr-O e oxidação.

3.5.1 Mecanismos de Endurecimento

Além do endurecimento por solução sólida e refino de grão, três outros mecanismos em materiais cúbicos de face centrada (CFC) merecem destaque os estudos das ligas de alta/média entropia: o encruamento, a formação de maclas induzidas pela deformação (efeito TWIP) e transformações martensíticas induzidas pela deformação (efeito TRIP). Esses mecanismos dependem principalmente da energia de falha de empilhamento (EFE) e da temperatura/tensão de deformação. A geração de maclas mecânicas e a transformação martensítica podem ocorrer em metais CFC com EFEs inferiores a ~25 mJ/m² e ~15 mJ/m², respectivamente, devido à dificuldade de ocorrer deslizamento cruzado nesses materiais^(2,102).

Estudos recentes têm mostrado que semelhante aos mecanismos conhecidos para soluções sólidas binárias CFC, a deformação plástica através da deformação na liga CrMnFeCoNi, à temperatura ambiente e baixos níveis de deformação, está associada ao escorregamento de discordâncias com deslizamento em $1/2 \langle 110 \rangle$ e na família de planos $\{111\}$ ^(7,10,25,103).

As Figuras 8a e 8b apresentam o deslizamento planar de discordância $\{111\}$ nos estágios iniciais de deformação na liga de alta entropia para uma amostra deformada a 2,4% à 200° C negativos, e para uma amostra deformada a 2,1% à 20 °C, Figura 8b⁽¹⁰⁾. Em baixas deformações o mecanismo de deformação é similar na liga CrMnFeCoNi em uma ampla faixa de temperatura.

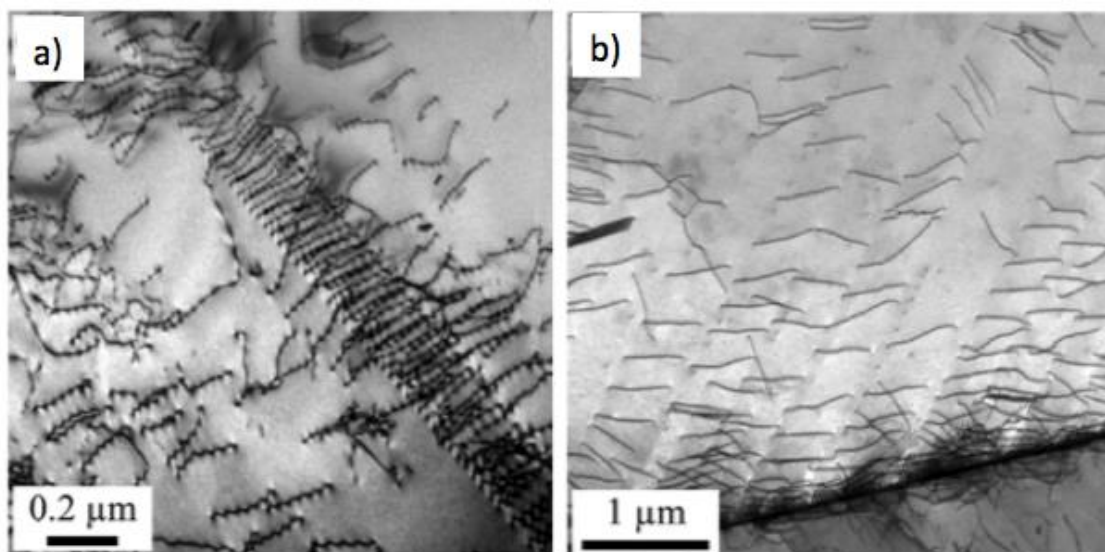


Figura 8: Escorregamento planar de discordâncias em planos CFC do tipo $\{111\}$ como uma característica dominante em todas as temperaturas investigadas. (a) 2.4 % de deformação à -200 °C e (b) 2.1% de deformação à 20 °C. Adaptada de ⁽¹⁰⁾.

De acordo com George et al.⁽⁵⁵⁾ e Laplanche et al.⁽⁷⁾, na liga de Cantor, a maclação mecânica induzida pela deformação a temperaturas criogênicas começa a aparecer esporadicamente em alguns grãos após cerca de 6% de deformação, e em todos os grãos após cerca de 9% de deformação, conforme apresentando na Figura 9. Com o aumento da deformação, sua espessura e fração volumétrica aumentam.

Tem sido sugerido que as maclas mecânicas contribuem para o endurecimento ao dividir os grãos em grãos progressivamente menores (o chamado efeito Hall-Petch dinâmico)^(104,105). Essa maclação induzida pela deformação adia o início da instabilidade de empescoamento para deformações mais altas^(9,10). Como resultado, o efeito TWIP é capaz de aumentar simultaneamente a resistência e a ductilidade. Certos contornos de macla atuam como barreiras para o movimento das discordâncias, enquanto outras permitem que as discordâncias parciais deslizem ao longo das interfaces matriz-macla, aliviando presumivelmente parte das tensões acumuladas e permitindo uma maior deformação⁽⁸⁰⁾.

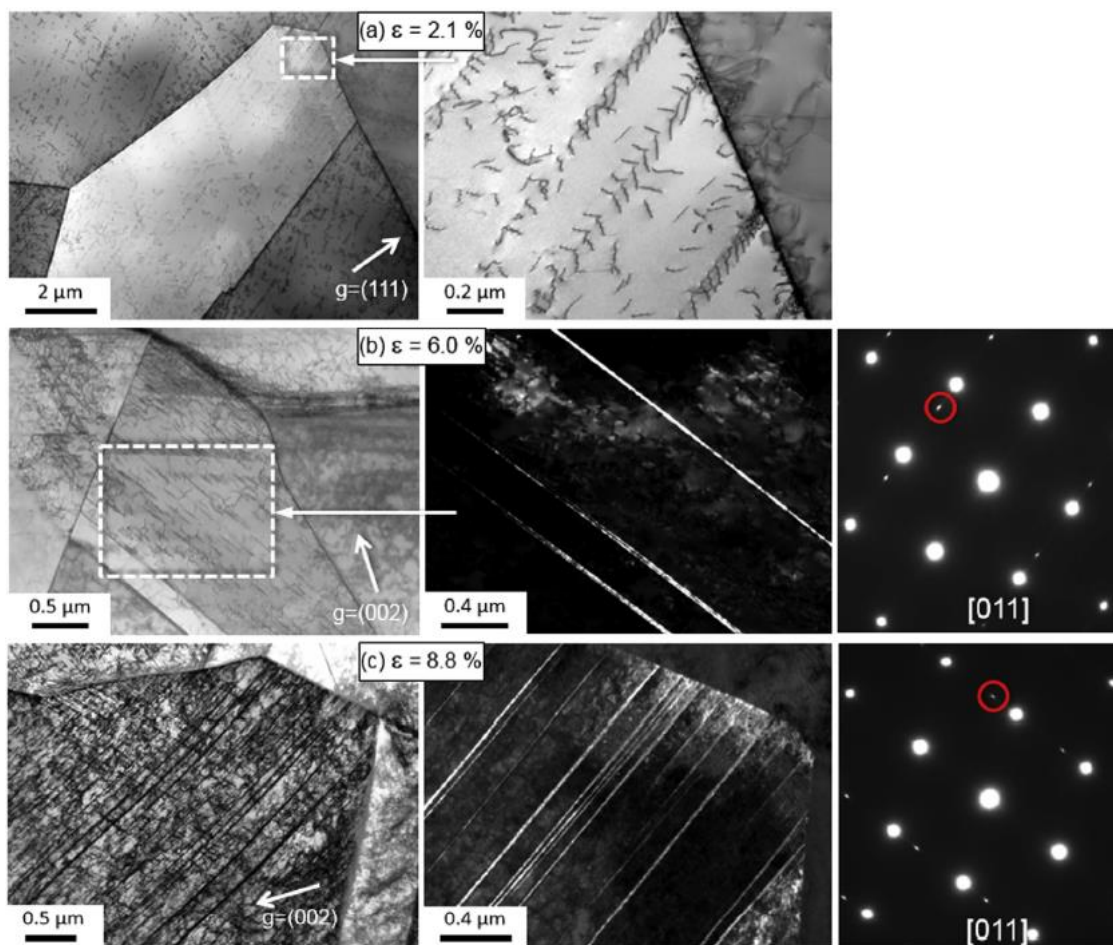


Figura 9: Discordâncias planares nos planos $\{111\}$ na liga CrMnFeCoNi em baixas deformações 2,1% de deformação verdadeira. Imagens de MET de campo claro e respectivos padrões de difração, mostrando maclas esporádicas na liga após 6% de deformação e a formação abundantes de maclas após a deformação de 8,8 %. Todas as amostras foram deformadas a $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Adaptado de ⁽⁹⁰⁾

De acordo com Meyers et al. ⁽¹⁰⁶⁾, existe uma tensão crítica para que ocorra a maclação em metais CFC, que depende fracamente ou nem mesmo dependa da temperatura. Assumindo que seja o caso da liga CrMnFeCoNi, também seria esperado o surgimento de maclas a temperatura ambiente se a tensão interna atingisse um valor suficientemente alto. Foi observado que a tensão axial na qual as maclas mecânicas aparecem a $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de aproximadamente 720 MPa. No entanto, a temperatura ambiente, uma tensão tão alta só é atingida próximo à fratura, a uma tensão axial de aproximadamente 820 MPa ⁽⁷⁾.

Em outros estudos, a maclação a temperatura ambiente foi observada na liga de Cantor após laminação ⁽¹⁵⁾ e torção sob alta pressão ⁽⁶⁹⁾, ambos esperados para gerar altas tensões

internas, embora suas magnitudes não sejam conhecidas. Em conjunto, esses resultados são consistentes com a ideia de que existe uma tensão crítica para a maclação que é aproximadamente independente da temperatura.

Os autores Laplanche et al.⁽⁷⁾ e Souza et al.⁽¹³⁾ também relataram a formação de maclas mecânicas durante a deformação à temperatura ambiente, mas apenas para deformações verdadeiras acima de 20% e próximas à fratura do material. Isso, segundo os autores, se deve ao limite de escoamento muito mais baixo à 20 °C, onde maiores deformações são necessárias para atingir a tensão crítica de maclação.

Segundo a literatura, outro fator que pode afetar a maclação nas ligas metálicas CFC é o tamanho de grão, em que a probabilidade de maclação induzida pela deformação é reduzida à medida que o tamanho de grão diminui^(106,107). Isso foi confirmado na liga de alta entropia CrMnFeCoNi, onde a maclação foi observada em tamanhos de grão acima de cerca de 3 μm ⁽¹⁰⁸⁾. No estudo de Sun et al.⁽⁸³⁾, notou-se que as curvas de endurecimento por tensão mudaram dramaticamente com o refinamento do grão. A maclação por deformação prevaleceu quando o tamanho do grão era grosseiro, mas estava ausente quando o tamanho do grão caiu no regime de grãos ultrafinos (UFG), o que também foi demonstrado para uma liga metálica convencional.

Como falado anteriormente, a LAE CrMnFeCoNi pode ser decomposta em múltiplas fases metálicas e intermetálicas que são termodinamicamente estáveis durante o recozimento em uma faixa intermediária de temperatura de 450 a 700 °C. Segundo Shahmir et al.⁽²⁾, é esperado que a decomposição e formação de precipitados afetem as propriedades mecânicas da liga de alta entropia, aumentando a resistência e provavelmente diminuindo a ductilidade.

Nesse sentido, muitas tentativas foram feitas para estudar a precipitação na liga CrMnFeCoNi por tratamentos termomecânicos, incluindo deformação seguida de recozimento. Os resultados encontrados na literatura demonstram que a dureza da liga deformada aumenta ligeiramente após o recozimento a 500 °C e depois diminui rapidamente com o aumento das temperaturas de recozimento até 1000 °C. Nessa última

temperatura, a dureza está muito próxima do valor inicial para a condição homogeneizada.

A Figura 10, adaptada de ⁽²⁾, apresenta uma síntese dos resultados de diversos estudos ^(87,91,109–111) sobre a variação da dureza na liga CoCrFeNiMn, submetida a diferentes processos de deformação e subsequente recozimento em uma faixa de temperatura entre 200 a 1000 °C. Os dados resultantes, apontam de forma evidente para um aumento na dureza durante o intervalo de temperatura no qual ocorre a formação de precipitados ricos em Cr, um fenômeno notado até temperaturas de 500 °C. À medida que a temperatura de recozimento é elevada, ocorre uma diminuição gradual da dureza, correspondendo à dissolução desses precipitados e à subsequente recristalização e crescimento de grãos na liga. Portanto, na faixa de temperatura entre 300 a 600 °C pode ocorrer o aumento da resistência mecânica da liga por precipitação.

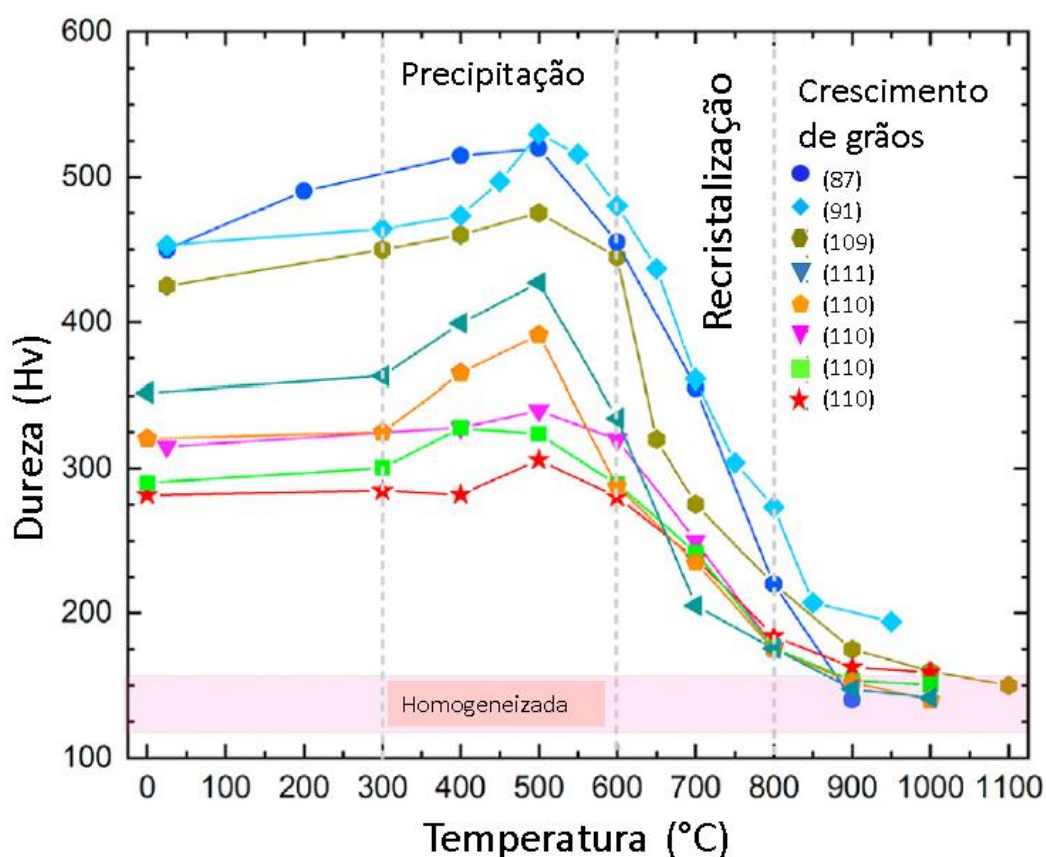


Figura 10: Evolução da dureza da liga CrCoFeNiMn deformada por diferentes processos após recozimento em diferentes temperaturas. Adaptada de ⁽²⁾.

Dessa forma, segundo as publicações até o momento, o processo necessário para aumentar a resistência por meio do endurecimento por precipitação consiste em duas etapas separadas, sendo a primeira a aplicação de deformação intensa ou severa seguida de recozimento pós-deformação a temperaturas abaixo de 600 °C. A deformação intensa ou severa acelera a cinética de precipitação ao introduzir muitos defeitos, como discordâncias e contornos de grãos.

4 METODOLOGIA

4.1 Aspectos Gerais

Neste trabalho, teve-se como objetivo criar uma rota de processamento termomecânico a fim de obter uma liga de alta entropia CrMnFeCoNi com boas propriedades mecânicas à temperatura ambiente. Desta forma, o material foi laminado em diferentes temperaturas e submetido à tratamento térmico de recozimento de forma a manipular a microestrutura e conseqüentemente as propriedades mecânicas finais. Foram realizadas análises microestruturais através de microscopia óptica, eletrônica de varredura e de transmissão, difração por Raio-X, EBSD e análises por Síncrotron. Já as propriedades mecânicas foram avaliadas por Microdureza Vickers e ensaio uniaxial de tração.

4.2 Materiais

A Tabela 1 apresenta a composição química da liga CrMnFeCoNi analisadas por *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS) por⁽¹³⁾ e utilizada neste estudo. A liga foi fabricada por conformação por spray que resultou em uma microestrutura constituída por grãos homogêneos e equiaxiais não havendo necessidade de aplicação de tratamentos térmicos posteriores para homogeneização. A matéria-prima utilizada para produzir a liga foi Cr, Mn, Fe, Co e Ni com pureza mínima de 99,99% (% em peso) e um aço inoxidável austenítico AISI 316L. A composição química do aço inoxidável é apresentada na Tabela 2. O resultado da análise para determinar o teor de carbono na liga CrMnFeCoNi, proveniente do aço inoxidável conformado por spray, está detalhado na Figura 11, indicando um teor de 0,05% p de C. Pequenos tarugos com dimensões de 60 x 20 x 15 mm (comprimento, largura e espessura) foram cortados da amostra conformada por spray de 2 Kg, Figura 10, para o processo de laminação, sendo um tarugo para a laminação a frio, dois tarugos para a laminação a morno e um tarugo para a laminação a quente. Os

quatro tarugos foram cortados de forma a evitar potenciais mudanças na estrutura do material e posteriormente foram esmerilhados utilizando o Moto Esmeril 5'' modelo ME-5 com o objetivo de retirar defeitos nas superfícies, assim como arestas que poderiam atuar como concentradores de tensão durante os passes de laminação e prejudicar o processo como um todo.

Tabela 1: Composição química da liga de alta entropia CrMnFeCoNi utilizada neste estudo

Elemento	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Si
Composição % atômica	20.5	19.2	19.1	19.5	21.5	0.2	0.9

Tabela 2: Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L utilizado como matéria-prima para a fabricação da liga de alta entropia.

AISI 316L	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Mo	W	Co	V	Cu
% peso	0.03	0.40	1.78	16.00	10.00	0.03	0.04	2.00	0.05	0.16	0.06	0.34

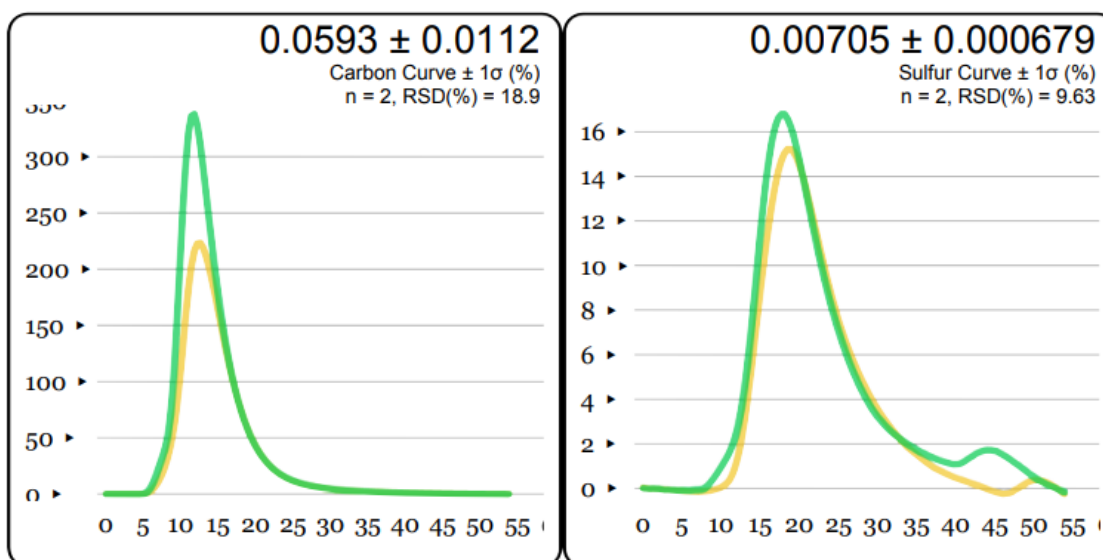


Figura 11: Análise química para detectar o teor de C na liga CrMnFeCoNi



Figura 12: Amostra em cortes da liga CrMnFeCoNi processada pela técnica de conformação por spray.

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Processo de Laminação

Os tarugos esmerilhados foram laminados no equipamento da marca Frohling com diâmetro de cilindro de 140 mm presente no laboratório de conformação mecânica do departamento de engenharia metalúrgica (DEMET) da UFMG, Figura 13.



Figura 13: Laminador Frohling do departamento de Engenharia Metalúrgica (DEMET) da UFMG.

No processo de laminação a frio, o material foi laminado à temperatura ambiente e ao longo do sentido longitudinal com uma redução de 76 % na espessura. Cada deformação

foi realizada com pequenas reduções na espessura do material em cada passe. Ao todo, foram realizados 27 passes. Informações detalhadas sobre o processo encontra-se no Apêndice (1).

Na laminação a morno, os dois tarugos foram pré-aquecidos à 500 °C (abaixo da temperatura de recristalização do material (~700 °C ⁽¹¹²⁾) por um período de 1 hora e reauecidos na mesma temperatura por 15 minutos entre cada passe de laminação. Nos primeiros cinco passes de cada laminação, foi aplicada uma redução de 10 % e nos passes subsequentes, uma redução de 20 %, esse procedimento foi baseado nos trabalhos de^(9,99). Um tarugo foi laminado com 76 % de redução na espessura final e outro com 90% após 14 e 22 passes, respectivamente. Informações complementares sobre o processo de laminação a morno com 76% e 90 % de redução na espessura, encontram-se nos Apêndices (2) e (3), respectivamente.

No processo de laminação a quente, o tarugo foi pré-aquecido à 1000 °C por um período de 1 hora, e assim como no processo à morno, foi reauecido por 15 minutos entre cada passe de laminação. Nos primeiros cinco passes foi aplicado uma redução de 20 % e nos passes subsequentes, uma redução de 10 %. A amostra foi laminada com 90 % de redução na espessura após 15 passes no total. Informações complementares sobre o processo de laminação a quente encontra-se no Apêndice (4).

4.3.2 Tratamento Térmico de Reozimento

As chapas obtidas por meio do processo de laminação a frio foram posteriormente seccionadas na direção transversal utilizando o equipamento Isomet e sete amostras foram então submetidas a um processo de reozimento na faixa de temperaturas entre 400 °C e 900 °C, mantidas nessa condição por uma hora e, posteriormente, resfriadas ao ar. As amostras laminadas a morno e a quente não foram reozidas. A Tabela 3 fornece informações detalhadas sobre as condições dos processos termomecânicos, bem como as respectivas nomenclaturas das amostras associadas a todos os procedimentos realizados neste estudo.

Tabela 3: Condições de tratamento termomecânico e as respectivas nomenclaturas

Condição de Processamento	Nomenclatura
Conformada por spray	CS
Laminada a frio	LF
Laminada a frio e recozida a 400 °C	LF400
Laminada a frio e recozida a 500 °C	LF500
Laminada a frio e recozida a 600 °C	LF600
Laminada a frio e recozida a 650 °C	LF650
Laminada a frio e recozida a 700 °C	LF700
Laminada a frio e recozida a 800 °C	LF800
Laminada a frio e recozida a 900 °C	LF900
Laminada a morno a 500 °C com redução de 76%	LM76
Laminada a morno a 500 °C com redução de 90%	LM90
Laminada a quente a 900 °C	LQ

4.3.3 Análise Microestrutural

Para a caracterização microestrutural das várias condições de processamento, as amostras foram cortadas das chapas em dimensões de aproximadamente 5 mm x 5 mm x 1,5 mm (comprimento x largura x espessura) nas três principais direções; DL (direção longitudinal), DN (direção normal), DT (direção transversal). Posteriormente, as amostras foram lixadas mecanicamente utilizando-se lixas de SiC (granulometria de #400 a #2000) e polidas usando pastas de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm . Para revelar os contornos de grãos na direção normal à direção de laminação (DN), as amostras foram atacadas com a solução Kalling No.2 (5 g de CuCl_2 , 100 ml de etanol, 100 ml de HCl) e o tamanho do grão foi determinado de acordo com a norma ASTM E112-13⁽¹¹³⁾ através do método de interceptação linear de Heyn a partir de imagens de microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).

Para avaliar a microestrutura, as amostras também foram analisadas por MEV com um sistema de energia dispersiva acoplado (EDS) no equipamento da marca FEI modelo INSPECT S50 e por difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Para as análises de

EBSD, as amostras foram preparadas usando uma politriz automática da *University of New South Wales*, e lixadas na sequência de granulometria de #600 a #4000, seguida de uma solução de alumina de 1 μm e polidas com uma suspensão de sílica coloidal com partículas de 0,05 μm para reduzir os danos à superfície e subsequentemente limpadas com ultrassom, primeiramente com água e sabão e posteriormente com álcool, ambos por um período de 10 minutos. A avaliação microestrutural foi realizada usando um MEV da marca JOEL, modelo JSM- 7001F (MEV). Os escaneamentos foram realizados em uma área de 442 μm x 352 μm com uma tensão de 20 kV, distância de trabalho 18-20 mm, e tamanho de passo de varredura de 0,25 μm . O processamento dos dados brutos foi realizado utilizando o *software* de análises *Orientation Imaging Microscopy* (OIM) do sistema TEAM™ EDAX. Análises adicionais de EBSD também foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em que a amostra foi analisada em um MEV acoplado a um sistema de EBSD Tescan mira 3 FEG. As análises foram feitas utilizando uma voltagem de aceleração de elétrons de 30 kV, com tamanho do spot de - 7, inclinação de 70 ° e uma distância de trabalho de aproximadamente 17 mm.

A difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases presentes. A técnica foi realizada no equipamento Philips-PANalytical Empyrean com radiação $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda, λ de 1,5406 Å), uma faixa de ângulo de varredura 2θ de 30-100°, a uma taxa de varredura de 0,02°/s.

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) as lâminas das amostras LF500 e LM90 foram preparadas usando feixe de íons focalizados em um equipamento da marca FEI, modelo Quanta 3D FEG, disponível no Centro de Microscopia da UFMG. Durante o processo, a região da amostra a ser retirada para posterior análise teve sua superfície protegida através da deposição de uma camada de platina. Para tanto, foi utilizado um feixe de elétrons com corrente e tensão de 0,84 nA e 20kV, respectivamente, que combinado com o Gas Injection Source (GIS), permitiu a deposição de platina. Após esse procedimento, um desbaste grosso com dimensões de 22 μm x 10 μm x 8 μm (comprimento, largura e profundidade) foi realizado. A partir disso, a amostra foi cortada, retirada e soldada em um porta amostras para o MET. E por fim, a lâmina foi afinada a uma espessura inferior a 100 nm, utilizando um feixe de íons de gálio a tensão de 5 kV e corrente de 70 pA. A Figura 14 apresenta a sequência da preparação por FIB. As análises

de MET foram realizadas no equipamento Tecnai G2-20 – FEI SuperTwin 200 kV. As imagens de campo claro, mapeamento STEM (STEM)-EDS e padrões de difração de elétrons da área selecionada (SAED) foram coletadas.

Com o objetivo de detectar a presença de segunda fase ou precipitados foram realizados, experimentos de alto rendimento de difração de raios-X em síncrotron (SYXRD) na linha de feixe P02.1, Deutsche Elektronen-Synchrotron (DESY), em Hamburgo/ Alemanha. O comprimento de onda do feixe foi de $0,207363 \text{ \AA}$ com uma energia operacional de 60 KeV. Os anéis de difração de Debye-Scherrer foram calibrados usando um padrão de Si e o tamanho do feixe de medição foi de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. As amostras da liga LAE foram cortadas a partir de blocos de liga forjados. O padrão de difração 2D obtido do SYXRD de alta energia foi transformado em picos de difração 1D pelo software Fit2D e posteriormente analisados com o auxílio do *software* Vesta.

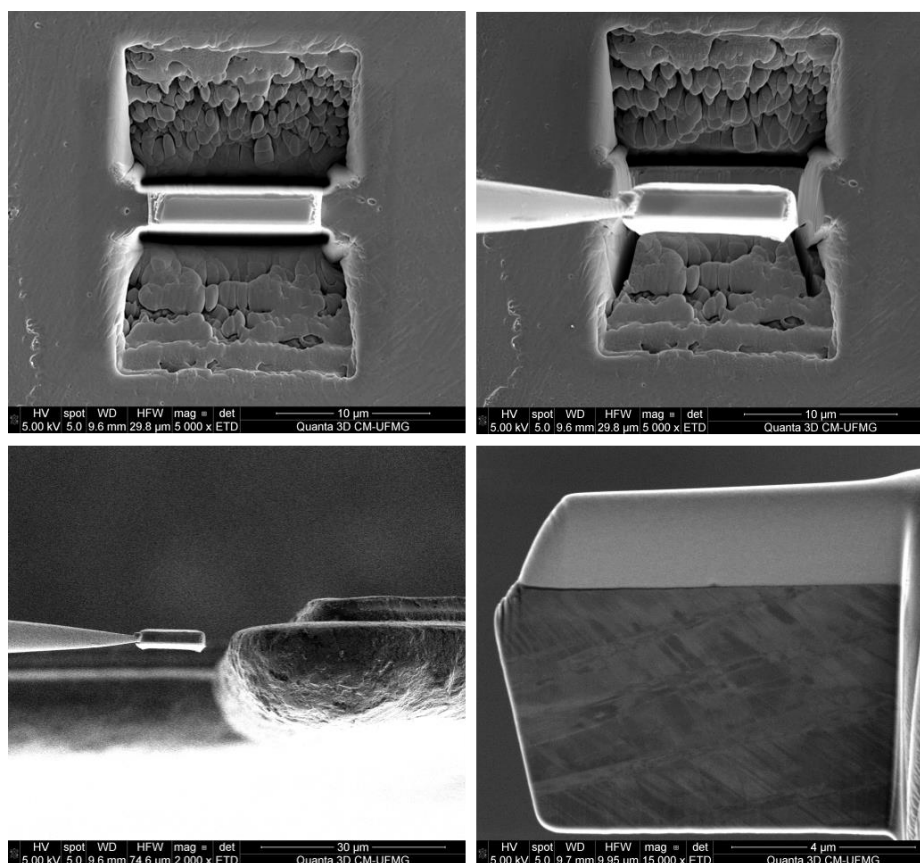


Figura 14: Imagens da sequência de preparação das lamelas para o MET, utilizando o FIB.

4.3.4 Ensaios Mecânicos

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas resultantes dos diferentes processos de laminação, foram realizados ensaio de microdureza Vickers e de tração. Os testes de dureza Vickers, $HV_{0.5}$ foram conduzidos ao longo da seção normal em relação a direção de laminação. A carga aplicada foi de 500 gf com tempo de permanência de 15 s para cada endentação. Ao menos 20 medidas foram realizadas em cada amostra. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM E384⁽¹¹⁴⁾ e em um microdurômetro da marca Future FM 700.

Para os ensaios de tração, as amostras foram usinadas por eletroerosão em forma de “*dog-bone shape*”, representada na Figura 15. As dimensões dos corpos-de-prova que foram adaptadas seguindo a norma ISO 6892-1⁽¹¹⁵⁾, estão apresentadas na Tabela 4. As amostras foram testadas em uma máquina de teste universal Instron 5288 a uma taxa de deformação de 10^{-3} s^{-1} . O alongamento foi medido utilizando um extensômetro (modelo Epsilon) montado no comprimento útil dos corpos-de-prova. Cada uma das condições LF500, LF700, LF900, LM76, LM90 e LQ foram testadas e, no mínimo, dois ensaios de tração foram realizados como forma de obter o desvio padrão do limite de escoamento σ_y , limite de resistência de tração σ_{uts} , e alongamento até a fratura ϵ_f . As amostras foram analisadas em termos de curvas de tensão-deformação de engenharia e verdadeira e o coeficiente de encruamento (n) foi determinado com base na equação de *hollomon*:

$$\sigma = k\epsilon^n \quad (8)$$

onde σ , ϵ , K e n são a tensão verdadeira, deformação verdadeira, o limite de resistência do material e o coeficiente de encruamento, respectivamente.

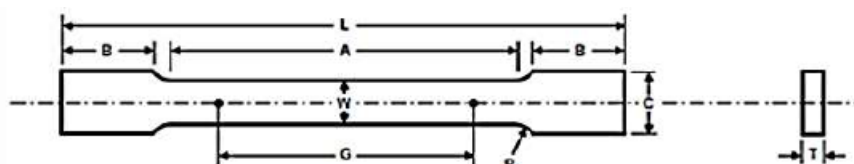


Figura 15: Esquema dos corpos-de-prova e suas respectivas dimensões apresentadas na Tabela.

Tabela 4: Dimensões dos corpos-de-prova utilizados para o ensaio de tração

Dimensão nominal	Dimensões (mm)
A- Comprimento da parte útil	25
B- Comprimento da cabeça	10
C- Largura da cabeça	9
G- Comprimento da parte útil avaliada	23
L- Comprimento total	50
R- Raio de concordância	5
T- Espessura	3
W- Largura da parte útil	5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão estarão dispostos de tal maneira a apresentar a análise microestrutural das (i) amostras laminadas a frio e tratadas termicamente, (ii) laminadas a morno e (iii) laminada a quente. Posteriormente, serão apresentados e discutidos os resultados relacionados às propriedades mecânicas da liga nos estados termomecânicos apresentados, relacionando-os com as microestruturas.

5.1 Análise Microestrutural

5.1.1 Laminação a frio e recozimento

O processo de conformação por spray tem um impacto significativo na formação da liga de alta entropia CrMnFeCoNi, resultando em uma microestrutura com grãos equiaxiais e com distribuição microestrutural homogênea, o que difere de outros processos de solidificação encontrados na literatura ^(11,21,23,71,103) em que tratamentos térmicos posteriores de homogeneização são necessário para se obter uma estrutura com grãos equiaxiais e com baixo grau de segregação. A solidificação obtida a partir de ⁽¹¹⁶⁾ encontra-se no Anexo (1).

Normalmente, para obter uma microestrutura com grãos equiaxiais e homogêneos, é necessário submeter a amostra bruta de fundição a tratamento térmico de

homogeneização e de recristalização. No entanto, a obtenção de um depósito denso, com baixos níveis de segregação (ou até mesmo sem segregação) e grãos equiaxiais refinados diretamente do estado líquido, indica que o processo de conformação por spray pode ser uma rota promissora para a produção de ligas multicomponentes com uma reduzida etapa de processamento.

As micrografias obtidas por MEV das amostras laminadas a frio e recozidas entre 500 °C e 900 °C estão apresentadas na Figura 16. Enquanto o material na condição conformada por spray possui um tamanho de grão de aproximadamente $25 \mu\text{m} \pm 1,8$, a laminação a frio seguida de recozimento a 500 °C aumentou o tamanho de grão para aproximadamente 30 μm . A razão para isso é que os grãos não apenas se alongam na direção da laminação, mas também são simultaneamente achatados, o que resulta no aumento do tamanho de grão na direção normal, direção em que o tamanho de grão foi medido e longitudinal. Entre 500 °C e 650 °C o material ainda está muito deformado com estrutura similar a amostra laminada a frio sem recozimento, como observado em ⁽¹³⁾. Até essa faixa de temperatura apenas o processo de recuperação acontece, não havendo alteração significativa no tamanho de grão (média de 33 μm). A Tabela 5, apresenta os respectivos tamanho de grão em relação a cada temperatura de recozimento. Aparentemente a 700 °C ocorreu a recristalização completa, com o tamanho de grão médio reduzido para 2,3 μm , o que está de acordo com o observado em ⁽⁹⁶⁾. A microestrutura não foi alterada significativamente após o recozimento a 800 °C comparado ao tratamento térmico a 700 °C.

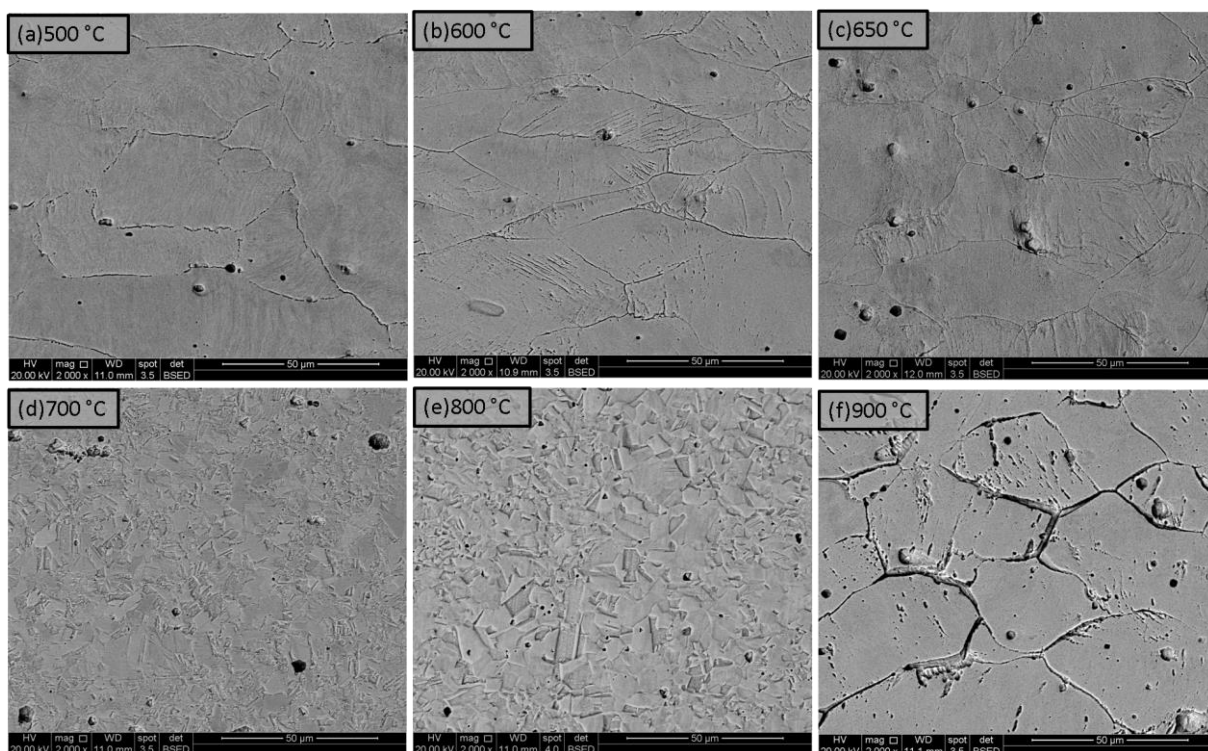


Figura 16: Microestrutura obtida por MEV das amostras laminada a frio e recozidas a (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 650 °C, (d) 700 °C, (e) 800 °C, (f) 900 °C.

Tabela 5: Tamanho de grãos médio de cada condição de processamento realizada neste estudo.

Nomenclatura	Tamanho de grão médio da direção normal (μm)
CS	25,1 ± 1,3
LF	36,0 ± 6,1
LF400	31,2 ± 4,2
LF500	30,1 ± 6,6
LF600	35,5 ± 10,5
LF650	33,2 ± 8,7
LF700	2,3 ± 1,5
LF800	2,6 ± 1,9
LF900	43,4 ± 11,1
LM76	40,7 ± 2,8
LM90	33,0 ± 7,1
LQ	27,0 ± 0,94

Segundo Bhattacharjee et al⁽¹⁰³⁾, além da estrutura de grãos finos até temperaturas de recozimento na faixa de 800 °C, a liga possui uma temperatura de recristalização mais

alta do que o esperado. A temperatura de recristalização real, 700 °C, é relativamente alta em comparação com o limite superior esperado de $0,5T_m$ (T_m é a temperatura *liquidus* em Kelvin) o que poderia ser atribuídos à matriz distorcida devido aos diferentes raios atômicos dos solutos, que é caracterizada por alta energia de distorção de rede e efeito de difusão lenta. No entanto, os autores Balyakin et al.(112), calcularam a temperatura de fusão da liga CrMnFeCoNi pelo método clássico de dinâmica molecular, compararam com os valores na literatura e chegaram na temperatura de aproximadamente 1408 °C. Dessa forma, o material recristalizado a 700 °C está dentro da faixa de temperatura prevista.

Ao aumentar a temperatura de recozimento para 900 °C houve um intenso crescimento de grão com a formação de grãos grosseiros (média de 43 μm) o que pode ser atribuído à energia térmica suficientemente alta que gradualmente equilibra ou reduz o efeito de difusão lenta.

Com o intuito de determinar com precisão se ocorreu o processo de recristalização na liga CrMnFeCoNi, as microestruturas das amostras laminadas a frio submetidas ao recozimento a 500 °C, 650 °C e 700 °C foram analisadas por EBSD e estão apresentadas na Figura 17.

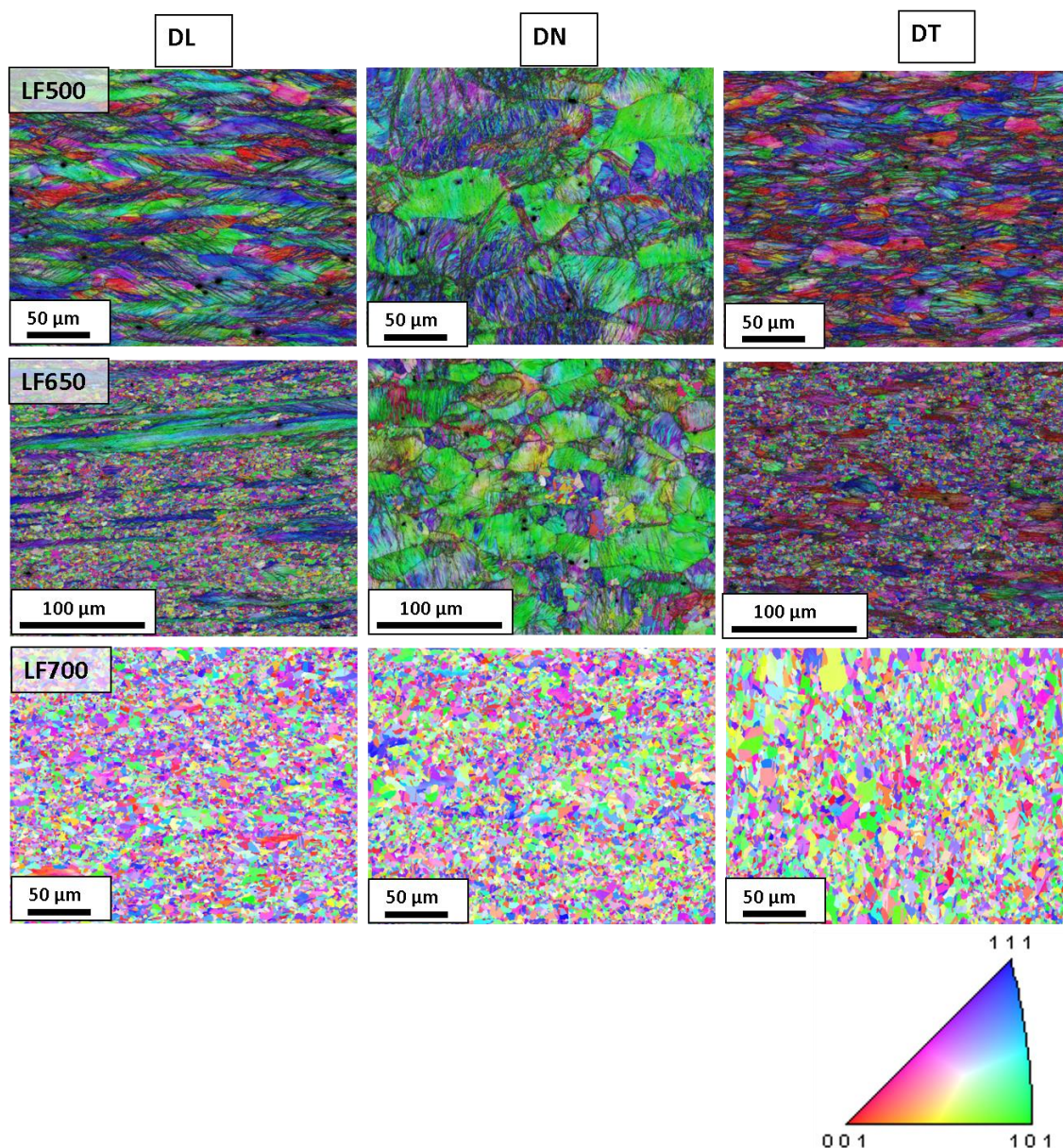


Figura 17: Micrografias de EBSD das direções longitudinais (DL) normais (DN) e transversais (DT) das amostras laminadas a frio e recozidas a 500 °C (LF500), a 650 °C (LF650) e 700 °C (LF700).

Os mapas de IPF (Figura de Polo Inversa) da Figura 16 mostram que a amostra recozida a 500 °C ainda possui uma microestrutura predominantemente de deformação lamelar com bandas de cisalhamento ou de deformação, cortando vários grãos vizinhos. No entanto, observa-se que após o recozimento a 650 °C tem-se a recristalização parcial onde ocorre a nucleação de novos grãos, mas com deformação remanescente ao longo das três direções de laminação, informação que não pôde ser obtida através do MEV. O aumento

adicional da temperatura de recozimento para 700 °C resultou em uma estrutura completamente recristalizada com grãos equiaxiais nas três direções de laminação.

Com intuito de analisar as fases presentes foram feitas difrações de raios-X, apresentadas na Figura 18. Apenas picos típicos da fase CFC foram observados em todas as temperaturas de recozimento em que a as amostras laminadas foram submetidas, sem qualquer indicação de uma segunda fase. É notável que a largura de cada pico de difração diminui gradualmente com o aumento da temperatura de recozimento o que está relacionado com a redução da quantidade de defeitos e alívio da tensão residual que originaram durante a laminação a frio.

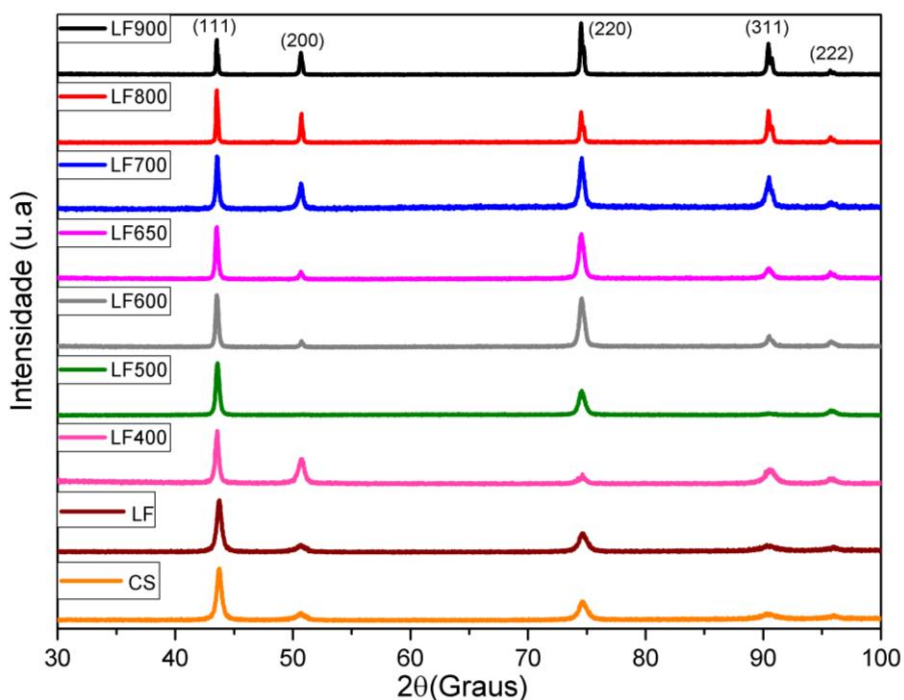


Figura 18: Diffractograma de Raios-X das amostras da liga CrMnFeCoNi conformadas por spray, laminada a frio e laminadas a frio com recozimento subsequente a temperaturas entre 400 °C e 900 °C.

Com objetivo de confirmar a homogeneidade química da liga CrMnFeCoNi, o mapeamento por MET, Figura 19, foi realizado na amostra LF500. Essa condição apresentou uma matriz com distribuição uniforme dos cinco elementos que compõem a liga, sem qualquer indício de segregação ou de partículas de segunda fase, o que poderia acarretar modificações nas propriedades mecânicas. Os resultados estão em concordância

com os resultados obtidos pelo DRX. Este resultados também estão de acordo com o observado no estudo de Gu e Song ⁽³⁾em que a liga CrMnFeCoNi foi laminada a frio com 90% de redução na espessura e posteriormente recozida a 500 °C.

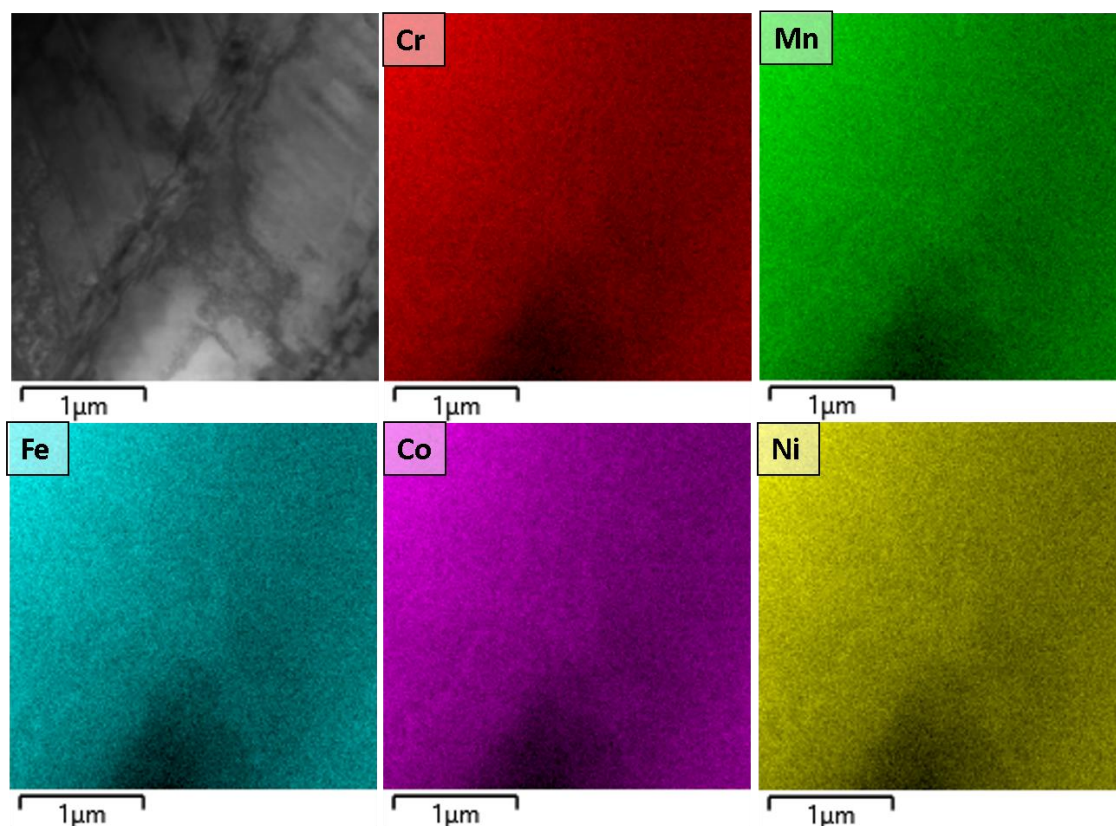


Figura 19: Mapeamento por SMET da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C.

As análises de DRX por síncrotron foram realizadas para as amostras LF e LF 500, como forma de confirmar, em uma difração com maior resolução, se a liga CrMnFeCoNi possuía somente uma estrutura monofásica CFC ou se haveria algum tipo de precipitados após os tratamentos térmicos que poderiam a vir influenciar nas propriedades. As Figuras 20 e 21 apresentam os picos de difração de síncrotron da amostra laminada a frio e da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C, respectivamente, que são condições importantes para tentar compreender as propriedades mecânicas na sessão posterior.

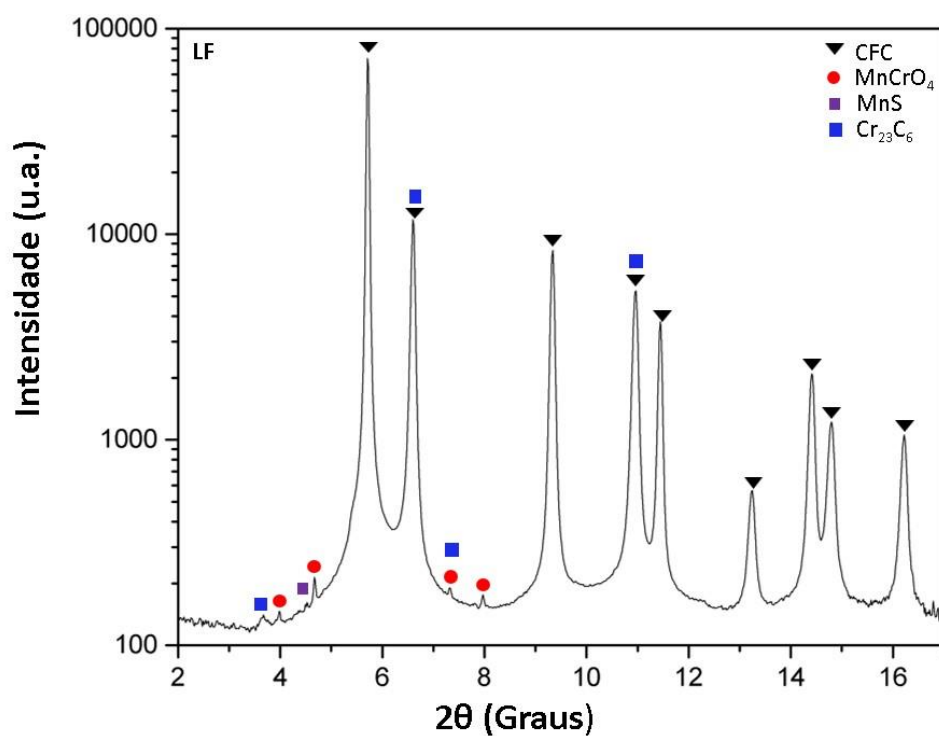


Figura 20: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada a frio (LF).

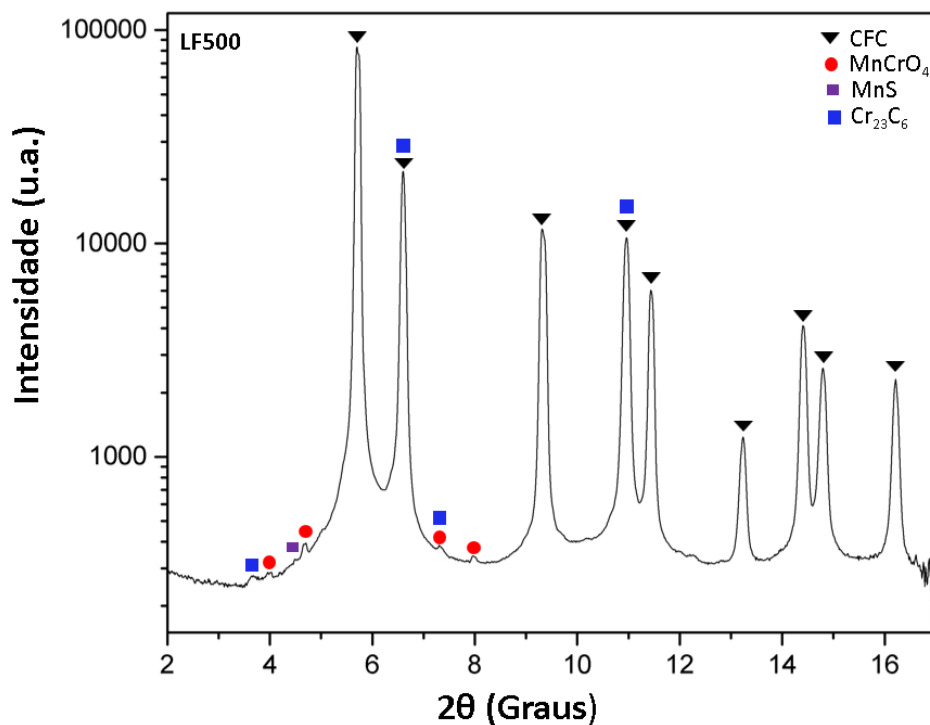


Figura 21: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C(LF500).

Como observado nas Figuras 20 e 21, os resultados das análises para as duas amostras foram bem similares, onde além dos picos da fase CFC a difração detectou a presença de fases contendo carbono, oxigênio e possivelmente enxofre. Durante o processamento por fundição, as ligas de alta entropia podem entrar em contato com carbono e oxigênio. A absorção de carbono e oxigênio nas LAEs resulta na precipitação de carbonetos e óxidos, respectivamente como reportado previamente na literatura ^(63,66,108,117). No estudo de Wagner e Laplanche⁽¹⁰⁸⁾, os autores também relataram a presença de óxidos de $MnCr_2O_4$ o que estaria relacionado com o fato da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) possuir uma solubilidade muito baixa para oxigênio, sendo que mesmo uma concentração baixa de oxigênio de 0,032 em at.% na liga Cantor resulta em uma baixa fração volumétrica de óxidos ($\sim 0,001$). No trabalho de Laplanche et al.⁽¹¹⁷⁾, notou-se que esses óxidos se formaram durante a fusão e fundição da liga e sua fração volumétrica não mudou após o processamento termomecânico.

Além da formação de óxidos, também se observou alguns picos provavelmente relacionados com carbonetos de cromo $Cr_{23}C_6$. Stepanov et al⁽⁴³⁾, notaram a formação de carbonetos de cromo na liga CrMnFeCoNiAl como fundida e após a laminação a frio seguida de recozimento. A formação de $M_{23}C_6$ também foi observada na liga equiatômica de Cantor por Pickering et al.⁽⁶³⁾ após ter sido submetida a um recozimento prolongado a 700 °C. Segundo os autores, a presença de uma fase contendo carbono ocorreu provavelmente devido à contaminação do equipamento de fusão e dos elementos iniciais a partir dos quais a liga foi fabricada. Da mesma forma, neste estudo, acredita-se que a possível formação de carbonetos de cromo pode estar relacionada com o carbono da liga de aço inoxidável AISI 316 L a partir da qual a liga em estudo foi fabricada, como mostrado na análise do teor de C na liga CrMnFeCoNi Figura 11. Além da formação de óxidos e possíveis carboneto de $Cr_{23}C_6$ notou-se um pico relacionados ao MnS. No entanto, não há indícios de formação dessa fase na literatura.

Com a finalidade de analisar as fases em equilíbrio para esta liga, a Figura 22 apresenta os cálculos termodinâmicos para a liga CrMnFeCoNi utilizando a técnica CALPHAD através do *software* Thermocalc. Através dos cálculos termodinâmicos é prevista a formação em um pequeno volume da fase $M_{23}C_6$ em temperaturas inferiores a 800 °C o

que corrobora juntamente com a análise da difração síncrotron com a possibilidade de formação desta fase na liga estudada.

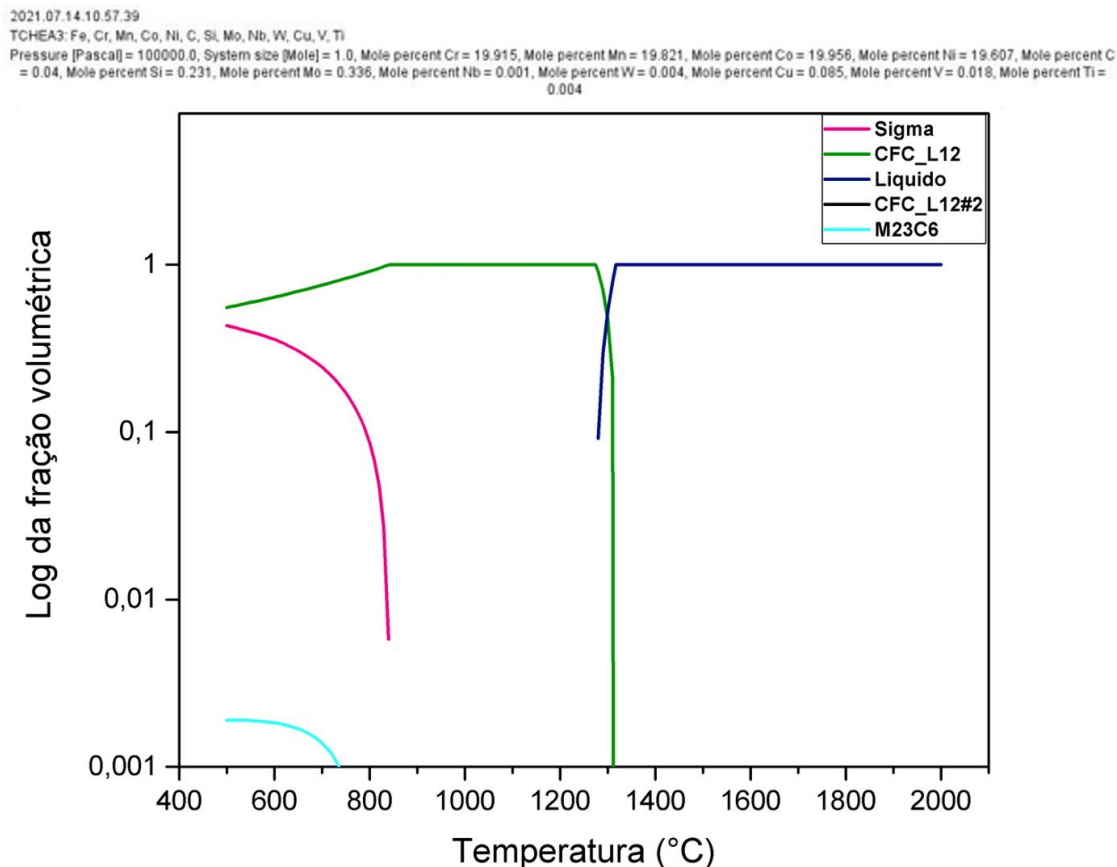


Figura 22: Análise de ThermoCalc da liga CrMnFeCoNi utilizada nesse estudo

Já as análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas na amostra LF500 com o objetivo de identificar as heterogeneidades presentes no material e suas influências nas propriedades mecânicas resultantes após o processamento termomecânico, dados que serão apresentados na seção 5.2 de propriedades mecânicas da liga CrMnFeCoNi.

A primeira análise apresentada na Figura 23, foi realizada no centro de microscopia da UFMG. As imagens de campo claro, Figura 23(a) e (b) obtidas, apresentam uma elevada quantidade de maclas de deformação. As Figuras 23(c) e (d) mostram o padrão de difração de elétrons por área selecionada (SAED) onde foi possível observar a fase CFC e além disso, pontos extras de difração no eixo de zona $[-112]$ o que baseado no estudo de ^(3,88) acreditava ser ordenamento de curto ou longo alcance. Sabe-se atualmente que algumas

reflexões proibidas no SAED não necessariamente indicam algum tipo de ordenamento⁽¹¹⁸⁾. No entanto, com o objetivo de confirmar a formação de ordenamento de curto/longo alcance, análises posteriores na mesma amostra foram realizadas na Unidade de Microscopia Eletrônica da *University of New South Wales*, mostradas na Figura 24.

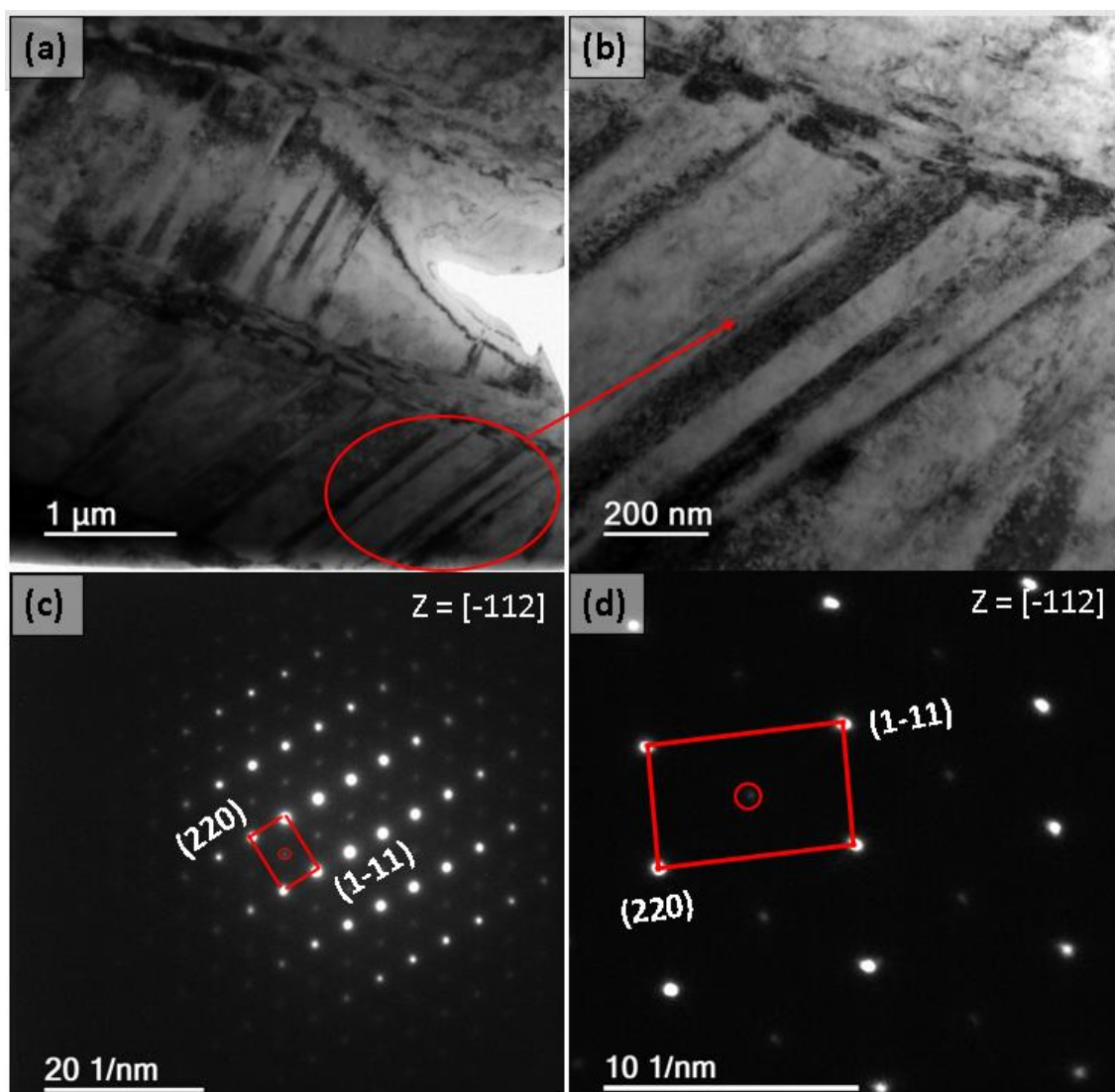


Figura 23: Micrografias obtidas pelo MET da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C (a) campo claro (b) campo claro com maior amplitude da região selecionada (c) padrão de difração da matriz (d) padrão de difração da matriz com maior amplitude.

Diferentemente do obtido na primeira análise de difração de elétrons, na segunda análise não foi observado reflexões proibidas e indícios de ordenamento de curto/longo alcance nos padrões de difração realizados em diferentes eixos de zona. No entanto, semelhante ao trabalho de Gu et al.⁽⁸⁸⁾, a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em

combinação com análises de padrões de transformada de Fourier (FFT) podem ser necessárias para averiguar se houve ou não ordenamento, fato que está em constante debate na literatura ^(88,119).

Ainda sobre a segunda análise de microscopia eletrônica de transmissão, a micrografia de campo claro, Figura 24(a) mostra a formação de nanomaclas mecânicas no interior de um grão, conforme indicado pelas setas vermelhas, além de bandas de cisalhamento ou de deformação. O padrão de difração de elétrons SAED correspondente a matriz na Figura 24(b) indica a estrutura cúbica de face centrada (CFC), enquanto o padrão SAED na Figura 24(c) mostra nanomaclas refletidas no plano (110). Esses resultados estão de acordo com o obtido na Figura 23.

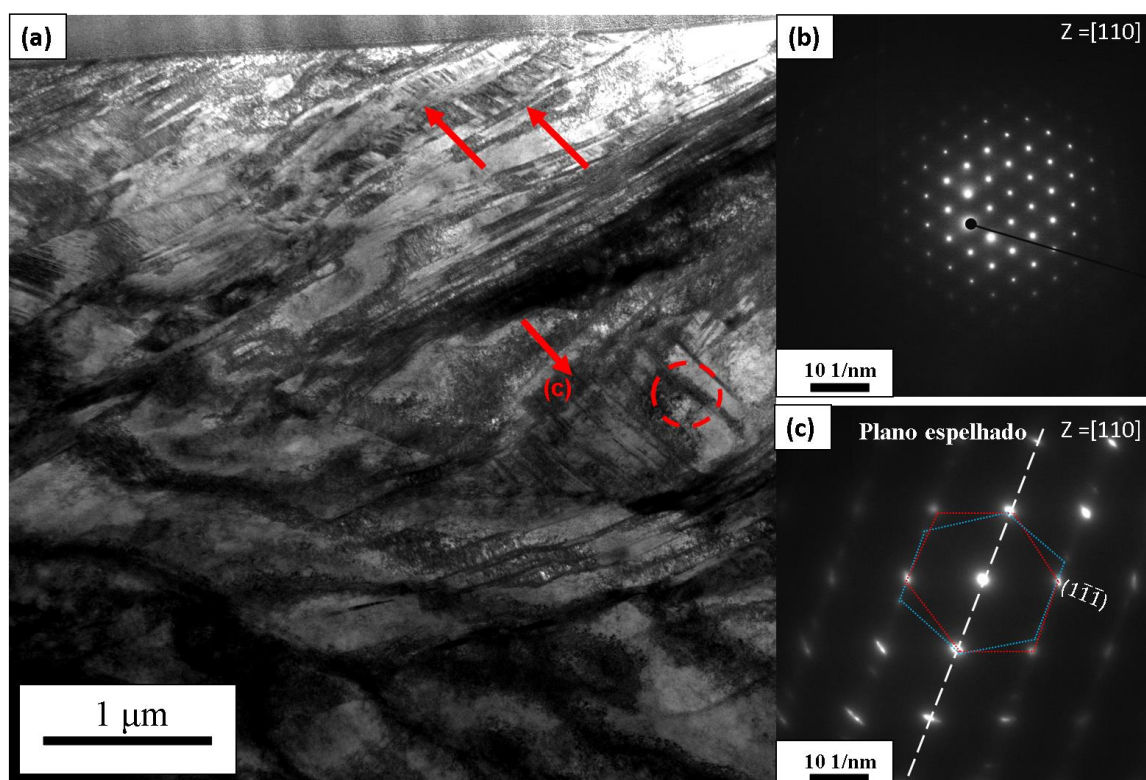


Figura 24: Micrografias obtidas pelo MET da amostra laminada a frio e recozida a 500 °C (LF500) (a) campo claro da matriz (b) padrão de difração da matriz, área circulado em vermelho (c) padrão de difração das nanomaclas.

Em outros estudos, foram observados a formação de maclas de deformação na liga de Cantor à temperatura ambiente após processos de laminação e ensaio de alta pressão aplicada à torção ou HPT (*High-Pressure Torsion*). Ambos os processos são esperados

para gerar altas tensões internas, embora suas magnitudes não sejam conhecidas. Considerando esses resultados em conjunto, eles são consistentes com a ideia de que existe uma tensão crítica para a formação de maclas de deformação, que é aproximadamente independente da temperatura ^(7,15,55,69). Além disso, como apresentado nas Figuras 23 e Figura 24 as nanomaclas permaneceram retidas após o recozimento a 500 °C. Este resultado está de acordo com os estudos de Moon et al.⁽¹⁴⁾ e Bouaziz et al.⁽¹²⁰⁾, que afirmam que as maclas de deformação são termicamente estáveis em aços TWIPS e ligas de alta entropia até aproximadamente 620 °C, enquanto há a recuperação parcial das discordâncias.

5.1.2 Análise Microestrutural – Laminação a morno

A microestrutura de ambas as amostras laminadas a morno foram analisadas por EBSD, Figuras 25. A amostra laminada a morno com 76 % de redução na espessura (LM76) mantém uma estrutura de grãos alongada após a laminação, enquanto a laminada a morno com 90 % de redução na espessura (LM90) está fortemente deformada e possui uma estrutura de grãos predominantemente lamelar nas direções DL (direção de laminação) e DT (direção transversal). Em ambas as amostras laminadas a morno observa-se bandas de deformação cortando alguns grãos na direção transversal. É notável também que nos dois casos de laminação, não houve o processo de recristalização. A amostra LM76 apresentou tamanho médio de grãos aproximadamente igual ao da amostra laminada a frio (LF) com a mesma redução sendo o tamanho de grão $36 \pm 6,1 \mu\text{m}$ e $40 \mu\text{m} \pm 2,8$, respectivamente.

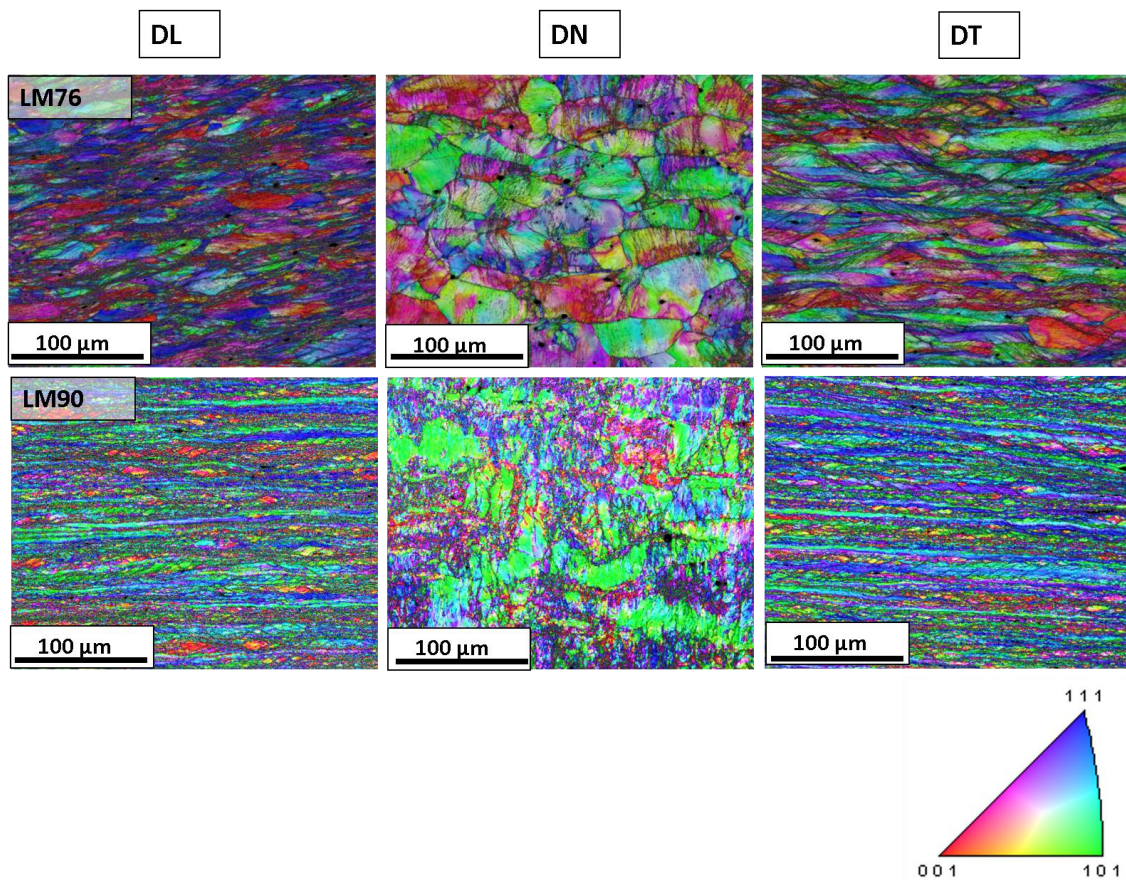


Figura 25: Micrografias de EBSD das direções longitudinais (DL) normais (DN) e transversais (DT) das amostras laminadas a morno, LM76 e LM90.

Com o intuito de analisar as fases presentes nas amostras laminadas a morno LM76 e LM90, foram feitas difrações de raios-X, apresentadas na Figura 26. Similarmente as amostras laminadas a frio, apenas a fase de estrutura CFC foi detectada em ambos os casos sem apresentar nenhum pico referente a segundas fases.

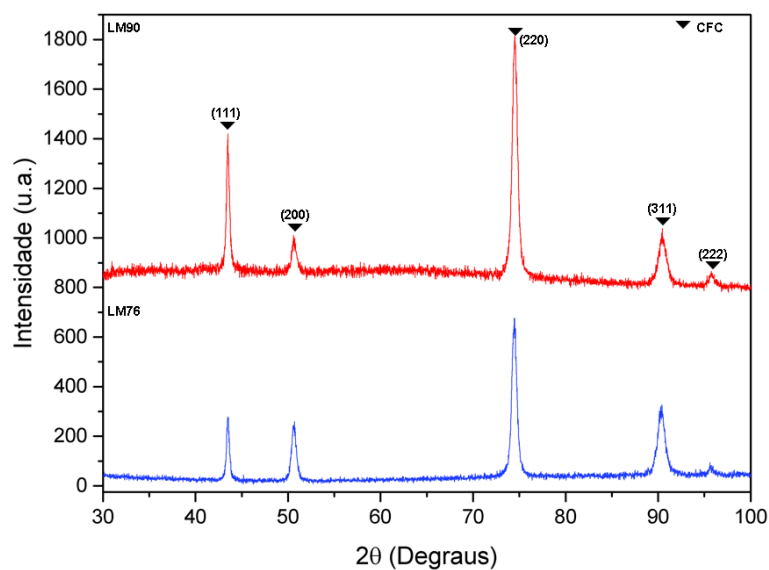


Figura 26: Difratoograma de Raios-X das amostras da liga CrMnFeCoNi conformadas por spray, laminada a morno com 76% e 90% de redução na espessura LM76 e LM90, respectivamente.

Assim como foi feito para a condição laminada a frio, a análise de difração síncrotron também foi realizada na amostra laminada a morno. Para tal análise, utilizou-se a amostra laminada a morno com 90% de redução, apresentada na Figura 27.

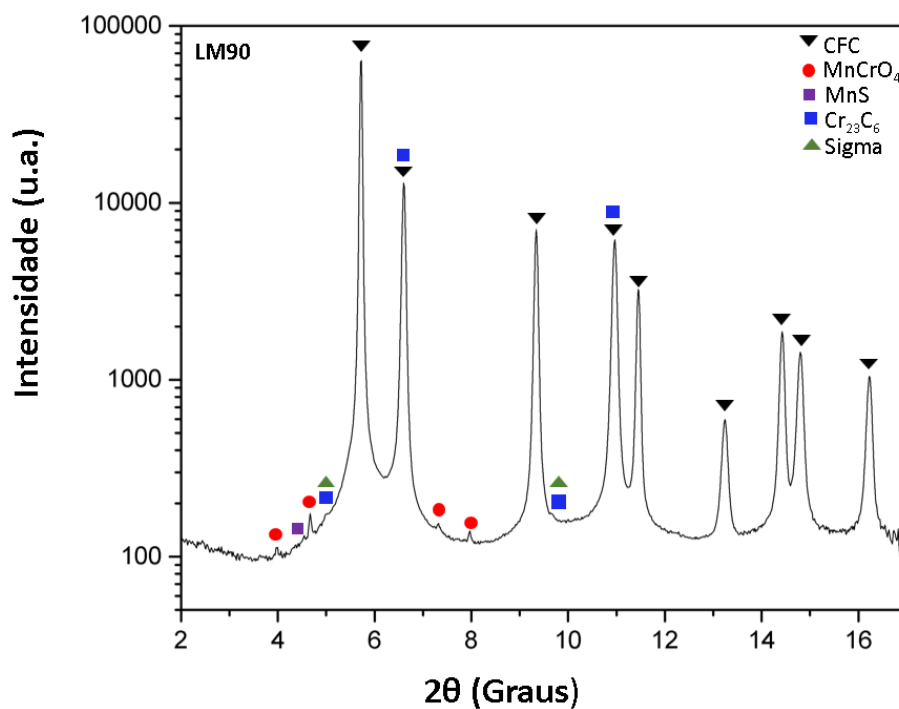


Figura 27: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada morno com 90% de redução (LM90).

Para esta condição, além dos picos CFC, também observo-se picos provavelmente relacionados a óxidos MnCrO_4 , carbonetos de cromo Cr_{23}C_6 , sulfeto de manganês MnS e fase sigma (σ) rica em Cr. Comparado às difrações obtidas das amostras laminadas a frio, a amostra laminada a morno apresentou mais picos de difração que correspondem tanto a carbonetos de cromo e a fase sigma. Na literatura foi observado a decomposição da fase sigma após um recozimento prolongado durante 500 dias a $700\text{ }^\circ\text{C}$ ⁽²⁵⁾ assim como, após a laminação a frio com 80% de redução seguida de recozimento na faixa de $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ ⁽²³⁾. No entanto, segundo Shahmir et al. ⁽²⁾, há indícios de que a estrutura severamente deformada da liga CrMnFeCoNi facilite a decomposição de segunda fase devido ao grande número de defeitos e contornos de grãos introduzidos durante o processo de deformação. Esses defeitos serviriam tanto como caminhos rápidos de difusão, assim como locais de nucleação preferencial para a formação de novas fase. Ademais, segundo os cálculos termodinâmicos pelo CALPHAD – ThermoCalc é previsto tanto a formação tanto da fase σ quanto da M_{23}C_6 , indicando um maior volume (em m^3) para a fase sigma.

As análises por microscopia eletrônica de transmissão também foram realizadas em ambas as condições de laminação a morno com o intuito de analisar as características microestruturais em maior resolução. A Figura 28 apresenta a micrografia de campo claro da amostra LM76. Observa-se na região inferior da imagem aparentes bandas de deformação. O padrão de difração de elétrons da área selecionada (SAED) foi realizado em duas regiões distintas da matriz, 1 e 2 respectivamente. Na região 1 observou-se pontos extras de difração no eixo de zona $[-112]$ e na região 2 o mesmo ocorreu para o eixo de zona $[-111]$. Esses resultados coincidiram com o observado na primeira análise de MET da amostra LF500 e com os estudos de ^(3,88). No entanto, não foram conclusivos para determinar a formação de estruturas ordenadas de curto/longo alcance, como comentado na seção anterior.

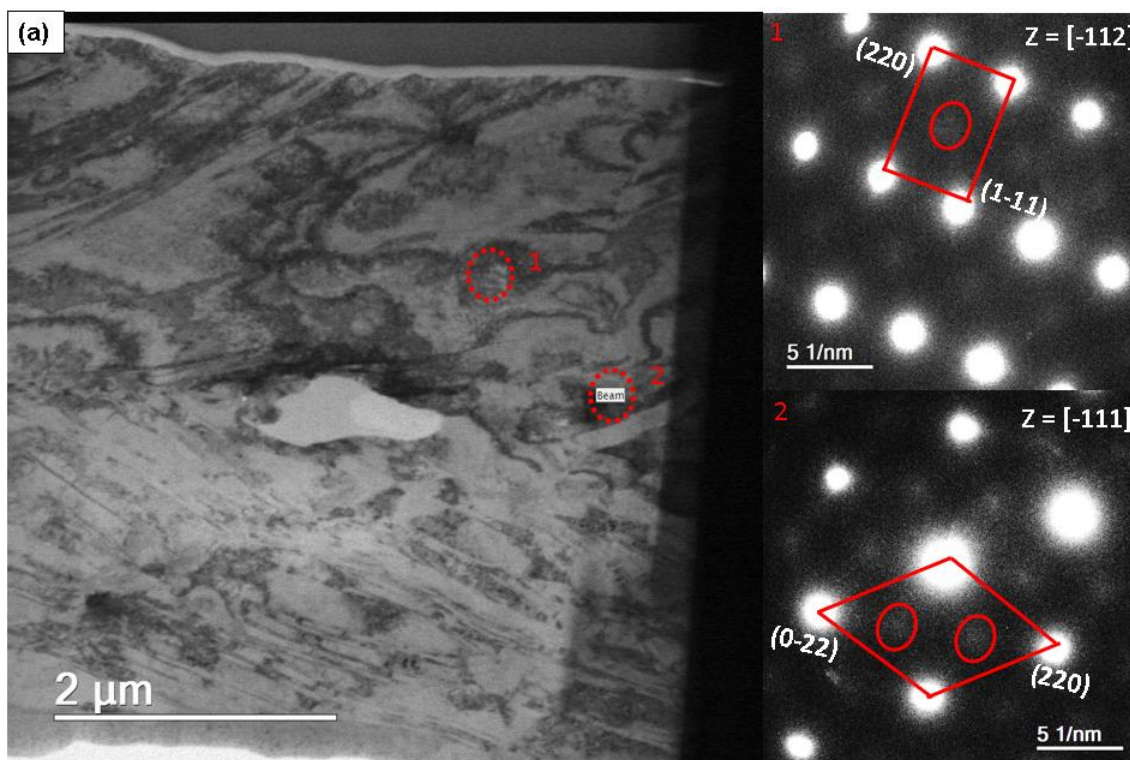


Figura 28: Micrografia obtidas por MET da amostra laminada a morno LM76 (a) imagem de campo claro e respectivos padrões de difração de elétrons das regiões 1 e 2.

A Figura 29 apresenta as análises por MET da amostra LM90. Na Figura 29(a) tem-se a micrografia de campo claro (BF) onde observa-se subestruturas de deformação dentro de grãos individuais da amostra. O padrão de difração SAED da área circulado A, tirado ao longo do eixo de zona [100] e mostrado na Figura 29(b), indica a estrutura CFC do material, enquanto o padrão difração da área circulado B, mostrado na Figura 29(c), indica a precipitação de uma segunda fase como pontos de difração adicionais com orientação de reticulado distinta, conforme mostrado pelas setas vermelhas. O ponto brilhante na imagem correspondente de campo escuro dessa região, mostrado como um recorte na Figura 29(d), adicionalmente indica a formação dessa segunda fase, enquanto os mapas EDS dessa área e o gráfico de composição química, Figuras 30 e 31 respectivamente, mostram uma concentração de Cr mais alta em comparação com a matriz do material.

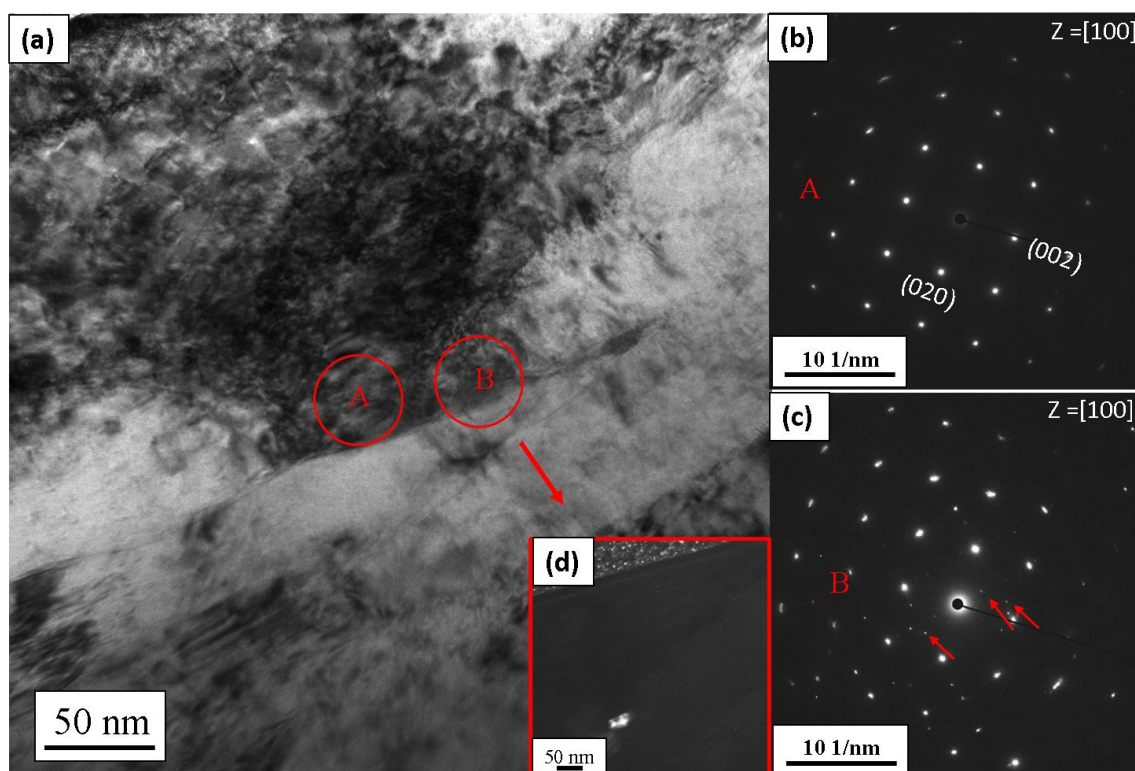


Figura 29: Micrografias obtidas por MET da amostra laminada a morno LM90 (a) campo claro da matriz (b) e (c) padrões de difração de elétrons das regiões A e B, respectivamente (d) micrografia de campo escuro da partícula da região B.

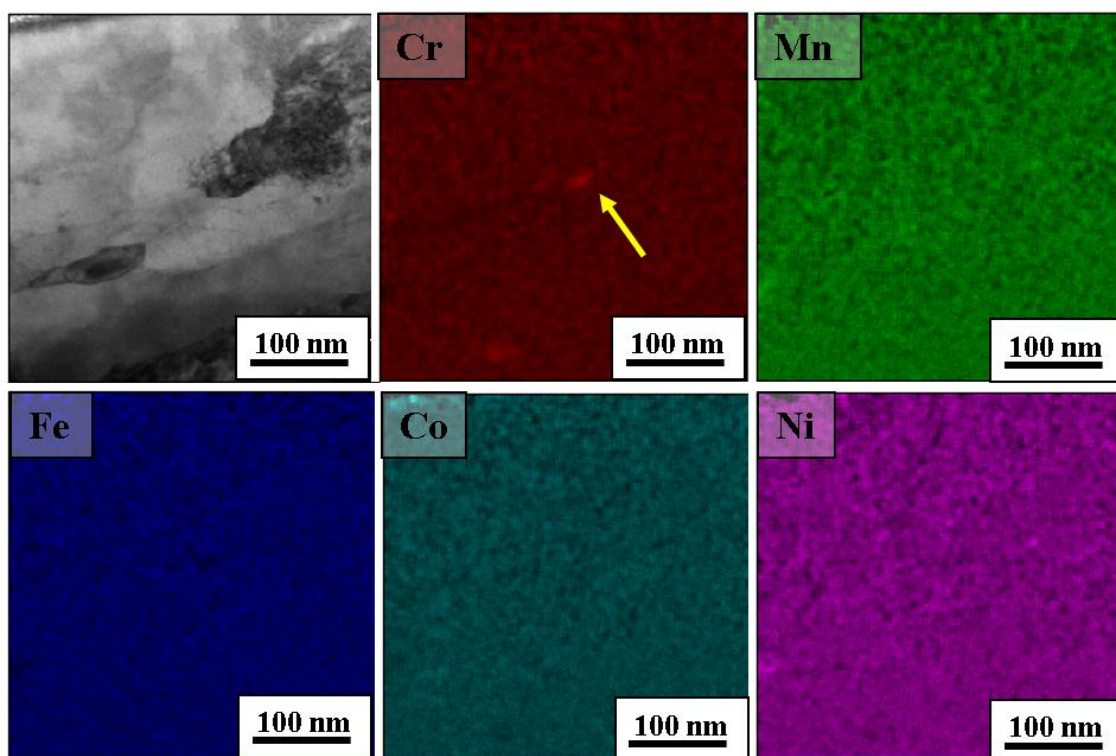


Figura 30: Mapeamento por EDS-MET da amostra laminada a morno LM90.

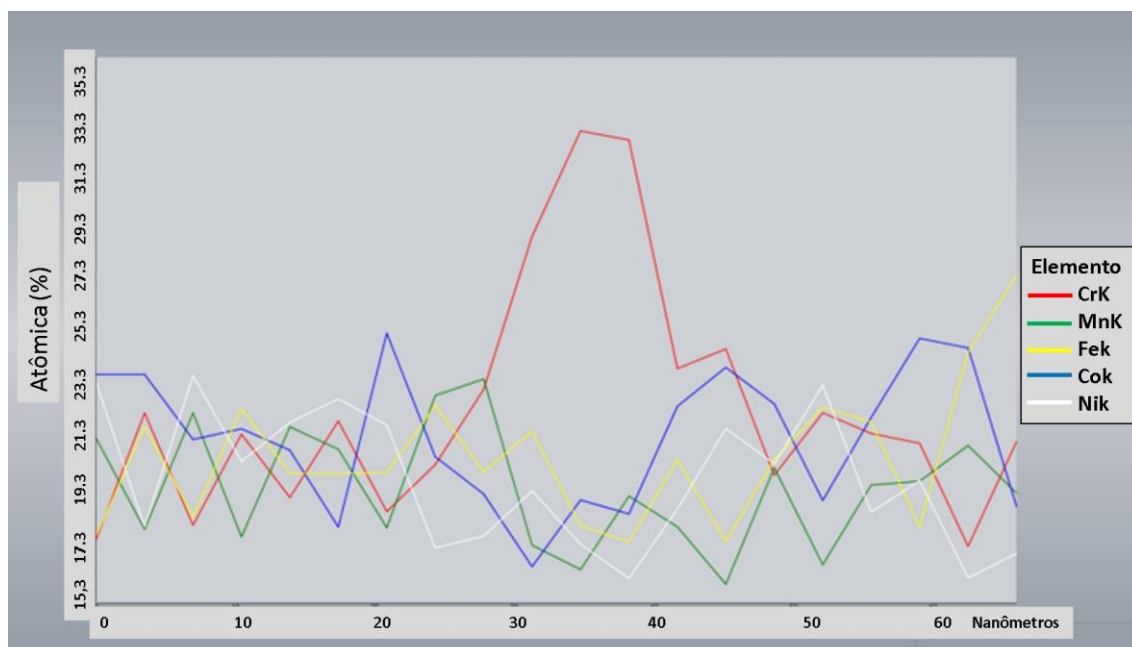


Figura 31: Gráfico mostrando o alto teor de Cr na partícula de segunda fase detectada na amostra LM90

Nos estudos de Otto et al.⁽²⁵⁾ e Klimova et al.⁽⁹²⁾, foram observados a formação de partículas de segunda fase em temperaturas na faixa de 450 °C e 700 °C, em que entre 450 °C e 600 °C há indícios da formação de precipitados CCC rico em Cr e entre 600 °C e 800 °C de partículas da fase sigma também rica em Cr. No caso da amostra em estudo laminada a morno, LM90, essa partícula, segunda a literatura, seria provavelmente CCC rica em Cr. No entanto, não foi observado picos de difração referentes a essa fase no síncrotron e nem prevista nos cálculos termodinâmicos realizados no Thermocalc. A possibilidade segundo essas análises é de que essas partículas seriam de Cr_{23}C_6 e/ou fase σ .

A presença de pontos extras de difração de elétrons (SAED) indicando a formação de possíveis precipitados também foram observadas em outras regiões da matriz da amostra LM90. A Figura 32 apresenta a microscopia de campo claro, onde os padrões de difração de elétrons foram feitos nas regiões A e B apresentando pontos extras de difração nos contornos de grãos. Na região B, as linhas vermelhas indicam os pontos extras de difração detectados.

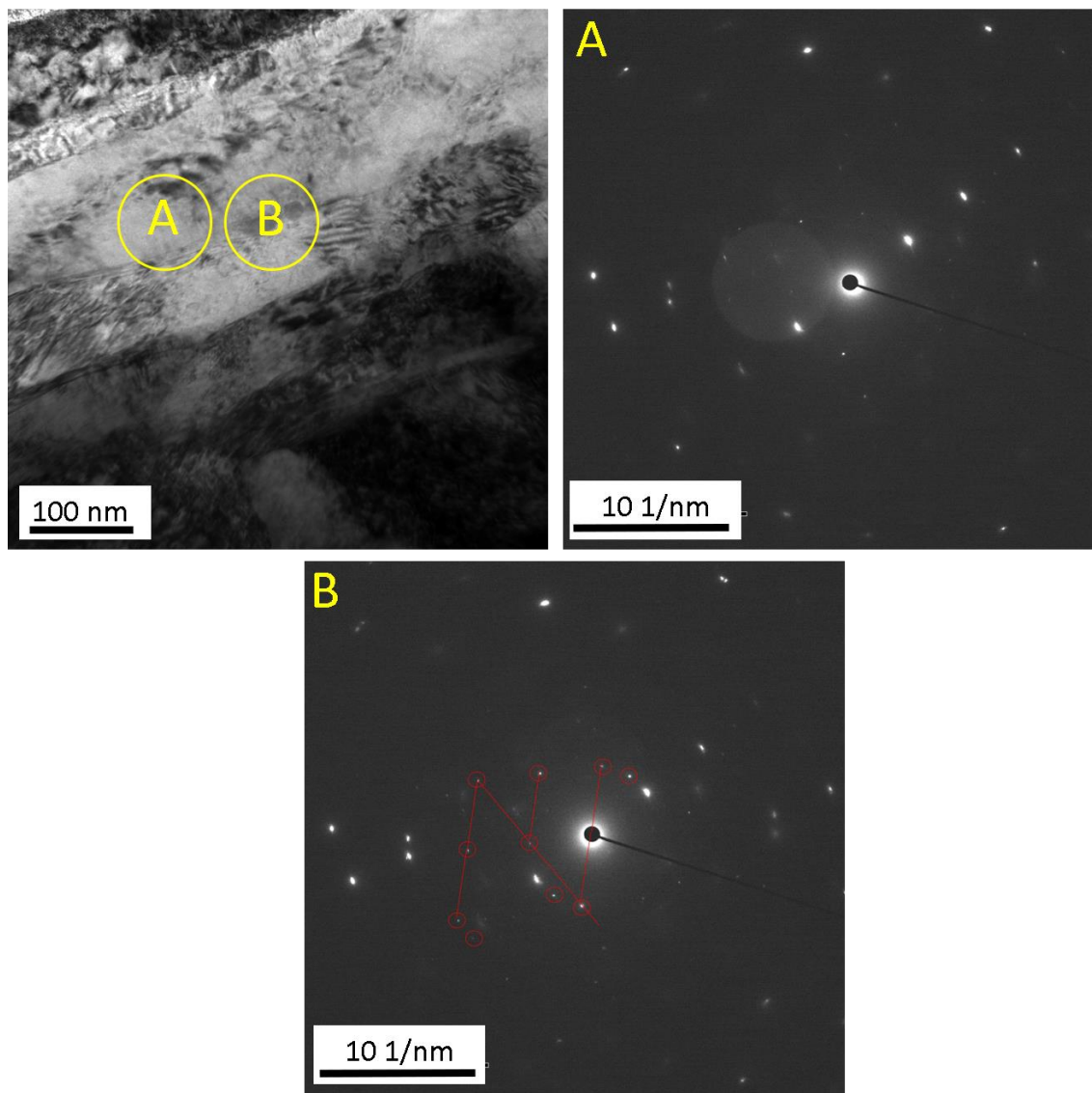


Figura 32: Microscopia de campo claro obtida por MET da amostra LM90 e os respectivos pontos de difração de elétrons das regiões A e B.

As análises realizadas por MET nas amostras submetidas à laminação a morno também revelaram a formação de uma subestrutura lamelar, que possivelmente corresponde a bandas de deformação, como pode ser observado nas micrografias de campo claro das amostras LM76 e LM90, apresentadas nas Figuras 33(a) e 33(b), respectivamente. A redução de espessura para 90% no caso do material LM90 resulta em uma estrutura de grãos lamelares severamente deformada, com uma subestrutura alongada de grãos, com aproximadamente 60 nm de largura, conforme demonstrado na Figura 33(b). Baseado no estudo de Saha et al. ⁽²¹⁾ essa microestrutura ultrafina resultante do processo de laminação

a morno após 90% de redução na espessura é possivelmente causada pela formação de contornos de grãos de baixo ângulo que dividem os grãos equiaxiais inicialmente não deformados em vários subgrãos como resultado da deformação severa durante a laminação. Mecanismos de deformação similares têm sido relatados em diversos sistemas de ligas de estrutura cristalina cúbica de face centrada, incluindo ligas de Ni, Ni-Co, e Al, que foram deformadas por laminação a temperatura ambiente e por torção ^(21,121). A deformação que ocorre durante a laminação a morno é principalmente acomodada pela formação de bandas de deformação e ativação do escorregamento de discordâncias, enquanto o maclação mecânica a essa temperatura de deformação é insignificante, como mostrado nas imagens de MET da Figura 28 e 29, em comparação com a amostra laminada a frio na Figura 24, que é dominada por nanomaclas.

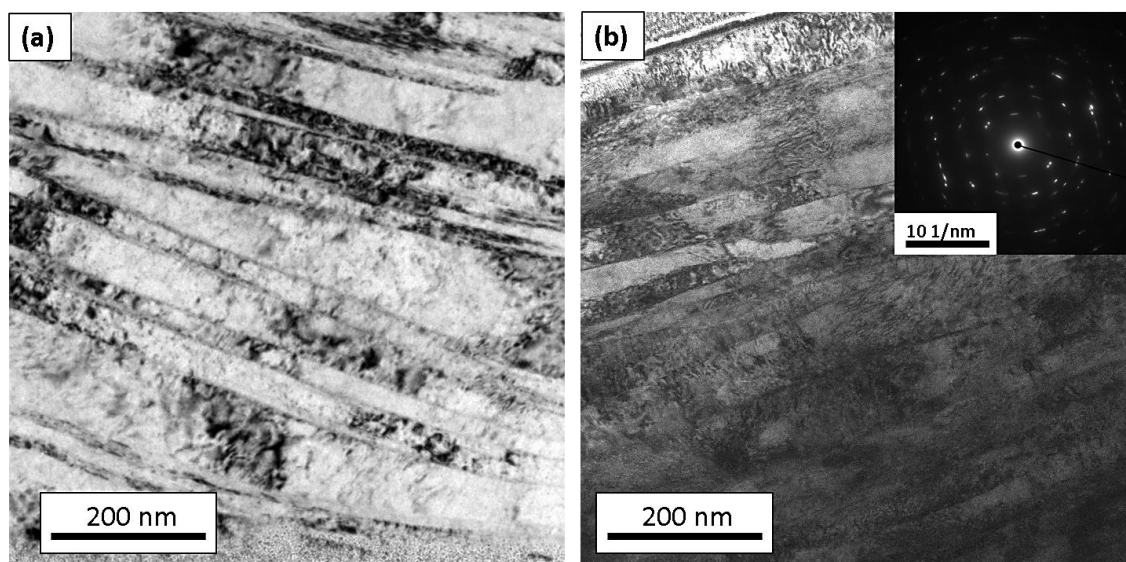


Figura 33: (a) Bandas de deformação na amostra LM76 e (b) bandas de deformação com respectivo padrão de difração de elétrons indicando a possibilidade da formação de subgrãos.

Enquanto as maclas de deformação permaneceram estáveis após a recuperação estática a 500 °C na liga laminada a frio, a sua formação durante o processo de laminação a morno foi inibida, como mostrado na Figura 29. Estudos anteriores realizados por Huang et al. ⁽¹²²⁾, revelaram que a Energia de Falha de Empilhamento (EFE) da liga de Cantor tem uma forte dependência com a temperatura, na qual uma baixa EFE favorece a deformação por maclas mecânicas, enquanto um aumento na EFE induz a deformação por escorregamento de discordâncias.

5.1.3 Análise Microestrutural – Laminação a quente

Com o objetivo de avaliar a microestrutura da amostra laminada a quente, foi realizada a análise por MEV. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 34(a) e 34(b), respectivamente. A formação de maclas de recozimento são observadas na micrografia da Figura 34(a) além de precipitados em toda a matriz, mas principalmente adjacentes aos contornos de grãos e de maclas. A formação de maclas de recozimento também foi observada na amostra laminada a quente a 1000 °C ⁽⁹⁾ e após a compressão a quente na mesma temperatura ⁽⁷⁰⁾.

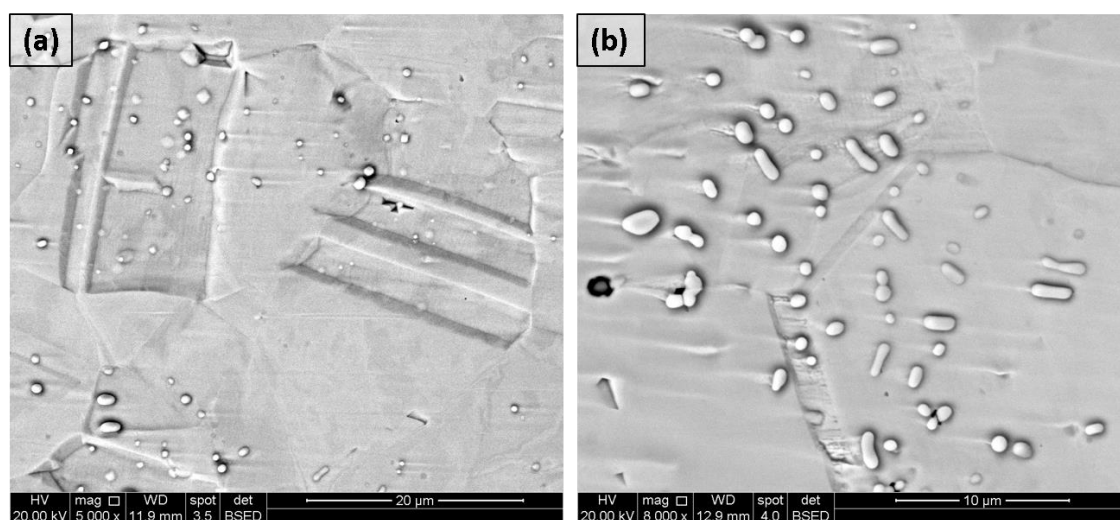


Figura 34: Micrografias obtidas por MEV da amostra laminada a quente (a) aumento de 5000 x no MEV (b) aumento de 8000 x no MEV.

Nessa condição não ocorreu a formação de maclas de deformação durante a laminação a quente, de maneira semelhante ao que ocorreu nas amostras laminadas a morno. Isso provavelmente está relacionado ao aumento da Energia de Falha de Empilhamento que possui uma forte relação com a temperatura, aumentando com o aumento desta ⁽¹²²⁾. Dessa maneira, o aumento na EFE da liga, favoreceu a deformação por escorregamento de discordâncias no lugar de deformação por maclação.

Com o intuito de analisar o tamanho e a morfologia dos grãos foi feita a análise por EBSD na amostra laminada a quente. A Figura 35 exibe as micrografias adquiridas das seções longitudinal, normal e transversal da amostra que sofreu uma redução de 90% em sua espessura. Nota-se a formação de grãos equiaxiais de dimensões mais reduzidas (~27 µm)

na direção normal (DN) de laminação, em comparação com as amostras submetidas à laminação a frio e morno, cujos respectivos tamanhos de grão estão apresentados na Tabela 5. A microestrutura se encontra totalmente recristalizada indicando que a recristalização dinâmica ocorreu durante a laminação a quente. Este resultado está condizente com o estudo de Gali e George⁽⁹⁾ que submeteram a liga CrMnFeCoNi a laminação a quente a 1000 °C com 92% de redução na espessura. com tamanho de grãos após a laminação de 32 μm, valor próximo ao encontrado no presente estudo. Na direção transversal (DT), observou-se um refinamento dos grãos na região central, indicando possivelmente a intensificação da precipitação de partículas de segunda fase nessa região.

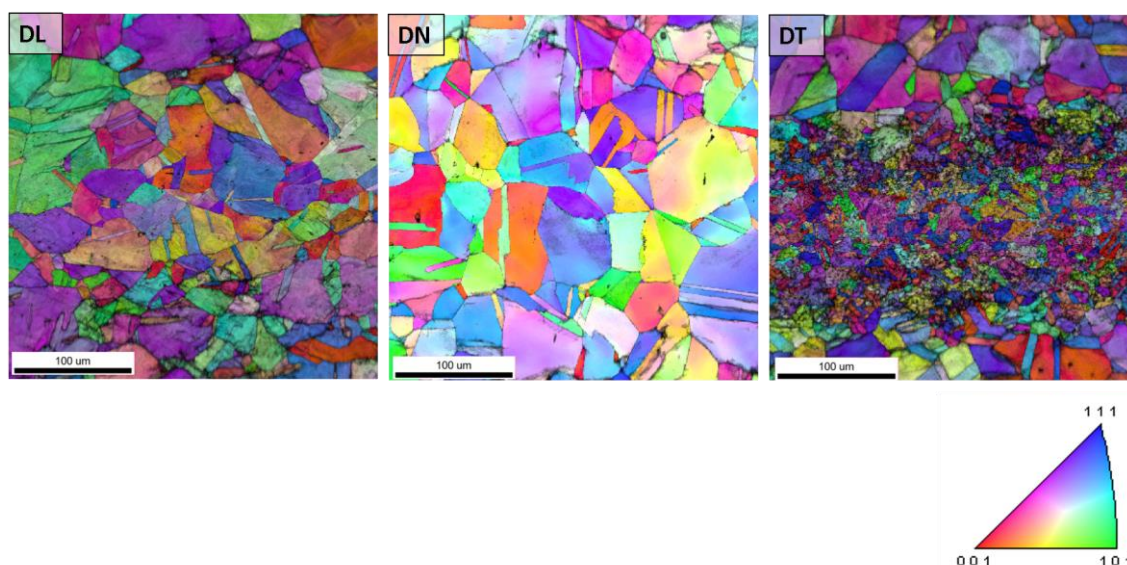


Figura 35: Micrografias de EBSD da direção longitudinal (DL) normal (DN) e transversal (DT) da amostra laminada a quente.

Diferentemente do observado nas amostras LF e LM76 E LM90, como visto nas Figuras 24 e 29, a formação de bandas de cisalhamento e de deformação foram reduzidas ou inibidas durante a laminação a quente. De acordo com Humphreys and Hatherly⁽⁹⁸⁾, geralmente quando a temperatura de deformação aumenta, a deformação se torna mais homogênea, o que pode ser parcialmente explicado em termos de aumento do número de sistemas de escorregamento e havendo, portanto, uma redução da formação de bandas de deformação assim como de bandas de cisalhamento.

Apesar da detecção de precipitados nas micrografias obtidas por MEV da seção normal a laminação (ND) da amostra, Figura 34, e na micrografia de EBSD da região transversal

(TD), Figura 35, não foram observados picos de outras fases na análise de DRX, mas apenas da fase CFC, como mostrado na Figura 36.

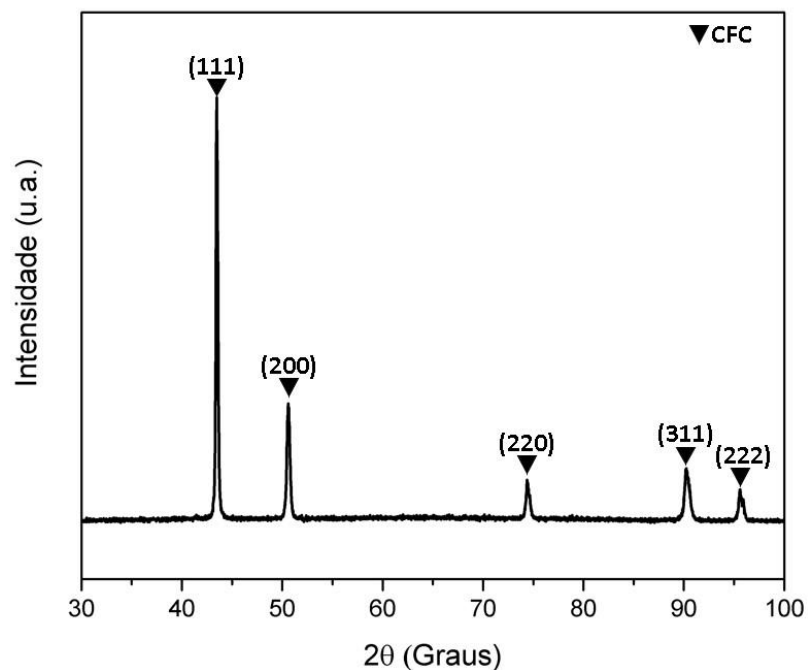


Figura 36: Difratograma de Raios-X das amostras da liga CrMnFeCoNi conformadas por spray, laminada a quente (LQ).

Da mesma forma que para as amostras submetidas à laminação a frio e a morno, realizou-se uma análise de difração de raios-X em síncrotron para a amostra laminada a quente, conforme ilustrado na Figura 37. Isso se deve ao fato de que, embora a presença de precipitados tenha sido observada nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD), esses precipitados não puderam ser identificados utilizando a técnica de DRX convencional.

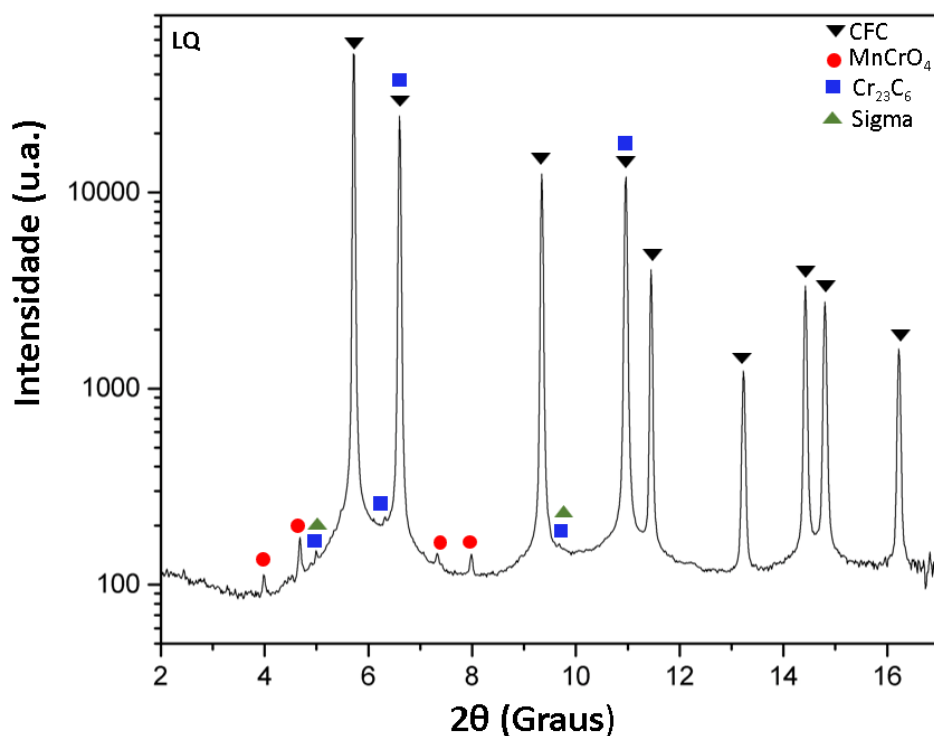


Figura 37: Difractograma por Síncrotron da amostra laminada a quente morno 90% de redução (LQ).

Para esta condição, além dos picos CFC observa-se picos relacionados a óxidos MnCrO_4 que também foram detectados para a liga CrMnFeCoNi laminada a quente no trabalho de ⁽⁹⁾ em que justificam que a contaminação com o oxigênio está relacionada com o Mn, uma vez que não houve a formação de óxidos MnCrO_4 na liga quartenária CrFeCoNi também objeto de estudo. O mapeamento químico por EDS-MEV realizado na seção transversal da amostra LQ, Figura 38, mostra partículas ricas em Mn e Cr, confirmando a presença dos óxidos. Além disso, picos relacionados a carbonetos de cromo Cr_{23}C_6 , e fase sigma (σ) rica em Cr também foram observados indicando a probabilidade de formação desses precipitados durante a laminação a quente. Os autores Schmidt et al.⁽¹⁰¹⁾ também observaram a formação de fase sigma durante a laminação a quente 700 °C e justificaram a formação dos precipitados devido o recozimento durante os passes de laminação além, da deformação plástica durante os passes de laminação que poderiam aumentar a cinética de formação de segunda fase. Ademais, no estudo de Lee et al.⁽¹²³⁾, os autores avaliaram a cinética dos precipitados sigma na liga equiatômica de Cantor submetida a um processo de compressão a quente, e observaram que a fase sigma seria fortemente formada com o avanço da recristalização, indicando que esse processo seria essencial para a formação

desses precipitados. Além disso, a formação das partículas de segunda fase ricas em Cr seria mais rápida na precipitação dinâmica do que na estática.

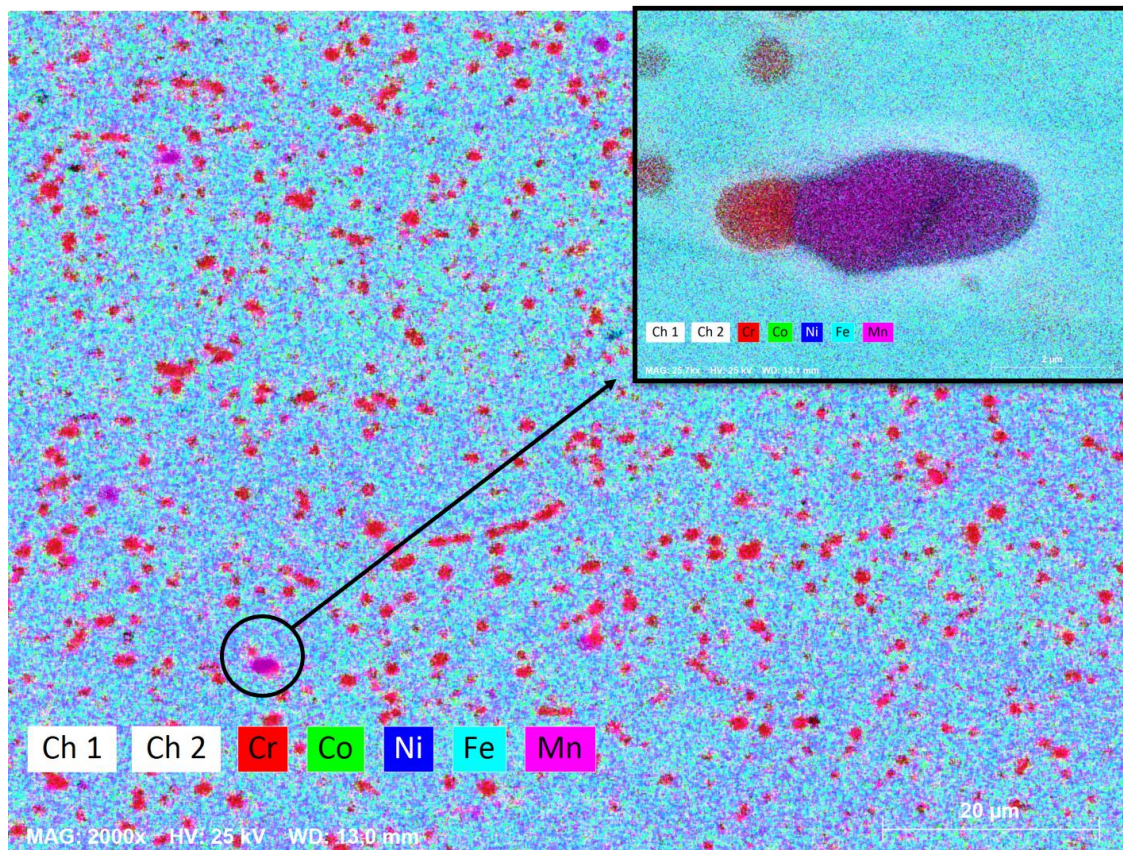


Figura 38: Mapeamento químico por EDS-MEV amostra laminada a quente.

Devido à dissipação de calor nos rolos de laminação não aquecidos, é razoável inferir que a temperatura durante o processo de laminação a quente possa ter sido inferior a 1000 °C, embora a temperatura precisa não seja conhecida. Baseado na literatura^(23,25,101,124) onde há indícios de formação da fase sigma rica em Cr na faixa de temperatura e entre 600 °C e 800 °C e nos cálculos termodinâmicos do *Thermocalc*, Figura 22, acredita-se que esses precipitados sejam da fase σ , mas sem descartar a possibilidade da formação de Cr_{23}C_6 . A formação de precipitados durante a laminação pode ser explicada pela deformação plástica durante os passes intermediários com média de 13 % na redução da espessura levando a um aumento da cinética da formação de segunda fase.

O mapeamento químico por EDS-MEV da seção normal a laminação da amostra LQ, Figura 39, foi realizado de forma a avaliar a estrutura e a composição química dos

precipitados. Para quantificar a composição química, análises por EDS foram realizadas na matriz da amostra e nos precipitados, Figuras 40(a) e 40(b)

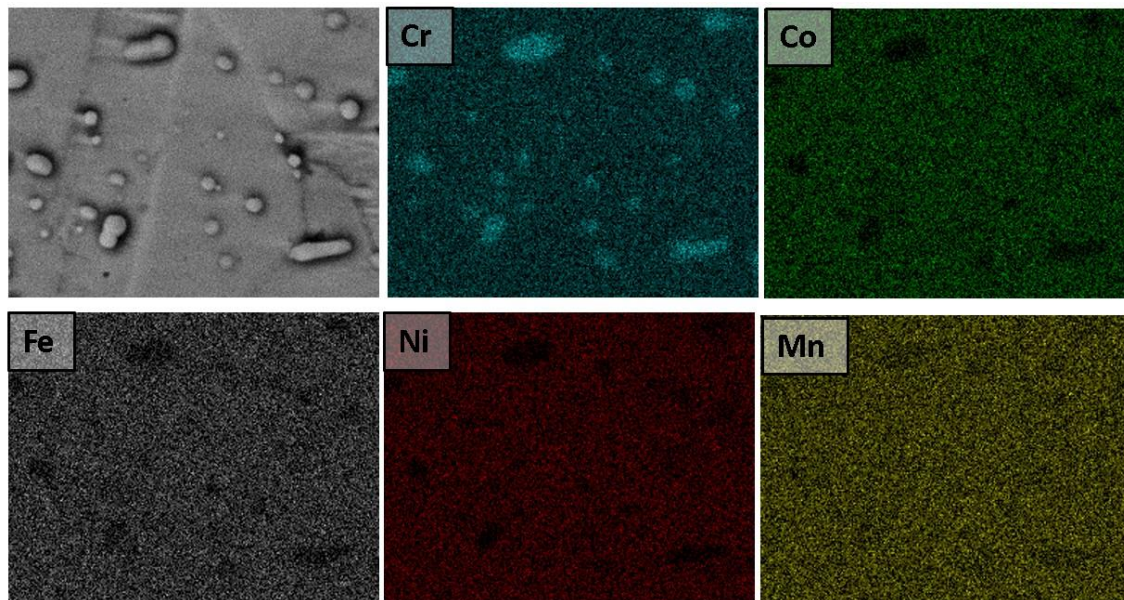


Figura 39: Mapeamento químico por EDS-MEV da matriz da amostra laminada a quente (LQ).

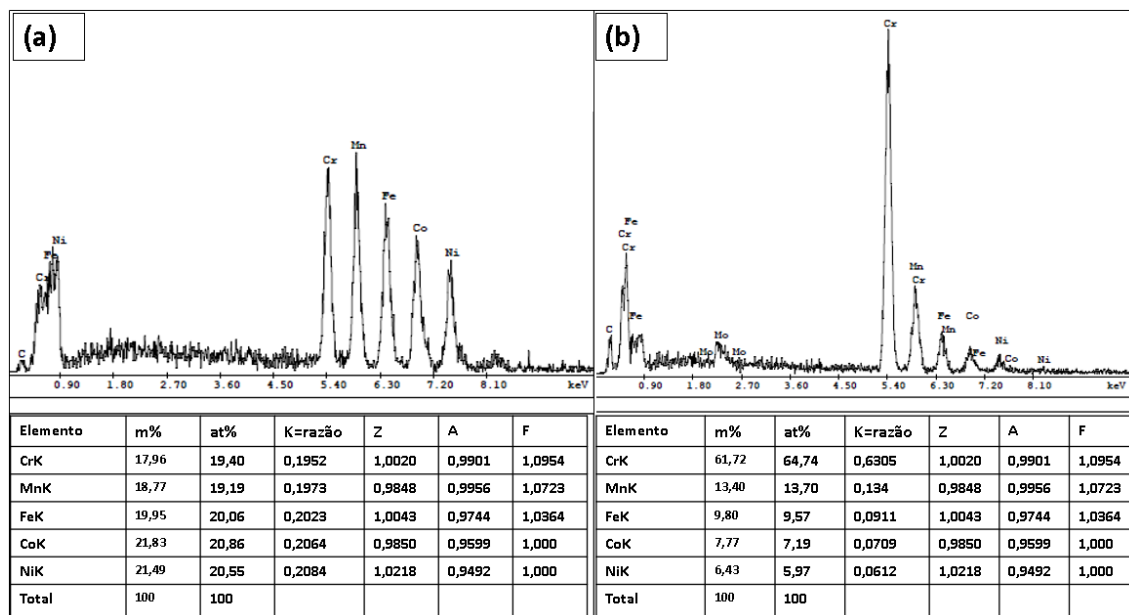


Figura 40: EDS da amostra laminada a quente (a) matriz (b) precipitado.

Conforme evidenciado pelo mapeamento químico por EDS, as regiões em destaque em verde indicam que os precipitados são ricos em cromo, mas pobres nos outros elementos

que compõem a liga. Segundo a análise qualitativa de EDS a matriz contém um teor aproximadamente equiatômico de todos os elementos químicos, já os precipitados possuem mais de 64 at% de Cr e menos de 10 % at dos outros elementos.

O mapeamento químico por EDS-MEV, Figura 41, apresenta a distribuição dos precipitados na região transversal da amostra LQ. As partículas ricas em Cr estão em destaque pelas regiões em vermelho. A composição química da matriz corresponde a aproximadamente ao do material bruto, ou seja, aproximadamente 20 at% de cada elemento, conforme detectado pelo análise de MEV da matriz, Figura 39. Já a composição química do precipitado é de aproximadamente 47,62 %p de Cr. A composição química dessa fase é semelhante a da fase sigma que foi reportado na literatura ^(24,25,63,69,92,101,124).

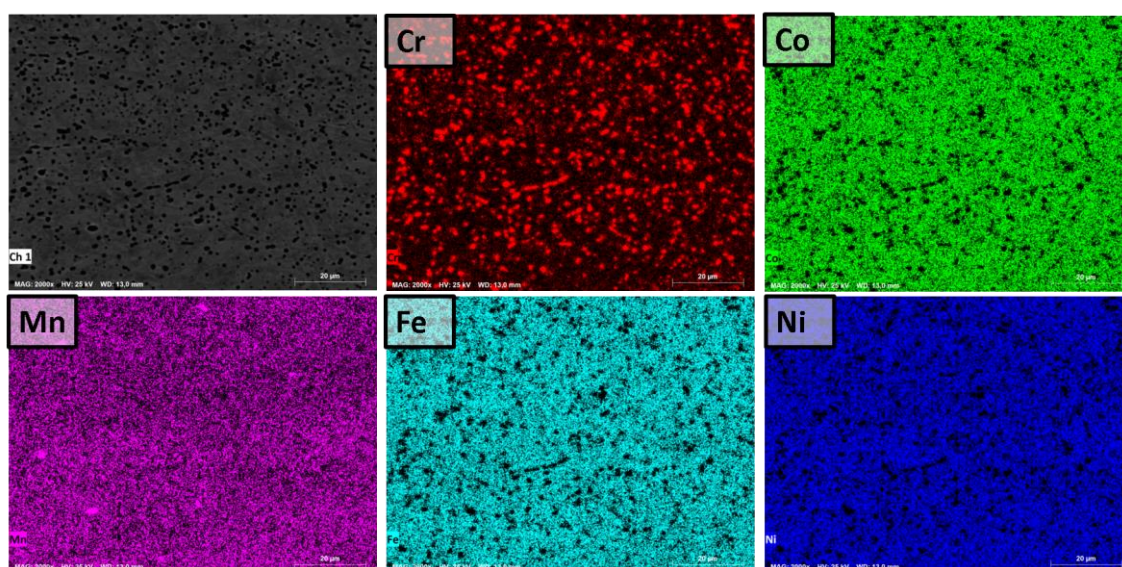


Figura 41: Mapeamento químico por EDS-MEV da amostra laminada a quente.

5.2 Propriedades Mecânicas

A Figura 42 apresenta os valores de dureza obtidos pelo ensaio de microdureza Vickers de todas as condições de processamento realizadas neste estudo na liga CrMnFeCoNi.

Comparada à dureza do material bruto conformado por spray (CS) de 156 HV_{0.5} representada pela linha horizontal verde, a dureza do material laminado a frio aumentou para 408 HV_{0.5}, conforme indicado pela linha horizontal azul. Exceto pelo recozimento a 500 °C, que aumentou a dureza para 423 HV_{0.5}, o recozimento após a laminação a frio reduziu gradualmente a dureza de cerca de 375 HV_{0.5} a 400 °C para aproximadamente 350 HV_{0.5} a 650 °C. Posteriormente, a dureza diminuiu significativamente para 250 HV_{0.5} após o recozimento a 700 °C, antes de diminuir ainda mais para aproximadamente o valor da condição bruta do material conformado por spray em temperaturas de recozimento mais altas. Enquanto a dureza da amostra LM76 é ligeiramente inferior à do material LF, a laminação a morno com 90% de redução na espessura resultou em um aumento significativo da dureza para 448 HV_{0.5}.

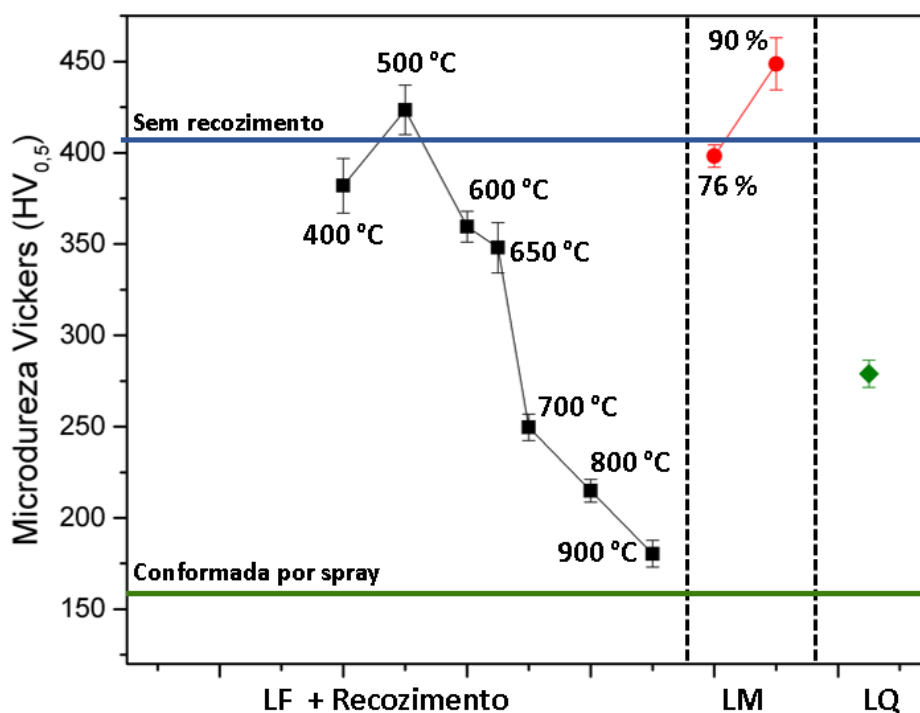


Figura 42: Valores de Microdureza Vickers por condição de processamento termomecânico os quais a liga CrMnFeCoNi foi submetida.

As curvas de tensão-deformação das amostras laminadas a frio LF, LF500, LF700 e LF900 são mostradas na Figura 43 e comparadas com as amostras laminadas a morno LM76 e LM90 e com a amostra laminada a quente LQ. Os valores de limite de escoamento, resistência à tração e deformação plástica até a fratura também estão listados

na Tabela 6. Assim como os dados de dureza, tanto o limite de escoamento quanto a resistência à tração da amostra LF500 aumentaram em relação ao material LF, enquanto para a LF700 e LF 900 esses valores diminuíram. Em termos de alongamento, para todas as amostras laminadas a frio, as deformações plásticas até a fratura aumentaram com a temperatura de recozimento. Enquanto o material LM76 apresenta uma queda significativa tanto no limite de escoamento quanto na resistência à tração em comparação com o material LF, a deformação plástica até a fratura aumenta significativamente para ~10%, enquanto para a amostra LM90, o limite de escoamento, a resistência à tração e o alongamento aumentam em relação à condição LF. Comparado com as amostras laminadas a frio (LF) e laminadas a morno (LM) a laminação a quente resultou em diferenças significativas no comportamento tensão-deformação. O limite de escoamento da amostra LQ (~590 MPa) é muito inferior comparado as amostras LF sem recozimento, assim como as amostras laminadas a morno. No entanto, devido a recuperação estática e dinâmica durante os passes de laminação, como mostrados em seções anteriores, a amostra apresentou um elevado alongamento até a fratura.

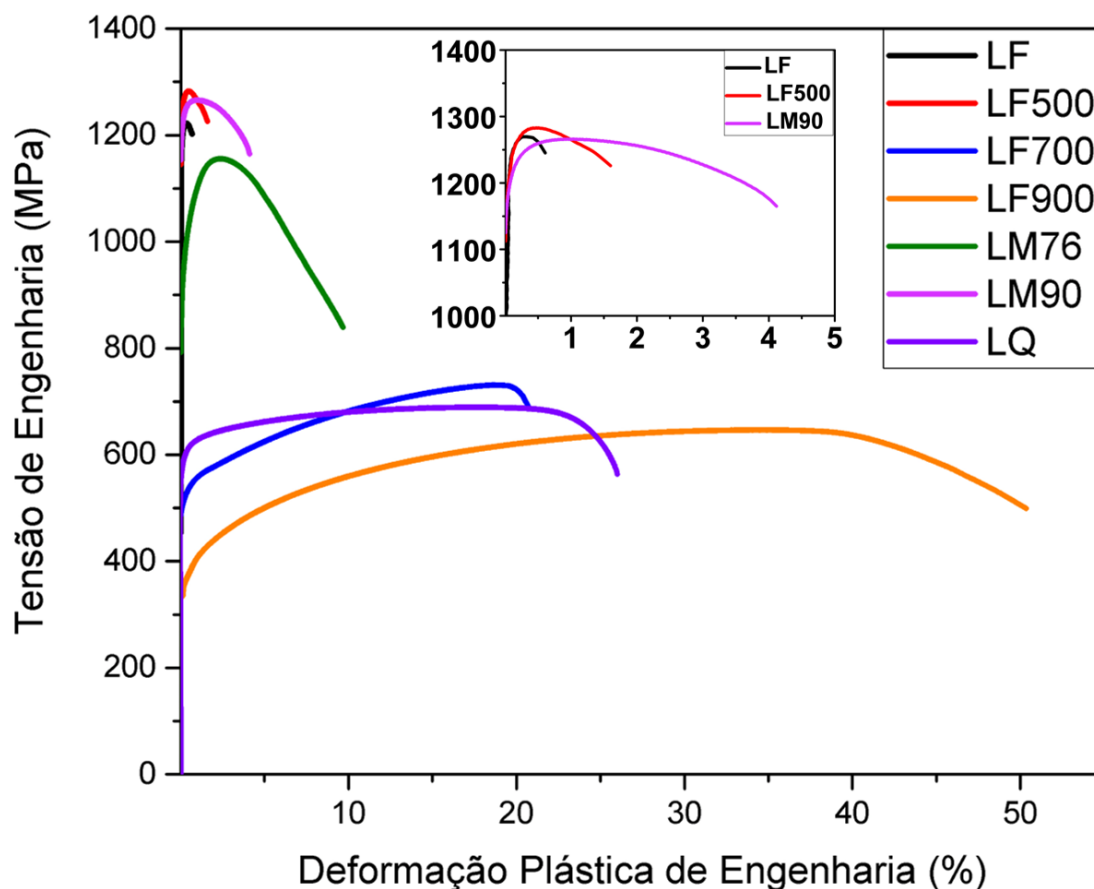


Figura 43: Curvas de tensão x deformação de engenharia da liga CrMnFeCoNi obtidas através do ensaio de tração para as condições: laminada a frio (LF), laminada a frio e recozida a 500 °C, 700 °C e 900 °C (LF500, LF700 e LF900, respectivamente), amostras laminadas a morno (LM76 e LM90) e laminada a quente (LQ)

Tabela 6: Dados de limite de escoamento, limite máximo de tração e de deformação a fratura obtidos pelo ensaio de tração para as condições testadas.

Condição	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência a tração (MPa)	Alongamento até a fratura (%)
LF	1210 ± 50	1222 ± 46,7	0.6 ± 0,0**
LF500	1265 ± 18	1283 ± 24	1.6 ± 0,0**
LF700	515 ± 19	731 ± 34	20.7 ± 6,7
LF900*	356	646	50.3
LM76	1008 ± 17	1156 ± 19	9.7 ± 1,5
LM90	1236 ± 12	1266 ± 12	4.1 ± 0,9
LQ	591 ± 6	689 ± 4	26 ± 4,3

*Devido ao escorregamento da amostra durante o ensaio de tração, apenas um teste válido da condição LF900 pôde ser realizado.

**Um desvio padrão de 0,0 implica que a incerteza está abaixo da casa decimal dos dígitos significativos relatados.

Enquanto o material na condição CS (conformada por spray) tem um tamanho de grão de aproximadamente 25 μm , a laminação a frio aumenta o tamanho de grão para cerca de 36 μm . Apesar do tamanho de grão maior na direção normal, a deformação induzida pela laminação resulta na formação de uma subestrutura que, junto com o encruamento, eleva a dureza de cerca de 156 $\text{HV}_{0.5}$ para cerca de 408 $\text{HV}_{0.5}$, como mostrado na Figura 42 pelas linhas horizontais verde e azul, respectivamente; a resistência ao escoamento do material laminado a frio aumenta para 1210 MPa, enquanto a resistência à tração aumenta para 1222 MPa, como mostrado na Tabela 6.

Enquanto a condição LF400 resulta apenas em pequenas mudanças no tamanho de grão, ou seja, cerca de 31 μm , a dureza diminui para cerca de 375 $\text{HV}_{0.5}$, o que pode ser atribuído principalmente ao relaxamento de tensões e recuperação da subestrutura de discordâncias induzida durante a laminação a frio. Embora processos semelhantes de relaxamento e recuperação ocorram a 500 °C, tanto a dureza quanto as propriedades de tensão-deformação do material LF500 melhoram em comparação com a condição LF, como mostrado na Figura 42 e no destaque da Figura 43, respectivamente. Tais melhorias nas propriedades, particularmente o endurecimento induzido pelo recozimento em temperaturas intermediárias, foram relatadas anteriormente na liga de Cantor após a laminação a frio e recozimento, e frequentemente associadas à formação de precipitados ricos em Cr que resultam no endurecimento e aumento da resistência mecânica da liga (23,25,69,125).

Entretanto, no estudo de (3,88), não foram observados precipitados ou segregações químicas na liga CrMnFeCoNi. Os autores afirmam que o aumento da dureza a 500 °C resulta de uma estrutura ordenada de longo alcance sem segregação de elementos. Especificamente, eles relatam que, apesar da alta entropia configuracional da liga CrMnFeCoNi resultante da suposta configuração aleatória dos elementos, as interações entre os elementos constituintes podem resultar em estruturas localmente ordenadas que afetam o desempenho mecânico, aumentando a dureza e a resistência através do bloqueio do movimento de discordâncias (3,126–131). Alternativamente, foi hipotetizada a presença

de ordenamento de curto alcance (SRO) como motivo para o aumento da dureza e da resistência, e isso foi observado em ligas de alta e média entropia ⁽¹²⁶⁾ e em soluções sólidas à base de Cu ^(132,133). No entanto, nos sistemas de ligas CrMnFeCoNi, o SRO foi identificado em alguns estudos como defeitos planares, em vez de um fenômeno de ordenação específico de elementos ⁽¹¹⁹⁾, e, portanto, o impacto do SRO no desempenho mecânico dessa liga permanece incerto ⁽¹³⁴⁾.

Neste estudo, ao contrário da literatura, não se observou após o recozimento a temperaturas intermediárias a formação de precipitados CCC ricos em Cr através das análises de difração de raios-x, síncrotron e MET. No entanto, apenas através da análise de síncrotron notou-se indícios da formação de carbonetos de cromo nas amostras laminadas a frio LF e LF500, em uma fração volumétrica muito pequena não sendo possível mensurar a sua influência nas propriedades mecânicas das amostras.

Em relação a primeira análise de difração de elétrons por microscopia eletrônica de transmissão da amostra LF500, Figura 23, observou-se a formação de pontos extras de difração, que em vista dos trabalhos publicados, indicava, possivelmente, a formação de uma estrutura ordenada, como mostrado nos trabalhos de Gu e Song ⁽³⁾ e de Gu et al. ⁽⁸⁸⁾.

A formação de estruturas ordenadas de curto/longo alcance após o recozimento a 500 °C não foi descartada, apesar de que mesmo que existam, não teriam efeito nas propriedades mecânicas do material ^(134,135). Por outro lado, mesmo que tenha ocorrido a formação de precipitados Cr₂₃C₆ na amostra LF500, notou-se que esses precipitados também surgiram nas amostras laminadas a frio sem o tratamento de recozimento (LF), o que, por si só, não seria suficiente para explicar o aumento da dureza e da resistência mecânica observadas na amostra laminada a frio e recozida a 500 °C. Portanto, mesmo após múltiplas análises, ainda não se tem uma conclusão a respeito dos mecanismos que causaram o endurecimento após o recozimento nesta temperatura.

Como mencionado anteriormente, as maclas mecânicas que se formam durante a laminação nas ligas CrMnFeCoNi são estáveis até aproximadamente 620 °C, se tornando locais de iniciação para a nucleação e crescimento de grãos durante o processo de recristalização, reduzindo assim a resistência e diminuindo a dureza do material. Como

resultado, a dureza após o recozimento a 650 °C diminui para cerca de 350 HV_{0.5}, apesar do tamanho de grão na direção normal permanecer constante em cerca de 33 μm, como mostrado na Figura 42 e na Tabela 6, respectivamente, sendo consequência, portanto, do alívio de tensões de deformação, assim como, da ausência da presença de maclas de deformação.

Após o recozimento a 700 °C, a microestrutura da liga é totalmente recristalizada com um tamanho de grão de cerca de 2 μm, como mostrado nos mapas de EBSD para as três direções na Figura 17. Como resultado, a dureza para essa condição diminui para cerca de 250 HV_{0.5}, a resistência ao escoamento e a resistência à tração diminuem para 515 e 731 MPa, respectivamente, enquanto as deformações plásticas aumentam para cerca de 21%, como mostrado na Figura 43 e listado na Tabela 6. Em comparação, o recozimento a 900 °C, como mostrado para a condição LF900 nos gráficos de dureza e tensão-deformação da Figura 43 e listado na Tabela 6, resulta em uma redução significativa da dureza para cerca de 175 HV_{0.5}, uma redução adicional da resistência ao escoamento e da resistência à tração para cerca de 356 e 646 MPa, respectivamente, enquanto as deformações plásticas aumentam para cerca de 50%, o que está associado ao crescimento de grãos para um tamanho de cerca de 43 μm. Um comportamento semelhante de tensão-deformação foi observado em ligas CrMnFeCoNi completamente recristalizadas com grãos equiaxiais e uma microestrutura comparável^(11,23,91).

A laminação a morno com uma redução de espessura de 76% produz uma microestrutura semelhante à obtida após a laminação a frio com tamanhos de grãos aproximadamente iguais na direção normal de laminação (DN), conforme mostrado na Tabela 5. A dureza da amostra LM76, no entanto, é ligeiramente menor do que a da LF, ou seja, a linha azul horizontal na Figura 42, o que pode estar relacionado com a recuperação dinâmica que ocorre por meio da aniquilação de discordâncias durante a laminação a 500 °C. Isso também resulta em uma ligeira redução da resistência à tração e resistência máxima do material LM76 em comparação com a LF, enquanto a ductilidade aumenta.

Apesar da ausência de nanomaclas que poderiam aumentar a dureza da liga ao obstruir o movimento das discordâncias devido ao aumento na EFE, a microestrutura severamente deformada da amostra laminada a morno com uma redução de 90% na espessura (LM90)

resulta em um notável aumento na dureza, atingindo aproximadamente 450 HV_{0.5}, em comparação com todas as outras condições. Por outro lado, a diferença na resistência à tração e no limite de escoamento em relação à amostra LF500, que é o material laminado a frio com melhor desempenho, é inferior a 2,5%, conforme ilustrado na Figura 43. A elevada resistência mecânica da liga LM90 pode estar associada à possível formação de subestruturas lamelares, conforme evidenciado nas análises de MET, como mostrado na Figura 33(b). É interessante notar, no entanto, que o alongamento até a fratura aumenta simultaneamente em cerca de 150% em comparação com a LF500 devido a recuperação estática e dinâmica que ocorrem durante a laminação.

Assim como as análises de síncrotron detectaram picos relacionados a precipitados Cr₂₃C₆ nas amostras laminadas a frio LF e L500, também observou-se picos referentes a esse precipitado na amostra LM90. No entanto, nessa condição de processamento, a presença de partículas de segunda fase com teores elevados de Cr de cerca de 35 nm também foi detectada em diferentes regiões da matriz da amostra através das micrografias de campo claro, das difrações de elétrons (SAED), Figura 28, e nos mapas de STEM-EDS na Figura 29, indicando, portanto, a probabilidade de uma maior fração volumétrica de partículas de segunda fase nessa amostra.

As partículas ricas em Cr de cerca de 35 nm foram observadas em ⁽³⁵⁾ após laminação a frio e recozimento subsequente a 500 °C por 1 hora, assim como após o recozimento prolongado na mesma temperatura em ⁽²⁵⁾. Os precipitados ricos em Cr, no entanto, se formaram em nossas amostras LM90 e LQ sem nenhum processo adicional de recozimento, indicando que a laminação a temperaturas intermediárias e a quente podem resultar em características de deformação microestrutural sem a necessidade de etapas adicionais de processamento. Além disso, a combinação desses precipitados ricos em Cr junto com a ausência de nanomacclas de deformação, permite não apenas a elevada resistência do material, mas também aumenta simultaneamente a ductilidade, como mostrado na Figura 43 e no destaque da mesma.

A amostra laminada a quente apresentou maior limite de escoamento em comparação com as amostras laminadas a frio e recozidas a temperaturas elevadas, como a LF700 e LF900. A possível formação de fase sigma rica em Cr, pode ter contribuído para o aumento da

resistência do material, efeito observado previamente no trabalho de Klimova et al.⁽²³⁾. Apesar de ter sido reportado que a presença desses precipitados pode resultar em um efeito fragilizante⁽¹⁰⁹⁾, a condição LQ resultou em um elevado alongamento até a fratura, o que pode estar associado com os alívios de tensões de deformação através da recuperação e recristalização estática e dinâmica .

Sabe-se que durante a laminação a morno e a quente ocorre o processo de recuperação dinâmica onde tem-se um alívio das tensões internas resultantes da deformação e da eliminação de defeitos. Há, portanto, uma redução no número de discordâncias e um rearranjo das mesmas. Dessa forma, um menor esforço mecânico é necessário para a mesma deformação ou deformações superiores, como o caso da amostra LM76 comparada com a amostra LF sujeita a mesma redução na espessura, resultando em uma maior ductilidade. No entanto, na deformação a morno e a quente o grau de endurecimento é consideravelmente menor do que no trabalho a frio, e, portanto, menores limites de escoamento e limite máximo de tração são obtidos, como mostrado no gráfico de curvas de tensão, Figura 43 e na Tabela 6.

Os dados de deformação e tensão verdadeira, Figura 44, foram calculados a partir dos dados de tensão/deformação de engenharia obtidos nos ensaios de tração. Para calcular a taxa de encruamento, a tensão e a deformação verdadeira da região de deformação plástica até a fratura foram ajustadas de acordo com a equação de *Hollomon* (Equação 8).

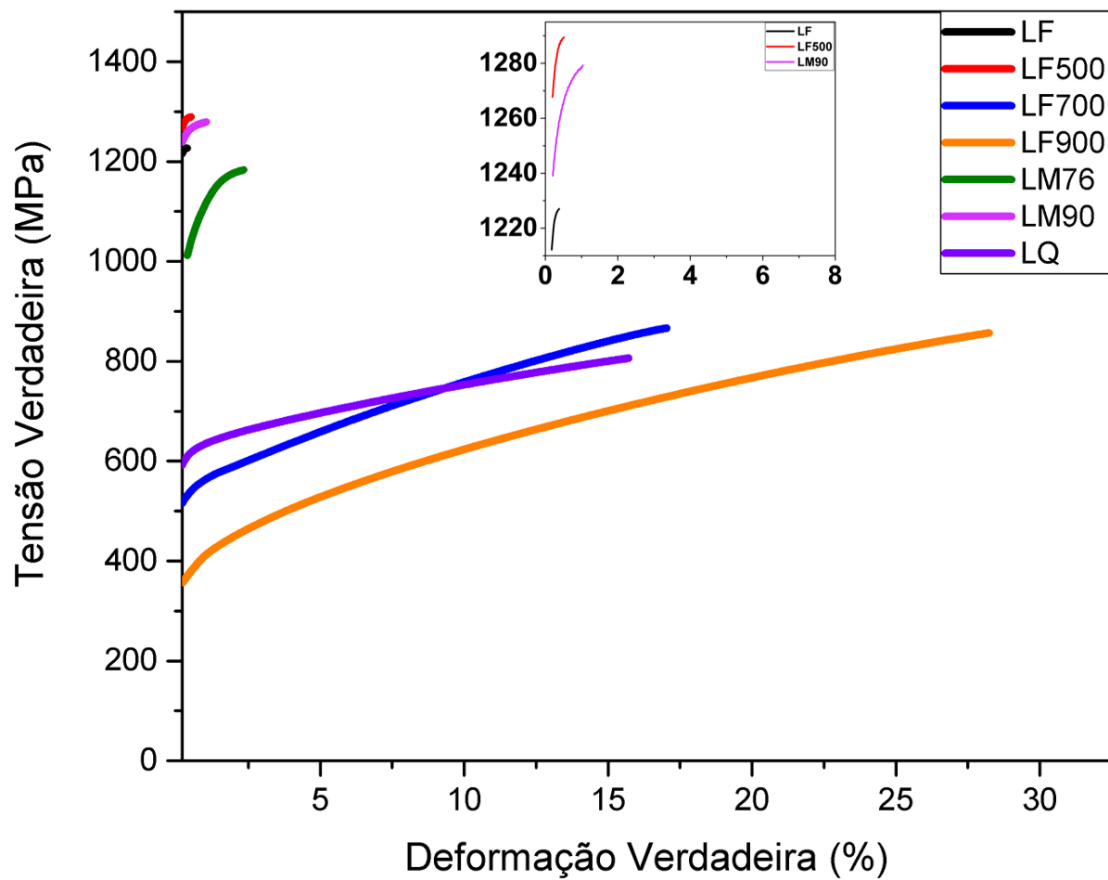


Figura 44: Curvas de tensão x deformação verdadeira das amostras submetidas ao ensaio de tração.

Ao plotar-se o gráfico de $\log \sigma$ verdadeira x $\log \epsilon$ verdadeira, tem-se uma reta em que a sua inclinação fornece o valor de n e a intersecção da curva o valor de K . E dessa forma, a equação 9, foi utilizada para calcular a taxa de encruamento e as curvas obtidas estão apresentadas nas Figuras 45, 46 e 47 para as amostras laminadas a frio, a morno e a quente, respectivamente.

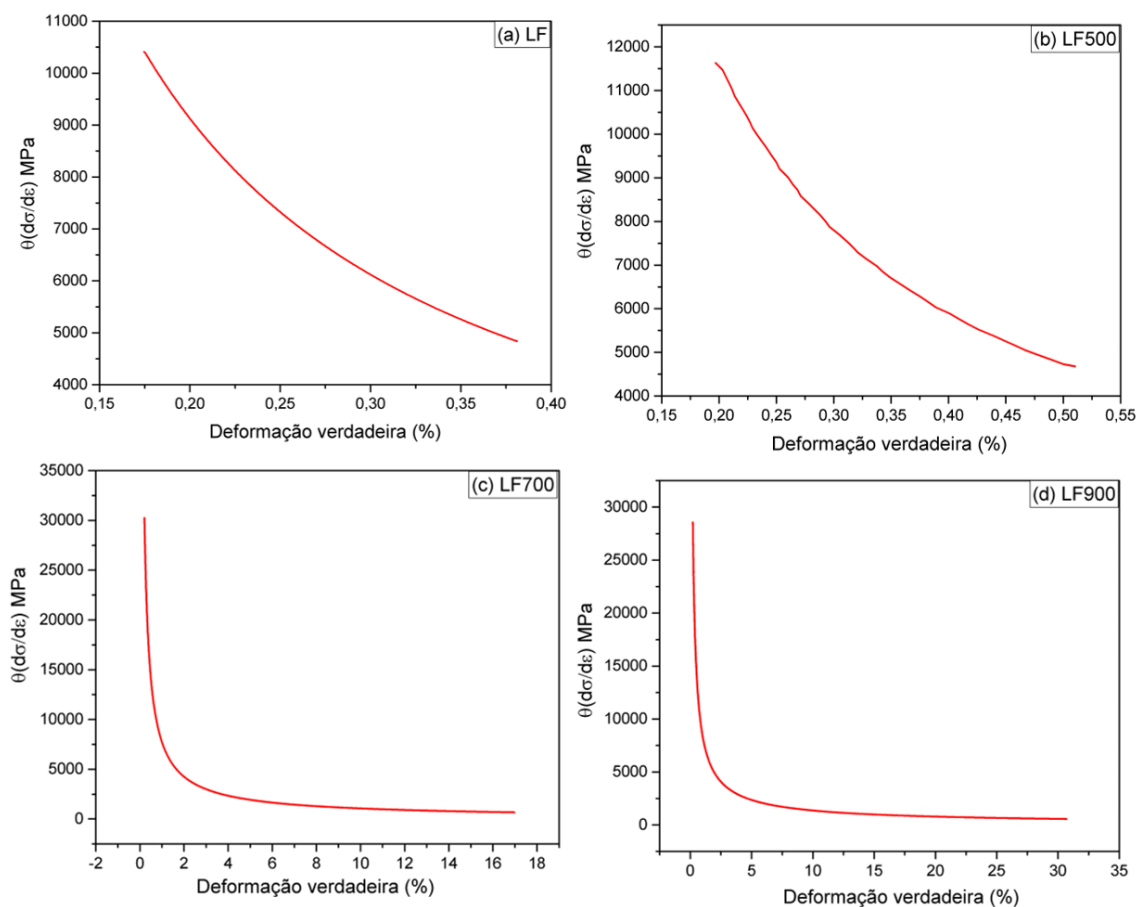


Figura 45: Curvas de taxa de encruamento das amostras (a) LF, (b) LF500, (c) LF700 e (d) LF900. Nota-se diferença na escala das figuras.

O comportamento mecânico observado nas amostras LF e LF500 são similares, caracterizado por baixa taxa de encruamento, já que o material se encontra muito encruado. Isso é evidenciado pelas curvas de tensão-deformação obtidas a partir dos ensaios de tração correspondentes, como apresentado nas Figuras 45(a) e (b). Nesses resultados, são observadas uma deformação plástica mínima e a taxa de encruamento por deformação mostra um decaimento monotônico com o aumento da deformação. Esse comportamento é típico de ligas metálicas ^(7,136,137). A configuração das curvas de tensão-deformação não sugere a maclação mecânica durante o ensaio, fornecendo evidência de que as maclas identificadas nas micrografias obtidas por MET, na Figura 24 se formaram durante o processo de laminação e não durante o ensaio de tração subsequente. Isso está em concordância com o estudo conduzido por Laplanche et al. ⁽⁷⁾, onde os autores observaram que as maclas mecânicas na liga CrMnFeCoNi somente se formam quando se atinge uma tensão crítica verdadeira de aproximadamente 720 MPa durante o ensaio

de tração. No caso das amostras LF e LF500, a ruptura dos corpos-de-prova ocorreu sem que houvesse uma deformação plástica significativa.

Quanto às amostras submetidas a temperaturas mais elevadas de recozimento, 700 °C e 900 °C, conforme ilustrado nas Figuras 45(c) e (d) foi possível observar taxas mais elevadas de encruamento, refletindo a uma maior deformação plástica. As curvas também apresentam uma região estacionária, indicando o início de deformação por maclação. Esse comportamento foi observado para outras ligas metálicas com baixa energia de falha de empilhamento ^(137,138). Esse resultado está condizente com o observado por ⁽⁷⁾, em que se constatou que a faixa de tensão verdadeira mínima para que ocorresse a maclação seria entre 615 e 785 MPa, variando com o tamanho de grão. Em ambas as amostras, a tensão crítica para a maclação foi atingida próximo à ruptura dos corpos-de-prova.

As Figuras 46(a) e 46(b) apresentam as taxas de encruamento das amostras laminadas a morno com 76% e 90% de redução na espessura, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram uma taxa superior em relação as amostras laminadas a frio, o que está relacionado com os processos de recuperação estático e dinâmico que ocorreram durante a laminação. No entanto, a amostra LM90 apresentou menor taxa de encruamento, quando comparada a condição LM76 devido à maior deformação a qual foi submetida. Contudo, a taxa de encruamento ainda foi superior em comparação com as amostras laminadas a frio LF e LF500. Na amostra apenas laminada a frio, como o encruamento não é reduzido por nenhum tratamento térmico, a tensão para a deformação aumenta e dessa forma, a deformação total é menor do que na laminação a morno.

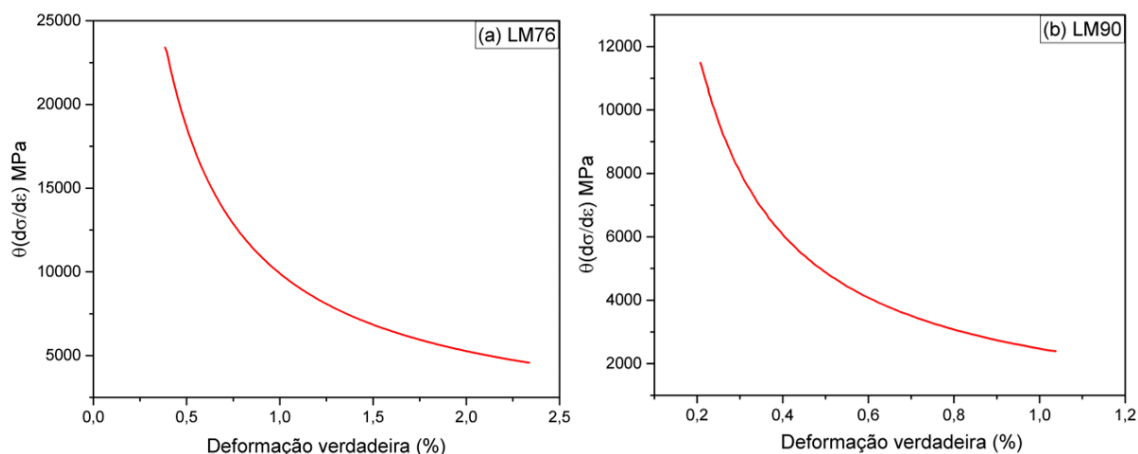


Figura 46: Curvas de taxa de encruamento das amostras (a) LM76 e (b) LM90.

A Figura 47 apresenta a taxa de encruamento da amostra laminada a quente com 90% de redução na espessura. É notável que o comportamento da curva é semelhante ao das amostras LF700 e LF900 onde inicialmente a taxa de endurecimento por deformação apresenta um decaimento com o aumento da deformação, seguido por um estado estacionário, possivelmente relacionado com o início de deformação por maclação.

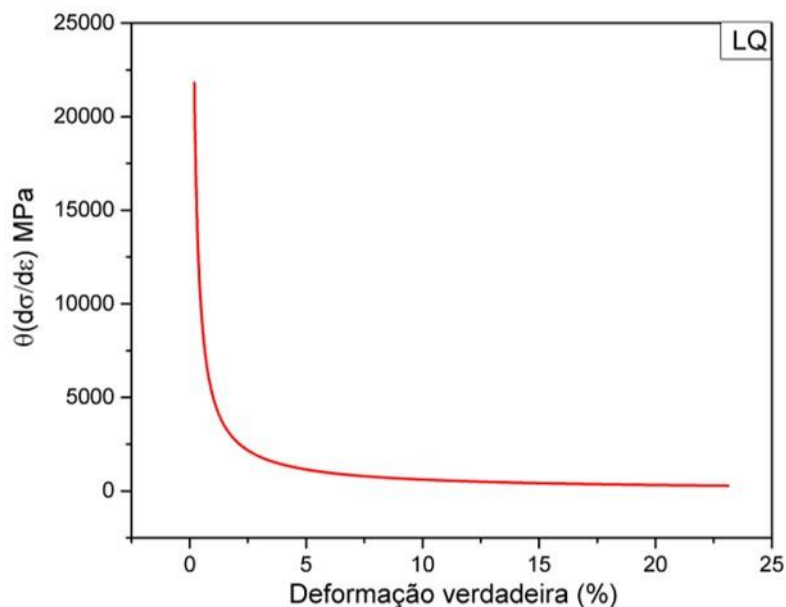


Figura 47: Curvas de taxa de encruamento da amostra LQ.

Os dados resultantes em relação as propriedades mecânicas da liga laminada a frio e recozida mostram, de forma esperada, que a resistência e a dureza da liga diminuem com

o aumento da temperatura de recozimento, enquanto a ductilidade aumenta como resultado da recuperação e recristalização de microestrutura laminada a frio. No entanto, um aumento na resistência/dureza após 1 h de recozimento a 500 °C é incomum para o que se espera após o recozimento. Além disso, as diferenças microestruturais observadas na liga CrMnFeCoNi após os processos de laminação a frio, a morno e a quente, resultaram em propriedades mecânicas distintas. Dessa forma, para obter uma melhor compreensão da relação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas do material, foi realizada uma análise qualitativa dos mecanismos de endurecimento durante o processo de deformação. De acordo com Klimova et al.⁽²³⁾ e Fang et al.⁽¹⁶⁾, a contribuição dos diferentes mecanismos de endurecimento para o limite de escoamento da liga pode ser determinada através da equação (10):

$$\sigma_{ys} = \sigma_{ss} + \sigma_{HP} + \sigma_d + \sigma_p \quad (10)$$

onde σ_{ys} é o limite de escoamento do material, σ_{ss} é o endurecimento por solução sólida, σ_{HP} é o endurecimento por contorno de grão (*Hall-Petch*), σ_o é o endurecimento por encruamento e σ_p é o endurecimento por precipitação.

Apesar de terem sido detectados picos relacionados a presença de segunda fase nas amostras LF e LF500 pela análise de síncrotron, Figuras 20 e 21, não se sabe se há influência da mesma no limite de escoamento das amostras, uma vez que apenas uma microestrutura monofásica foi observada em ambas as condições através das análises de MEV, MET e EBSD. Já na amostra LM90 observou-se a formação de partículas de segunda fase tanto no MET (Figura 29) quanto no síncrotron, mas também em uma pequena quantidade. Dessa maneira, optou-se por unir em uma única variável denominada σ_o , a contribuição do endurecimento por encruamento, por possível precipitação, em conjunto com outras subestruturas, resultando na equação (11):

$$\sigma_{ys} = \sigma_{ss} + \sigma_{HP} + \sigma_o \quad (11)$$

O valor do endurecimento por solução sólida foi obtido pelas equações (12) a (17):

$$\alpha = \sum_n c_n a_n + c_{Cr} c_{Co} a_{Cr-Co} \quad (12)^{(139)}$$

$$G_{ss} = 103,5 x_{Cr} + 81,0 x_{Mn} + 51,7 x_{Fe} + 81,0 x_{Co} + 76,0 x_{Ni} \quad (13)^{(140)}$$

$$V_{ss} = 0,275 x_{Cr} + 0,056 x_{Mn} + 0,353 x_{Fe} + 0,293 x_{Co} + 0,310 x_{Ni} \quad (14)^{(140)}$$

$$\tau_{ss} = 0,051 a^{-\frac{1}{3}G} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{\frac{2}{3}} f_2 \left[\frac{\sum_{i=1}^n c_n \Delta V_n^2}{b^6} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (15)^{(139)}$$

$$\Delta E_b = 0,274 a^{\frac{1}{3}} G b^3 \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{\frac{2}{3}} f_2(w_c) \left[\frac{\sum_{i=1}^n c_n \Delta V_n^2}{b^6} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (16)^{(139)}$$

$$\alpha_{ss} = (T, \dot{\epsilon}) = M \tau_{ss,0} \exp \left(- \frac{1}{0,51} \frac{k_B T}{\Delta E_b} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right) \quad (17)^{(139)}$$

Já o valor do endurecimento por contorno de grãos (*Hall-Petch*) é obtido pela equação (18):

$$\sigma_{HP} = K_y * D^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Onde K_y é o coeficiente de *Hall-Petch* em que o valor de 494 MPa/ foi obtido através da literatura ^(10,15,23) e D (tamanho médio de grão) foi obtido experimentalmente e os dados se encontram na Tabela 5. Dessa maneira, o gráfico foi plotado, Figura 48, relacionando os valores referentes a cada mecanismo de endurecimento para cada condição de processamento (LF, LF500, LF700, LF900, LM76, LM90 e LQ) submetida ao ensaio de tração.

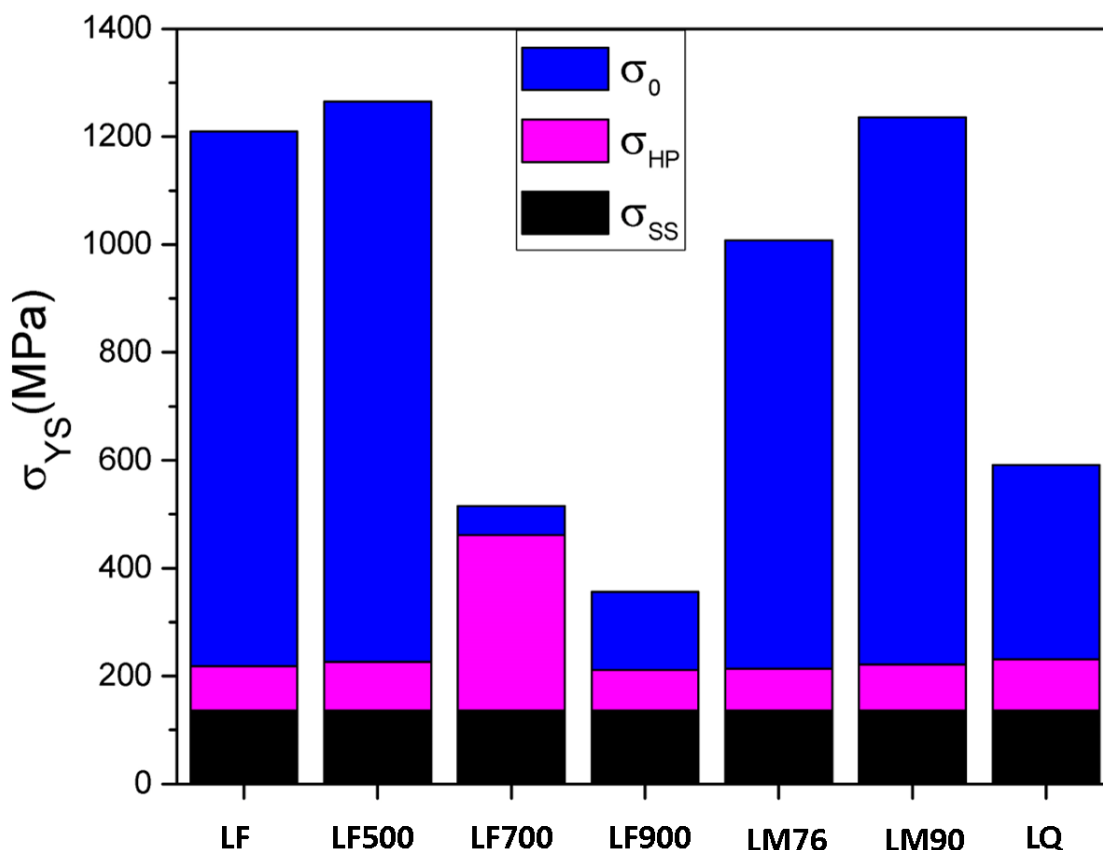


Figura 48: Análise qualitativa dos mecanismos de endurecimento que influenciaram no limite de escoamento de cada condição submetida ao ensaio de tração.

Observa-se que os resultados calculados estão de acordo com o que os obtidos experimentalmente. Após o recozimento a 500 °C o endurecimento por deformação em conjunto com a presença de subestruturas passa a ter uma contribuição superior ao da amostra sem recozimento (LF), indicando, possivelmente, que a presença de subestruturas foram responsáveis por essa diferença no aumento da resistência uma vez que há um certo alívio de tensões de deformação durante o recozimento a 500 °C.

Posteriormente ao recozimento a 700 °C, amostra LF700, houve um aumento significativo da contribuição dos contornos de grãos e uma redução do endurecimento por deformação, devido a formação de uma microestrutura completamente recristalizada, Figura 17.

Após o recozimento a 900 °C, foi observada uma redução significativa na contribuição do endurecimento associado aos contornos de grão, devido ao aumento do tamanho médio dos grãos, conforme apresentado na Tabela 5. No entanto, inesperadamente houve uma contribuição de outros fatores que compõem o parâmetro σ_0 , resultando em valor aproximadamente equivalente ao obtido pelo endurecimento por solução sólida σ_{SS} . Este resultado diverge em relação ao obtido por Klimova et al.⁽²³⁾, em que as contribuições para o limite de escoamento da liga após o recozimento a 900 °C foram exclusivamente por endurecimento por solução sólida e pelos contornos de grão (Hall Petch). Contudo, é importante ressaltar que o limite de escoamento obtido pelos autores foi inferior ao encontrado no presente estudo, sendo 270 MPa e 356 MPa, respectivamente. Uma explicação plausível para essa diferença reside na suposição da presença de precipitados $Cr_{23}C_6$. Essa hipótese é embasada nos picos de difração relacionados a essas partículas que foram detectados em todas as condições de processamento analisadas por meio do síncrotron (Figuras 20, 21, 27 e 37). Esses precipitados podem, portanto, ter permanecido após o recozimento a 900 °C, exercendo dessa maneira, uma contribuição para o parâmetro σ_0 .

Nas amostras laminadas a morno LM76 e LM90, a influência do tamanho de grãos (σ_{HP}) foi aproximadamente igual ao de todas as outras condições de processamento, com exceção da amostra recristalizada LF700. Já a contribuição de σ_0 foi muito maior na amostra LM90 em relação a amostra LM76, o que pode estar associado com um maior encruamento da amostra laminada com 90% de redução. Apesar de não ter ocorrido a formação de nanomaclas mecânicas durante a laminação a morno, o limite de escoamento, principalmente da amostra LM90, foi próximo ao das amostras LF e LF500, o que pode estar relacionado com a presença de partículas de segunda fase, assim como, de subestruturas lamelares, como apresentado na análise de TEM, Figura 33.

Já na amostra laminada a quente, comparado as amostras laminadas a frio e a morno, o limite de escoamento foi muito menor (~ 600 MPa). provavelmente relacionado ao menor endurecimento por deformação plástica durante o último passe de laminação, em que a amostra pode ser deformada novamente. Resultados similares foram observados por Schmidt et al.⁽¹⁰¹⁾. Ademais, houve uma elevada contribuição, cerca de 360 MPa, dos mecanismos que englobam a deformação e a formação de subestruturas. Como a amostra

encontra-se recristalizada após a laminação, como mostrado na Figura 35, possivelmente a maior contribuição para o seu limite de escoamento foi a presença de subestruturas e precipitados ricos em cromo, possivelmente fase sigma como notado na análise de sincrotron, Figura 37.

Com o intuito de verificar o tipo de fratura após os ensaios de tração, as Figuras 49(a) a 49(c) apresentam as micrografias obtidas por MEV da morfologia da superfície da fratura das amostras laminadas a frio (LF500, LF700 e LF900, respectivamente). As micrografias da superfície de fratura são apresentadas em duas regiões distintas A e B.

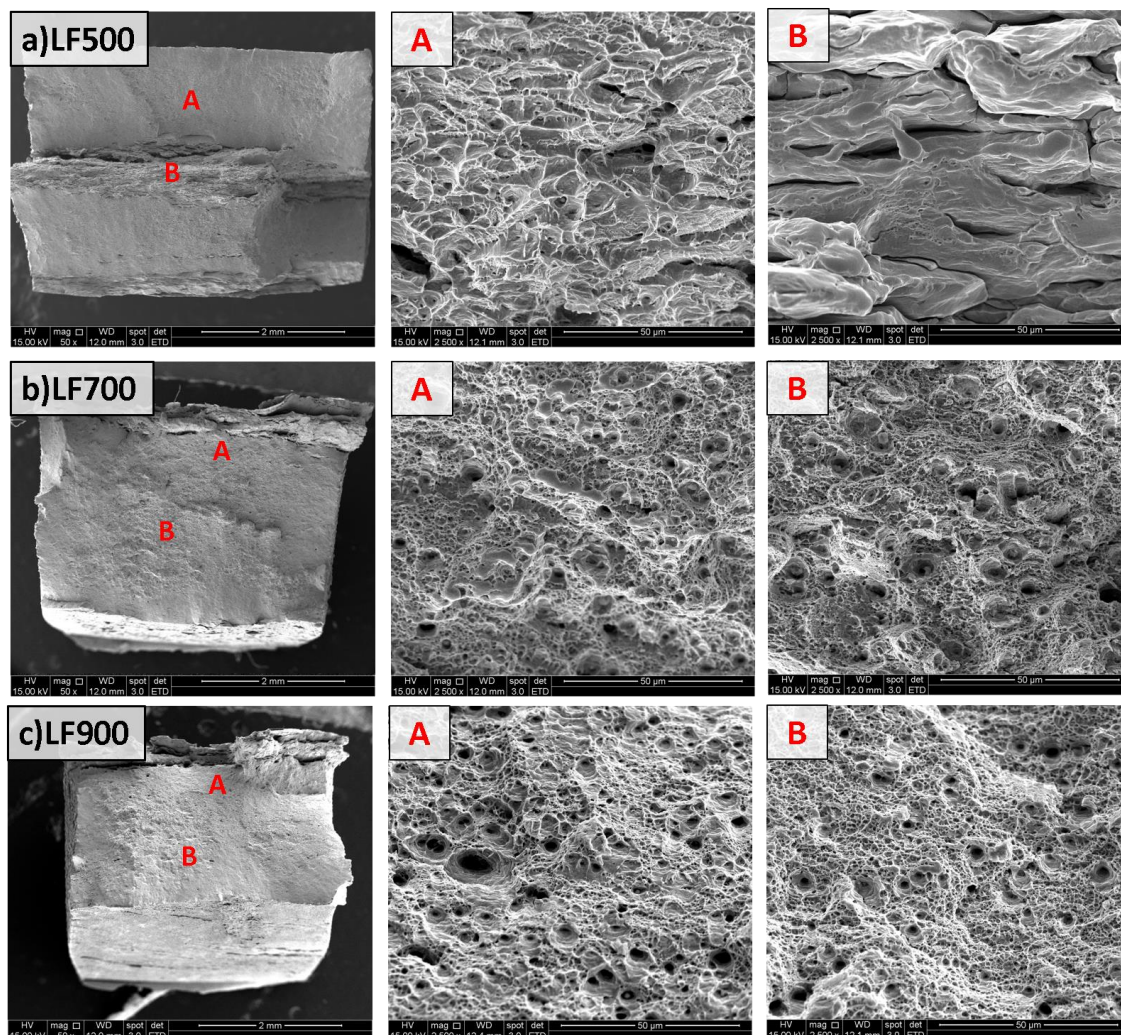


Figura 49: (a) micrografias das superfícies de fratura da amostra LF500 (b) da amostra LF700 e (c) da amostra LF900.

A micrografia da amostra LF500 apresenta características de fratura semi-frágil. Nota-se a partir da morfologia da superfície da fratura um aspecto dúctil na região A em que pode ser observado microcavidades (*dimples*). Entretanto, na região B há facetas de clivagem, indicando um comportamento também frágil. Ambas as regiões A e B das amostras LF700 e LF900 apresentaram fratura com aspecto dúctil, com microvazios ao longo de toda a superfície. No entanto, a LF900 apresentou vazios de maiores dimensões. Segundo Hou et al. ⁽¹⁴¹⁾ o tamanho desses microvazios está relacionado com a ductilidade do material, sendo maiores para materiais mais dúcteis. Esses resultados estão de acordo com as curvas obtidas pelo ensaio de tração em que a amostra LF900 apresentou maior alongamento até a fratura.

As Figuras 50(a) e (b) apresentam a micrografia obtida por MEV da morfologia da fratura das amostras laminadas a morno, com micrografias do perfil e de duas regiões distintas, A e B, das superfícies da fratura das amostras LM76, e LM90, respectivamente.

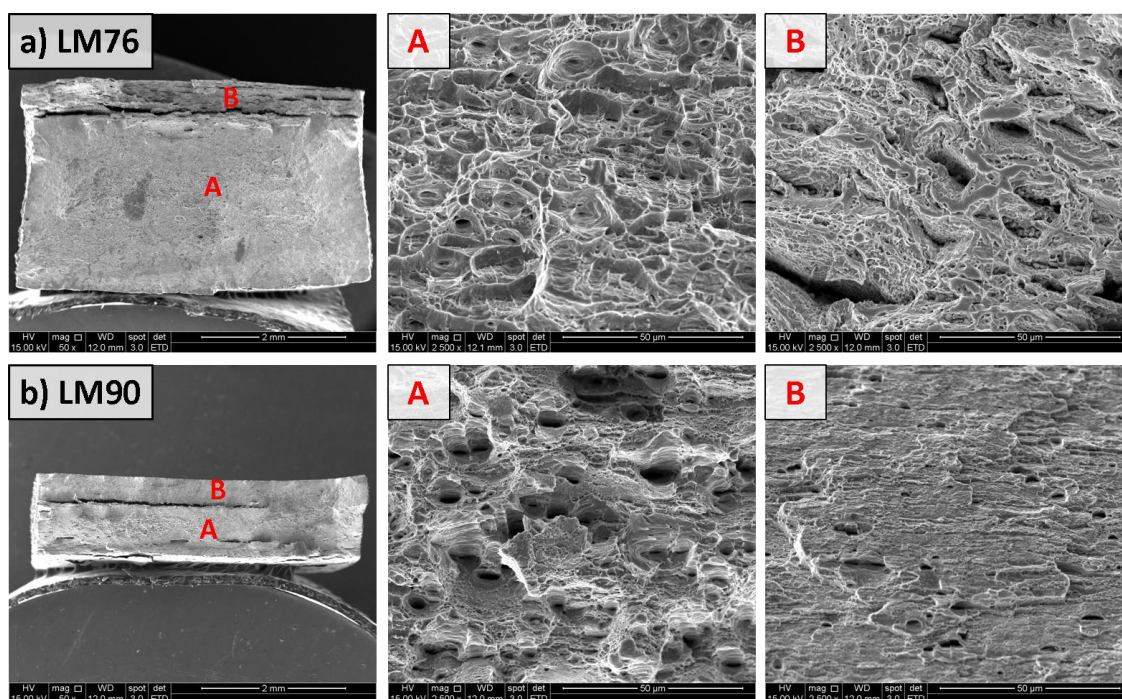


Figura 50: (a) micrografias das superfícies de fratura da amostra LM76 e (b) da amostra LM90.

Semelhante a LF500, as amostras laminadas a morno também apresentaram características intermediárias entre dúctil e frágil. As micrografias das regiões A de ambas as amostras apresentam características com aspectos dúcteis da fratura enquanto as

regiões B, possuem uma característica de fratura frágil por clivagem. No entanto, observa-se uma maior quantidade de microvazios na amostra LF76 o que está em concordância com o resultado obtido na curva de tensão x deformação em que a amostra resultou em um maior alongamento até a fratura comparado a condição LF90.

A Figura 51 apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície da fratura da amostra laminada a quente (LQ). Assim como para as outras condições de laminação, duas regiões distintas, A e B, foram analisadas.

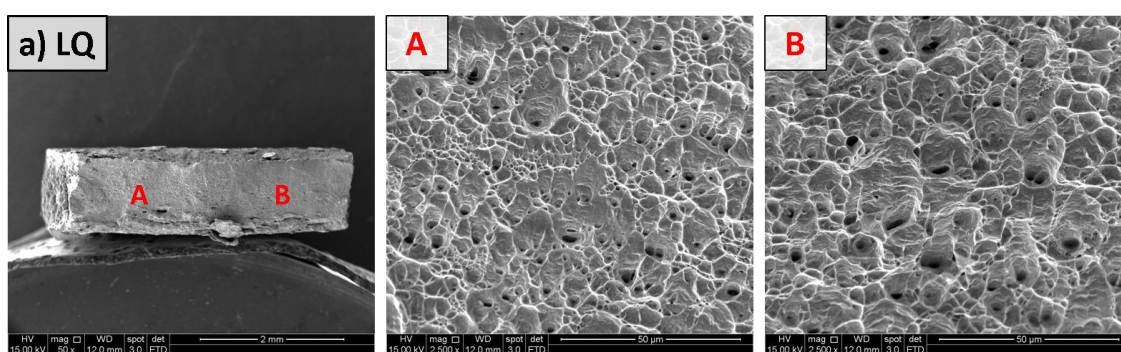


Figura 51: Micrografias das superfícies de fratura da amostra LQ.

A superfície de fratura do corpo-de-prova da amostra laminada a quente se apresentou com característica dúctil nas duas regiões analisadas, A e B, com a presença de coalescência de microvazios ao longo de toda a superfície. Este resultado também está em concordância com a curva de tensão x deformação onde ocorreu uma considerável deformação plástica antes da fratura da amostra.

6 CONCLUSÕES

No presente estudo, a liga de alta entropia CrMnFeCoNi foi submetida a processos termomecânicos - laminação a frio com recozimento subsequente a uma faixa de temperatura de 400 °C a 900 °C, laminação a morno a 500 °C e laminação a quente a 1000 °C. As seguintes conclusões foram obtidas:

A microestrutura da amostra laminada a frio permaneceu muito deformada após o recozimento em temperaturas inferiores a temperatura de recristalização com uma elevada densidade de discordâncias e presença de nanomaclas mecânicas que se formaram durante a laminação. A recristalização da liga teve início após o recozimento a 650 °C e se completou a 700 °C. Após o recozimento a 800 °C a microestrutura permaneceu igual a obtida a 700 °C, e a 900 °C houve um elevado crescimento de grãos.

Já nas amostras laminadas a morno a 500 °C ocorreu a recuperação dinâmica da microestrutura, o que resultou em um alívio na densidade de discordâncias e grãos mais grosseiros comparado a amostra laminada a frio. Durante a laminação não houve a formação de maclas mecânicas provavelmente devido ao aumento da EFE que favoreceu a deformação por escorregamento de discordâncias em detrimento da maclação mecânica.

Já na laminação a quente a 1000 °C além da recuperação dinâmica também ocorreu a recristalização dinâmica resultando em grãos equiaxiais e com dimensões próximas da amostra bruta conformada por spray. Observou-se a formação de maclas de recozimento, mas nanomaclas mecânicas também não se formaram durante a laminação devido ao aumento da EFE.

As diferentes temperaturas de laminação resultaram em flutuações químicas na liga CrMnFeCoNi. Nas amostras laminadas a morno e a quente, observou-se a formação de partículas de segunda fase na matriz com altos teores de Cr, além dos picos de difração na análise de síncrotron relacionados com carbonetos de cromo $M_{23}C_6$. Já nas amostras laminadas a frio não se detectou precipitados nas análises microestruturais, apenas picos relacionados a $M_{23}C_6$ no síncrotron, o que pode estar relacionado com uma fração volumétrica mínima desses precipitados. Ademais, em todas as condições de processamento detectou-se a formação de óxidos $MnCrO_4$.

A laminação a frio resultou em elevada resistência mecânica e baixa ductilidade. Após o recozimento subsequente, houve um aumento da ductilidade e redução da resistência à medida que a temperatura do recozimento aumentou. No entanto, um aumento na dureza, assim como no alongamento até a fratura foi observada após o recozimento a 500 °C. Os mecanismos que influenciaram o endurecimento do material após o tratamento térmico nessa temperatura ainda permanecem incertos.

A laminação a morno em ambas as reduções, resultou em uma boa sinergia de resistência e ductilidade. A amostra laminada na mesma redução das amostras laminadas a frio, teve uma pequena redução no limite de escoamento, mas um alongamento até a fratura significativamente maior que aquelas recozidas abaixo da temperatura de recristalização. Já amostra laminada com maior redução apresentou um limite de escoamento próximo e maior dureza em relação a amostra LF500, provavelmente devido a presença de subestruturas lamelares e de partículas de segunda fase ao mesmo tempo em que resultou em uma maior deformação plástica até a fratura o que pode estar associado a recuperação estática e dinâmica da liga.

A laminação a quente resultou em um maior limite de escoamento em comparação com as amostras laminadas a frio e recozidas em temperaturas elevadas, como a LF700 e LF900 e maior ductilidade que a LF700. A possível formação de fase sigma rica em Cr, pode ter contribuído para o aumento da resistência do material. Essa condição também resultou em um elevado alongamento até a fratura, o que pode estar associado com os alívios de tensões de deformação através da recuperação e recristalização estática e dinâmica.

O estudo conclui que a laminação a frio pode aumentar o endurecimento por trabalho a frio, melhorando a resistência, mas geralmente reduz a ductilidade. A laminação a frio seguida de recozimento pode oferecer uma boa combinação de resistência e ductilidade, mas requer passos adicionais de processamento. Por outro lado, a laminação a morno a 500 °C, com uma redução de espessura de 90%, permite alcançar uma combinação de resistência e ductilidade através da formação de partículas de segunda fase e subestruturas lamelares, sem a necessidade de recozimento subsequente. Além disso, esse processo suprime a formação de nanomaclas, permitindo maiores deformações. O estudo também

destaca que o processamento adaptado de ligas multicomponentes, como na laminação a morno, pode proporcionar combinações de resistência e ductilidade que de outra forma só poderiam ser obtidas em múltiplas etapas de deformação e recozimento subsequente, proporcionando, portanto, um caminho significativamente mais eficiente para melhorar as relações entre estrutura e propriedades desses materiais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar através de técnicas de microscopia mais avançadas o fenômeno que causa o aumento da dureza e resistência mecânica da liga CrMnFeCoNi laminada a frio com recozimento subsequente a 500 °C.

Caracterizar a estrutura cristalina dos precipitados presentes nas amostras laminadas a morno e a quente.

Investigar mais detalhadamente a contribuição de cada mecanismo de endurecimento no limite de escoamento da liga submetida a diferentes temperaturas de laminação.

Estudar as características microestruturais e as propriedades mecânicas da liga CrMnFeCoNi laminada a morno e a quente com subsequente recozimento

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater Sci Eng A. 2004;375–377(1-2 SPEC.

ISS.):213–8.

2. Shahmir H, Mehranpour MS, Shams SAA, Langdon TG. Twenty years of CoCrFeNiMn high-entropy alloy: Achieving exceptional mechanical properties through microstructure engineering. Submitted [Internet]. 2022;23:3362–423. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.181>
3. Gu J, Song M. Annealing-induced abnormal hardening in a cold rolled CrMnFeCoNi high entropy alloy. *Scr Mater*. 2019;162:345–9.
4. Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan JY, Chin TS, Shun TT, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*. 2004;6(5):299–303.
5. Zhao YJ, Qiao JW, Ma SG, Gao MC, Yang HJ, Chen MW, et al. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy. *Mater Des*. 2016;96:10–5.
6. Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang EH, George EP, Ritchie RO. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science (80-)*. 2014;345(6201):1153–8.
7. Laplanche G, Kostka A, Horst OM, Eggeler G, George EP. Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Mater*. 2016;118:152–63.
8. Gludovatz B, George EP, Ritchie RO. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy. *Jom*. 2015;67(10):2262–70.
9. Gali A, George EP. Intermetallics Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. 2013;39:74–8.
10. Otto F, Dlouhý A, Somsen C, Bei H, Eggeler G, George EP. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater*. 2013;61(15):5743–55.
11. Li Z, Fu L, Zheng H, Yu R, Lv L, Sun Y, et al. Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of a Severe Cold-Rolled FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*. 2019;50(7):3223–37.
12. Laplanche G, Horst O, Otto F, Eggeler G, George EP. Microstructural evolution of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy after swaging and annealing. *J Alloys Compd* [Internet]. 2015;647:548–57. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.129>
13. Sousa GH, Zepon G, Mazzer EM. Microstructure evolution and strengthening by

- cold rolling of CrMnFeCoNi high-entropy alloy processed by spray forming. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2020;793(June):139814. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139814>
14. Moon J, Bouaziz O, Kim HS, Estrin Y. Twinning Engineering of a CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy. *Scr Mater* [Internet]. 2021;197:113808. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113808>
 15. Stepanov N, Tikhonovsky M, Yurchenko N, Zyabkin D, Klimova M, Zherebtsov S, et al. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy. *Intermetallics*. 2015;59:8–17.
 16. Fang W, Chang R, Liu B, Zhang X, Ji P, Qu X, et al. Influence of warm-rolling and annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of ductile non-equal molar Co₄₀Cr₂₅Fe₁₀Ni₂₅ high entropy alloys. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2018;216(April):429–34. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.032>
 17. Wani IS, Sathiaraj GD, Ahmed MZ, Reddy SR, Bhattacharjee PP. Evolution of microstructure and texture during thermo-mechanical processing of a two phase Al_{0.5}CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Mater Charact* [Internet]. 2016;118:417–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2016.06.021>
 18. Reddy SR, Sunkari U, Lozinko A, Saha R, Guo S, Bhattacharjee PP. Microstructural design by severe warm-rolling for tuning mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy. *Intermetallics* [Internet]. 2019;114(August):106601. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106601>
 19. Reddy SR, Yoshida S, Sunkari U, Lozinko A, Joseph J, Saha R, et al. Engineering heterogeneous microstructure by severe warm-rolling for enhancing strength-ductility synergy in eutectic high entropy alloys. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2019;764(June):138226. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138226>
 20. Saha J, Bhattacharjee PP. Influences of Thermomechanical Processing by Severe Cold and Warm Rolling on the Microstructure, Texture, and Mechanical Properties of an Equiatomic CoCrNi Medium-Entropy Alloy. *J Mater Eng Perform*. 2021;30(12):8956–71.
 21. Saha J, Ummethala G, Malladi SRK, Bhattacharjee PP. Severe warm-rolling mediated microstructure and texture of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy: A comparison with cold-rolling. *Intermetallics* [Internet]. 2021;129(November 2020):107029. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.107029>
 22. Saha J, Saha R, Bhattacharjee PP. Microstructure and texture development in

- CoCrNi medium entropy alloy processed by severe warm cross-rolling and annealing. *Intermetallics* [Internet]. 2022;143(November 2021):107463. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107463>
23. Klimova M V., Shaysultanov DG, Zhrebtsov S V., Stepanov ND. Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2019;748(November 2018):228–35. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.112>
 24. Laplanche G, Berglund S, Reinhart C, Kostka A, Fox F, George EP. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys. *Acta Mater* [Internet]. 2018;161:338–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.040>
 25. Otto F, Dlouhý A, Pradeep KG, Kuběnová M, Raabe D, Eggeler G, et al. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Mater*. 2016;112:40–52.
 26. Yeh JW. Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim Sci des Mater*. 2006;31(6):633–48.
 27. Yeh JW, Chen YL, Lin SJ, Chen SK. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation. *Mater Sci Forum*. 2007;560:1–9.
 28. Yeh JW. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *Jom*. 2013;65(12):1759–71.
 29. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2021;120(July 2020):100754. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100754>
 30. Daoud HM, Manzoni AM, Wanderka N, Glatzel U. High-Temperature Tensile Strength of Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ Compositionally Complex Alloy (High-Entropy Alloy). *Jom*. 2015;67(10):2271–7.
 31. Wang XF, Zhang Y, Qiao Y, Chen GL. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys. *Intermetallics*. 2007;15(3):357–62.
 32. Singh S, Wanderka N, Murty BS, Glatzel U, Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Mater* [Internet]. 2011;59(1):182–90. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.023>
 33. Li D, Li C, Feng T, Zhang Y, Sha G, Lewandowski JJ, et al. High-entropy Al_{0.3}CoCrFeNi alloy fibers with high tensile strength and ductility at ambient and cryogenic temperatures. *Acta Mater* [Internet]. 2017;123:285–94. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.038>

34. Tsai MH, Yeh JW. High-entropy alloys: A critical review. *Mater Res Lett* [Internet]. 2014;2(3):107–23. Available from: <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
35. Lin CM, Tsai HL, Bor HY. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy. *Intermetallics* [Internet]. 2010;18(6):1244–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.03.030>
36. Zhang H, Pan Y, He Y, Jiao H. Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2011;257(6):2259–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.084>
37. Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2014;61(September 2013):1–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
38. Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston KVS, Bei H, Wu Z, George EP, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nat Commun*. 2016;7:1–8.
39. Senkov ON, Senkova S V., Miracle DB, Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2013;565:51–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.12.018>
40. Senkov ON, Wilks GB, Scott JM, Miracle DB. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics* [Internet]. 2011;19(5):698–706. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>
41. Senkov ON, Woodward C, Miracle DB. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys. *Jom*. 2014;66(10):2030–42.
42. Stepanov ND, Yurchenko NY, Skibin D V., Tikhonovsky MA, Salishchev GA. Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys. *J Alloys Compd*. 2015;652:266–80.
43. Stepanov ND, Shaysultanov DG, Chernichenko RS, Ikornikov DM, Sanin VN, Zherebtsov S V. Mechanical properties of a new high entropy alloy with a duplex ultra-fine grained structure. *Mater Sci Eng A*. 2018;728(April):54–62.

44. He JY, Wang H, Huang HL, Xu XD, Chen MW, Wu Y, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Mater.* 2016;102:187–96.
45. Clarivate A. Web of Science platform. *Web Sci Clarivate Anal [Internet]*. 2021;1–7. Available from: <https://clarivate.libguides.com/webofscienceplatform/coverage>
46. Hsu C, Yeh J, Chen S, Shun T. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl. *Metall Mater Trans A, Phys Metall Mater Sci.* 2004;35(5):1465–9.
47. Yeh J-W, Lin S-J, Chin T-S, Gan J-Y, Chen S-K, Shun T-T, et al. Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements. *Metall Mater Trans A Vol.* 2010;35(August 2004):2533–6.
48. Tong CJ, Chen YL, Chen SK, Yeh JW, Shun TT, Tsau CH, et al. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2005;36(4):881–93.
49. Chen MR, Lin SJ, Yeh JW, Chen SK, Huang YS, Tu CP. Microstructure and properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiT_x (x = 0-2.0) high-entropy alloys. *Mater Trans.* 2006;47(5):1395–401.
50. Wu JM, Lin SJ, Yeh JW, Chen SK, Huang YS, Chen HC. Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content. *Wear.* 2006;261(5–6):513–9.
51. Lai CH, Lin SJ, Yeh JW, Chang SY. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. *Surf Coatings Technol [Internet]*. 2006;201(6):3275–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.048>
52. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails. *Curr Sci.* 2003;85(10):1404–6.
53. Miracle DB, Senkov ON. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater [Internet]*. 2017;122:448–511. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
54. Yao MJ, Pradeep KG, Tasan CC, Raabe D. A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility. *Scr Mater [Internet]*. 2014;72–73:5–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.09.030>
55. George EP, Curtin WA, Tasan CC. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Mater [Internet]*.

- 2020;188:435–74. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>
56. Yeh JW. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys. *Jom*. 2015;67(10):2254–61.
 57. Tsai KY, Tsai MH, Yeh JW. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Mater* [Internet]. 2013;61(13):4887–97. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058>
 58. Otto F, Yang Y, Bei H, George EP. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Mater*. 2013;61(7):2628–38.
 59. Murty BS, Yeh JW, Ranganathan S, Bhattacharjee PP. A brief history of alloys and the birth of high-entropy alloys. *High-Entropy Alloy*. 2019;1–12.
 60. Vida Á, Varga LK, Chinh NQ. Preparation and investigation of high entropy alloys Internal Consultant. 2015;58. Available from: <http://vidaadam.web.elte.hu/MSC-thesis-vidaadam.pdf>
 61. Coury FG, Zepon G, Bolfarini C. Multi-principal element alloys from the CrCoNi family: outlook and perspectives. *J Mater Res Technol*. 2021;15:3461–80.
 62. Varvenne C, Luque A, Curtin WA. Theory of strengthening in fcc high entropy alloys. *Acta Mater* [Internet]. 2016;118:164–76. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.040>
 63. Pickering EJ, Muñoz-Moreno R, Stone HJ, Jones NG. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Scr Mater* [Internet]. 2016;113:106–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.025>
 64. Pickering EJ, Jones NG. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *Int Mater Rev*. 2016;61(3):183–202.
 65. Dąbrowa J, Zajusz M, Kucza W, Cieślak G, Berent K, Czeppe T, et al. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. *J Alloys Compd*. 2019;783:193–207.
 66. Otto F, Hanold NL, George EP. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries. *Intermetallics*. 2014;54:39–48.
 67. Thurston KVS, Gludovatz B, Hohenwarter A, Laplanche G, George EP, Ritchie RO. Effect of temperature on the fatigue-crack growth behavior of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Intermetallics* [Internet]. 2017;88(April):65–72. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.009>

68. Liu WH, Wu Y, He JY, Nieh TG, Lu ZP. Grain growth and the Hall-Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy. *Scr Mater*. 2013;68(7):526–9.
69. Schuh B, Mendez-Martin F, Völker B, George EP, Clemens H, Pippin R, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation. *Acta Mater* [Internet]. 2015;96:258–68. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.025>
70. Stepanov ND, Shaysultanov DG, Yurchenko NY, Zharebtsov S V, Ladygin AN, Salishchev GA, et al. High temperature deformation behavior and dynamic recrystallization in CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2015;636:188–95. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.097>
71. Laurent-Brocq M, Akhatova A, Perrière L, Chebini S, Sauvage X, Leroy E, et al. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy. *Acta Mater*. 2015;88:355–65.
72. Wu Z, Bei H, Pharr GM, George EP. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Mater*. 2014;81:428–41.
73. Zaddach AJ, Niu C, Koch CC, Irving DL. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy. *Jom*. 2013;65(12):1780–9.
74. Haglund A, Koehler M, Catoor D, George EP, Keppens V. Polycrystalline elastic moduli of a high-entropy alloy at cryogenic temperatures. *Intermetallics* [Internet]. 2015;58:62–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2014.11.005>
75. Bracq G, Laurent-Brocq M, Perrière L, Pirès R, Joubert JM, Guillot I. The fcc solid solution stability in the Co-Cr-Fe-Mn-Ni multi-component system. *Acta Mater*. 2017;128:327–36.
76. Laplanche G, Bonneville J, Varvenne C, Curtin WA, George EP. Thermal activation parameters of plastic flow reveal deformation mechanisms in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Mater* [Internet]. 2018;143:257–64. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.014>
77. He JY, Zhu C, Zhou DQ, Liu WH, Nieh TG, Lu ZP. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*. 2014;55:9–14.
78. Klimova M V., Shaysultanov DG, Chernichenko RS, Sanin VN, Stepanov ND, Zharebtsov S V., et al. Recrystallized microstructures and mechanical properties of a C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy. *Mater Sci Eng A*. 2019;740–741(August):201–10.

79. Muniandy Y, He M, Eizadjou M, George EP, Kruzic JJ, Ringer SP, et al. Materials Characterization Compositional variations in equiatomic CrMnFeCoNi high-entropy alloys. *Mater Charact* [Internet]. 2021;180(July):111437. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111437>
80. Zhang Z, Sheng H, Wang Z, Gludovatz B, Zhang Z, George EP, et al. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductility-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy. *Nat Commun*. 2017;8.
81. Li Z, Fu L, Zheng H, Yu R, Lv L, Sun Y, et al. Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of a Severe Cold-Rolled FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* [Internet]. 2019;50(7):3223–37. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05231-y>
82. Sathiaraj GD, Bhattacharjee PP. Effect of cold-rolling strain on the evolution of annealing texture of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Mater Charact* [Internet]. 2015;109:189–97. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.09.027>
83. Sun SJ, Tian YZ, Lin HR, Yang HJ, Dong XG, Wang YH, et al. Transition of twinning behavior in CoCrFeMnNi high entropy alloy with grain refinement. *Mater Sci Eng A*. 2018;712(October):603–7.
84. Klimova M, Shaysultanov D, Semenyuk A, Zherebtsov S, Salishchev G, Stepanov N. Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy at room and cryogenic temperatures. *J Alloys Compd* [Internet]. 2020;849:156633. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156633>
85. Wu Z, Parish CM, Bei H. Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys. *J Alloys Compd*. 2015;647:815–22.
86. Semenyuk A, Klimova M, Shaysultanov D, Salishchev G, Zherebtsov S, Stepanov N. Effect of nitrogen on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy after cold rolling and subsequent annealing. *J Alloys Compd* [Internet]. 2021;888:161452. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161452>
87. Shahmir H, Mousavi T, He J, Lu Z, Kawasaki M, Langdon TG. Microstructure and properties of a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by equal-channel angular pressing. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2017;705(August):411–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.083>
88. Gu J, Ni S, Liu Y, Song M. Regulating the strength and ductility of a cold rolled FeCrCoMnNi high-entropy alloy via annealing treatment. *Mater Sci Eng A*. 2019;755(April):289–94.

89. Li L, Li Z. Aging induced segregation and nanoprecipitation in a severely deformed equiatomic high-entropy alloy. *Mater Charact* [Internet]. 2020;165(April):110369. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110369>
90. George EP, Raabe D, Ritchie RO. High-entropy alloys. *Nat Rev Mater* [Internet]. 2019;4(8):515–34. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
91. FU J xin, CAO C ming, TONG W, PENG L ming. Effect of thermomechanical processing on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)*. 2018;28(5):931–8.
92. Klimova M V., Shaysultanov DG, Zherebtsov S V., Stepanov ND. Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMnNi high entropy alloy. Klimova, M. V., Shaysultanov, D. G., Zherebtsov, S. V., & Stepanov, N. D. (2019). Effect of second phase particles on mechanical properties and gr. *Mater Sci Eng A*. 2019;748(November 2018):228–35.
93. Akbari GH, Sellars CM, Whiteman JA. Microstructural development during warm rolling of an if steel. *Acta Mater*. 1997;45(12):5047–58.
94. Humphreys AO, Liu D, Toroghinejad MR, Essadiqi E, Jonas JJ. Warm rolling behaviour of low carbon steels. *Mater Sci Technol*. 2003;19(6):709–14.
95. Barnett MR, Jonas JJ. *Aspects Metallurgy*. 1999;39(1 999):856–73.
96. Saha J, Saha R, Bhattacharjee PP. Microstructure and texture of severely warm-rolled and annealed coarse-grained CoCrNi medium entropy alloy (MEA): A perspective on the initial grain size effect. *J Alloys Compd* [Internet]. 2022;904:163954. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163954>
97. Jr. S. Capítulo 8 - Recuperação e recristalização durante a deformação a quente.pdf.
98. F.J, Humphreys, M. Hatherly. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Second. Elsevier Inc.; 2004. 605 p.
99. Jang MJ, Praveen S, Sung HJ, Bae JW, Moon J, Kim HS. High-temperature tensile deformation behavior of hot rolled CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *J Alloys Compd* [Internet]. 2018;730:242–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.293>
100. Won JW, Kang M, Kwon HJ, Lim KR, Seo SM, Na YS. Edge-Cracking Behavior of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy During Hot Rolling. *Met Mater Int* [Internet]. 2018;24(6):1432–7. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12540-018-0129-0>

101. Schmidt S, Sathiaraj GD, Kumar SS, Sulkowski B, Suwas S, Jaschinski J, et al. Effect of rolling and annealing temperature on the mechanical properties of CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Mater Chem Phys*. 2021;270(March).
102. Cooman BC De, Estrin Y, Kyu S. *Acta Materialia* Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. 2018;142.
103. Bhattacharjee PP, Sathiaraj GD, Zaid M, Gatti JR, Lee C, Tsai CW, et al. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *J Alloys Compd* [Internet]. 2014;587:544–52. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.237>
104. Karaman I, Sehitoglu H, Beaudoev AJ, Chumlyakov YI, Maier HJ, Tomé CN. Modeling the deformation behavior of Hadfield steel single and polycrystals due to twinning and slip. *Acta Mater*. 2000;48(9):2031–47.
105. Bouaziz O, Guelton N. Modelling of TWIP effect on work-hardening. *Mater Sci Eng A*. 2001;319–321:246–9.
106. Meyers MA, Vöhringer O, Lubarda VA. The onset of twinning in metals: A constitutive description. *Acta Mater*. 2001;49(19):4025–39.
107. Danaf EE, Kalidindi SR, Doherty RD. Influence of grain size and Stacking-Fault energy on deformation twinning in FCC metals. *Metall Mater Trans A*. 2004;7(May):188–93.
108. Wagner C, Laplanche G. Effect of grain size on critical twinning stress and work hardening behavior in the equiatomic CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Int J Plast* [Internet]. 2023;166(February):103651. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2023.103651>
109. Shahmir H, He J, Lu Z, Kawasaki M, Langdon TG. Effect of annealing on mechanical properties of a nanocrystalline CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2016;676:294–303. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.118>
110. Mehranpour MS, Shahmir H, Asghari-Rad P, Hosseinzadeh M, Rasooli N, Kim HS, et al. Upgrading of superior strength–ductility trade-off of CoCrFeNiMn high-entropy alloy by microstructural engineering. *Materialia* [Internet]. 2022;22(March):101394. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101394>
111. Mehranpour MS, Shahmir H, Nili-ahmadabadi M. Precipitation kinetics in heavily deformed CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Mater Lett* [Internet]. 2021;288:129359. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129359>

112. Balyakin IA, Rempel AA. Atomistic Calculation of the Melting Point of the High-Entropy Cantor Alloy CoCrFeMnNi. *Dokl Phys Chem.* 2022;502(1):11–7.
113. INTERNATIONAL A. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. *Astm E112-10.* 2010;13(Reapproved):1–27.
114. International A. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. *Am Soc Test Mater Handb.* 2017;281–93.
115. ISO. ISO 6892-1 Metallic materials — Tensile testing — Part 1: Method of test at room temperature 1. *Met Mater.* 2009;2009:64.
116. Zepon G. *Conformação por Spray de Ligas de Alta Entropia.* 2016.
117. Laplanche G, Gadaud P, Horst O, Otto F, Eggeler G, George EP. Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *J Alloys Compd* [Internet]. 2015;623:348–53. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.061>
118. Walsh F, Zhang M, Ritchie RO, Minor AM, Asta M. Extra electron reflections in concentrated alloys do not necessitate short-range order. *Nat Commun* [Internet]. 2023;22(August):926–9. Available from: <http://arxiv.org/abs/2210.01277>
119. Walsh F, Zhang M, Ritchie RO, Minor AM, Asta M. Extra electron reflections in concentrated alloys may originate from planar defects, not short-range order. 2022;1–5.
120. Bouaziz O, Scott CP, Petitgand G. Nanostructured steel with high work-hardening by the exploitation of the thermal stability of mechanically induced twins. *Scr Mater* [Internet]. 2009;60(8):714–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.01.004>
121. Hughes DA, Hansen N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. *Acta Mater.* 1997;45(9):3871–86.
122. Huang S, Li W, Lu S, Tian F, Shen J, Holmström E, et al. Temperature dependent stacking fault energy of FeCrCoNiMn high entropy alloy. *Scr Mater* [Internet]. 2015;108:44–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.041>
123. Lee U, Straumal B, Park N. Dynamic precipitation of σ -phase and element partitioning in equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2021;804(September 2020):140739. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140739>

124. Stepanov ND, Shaysultanov DG, Ozerov MS, Zherebtsov S V., Salishchev GA. Second phase formation in the CoCrFeNiMn high entropy alloy after recrystallization annealing. *Mater Lett* [Internet]. 2016;185:1–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.088>
125. Chou TH, Huang JC, Yang CH, Lin SK, Nieh TG. Consideration of kinetics on intermetallics formation in solid-solution high entropy alloys. *Acta Mater* [Internet]. 2020;195:71–80. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.015>
126. Zhou L, Wang Q, Wang J, Chen X, Jiang P, Zhou H, et al. Atomic-scale evidence of chemical short-range order in CrCoNi medium-entropy alloy. *Acta Mater*. 2022;224:16–8.
127. Yang X, Xi Y, He C, Chen H, Zhang X, Tu S. Chemical short-range order strengthening mechanism in CoCrNi medium-entropy alloy under nanoindentation. *Scr Mater* [Internet]. 2022;209:114364. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114364>
128. Song ZZ, Niu RM, Cui XY, Bobruk E V, Murashkin M, Enikeev NA, et al. Scripta Materialia Room-temperature-deformation-induced chemical short-range ordering in a supersaturated ultrafine-grained Al-Zn alloy. *Scr Mater* [Internet]. 2022;210:114423. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114423>
129. Zhang R, Zhao S, Ding J, Chong Y, Jia T, Ophus C, et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy. *Nature* [Internet]. 2020;581(7808):283–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
130. Lu K, Chauhan A, Walter M, Tirunilai AS, Schneider M, Laplanche G, et al. Superior low-cycle fatigue properties of CoCrNi compared to CoCrFeMnNi. *Scr Mater* [Internet]. 2021;194:113667. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113667>
131. Yin B, Yoshida S, Tsuji N, Curtin WA. Yield strength and misfit volumes of NiCoCr and implications for short-range-order. *Nat Commun* [Internet]. 2020;11(1):1–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-16083-1>
132. Popplewell JM, Crane J. Order-strengthening in Cu-Al alloys. *Metall Mater Trans B*. 1971;2(12):3411–20.
133. Yoshitsugu B, Eguchi T. Short Range Ordering in Deformed aCu-Al Alloys. *Trans Japan Inst Met*. 1975;16(8):489–99.
134. Zhou D, Chen Z, Ehara K, Nitsu K, Tanaka K, Inui H. Scripta Materialia Effects of annealing on hardness , yield strength and dislocation structure in single crystals

- of the equiatomic Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloy. *Scr Mater* [Internet]. 2021;191:173–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.09.039>
135. Walsh F, Zhang M, Ritchie RO, Minor AM, Asta M. Extra electron reflections in concentrated alloys may originate from planar defects, not short-range order. 2022;1–5. Available from: <http://arxiv.org/abs/2210.01277>
136. Gutierrez-Urrutia I, Raabe D. Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe-22 wt.% Mn-0.6 wt.% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging. *Acta Mater* [Internet]. 2011;59(16):6449–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.009>
137. Asgari S, El-Danaf E, Kalidindi SR, Doherty RD. Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy fee alloys that form deformation twins. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*. 1997;28(9):1781–95.
138. Gwalani B, Gangireddy S, Zheng Y, Soni V, Mishra RS, Banerjee R. Influence of ordered L1 2 precipitation on strain-rate dependent mechanical behavior in a eutectic high entropy alloy. *Sci Rep* [Internet]. 2019;9(1):1–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-42870-y>
139. Santana D, Kiminami CS, Coury FG. Mechanical properties and yield strength modeling of a medium entropy alloy containing L12 precipitates. *J Alloys Compd* [Internet]. 2022;898. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162923>
140. Coury FG, Clarke KD, Kiminami CS, Kaufman MJ, Clarke AJ. High Throughput Discovery and Design of Strong Multicomponent Metallic Solid Solutions. *Sci Rep* [Internet]. 2018;8(1):1–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-26830-6>
141. Hou J, Zhang M, Ma S, Liaw PK, Zhang Y, Qiao J. Strengthening in Al0.25CoCrFeNi high-entropy alloys by cold rolling. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2017;707(July):593–601. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.089>

Apêndices

(1) Dados da laminação a frio com 76% de redução

Passes	Espessura	Redução	GAP	Redução
n	mm	%	mm	%
0	13,75		13,06	5
1	13,63	0,87272727	12,26	10
2	12,65	7,19002201	11,38	10
3	11,92	5,77075099	10,73	10
4	11,3	5,20134228	10,17	10
5	10,57	6,46017699	8,64	15
6	9,35	11,5421003	7,94	15
7	8,62	7,80748663	7,32	15
8	8,06	6,49651972	7,25	10
9	7,9	1,98511166	6,32	20
10	7,2	8,86075949	5,76	20
11	6,61	8,19444444	5,29	20
12	6,18	6,50529501	4,63	25
13	5,59	9,54692557	4,19	25
14	5,21	6,79785331	3,9	25
15	4,85	6,90978887	3,63	25
16	4,56	5,97938144	3,42	25
17	4,32	5,26315789	3,24	25
18	4,1	5,09259259	3,07	25
19	3,95	3,65853659	3,07	23
20	3,84	2,78481013	3,07	21
21	3,84	0	2,88	25
22	3,7	3,64583333	2,77	25
23	3,63	1,89189189	2,72	25
24	3,52	3,03030303	2,64	25
25	3,45	1,98863636	2,58	25
26	3,37	2,31884058	2,58	23,5
27	3,32	1,48367953		

(2) Dados da laminação a morno com 76% de redução

Passes	Espessura	Redução	GAP	Redução
n	mm	%	mm	%
0	13,32		12,15	10
1	13,2	0,900900901	11,88	10
2	13,1	0,757575758	10,48	20
3	11,2	14,50381679	8,96	20
4	9,2	17,85714286	7,36	20
5	7,75	15,76086957	6,2	20
6	6,6	14,83870968	5,28	20
7	5,7	13,63636364	5,13	10
8	5,4	5,263157895	4,86	10
9	5,3	1,851851852	4,24	20
10	4,6	13,20754717	3,68	20
11	4	13,04347826	3,2	20
12	3,52	12	2,88	18
13	3,18	9,659090909	0	0

(3) Dados da laminação a morno com 90% de redução

Passes	Espessura	Redução	GAP	Redução
n	mm	%	mm	%
0	12,64		11,38	10
1	12,3	2,6898734	11,07	10
2	11,8	4,0650407	9,44	20
3	9,5	19,491525	7,6	20
4	7,8	17,894737	6,24	20
5	6,5	16,666667	5,2	20
6	5,55	14,615385	4,44	20
7	4,76	14,234234	4,28	10
8	4,44	6,7226891	3,99	10
9	4,2	5,4054054	3,36	20
10	3,6	14,285714	2,88	20
11	3,18	11,666667	2,54	20
12	2,8	11,949686	2,29	18
13	2,46	12,142857	1,96	20
14	2,26	8,1300813	1,8	20
15	2	11,504425	1,6	20
16	1,82	9	1,45	20
17	1,78	2,1978022	1,42	20
18	1,54	13,483146	1,23	20
19	1,48	3,8961039	1,18	20
20	1,38	6,7567568	1,1	20
21	1,32	4,3478261	1,05	20
22	1,28	3,030303	0	0

(4) Dados da laminação a quente com 90 % de redução

Passes	Espessura	Redução	Gap
	mm	%	mm
	13,08	0%	11,77
1	12	8%	10,8
2	10,95	8,75%	9,85
3	10	8,67%	9
4	9,15	8,50%	8,23
5	8,4	8,19	6,72
6	7	16,67%	5,6
7	5,8	17,14%	4,64
8	4,9	15,51%	3,67
9	4	18,36%	3
10	3,3	17,5	2,47
11	2,85	13,63	2,14
12	2,4	15,79	1,68
13	2,05	14,58	1,43
14	1,7	17,07	1,19
15	1,55	8,82	1,08
16	1,32	14,93	

Anexos

(1) EBSD amostra bruta conformada por spray (b) MEV amostra laminada a frio.

