



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

CAIO CHAUSSE DE FREITAS

Processamento semissólido de ligas de alta entropia

Microestrutura, morfologia, reologia e comportamento mecânico
de ligas do sistema CoCrCuFeNi

CAMPINAS
2021

CAIO CHAUSSE DE FREITAS

Processamento semissólido de ligas de alta entropia

Microestrutura, morfologia, reologia e comportamento mecânico
de ligas do sistema CoCrCuFeNi

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Mecânica da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para obtenção
do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na
Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Júnior
Coorientador: Dr. Kaio Niitsu Campo

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
CAIO CHAUSSE DE FREITAS, E
ORIENTADA PELO PROFESSOR DR.
RUBENS CARAM JÚNIOR

**CAMPINAS
2021**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F884p Freitas, Caio Chausse de, 1989-
Processamento semissólido de ligas de alta entropia : microestrutura, morfologia, reologia e comportamento mecânico de ligas do sistema CoCrCuFeNi / Caio Chausse de Freitas. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Rubens Caram Júnior.
Coorientador: Kaio Niitsu Campo.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fundição. 2. Propriedades mecânicas. 3. Tratamento térmico. 4. Reologia. 5. Tixotropia. I. Caram Júnior, Rubens, 1958-. II. Campo, Kaio Niitsu, 1988-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Semi-solid processing of high-entropy alloys : microstructure, morphology, rheology and mechanical behaviour of CoCrCuFeNi alloys

Palavras-chave em inglês:

Casting

Mechanical properties

Thermal treatment

Rheology

Thixotropy

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Rubens Caram Júnior [Orientador]

Conrado Ramos Moreira Afonso

Ricardo Risso Chaves

Alessandra Cremasco

Éder Sócrates Najjar Lopes

Data de defesa: 17-12-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0019-985X>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3822853187394838>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

Processamento semissólido de ligas de alta entropia

Microestrutura, morfologia, reologia e comportamento mecânico
de ligas do sistema CoCrCuFeNi

Autor: Caio Chausse de Freitas

Orientador: Rubens Caram Júnior

Coorientador: Kaio Niitsu Campo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Rubens Caram Júnior, Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura / FEM / UNICAMP

Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves

Instituto de Engenharia Mecânica/Universidade Federal de Itajubá

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Departamento de Engenharia de Materiais/Unidade/UFSCar

Prof. Dr. Éder Sócrates Najjar Lopes

Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura / FEM / UNICAMP

Prof. Dr. Alessandra Cremasco

Faculdade de Ciências Aplicadas / FCA / UNICAMP

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 17 de dezembro de 2021.

Dedico este trabalho a Deus, pois “todas as coisas foram feitas por ele, e sem ele nada do que foi feito se fez. (João 1:3)”

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois acredito que sem Ele eu nada poderia fazer.

Agradeço ao professor Rubens Caram Junior, por ter mais uma vez confiado e acreditado em mim para a realização desse trabalho e por toda paciência e dedicação com as quais me orientou.

Agradeço ao coorientador Kaio Niitsu Campo pela parceria durante toda essa jornada e por todo conhecimento compartilhado.

Agradeço a todos os membros efetivos e agregados do Laboratório de Metalurgia Física da UNICAMP por toda colaboração e amizade: Alberto Zanesco Fatichi, Matheus Piovesana Wischi, Marcio Sangali Cristino da Silva, Letícia Falcão Starck, Maria Fernanda Melo, Dalton Daniel de Lima, Mariana Gerardi de Mello, Márcia Taipina, Éder Sócrates Lopes, Rodrigo José Contieri, Alessandra Cremasco e Ricardo Risso Chaves.

Agradeço à UNICAMP pela estrutura cedida mediante a qual meu trabalho foi realizado, à FEM por toda colaboração protocolar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 142386/2017-0.

Agradeço ao LNNano e a toda sua equipe de técnicos pela colaboração na obtenção dos dados desse trabalho mediante utilização dos microscópios de suas instalações.

Agradeço aos meus pais, Ricardo e Sara por todo amor, suporte e motivação a mim concedidos durante toda minha vida.

Agradeço aos meus avós Juracy e Terezinha pelo carinho e apoio concedido nesse período.

Agradeço aos meus irmãos Bruno, Déborah, Anete e Silas pela presença, suporte e motivação concedidos durante a etapa final dessa trajetória.

E de forma especial, agradeço a minha esposa Taua por ter topado essa aventura de mudança de estado e estilo de vida, para que hoje eu pudesse, mediante todo apoio e suporte por ela concedidos, concluir mais essa etapa da minha carreira profissional.

Resumo

Ligas de alta entropia podem ser consideradas matérias-primas promissoras para o processamento no estado semissólido. No presente estudo, a influência do teor de Cu no comportamento de fusão e na microestrutura semissólida de ligas $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) foi investigada. Amostras preparadas em forno de fusão a arco foram laminadas à temperatura ambiente (promovendo uma redução de 25, 50 e 75 % na espessura) e, então, tratadas isotermicamente à temperatura de 1175 °C, no estado semissólido, por diferentes intervalos de tempo (10, 60, 300 e 600 s). Ensaio de compressão entre placas paralelas foram realizados para avaliar o comportamento de deformação no estado semissólido. A caracterização microestrutural mostrou que as ligas contendo Cu são formadas por duas fases com estruturas cúbicas de face centrada (CFC). O aumento subsequente do teor de Cu também levou ao aumento na fração volumétrica da fase rica em Cu. Durante a solidificação, essa fase, que é a última a se formar, nucleou-se e cresceu epitaxialmente sobre a fase pobre em Cu. Todas as ligas CoCrCuFeNi estudadas exibiram o mesmo comportamento de fusão. A fusão da fase rica em Cu ocorreu em aproximadamente 1120 °C, enquanto a fusão da fase pobre em Cu, em aproximadamente 1350 °C, proporcionando um intervalo de temperatura de processamento de mais de 200 °C. As amostras tixoconformadas a 1175 °C exibiram a formação de frações líquidas de 13, 24 e 35 % para as ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, respectivamente. As microestruturas semissólidas foram consideravelmente refinadas (diâmetros equivalentes médios inferiores a 100 μm) e globulares (circularidades superiores a 0,6), independente da composição da liga, para a maioria das condições analisadas, sendo adequadas para o processamento no estado semissólido. Além disso, cada fase CFC exibiu aproximadamente a mesma composição nas diferentes condições de processamento. A carga necessária para deformar as amostras reduziu com o aumento da fração líquida (concentração de Cu). Devido à sua baixa fração líquida (aproximadamente 0,15) e, portanto, maior contato entre as partículas sólidas, a liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$ exibiu um maior valor de força no pico inicial da curva de compressão e uma deformação mais heterogênea, acompanhada pela formação de defeitos. Ensaio de compressão de amostras da liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ tixoconformada demonstraram um limite de escoamento de 310 MPa. Como conclusão, este trabalho mostrou que essas ligas são potenciais candidatas ao processamento no estado semissólido.

Palavras Chave: Tixoconformação, processamento semissólido, ligas de alta entropia.

Abstract

High-entropy alloys can be compelling raw materials for semi-solid applications. In the present study, the influence of the Cu content on the melting behavior and semi-solid microstructure of CoCrCu_xFeNi ($x = 0, 1, 2, 3$) alloys was investigated. Arc-melted samples were cross-rolled (height reductions of 25, 50 and 75 %) at room temperature and then isothermally treated at 1175 °C in the semi-solid state for different holding times (10, 60, 300 and 600 s). Parallel-plate compression tests were also carried out in order to determine the semi-solid deformation behavior of these alloys. Microstructural characterization showed that the alloys containing Cu were formed by two fcc phases. Notably, the increase in Cu content also led to an increase in the volumetric fraction of the Cu-rich phase. The Cu-rich phase melted at approximately 1120 °C, whereas the Cu-lean phase melted at approximately 1350 °C, providing a suitable processing temperature range of more than 200 °C. Thixoforming conducted at 1175 °C occurred with a liquid phase fraction of 13, 24 and 35 % for the CoCrCu₁FeNi, CoCrCu₂FeNi and CoCrCu₃FeNi alloys, respectively. The semi-solid microstructures were considerably refined and globular, regardless of the alloy composition, in most of analyzed conditions, being suitable for semi-solid processing. The load required to deform the samples decreased with an increase in the liquid fraction (Cu content). Owing to its lower liquid fraction (approximately 15 %) and hence stronger interacting among the solid particles, the CoCrCu₁FeNi alloy exhibited a higher initial peak load on the compression curve and more heterogeneous deformation, accompanied by defect formation. Compression test results of the thixoformed CoCrCu₃FeNi alloy showed a mean yield strength of 310 MPa. In conclusion, this work showed that these alloys can be potential candidates for semi-solid processing.

Key Word: Thixoforming, semi-solid processing, high entropy alloys.

SUMÁRIO

1 Introdução	11
2 Revisão da literatura	17
2.1 Processamento de metais no estado semissólido	17
2.2 Tixoconformação	19
2.2.1 Comportamento de fusão	19
2.2.2 Morfologia da fase sólida	21
2.2.3 Reaquecimento ao estado semissólido	25
2.2.4 Comportamento reológico	27
2.2.5 Estado atual da arte	29
2.3 Ligas de alta entropia	31
2.3.1 Principais características	34
2.3.2 Principais categorias de ligas de alta entropia	36
2.3.3 Variedade de composições e microestruturas	38
2.3.4 Tixoconformação de ligas de alta entropia	39
3 Procedimento experimental	43
3.1 Prova do conceito e caracterização microestrutural	44
3.2 Análise da influência do grau de deformação e tempo de tratamento isotérmico	47
3.3 Avaliação dos comportamentos reológico e mecânico	48
3.3.1 Compressão entre placas paralelas	50
3.3.2 Tixoconformação de engrenagens	51
4 Resultados e discussões	53
4.1 Prova do conceito e caracterização microestrutural	53
4.1.1 Microestrutura bruta de solidificação	53
4.1.2 Comportamento de fusão	57
4.1.3 Microestrutura laminada	60
4.1.4 Microestrutura do estado semissólido	63
4.2 Análise da influência do grau de deformação e tempo de tratamento isotérmico	70
4.3 Avaliação dos comportamentos reológico e mecânico	83

5 Conclusões	93
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	96
5.2 Publicações	97
Referências	98

1 INTRODUÇÃO

O processamento de metais no estado semissólido apresenta-se como uma excelente rota para a produção de peças de geometria complexa. Os metais parcialmente fundidos ou solidificados exibem resistências à deformação intermediárias, entre aquelas verificadas no estado sólido e as apresentadas pelo metal no estado líquido. Essa característica permite melhor preenchimento dos moldes, evitando inconvenientes normalmente identificados nas rotas tradicionais de processamento de metais.

Tais benefícios originam-se, em parte, de duas propriedades reológicas muito particulares às pastas metálicas: a tixotropia e a pseudoplasticidade. A tixotropia descreve a forma como a viscosidade, a uma dada taxa de deformação, depende do tempo. A pseudoplasticidade se refere à forma como a viscosidade é influenciada pela taxa de deformação. Ou seja, os materiais que possuem tal comportamento são detentores de elevada viscosidade quando em repouso, porém, quando lhes é aplicado uma tensão de cisalhamento, a viscosidade tende a diminuir com o tempo (FAN, 2002).

As rotas de processamento normalmente aplicadas para o processamento de metais no estado semissólido são divididas em duas categorias, a reofundição e a tixoconformação. Basicamente, a diferença entre essas técnicas reside no estado físico da matéria-prima antes da mesma ser conduzida ao estado semissólido. Na reofundição, o metal semissólido é obtido mediante a solidificação parcial da matéria-prima, enquanto na tixoconformação, a pasta metálica é produzida a partir da fusão parcial. A tixoconformação apresenta algumas vantagens perante a reofundição, como por exemplo, o fato de estar livre das adversidades originadas do processamento do metal em seu estado líquido. Além disso, a tixoconformação pode ser intensamente automatizada, utilizando-se de tecnologias semelhantes às empregadas no forjamento e na estampagem (KAPRANOS, 2008; FLEMINGS, 2013; YOUNG e EISEN, 2013).

A tixoconformação, quando comparada com as rotas tradicionais de processamento de metais, exhibe uma série de vantagens. Quando comparada com o forjamento convencional, o processamento do metal no estado semissólido exige a aplicação de cargas significativamente menores, além de permitir o maior preenchimento dos moldes, resultando em maior tempo de vida das ferramentas e na possibilidade de produção de peças de

geometria complexas. Quando comparada com a fundição convencional, a alta viscosidade da pasta metálica evita que a injeção da matéria-prima no molde ocorra sobre condições turbulentas, reduzindo a probabilidade de surgimento de possíveis defeitos advindos do aprisionamento de ar, além do processo ser realizado em temperaturas significativamente menores do que aquelas necessárias para promover a completa fusão do metal.

O processamento de metais no estado semissólido atingiu o estágio comercial para produção de peças dos setores automobilístico e eletrônico a partir da aplicação de ligas de Al e Mg. Alguns exemplos dessas peças estão exibidos na figura 1.1.

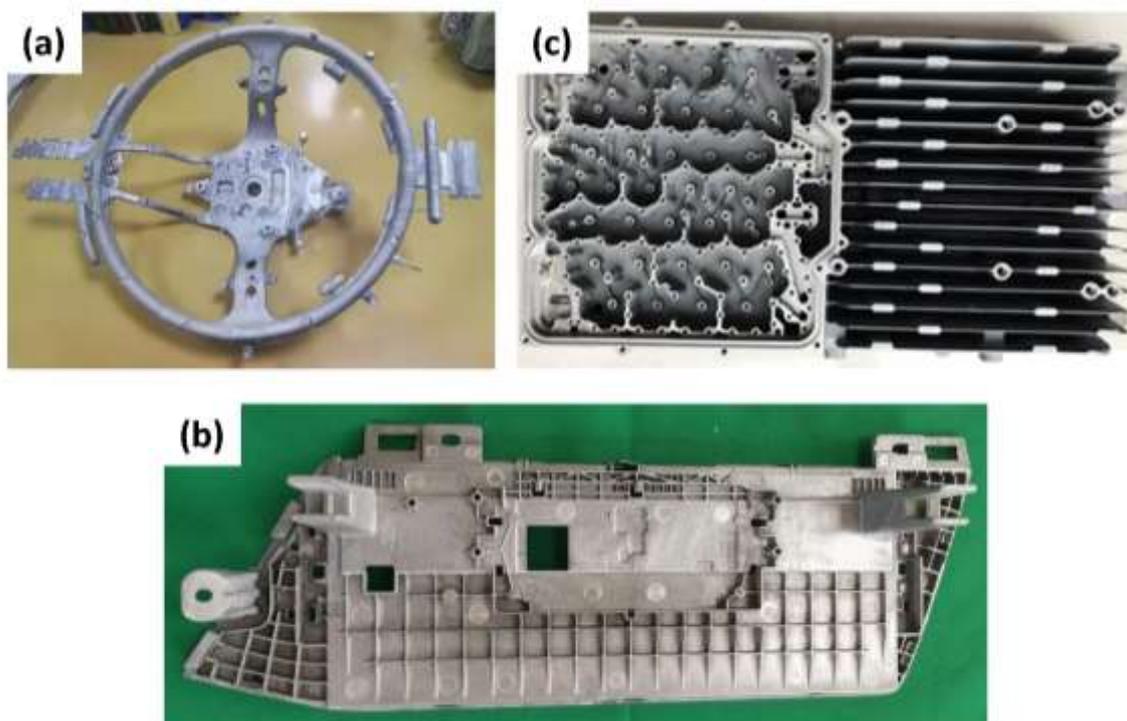


Figura 1.1 Exemplos de peças fabricadas a partir do processamento semissólido de metais: (a) estrutura base de volante automotivo (liga de Mg); (b) suporte do painel automotivo (liga de Mg); (c) filtro e dissipador de calor aplicado em sistemas de telefonia móvel (liga de Al) (adaptado de KAPRANOS, 2019).

Apesar dos vários benefícios oriundos da tixoconformação, a maioria das ligas convencionais não são aptas para serem processadas por meio dessa técnica. Segundo Fan (2002), o metal semissólido aplicado nesse processamento deve ser constituído por refinadas

e globularizadas partículas sólidas que se apresentam distribuídas uniformemente em uma controlável matriz líquida. Ou seja, além da liga ser capaz de desenvolver morfologia específica no estado semissólido, ela deve possuir um significativo intervalo de solidificação e uma baixa sensibilidade da fração líquida à variação da temperatura, parâmetros esses que permitiriam o controle adequado do processamento.

Na metalurgia existem ligas que são desenvolvidas e/ou aperfeiçoadas para que possam atender aos requisitos de uma aplicação específica, e existem também, ligas cuja composição busca atender, em princípio, os requisitos de uma rota de processamento específica (exemplo: composições eutélicas aplicadas nos processos de fundição). Dessa forma, verifica-se que o processo de tixotrofia exige que sejam desenvolvidas ligas que, além de suprirem à necessidade de uma aplicação, atendam os requisitos técnicos exigidos pela rota de processamento.

Segundo Kapranos (2019), um dos desafios a serem superados no desenvolvimento das técnicas de processamento de metais no estado semissólido, ao ponto de serem consideradas rotas convencionais de processamento de metais, está relacionado à necessidade de se expandir o portfólio de ligas a serem aplicadas nesse processamento, de modo que os requisitos das mais diversas aplicações possam ser atendidos.

Diante desse contexto, as ligas de alta entropia (LAE) apresentam-se como promissoras alternativas para o desenvolvimento de ligas de alta performance que atendem aos requisitos exigidos para o processamento no estado semissólido.

Por muito tempo, a metalurgia clássica concentrou os estudos no desenvolvimento de ligas formadas a partir de um elemento principal com pequenas quantidades de soluto, objetivando o ajuste das propriedades à aplicação pretendida. A pesquisa por ligas compostas por múltiplos elementos principais era evitada em função de que os resultados normalmente reportados exibiam ligas frágeis com microestruturas composta por estruturas complexas. Estudos publicados em 2004 quebraram esse paradigma ao introduzirem na metalurgia clássica o conceito das ligas de múltiplos elementos principais, ampliando os horizontes de pesquisa por novas ligas com composições complexas. A figura 1.2 apresenta um gráfico dos números totais de publicações sobre ligas de múltiplos elementos principais por ano, desde 2002 até 2018. É possível verificar um aumento exponencial no número de publicações a partir de 2004, indicando o intenso interesse dos pesquisadores pela busca de

novas composições de ligas metálicas dentro desse universo de possibilidades oferecido pelas LAEs.

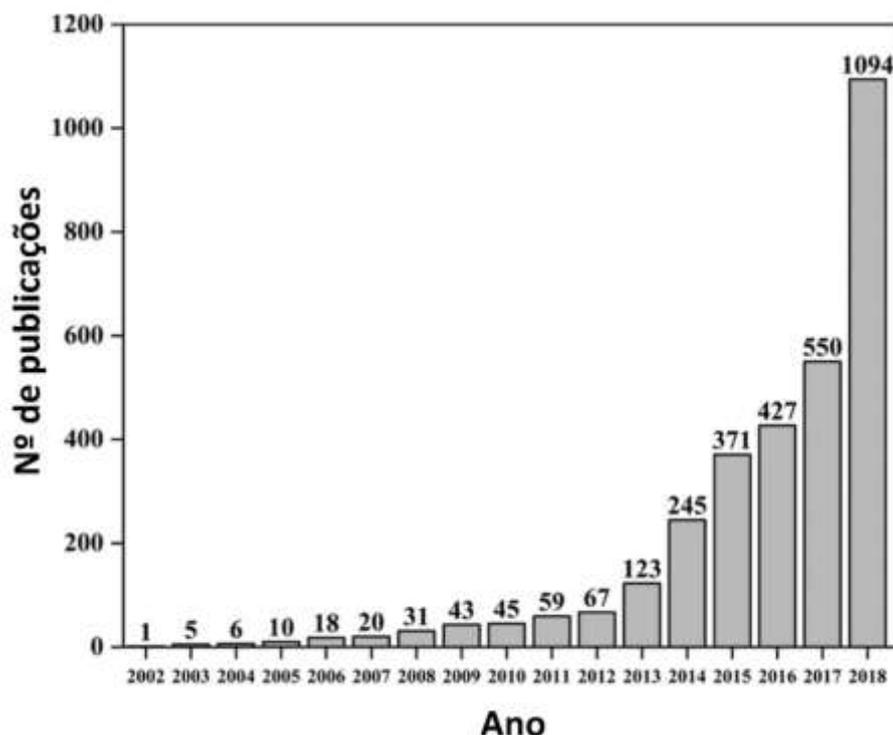


Figura 1.2 Evolução do número de publicações sobre ligas de múltiplos elementos principais de 2002 a 2018 (adaptado de MURTY *et al.* 2019).

O estudo publicado por Cantor e colaboradores (2004) foi um dos trabalhos que, naquele ano, apresentou resultados que deram origem a essa nova abordagem no *design* de ligas metálicas. Nesse trabalho, os autores reportaram um estudo com diversas ligas multicomponentes com a utilização de até 20 elementos – todos utilizados em uma proporção equiatômica. A maioria das composições eram bastante frágeis e apresentavam dureza elevada. No entanto, os autores encontraram algumas composições que exibiam apenas uma única fase com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Entre elas, eles destacaram a liga CoCrFeMnNi, que mais tarde veio a ser conhecida como liga Cantor. A partir de então, uma série de trabalhos tem sido publicados sobre LAEs, os quais têm apresentado ligas com as mais diversas características e interessantes propriedades, como pode ser verificado pelo mapa de Ashby (figura 1.3), que exhibe a correlação entre limite de escoamento e resistência à fratura para as ligas de alta entropia e diversas classes de materiais.

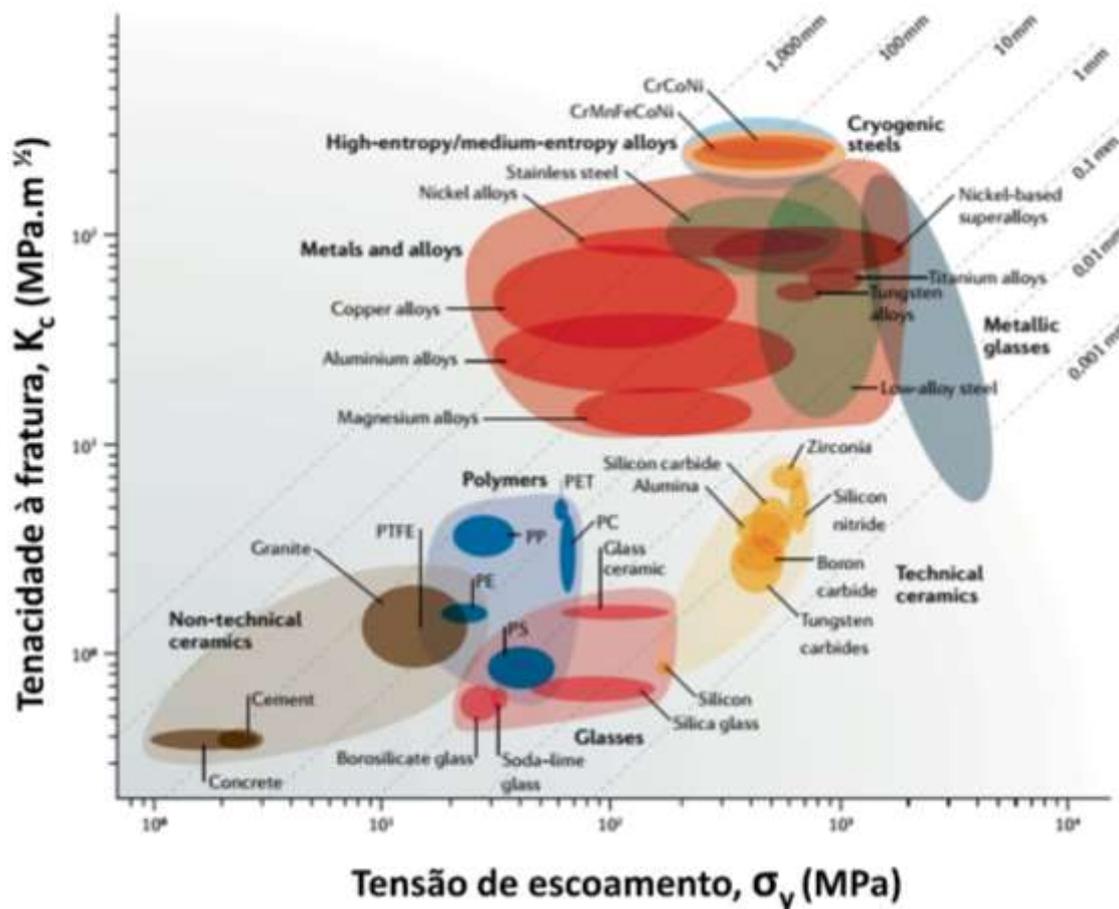


Figura 1.3 Mapa de Ashby: correlação entre limite de escoamento e tenacidade à fratura para diversas classes de materiais.

Rogal (2017) publicou o primeiro trabalho sobre tixotomografia de ligas de alta entropia, no qual ele propôs a substituição do Mn pelo Cu na liga de Cantor ($\text{CoCrFeMnNi} \rightarrow \text{CoCrCuFeNi}$) e realizou uma investigação a respeito da microestrutura e propriedades dessa liga em cada etapa de seu processamento via tixotomografia. O autor constatou que a microestrutura da liga estudada era composta por duas fases CFC, uma rica em Cu e outra com composição quase equiatômica dos demais elementos, as quais exibiam pontos de fusão significativamente diferentes, o que permitiria uma excelente janela de processamento no estado semissólido. Observou-se também que, após a fusão da primeira fase, tem-se um longo intervalo de temperatura no qual a fração líquida não aumenta significativamente, o que é uma excelente característica para o processamento no estado semissólido. No entanto, a fração líquida desenvolvida por essa liga após a fusão da primeira fase foi de aproximadamente 15 %, enquanto que o intervalo de fração líquida usualmente

aplicado ao processo de tixoconformação é de 30 a 50 % (LIU, ATKINSON e JONES, 2005).

Dado que a adição de Cu ao sistema CoCrFeNi promove a formação de uma fase de menor ponto de fusão, em decorrência da segregação desse elemento, imagina-se que o aumento da concentração de Cu no sistema CoCrCu_xFeNi resulte no aumento da fração volumétrica dessa fase. Ou seja, mediante a variação da concentração de Cu, seria possível controlar a fração líquida formada logo após a fusão da primeira fase e, dessa forma, encontrar ligas que, a relativas baixas temperaturas, pudessem apresentar frações líquidas próximas do intervalo usualmente aplicado no processo de tixoconformação.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da variação do teor de Cu no sistema CoCrCu_xFeNi (x= 0, 1, 2 e 3) sobre a microestrutura e comportamento de deformação desse material no estado semissólido. Tal objetivo é atingido mediante a execução dos seguintes estudos:

- ✓ Seleção das composições a serem estudadas, baseando-se nos valores de entropia configuracional de mistura;
- ✓ Caracterização do comportamento de fusão e da microestrutura de todas as etapas de preparação da matéria-prima para o processo de tixoconformação;
- ✓ Avaliação da evolução morfológica durante o tratamento isotérmico das diferentes ligas, quando submetidas a diferentes graus de deformações e diferentes tempos de tratamentos isotérmicos;
- ✓ Análise do comportamento de deformação no estado semissólido das ligas mediante a realização de ensaios de compressão entre placas paralelas;
- ✓ Verificação da viabilidade do processamento por meio da tixoconformação de peças modelos;
- ✓ Avaliação do comportamento mecânico das ligas processadas por tixoconformação, a partir da realização de ensaios de compressão e medições de dureza.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processamento de metais no estado semissólido

No ano de 2021 comemora-se o aniversário de 50 anos do conceito de processamento de metais no estado semissólido. O experimento que originalmente levou à descoberta dessa técnica foi realizado por Spencer, como parte de sua pesquisa de doutorado, a qual foi orientada pelo professor Flemings no MIT (*Massachusetts Institute of Technology*). Spencer estava investigando o surgimento de “trincas a quente” durante a fundição de aços. Para tanto, ele aplicou a liga Sn-15Pb como um modelo para avaliar a viscosidade das ligas parcialmente solidificadas mediante a aplicação do viscosímetro de Couette. Ao realizar esse experimento, o pesquisador estava promovendo a agitação da estrutura dendrítica, embora esse não fosse o objetivo final pretendido. Spencer descobriu que, quando a estrutura dendrítica é quebrada, a liga parcialmente solidificada desenvolvia a fluidez comparável à de óleo de máquinas e exibia comportamentos tixotrópicos e pseudoplástico (SPENCER, 1971; SPENCER *et al.* 1972). As estruturas não dendríticas formadas nesse processo seriam posteriormente denominadas de globulares. (FLEMINGS, 1991; ATKINSON, 2005).

Segundo Fan (2002), os comportamentos tixotrópico e pseudoplástico podem ser definidos como propriedades intrínsecas a alguns materiais, nos quais há uma relação de dependência entre suas viscosidades e o tempo e da taxa de deformação a eles aplicados. Os materiais que possuem essas propriedades exibem alta viscosidade quando em repouso, entretanto, quando são submetidos a uma tensão de cisalhamento, a viscosidade tende a diminuir com o tempo. Exemplos de materiais que apresentam esse comportamento são o creme dental, alguns tipos de tintas e o mel (ATKINSON, 2005).

Reconhecendo a importância e potencial de tal descoberta, Flemings e sua equipe desenvolveram ensaios com o objetivo de demonstrar a viabilidade da aplicação do processamento de peças metálicas a partir do estado semissólido. Para tanto, os pesquisadores propuseram a existência de duas possíveis rotas para o processamento de metais no estado semissólido: a reofundição e a tixoconformação (FAN, 2002).

A reofundição refere-se ao processo no qual o metal é resfriado a partir do estado líquido para o estado semissólido e injetado em um molde sem passar por uma etapa

intermediária de solidificação. Nesse caso, a microestrutura globular pode ser obtida a partir de várias técnicas que são aplicadas durante o resfriamento do material, como por exemplo, por agitação mecânica, a qual promove a quebra dos braços dendríticos que se formam durante a solidificação, resultando no refinamento e globularização dessas partículas.

O termo “tixo”, por sua vez, refere-se ao processo no qual ocorre uma etapa intermediária de solidificação. A denominação de “tixoconformação” é utilizada para se referir tanto ao processo de tixofundição como ao de tixoforjamento, além de ser utilizado como classificação de um processo intermediário entre esses dois.

No processo de tixofundição, o metal no estado sólido, que tenha sido submetido a um tratamento prévio, quando aquecido ao estado semissólido, desenvolve microestrutura globular. O sufixo fundição é empregado em decorrência de que a fração volumétrica da fase líquida formada antes da conformação é relativamente alta, normalmente acima de 50 % (KAPRANOS, 1996). O tixoforjamento é o processo no qual um metal que passou por um tratamento prévio é aquecido ao estado semissólido e, em seguida, conformado em matrizes (KOPP *et. al.* 2001). O processo intermediário, o qual é simplesmente chamado de tixoconformação, consiste no aquecimento do metal previamente tratado ao estado semissólido, seguido de sua injeção em um molde. Neste último processo, a fração volumétrica da fase líquida desenvolvida antes da conformação varia no intervalo de 30 a 50 % (YOUNG e EISEN, 2000). A figura 2.1 ilustra as diferenças existentes entre tais rotas.

A determinação da rota de processamento do material semissólido a ser aplicada na produção de uma peça decorre da análise de diversos parâmetros intrínsecos a cada tecnologia. A reofundição possui como principal vantagem o baixo custo de produção quando comparado com a tixoconformação, pois a ausência de um estágio intermediário (reaquecimento) resulta em economia significativa durante o processamento. A tixoconformação possui como característica importante o fato de estar livre das adversidades originadas do tratamento do metal em seu estado líquido. Além disso, a tixoconformação pode ser intensamente automatizada, utilizando-se de tecnologias semelhantes às empregadas no forjamento e na estampagem (KAPRANOS, 2008; FLEMINGS, 2013; YOUNG e EISEN, 2013). Portanto, verifica-se que a rota mais indicada para o processamento no estado semissólido de metais que possuem alto ponto de fusão é a tixoconformação.

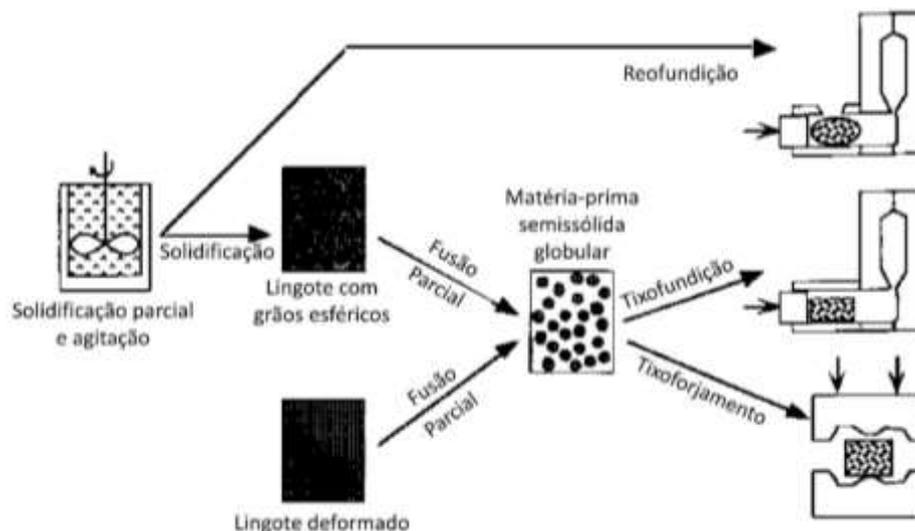


Figura 2.1 Esquema ilustrativo das rotas de processamento de metais no estado semissólido (adaptado de ATKINSON, 2005).

2.2 Tixoconformação

2.2.1 Comportamento de fusão

Alguns parâmetros importantes relacionados ao comportamento de fusão devem ser levados em consideração na seleção/escolha de ligas metálicas para o processamento de tixoconformação. É aconselhável que tais ligas possuam um extenso intervalo de solidificação e baixa sensibilidade da fração líquida à temperatura (LIU *et al.* 2005).

O intervalo de solidificação deve ser grande o suficiente, de modo que as pequenas variações de temperatura, as quais são comuns durante processamento, não promovam a completa fusão ou solidificação do material. Portanto, pode-se afirmar que metais puros e ligas eutéticas não são indicadas ao processamento no estado semissólido. Segundo Liu *et al.* (2005), esse intervalo não deve ser tão alto e sugere que seja inferior a 130 K. A contraindicação do uso de ligas que possuam intervalos de solidificação maiores do que o indicado pelos autores está relacionada à possibilidade de surgimento de trincas a quente durante o resfriamento do metal (LIU, 2003). No entanto, ligas com intervalos de

solidificação maiores que 130 K podem ser processadas no estado semissólido em temperaturas mais próximas da *solidus*. Dessa forma, o processo ocorreria com um menor intervalo de solidificação e evitaria a suscetibilidade do aparecimento das “trincas a quente”.

A sensibilidade da fração líquida à temperatura refere-se à influência que as variações de temperatura exercem sobre a fração líquida desenvolvida durante o processamento. É fundamental que as variações de temperatura durante a tixoconformação não promova variação significativa da fração líquida do material. Esse parâmetro é importante, pois a fração líquida da pasta metálica exerce influência significativa sobre o comportamento de deformação do semissólido, como será abordado com mais detalhes nas próximas seções. Liu e colaboradores (2005) recomendam que a fração líquida da pasta metálica não deva variar mais de 3% por grau de variação da temperatura. Eles recomendam ainda que a curva de temperatura *versus* fração líquida das ligas candidatas a serem processadas no estado semissólido apresentem um “joelho” situado entre 30% e 50% de fração líquida (vide figura 2.2). Esse joelho é formado em decorrência da presença do eutético na microestrutura. Essa característica é interessante porque, depois da repentina fusão do eutético, a fusão da fase primária ocorre de forma mais lenta. Ou seja, a seleção de ligas que possuam fração volumétrica da estrutura eutética próxima da fração líquida projetada para matéria-prima tixotrópica é bastante favorável.

A partir de tais critérios, verifica-se que, além de possuírem extenso intervalo de solidificação e baixa sensibilidade à fração líquida, as ligas aplicadas ao processo de tixoconformação não devem ser formadas por uma única fase. Recomenda-se que as suas microestruturas sejam formadas por pelo menos duas fases, as quais, devem possuir temperaturas de fusão significativamente diferentes. As ligas que apresentam tal comportamento são normalmente encontradas em sistemas eutéticos e naqueles semelhantes ao mesmo. Por isso, o diagrama de fases de grande parte das ligas avaliadas como matéria-prima do processamento semissólido ou que já são aplicadas na indústria são provenientes de sistemas eutéticos, tais como Mg-Al, Al-Si e Fe-C (ZOQUI, 2014).

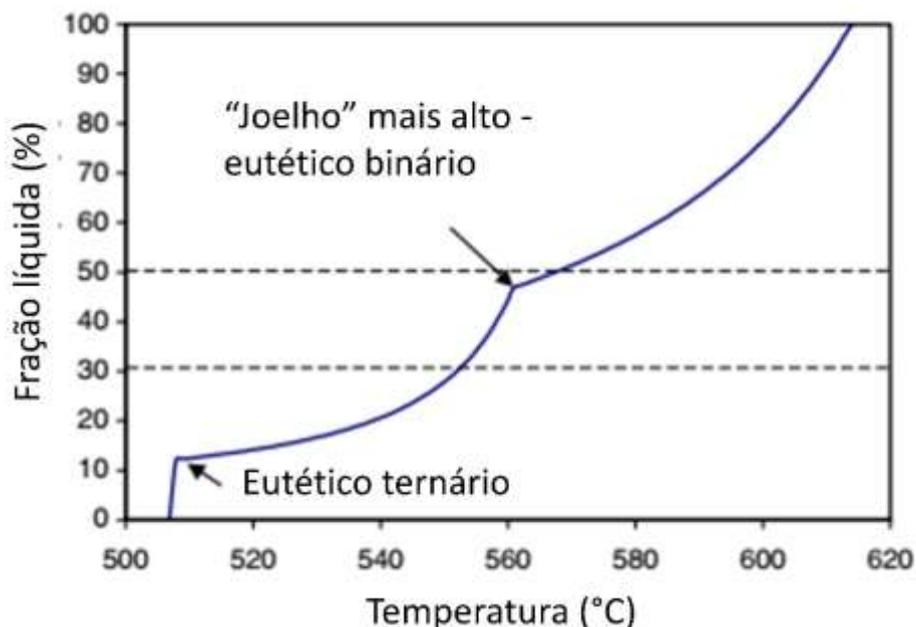


Figura 2.2 Curva de fração líquida *versus* temperatura, exibindo os joelhos que ocorrem em função da presença de eutéticos (adaptado de LIU et al., 2005).

2.2.2 Morfologia da fase sólida

Além de apresentarem uma fração líquida estável e controlável, as ligas candidatas ao processamento de tixotrofia devem possuir microestrutura no estado semissólido composto por finas e globularizadas partículas sólidas distribuídas uniformemente na matriz líquida (FAN, 2002).

A necessidade da morfologia globular das partículas sólidas decorre da sua íntima relação com o comportamento de deformação da pasta metálica (FLEMINGS, 1991). Estudos comprovaram que um metal no estado semissólido, no qual a fase sólida é formada por estruturas dendríticas, apresenta viscosidade várias ordens de grandeza acima da viscosidade exibida por outra de mesma fração líquida, mas composta por estruturas equiaxiais (LASHKARI e GHOMASHCHI, 2006). De fato, estruturas dendríticas tendem a se emaranhar umas nas outras, desenvolvendo maior resistência à deformação durante a aplicação de uma força externa, enquanto as partículas globulares se deslocam mais

facilmente entre si (SPENCER, MEHRABIAN e FLEMINGS, 1972; BRABAZON, BROWNE e CARR, 2002).

De forma semelhante, o refinamento das partículas revela-se importante por promover a redução da resistência à deformação durante o processamento, dado que, quanto menor o tamanho das partículas sólidas, menor o contato sólido-sólido e mais facilmente o material se deforma. Ademais, o refinamento dos glóbulos colabora para o aumento da resistência mecânica do material, além de permitir que a pasta metálica possa ser mais facilmente introduzida em moldes de paredes finas (LASHKARI e GHOMASHCHI, 2006).

Estruturas com tais características podem ser atingidas por meio da aplicação de várias técnicas, as quais podem ser divididas em duas categorias. A primeira envolve a solidificação parcial de uma matéria-prima fundida, a qual é submetida à ação de convecção forçada induzida por agitadores eletromagnéticos/mecânicos ou à influência de forças externas, seja por vibração ultrassônica ou correntes elétricas pulsadas. A segunda categoria envolve a fusão parcial de uma matéria-prima sólida, a qual foi solidificada sob condições específicas ou submetida a um processo termomecânico (FAN, 2002).

O mecanismo a partir do qual as técnicas da primeira categoria promove o desenvolvimento da microestrutura não dendrítica está esquematizado na figura 2.3. A forte agitação do metal semissólido nos primeiros estágios do processo de solidificação provoca o descolamento dos braços dendríticos recém-formados e a consequente formação de novos núcleos de crescimento (figura 2.3a). O crescimento de cada fragmento dendrítico ainda continua de forma dendrítica (figura 2.3b). No entanto, com a contínua agitação da pasta metálica durante a solidificação, a morfologia dendrítica transforma-se em roseta (figura 2.3c), em função da tendência de redução da energia livre superficial, do cisalhamento e do atrito com outros grãos. Por fim, mediante baixa taxa de resfriamento e elevada taxa de cisalhamento, as partículas desenvolvem morfologia globular (figura 2.3d) (FLEMINGS, 1991).

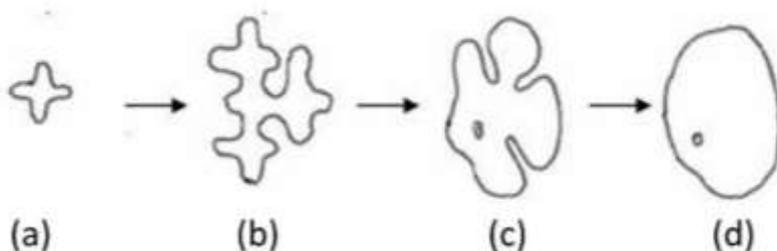


Figura 2.3 Esquema do mecanismo de globularização da pasta metálica a partir da solidificação controlada (adaptado de FLEMINGS e MARTINEZ 2006).

A segunda categoria, por sua vez, ocorre mediante a aplicação da deformação plástica no metal sólido, a qual induz a formação de contornos de grãos de alto ângulo. Quando esse metal é reaquecido ao estado semissólido, a microestrutura é recristalizada e o líquido formado molha os contornos dos novos grãos formados, destacando-os da dendrita original. A figura 2.4 apresenta uma sequência esquemática da evolução da microestrutura durante essa etapa do processo. Tais técnicas são indicadas para a fabricação de insumos metálicos que possuem elevado ponto de fusão (FAN, 2002).

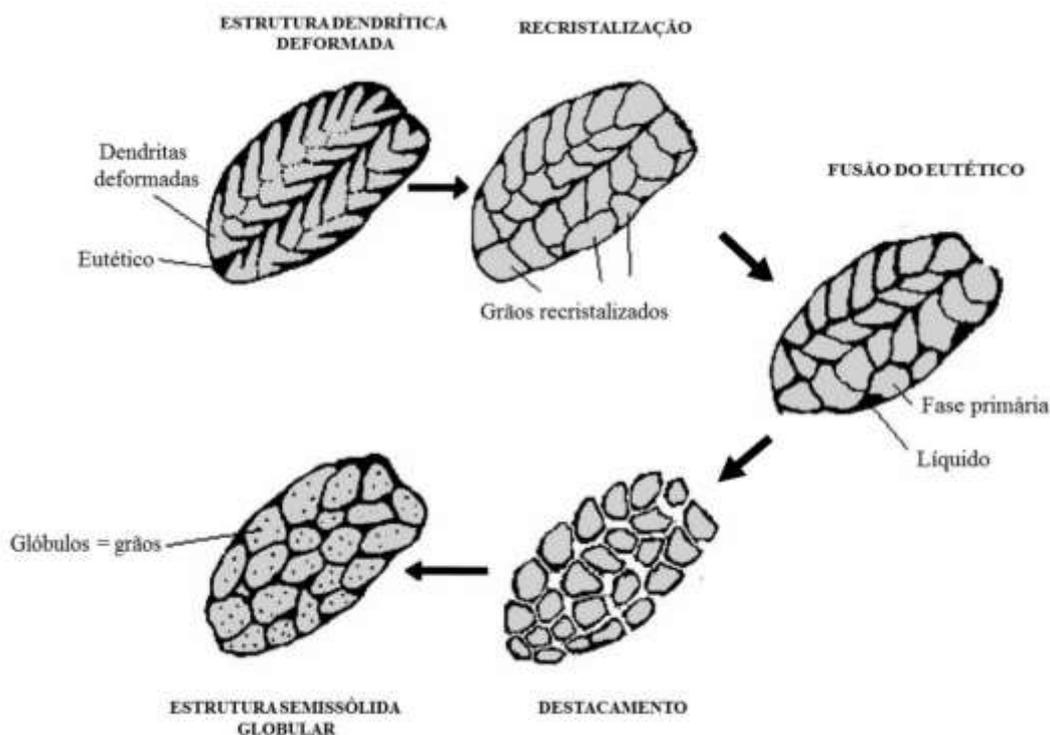


Figura 2.4 Sequência esquemática da evolução morfológica de um semissólido submetido a uma prévia deformação a plástica (adaptado de ZOQUI e ROBERT, 2001).

Atkinson (2005), lista as principais técnicas utilizadas para a obtenção de estruturas globulares, entre as quais destacam-se:

- (1) Agitação eletromagnética. Essa técnica envolve a agitação eletromagnética (a qual evita a contaminação da matéria-prima e o aprisionamento de gases normalmente identificados na agitação mecânica) na pasta metálica com o objetivo de quebrar as dendritas na medida em que elas crescem durante o processo de solidificação. A maioria das ligas de alumínio comerciais aplicadas no processamento semissólido utiliza essa técnica de globularização. Existem alguns problemas associados a essa rota, os quais incluem a heterogeneidade do tamanho das partículas de fase primária formadas.
- (2) *Sprayforming*. Essa é uma técnica relativamente cara, normalmente aplicada a ligas que não podem ser globularizadas por outras rotas. Seu princípio de funcionamento envolve a atomização de um jato de metal líquido seguido da coleta dessas gotas em um molde. O resultado é a formação de uma microestrutura fina e equiaxial ideal para o processo de tixoconformação.
- (3) SIMA (*Stress-Induced and Melt-Activated Process*) e RAP (*Recrystallization and Partial Melting*). Ambas as rotas se baseiam na aplicação de tratamentos termomecânicos. A diferença entre elas reside no fato de que no RAP a deformação ocorre a morno, enquanto na SIMA, ocorre em duas etapas, sendo a primeira à quente e a segunda à frio. As principais desvantagem de tais técnicas estão relacionadas com a variação da quantidade de energia de deformação acumulada na seção transversal das matérias-primas, que resultam na formação glóbulos heterogêneos, e na dificuldade e elevado custo atrelado à deformação plástica de matérias-primas de grande volume.

Além das rotas descritas, existem outras alternativas para a produção dessas matérias-primas, tais como o refinamento químico dos grãos, a vibração ultrassônica, processo *New Reocasting* (NRC), *New MIT*, *Direct Thermal Method* (DTM) e entre outras (FAN, 2002; Mohammed, 2013)

2.2.3 Reaquecimento ao estado semissólido

A etapa de reaquecimento ao estado semissólido é uma fase crítica do processo de tixoconformação, pois envolve a formação da fração líquida projetada e a transformação da microestrutura em morfologia não dendrítica, processos que estão diretamente relacionados com o comportamento de deformação a ser desenvolvido pela pasta metálica. Essa etapa pode ser dividida em duas fases, o aquecimento ao estado semissólido e o tratamento isotérmico.

A necessidade de aquecer a matéria-prima de forma precisa e homogênea ao estado semissólido requer a aplicação de estratégias de aquecimento adequadas e seleção dos respectivos equipamentos e sistema de controle de temperatura.

Nos processos industriais, os métodos de aquecimento mais utilizados empregam fornos de indução ou fornos resistivos. A vantagem da utilização de fornos resistivos está relacionada ao seu relativo baixo custo e à facilidade de operação e controle do processo. Por outro lado, a sua principal desvantagem reside nas baixas taxas de aquecimento, resultado da necessidade de transferência de calor da superfície da matéria-prima para o seu interior. A utilização de fornos indutivos nessa etapa do processo permite um aquecimento significativamente mais rápido, pois o calor é gerado por correntes elétricas induzidas em todo volume do material, sendo válido mencionar que, em decorrência do chamado “*skin effect*”, tais correntes elétricas tendem a se concentrar próximo à superfície da matéria-prima. O “*skin effect*” pode ser caracterizado pelo parâmetro denominado de profundidade de penetração, o qual representa a distância medida a partir da superfície do metal para o seu interior, na qual estão concentradas aproximadamente 86% da potência induzida na matéria-prima. Esse parâmetro é importante para a tixoconformação, pois o aquecimento heterogêneo do semissólido pode resultar em frações líquidas e morfologias igualmente heterogêneas. Dessa forma, para o desenvolvimento de um semissólido homogêneo, recomenda-se a aplicação de profundidades de penetração elevadas, a qual pode ser atingida mediante o controle da frequência dos fornos de indução (quanto menor a frequência aplicada, menor o *skin effect* e maior a profundidade de penetração) (HIRT e KOPP, 2009).

O tratamento isotérmico deve ser longo o suficiente de modo a permitir o desenvolvimento de uma estrutura de morfologia globular e, ao mesmo tempo, evitar o crescimento demasiado dos grãos, o qual pode ser prejudicial às propriedades mecânicas das peças tixoconformadas. Ademais, o processo deve ser controlado, para que assim seja garantida a uniforme distribuição de temperatura no material e a consequente distribuição homogênea da fração líquida. Por isso, a fase de reaquecimento precisa ser otimizada para que se possa obter um material semissólido com características adequadas para o processo de tixoconformação (FAN, 2002; HIRT e KOPP, 2009; KIRKWOOD *et al.*, 2010).

As transformações morfológicas ocorridas no metal semissólido durante o tratamento isotérmico são promovidas pela tendência da fase sólida desenvolver maior estabilidade, a qual é obtida por meio da redução da energia livre na interface sólido/líquido. Os mecanismos que colaboram com essas transformações morfológicas são denominados de *Ostwald ripening* e de coalescência (FLEMINGS, 2005; KIRKWOOD *et al.*, 2010).

Na coalescência, as partículas de tamanho equivalente se aproximam e se unem, gerando partículas de maior tamanho, enquanto o *Ostwald ripening* acontece em soluções saturadas, quando partículas maiores crescem por meio da incorporação de partículas menores. A figura 2.5 apresenta um esquema descritivo de ambos os mecanismos.

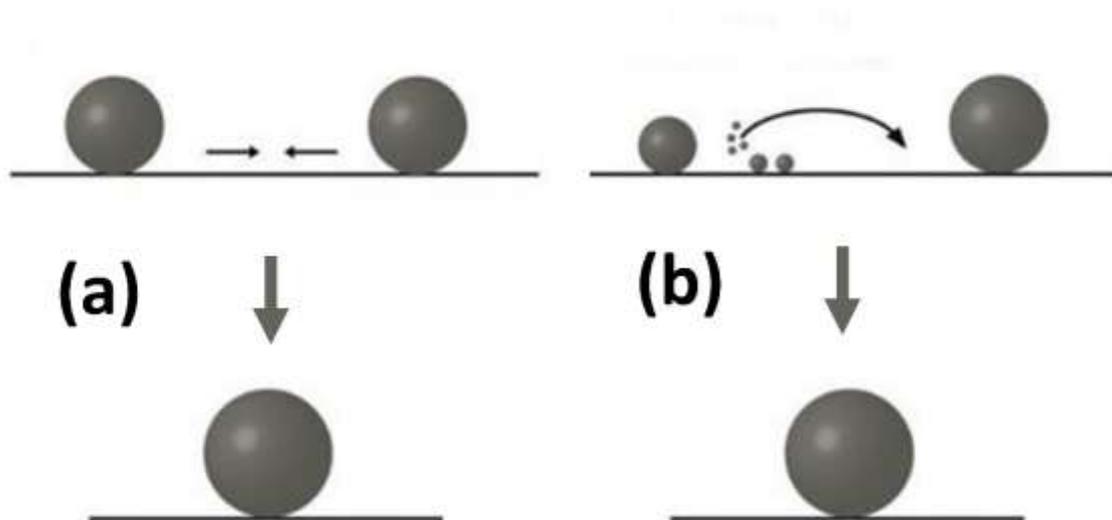


Figura 2.5 Esquema descritivo dos mecanismos de engrossamento no estado semissólido: coalescência (a) e *Ostwald ripening* (b) (adaptado de POMPE, 2014).

Estudo realizado por Loue e Suery (1995) revelou que a aplicação de deformação plástica na matéria-prima antes do seu reaquecimento ao estado semissólido exerce forte influência sobre as transformações estruturais ocorridas no tratamento isotérmico. Nesse trabalho, os autores avaliaram a liga A356 e verificaram que a aplicação de trabalho a frio no metal, antes do seu reaquecimento, promove rápida globularização da fase sólida.

2.2.4 Comportamento reológico

A reologia pode ser definida como a área da física que estuda o escoamento e a deformação da matéria. Ela descreve a mecânica dos corpos deformáveis e expressa quantitativamente a relação entre os parâmetros tensão, deformação e tempo, os quais podem ser influenciados por diversas variáveis do processo, como por exemplo, pela temperatura (LASHKARI e GHOMASHCHI, 2007). A reologia do metal no estado semissólido tem atraído cada vez mais a atenção de diversos pesquisadores devido à necessidade de se compreender o complexo comportamento de deformação da pasta metálica para que se torne possível o controle do seu processamento (FAN, 2002).

O principal parâmetro da reologia do semissólido metálico é a viscosidade, a qual é definida como uma grandeza que quantifica a resistência do fluido ao escoamento (BRUNETTI, 2007). Essa propriedade é uma indicação da capacidade de preenchimento do semissólido no molde e exerce influência sobre a força necessária para a deformação do metal (LASHKARI e GHOMASHCHI, 2007). A viscosidade da pasta metálica é expressa em termos de viscosidade aparente, a qual é determinada pela taxa de cisalhamento, pressão, temperatura e tempo (ATKINSON, 2005; HIRT e KOPP, 2009).

O metal semissólido aplicado na tixoconformação, usualmente, apresenta duas propriedades reológicas específicas: a tixotropia e a pseudoplasticidade. A tixotropia representa a forma como a viscosidade, a uma dada taxa de deformação, varia com o tempo. A pseudoplasticidade, por sua vez, expressa à forma como a viscosidade é influenciada pela taxa de deformação (FAN, 2002).

Além da taxa de cisalhamento e do tempo, outros parâmetros relacionados ao processamento do material semissólido exercem influência sobre a viscosidade da pasta metálica, tais como, a fração líquida, a temperatura e as características apresentadas pela fase sólida (morfologia, tamanho e distribuição na matriz líquida) (FAN, 2002). A viscosidade é intensamente dependente da temperatura, pois, de forma geral, quanto maior a temperatura do material, maior será a fração líquida e, conseqüentemente, menor será a viscosidade (ATKINSON, 2005). Quanto à morfologia da fase sólida, como já foi mencionado, as partículas globulares tendem a se deslocar mais facilmente entre si, enquanto as estruturas dendríticas tendem a se emaranhar, desenvolvendo maior resistência à deformação, resultando em maiores viscosidades (LASHKARI e GHOMASHCHI, 2007).

Os ensaios normalmente aplicados para a determinação da viscosidade em matérias-primas para a tixoconformação são a compressão entre placas paralelas, a extrusão direta ou indireta e o teste de indentação. A técnica de compressão entre placas paralelas é vastamente utilizada devido a sua simplicidade de operação. Em tal método, uma tensão constante é aplicada à superfície superior do material semissólido e seu comportamento reológico é investigado mediante análise da variação da deformação em função do tempo. Por meio de dados obtidos da curva de “deformação *versus* tempo” e de equacionamentos matemáticos, torna-se possível estimar a viscosidade do material semissólido. Essa técnica é indicada para caracterização de pastas metálicas de elevada fração baixa fração líquida (< 50 %) (KIRKWOOD *et al.*, 2010).

A figura 2.6 exhibe uma curva típica de força *versus* deslocamento obtida a partir da deformação de materiais no estado semissólido. Observa-se intenso aumento da força no início da deformação, cuja origem tem dividido opiniões entre pesquisadores. Segundo Atkinson (2005), esse aumento é promovido pelo contato entre as partículas da fase sólida que se aglomeram durante o repouso do semissólido. Com o aumento da força e deformação, as conexões entre as partículas sólidas começam a ser fragmentadas e a força necessária para deformar o material é reduzida. Na seqüência, a pasta metálica continua a se deformar e expulsa o líquido do seu interior para a sua superfície. Esse evento promove, mais uma vez, o contato entre as partículas sólidas e a força aumenta novamente. Entretanto, outros estudos indicam que as partículas podem se comportar de maneira não coesiva (TZIMAS e ZAVALIANGOS, 1999; GOURLAY e DAHLE, 2007; KAREH *et al.*, 2014; SU *et al.*, 2019). Nesse caso, o pico de força é explicado pelo trabalho que seria necessário para que

ocorresse a dilatação das partículas, ou seja, para que elas se empurrassem mutuamente e, assim, pudessem escoar de maneira mais livre (KAREH et al., 2014).

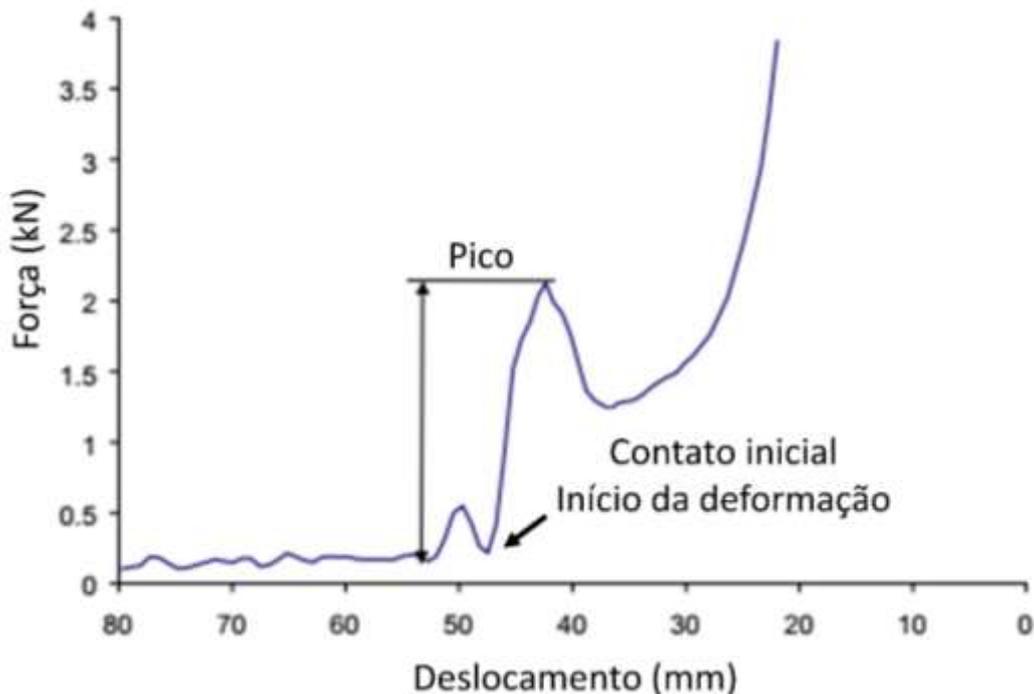


Figura 2.6 Curva típica de força versus deslocamento obtida a partir da deformação de materiais no estado semissólido (adaptado de ATKINSON, 2005).

2.2.5 Estado atual da arte

O processamento de metais via tixoconformação apresenta uma série de vantagens quando comparado às rotas convencionais aplicadas na fabricação de peças metálicas, as quais tornam essa técnica competitiva.

Quando comparado à fundição convencional, a alta viscosidade da pasta metálica evita que a injeção da matéria-prima no molde ocorra sobre condições turbulentas, reduzindo a probabilidade de surgimento de possíveis defeitos advindos do aprisionamento de ar. A segunda vantagem está relacionada com a menor perda de volume do material durante a solidificação em decorrência da contração, o que permite a fabricação de peças que possuam maior variação de seção transversal. Ademais, as menores temperaturas empregadas no

processamento semissólido promovem aumento significativo no tempo de vida útil das ferramentas e moldes.

Quando comparado com o forjamento convencional, a tixoconformação promove redução significativa nas cargas necessárias para deformar os materiais, permitindo a fabricação de peças de geometrias complexas, as quais dificilmente poderiam ser fabricadas por forjamento. Essas baixas cargas também resultam no aumento de tempo de vida útil das ferramentas e moldes utilizados no processo. Além disso, a capacidade de produção de peças com dimensões próximas às finais reduz a necessidade de aplicação de usinagem após o processamento.

Kapranos (2019) realizou estudo no qual foi apresentado o estado da arte do processamento semissólido de metais. De acordo com o autor, verificou-se que as ligas de alumínio (Al) e magnésio (Mg) foram as que, até aquele momento, alcançaram sucesso em estágio comercial. A figura 2.7 exibe peças de Al que são processadas no estado semissólido.

Ainda segundo Kapranos (2019), o desenvolvimento das técnicas de processamento de metais no estado semissólido, ao ponto de serem consideradas rotas convencionais de processamento de metais, depende de dois fatores. O primeiro deles está relacionado com a consistente capacidade de fabricação de matérias-primas aptas ao processamento semissólido, de modo que elas possam ser aplicadas na fabricação de peças em larga escala. O segundo fator citado pelo autor é a necessidade de se expandir o portfólio de ligas a serem aplicadas nesse processamento, de modo que os requisitos das mais diversas aplicações possam ser atendidos.

Dessa forma, verifica-se a necessidade do desenvolvimento e aplicação de novas ligas, as quais atendam aos requisitos desse processamento, de modo a manter tal rota competitiva perante as convencionais. O sistema de ligas de alta entropia, por apresentarem ampla possibilidade de configurações composicionais, apresenta-se como potenciais matérias-primas para o processamento no estado semissólido.

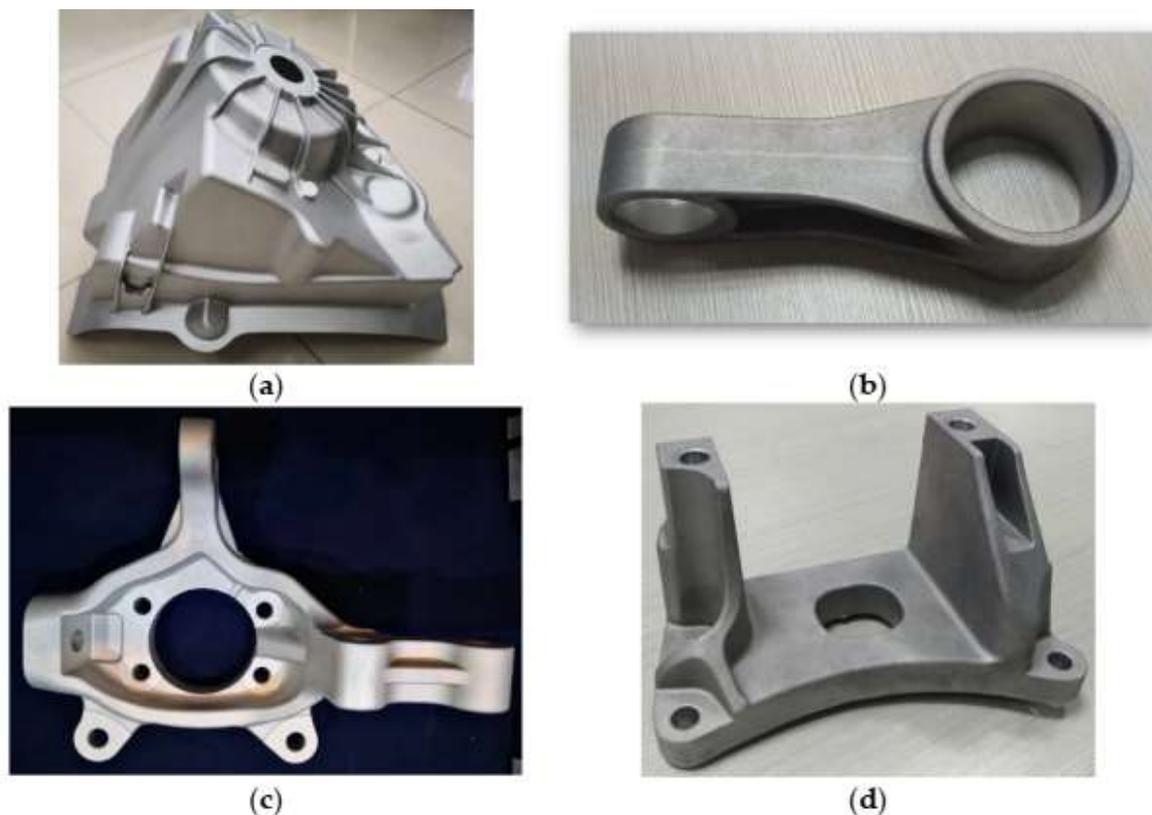


Figura 2.7 Peças automotivas processadas no estado semissólido: (a) carenagem do motor; (b) biela, (c) braço articulado e (d) suporte do motor (KAPRANOS, 2019).

2.3 Ligas de alta entropia

Tradicionalmente, os metais utilizados nas mais diversas aplicações, possuem composições baseadas em um elemento ou composto principal. Embora metais puros com baixos níveis de impureza sejam utilizados para produção de joias, equipamentos elétricos e algumas outras aplicações específicas, sabe-se que a adição de elementos de liga contribui para a adequação das propriedades mecânicas, físicas e químicas dos metais às suas respectivas aplicações. Por isso, a grande maioria das ligas metálicas possui múltiplos componentes. Por diversas vezes, metalurgistas tentaram desenvolver ligas metálicas com grandes quantidades de diferentes elementos, entretanto, essa rota não se mostrava promissora, pois a fusão de tais materiais ocorria em temperaturas elevadas e resultavam em ligas muito duras e frágeis. Um outro fator que torna desafiador o desenvolvimento de ligas

com tais características são as complexas e indesejadas estruturas formadas. Essa informação pode ser constatada a partir da análise de diagramas de fases binários e ternários. A maioria desses diagramas exibe a formação de compostos intermetálicos (CI), os quais são estruturas ordenadas com composições equiatômicas, ou fases intermediárias (FI), as quais são compostos semelhantes a uma solução sólida, que possuem amplo intervalo composicional, também chamadas de fases intermetálicas. Por exemplo, os diagramas de fases dos sistemas Al-Cu e Cu-Zn possuem 13 e 5 fases em equilíbrio das estruturas CIs e FIs, respectivamente. Os diagramas de fases ternários são ainda mais complexos em termos de variedades de CIs e FIs. Por exemplo, o diagrama de fases do sistema Al-Cu-Zn possui mais de 20 CIs e FIs em equilíbrio no estado sólido. Diagramas de fases quaternários tendem a desenvolver número ainda maior dessas estruturas. Por muitos anos, esses fatores desmotivaram o desenvolvimento de ligas de múltiplos componentes com elevadas concentrações de elementos de liga (GAO, 2016).

Estudos publicados em 2004 quebraram esse paradigma ao introduzir na metalurgia clássica os conceitos de ligas de múltiplos elementos principais (CANTOR *et al.*, 2004), também denominadas como ligas de alta entropia (CHEN *et al.* 2004; HSU *et al.*, 2004; HUANG *et al.*, 2004; YEH *et al.*, 2004), ampliando os horizontes de pesquisa por novas ligas com composições complexas.

Em um desses estudos, publicado por Cantor e colaboradores (2004), os autores apresentaram uma série de importantes conclusões a respeito dessa nova estratégia de *design* de ligas metálicas. A primeira delas foi que as ligas equiatômicas contendo 20 componentes (5% at. de Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb, e Mg) e outra composta por 16 elementos (6.25% at. de Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Zn, e Mg) possuíam microestrutura multifásica, cristalina e frágil. Essas características foram encontradas na condição bruta de solidificação quando as ligas foram produzidas tanto a partir de um forno de indução quanto mediante uma rápida solidificação obtida por uma fusão rotativa. Surpreendentemente, eles descobriram que as ligas eram predominantemente formadas por uma única fase primária de estrutura CFC, a qual possuía uma alta concentração de metais de transição, como o Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Com base nessa informação, o autor descobriu uma liga de composição equiatômica, CoCrFeMnNi, formada por uma única solução sólida CFC que exibia uma microestrutura dendrítica na condição bruta de solidificação. Além disso, baseado nessa composição, uma série de outras ligas

contendo de seis a nove elementos (a exemplo do Cu, Ti, Nb, V, W, Mo, Ta e Ge) foram investigadas. Cantor e colaboradores verificaram que todas as ligas apresentavam dendritas primárias CFC formada por metais de transição, como o Nb, Ti e o V. Por outro lado, os elementos de maiores eletronegatividades, como o Cu e Ge, eram segregados das dendritas para regiões interdendríticas. Com essas informações, os autores concluíram que o número total de fases desenvolvidas era sempre significativamente menor que o número de equilíbrio máximo permitido pela regra de fases de Gibbs e ainda menor que o número máximo permitido pelas condições de solidificação fora do equilíbrio.

Yeh e colaboradores (2004) contribuíram com a discussão a respeito dessas ligas quando apresentaram a hipótese de que a alta entropia de mistura configuracional associada aos sistemas de múltiplos componentes promove maior estabilidade das soluções sólidas frente aos compostos intermetálicos. Segundo os autores, na medida que o número de elementos na liga é aumentado, a contribuição da entropia para o total de energia livre do sistema superaria a contribuição da entalpia e, dessa forma, as soluções sólidas seriam estabilizadas. Esses autores cunharam o nome de ligas de alta entropia (LAE) para a classe de ligas metálicas formadas por cinco ou mais elementos em concentrações relativamente altas (5 a 35% at.). No entanto, o principal papel atribuído à entropia da mistura na estabilidade de soluções sólidas é questionável (MIRACLE e SENKOV, 2017). Por exemplo, como demonstrado por Otto *et al.* (2016), a liga Cantor se decompõe após exposições muito longas (500 dias) a temperaturas próximas a 500-700 °C, indicando que a microestrutura monofásica composta por uma solução sólida CFC e frequentemente observada não corresponde à condição termodinamicamente mais estável. Outros autores sugeriram uma série de outros nomes, como ligas de múltiplos elementos principais, ligas de composições complexas, ligas multicomponentes, entre outros (MIRACLE e SENKOV, 2017). Entretanto, devido a sua popularidade, mesmo que a entropia não seja o principal fator responsável pelas propriedades e microestruturas dessas ligas, o termo ligas de alta entropia é o nome que prevalece e, por isso, será aquele utilizado neste trabalho.

2.3.1 Principais características

Segundo Yeh (2006), essa nova estratégia de desenvolvimento de ligas metálicas promove a formação de características peculiares aos materiais pertencentes a esse novo sistema. O autor dividiu essas características em quatro principais: a alta entropia, estrutura cristalina distorcida, lenta difusão e o “efeito coquetel”.

A característica da alta entropia é a assinatura do conceito das LAE e propõe que o aumento da entropia configuracional em ligas equiatômicas (ou próximas disso) compostas por cinco ou mais elementos favorecem a formação de soluções sólidas em detrimento dos compostos intermetálicos. A entropia configuracional de mistura para uma liga equiatômica pode ser calculada pela equação (YEH *et al.*, 2004):

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (2.1)$$

onde que R é a constante dos gases e X_i é a concentração dos elementos da liga em porcentagem atômica. Considera-se uma liga como de alta entropia se ela possui entropia de mistura superior a $1,5 R$. Nesse caso, ligas de baixa entropia são ligas com entropia menor do que $1,0 R$, e aquelas que apresentam valores intermediários são classificadas como ligas de média entropia (vide figura 2.8) (GAO *et al.*, 2016). No entanto, segundo Miracle e Senkov (2017), essa classificação é limitada, pois considera apenas a entropia configuracional, enquanto a vibracional, eletrônica e magnética são ignoradas. Além do fato de que a hipótese da alta entropia é baseada em observações realizadas apenas em amostras nas condições brutas de solidificação, o que torna complicada a interpretação dos resultados.



Figura 2.8 Tipos de ligas baseado em sua entropia configuracional (GAO *et al.*, 2016)

A característica da estrutura cristalina distorcida se dá em função da formação de fases compostas por átomos de raios atômicos muito diferentes. A distorção gerada em cada sítio da rede depende do tamanho do átomo que ocupa aquele sítio e dos tamanhos dos átomos em seu entorno. Essa distorção é considerada mais severa nas LAE do que aquelas encontradas em ligas convencionais.

A característica da difusão lenta resulta da difusão cooperativa de um grande número de espécies atômicas diferentes ocorrer em uma rede cristalina bastante distorcida (YEH, 2006). GAO *et al.* (2016) listam diversas vantagens que as LAE podem exibir pelo fato de apresentarem difusão lenta: maior facilidade de supersaturação e precipitação fina, temperatura de recristalização elevada, reduzida cinética de crescimento de grão, entre outras. Entretanto, Miracle e Senkov (2017) questionam a generalização desse efeito devido ao fato de que ele foi identificado a partir da observação de efeitos secundários que foram interpretados como resultado de difusão lenta, e não da medida direta da difusão em si. Os autores mostraram que a difusão em uma liga $\text{CoCrFeMn}_{0,5}\text{Ni}$ não é substancialmente diferente do observado em ligas convencionais. Essa é uma questão difícil de resolver, pois a difusão em sistemas multicomponentes é bastante complexa, e uma análise mais completa necessitaria da medição experimental de diversas ligas para verificar a veracidade dessa característica.

A última característica do “efeito coquetel” refere-se às propriedades dos elementos constituintes das ligas. Por exemplo, a adição de elementos leves reduz a densidade da liga. No entanto, além da propriedade individual de cada elemento do composto, a interação entre os diferentes elementos também deve ser considerada. A exemplo do Al, que é um elemento macio e de baixo ponto de fusão, mas que, quando adicionado às LAE, contribuem para o endurecimento das ligas. A figura 2.9 exibe a curva de dureza *versus* concentração de Al na liga $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$. Verifica-se claramente que a dureza aumenta significativamente com a concentração do Al. Isso ocorre devido à formação da estrutura CCC, em decorrência da forte ligação coesiva entre o Al e os demais elementos e devido ao seu elevado raio atômico. Dessa forma, as propriedades macroscópicas das LAEs originam-se não apenas da média das propriedades de seus elementos constituintes, mas também dos efeitos produzidos pelas reações entre os diferentes elementos e das distorções promovidas na rede cristalina (TSAI *et al.*, 2014).

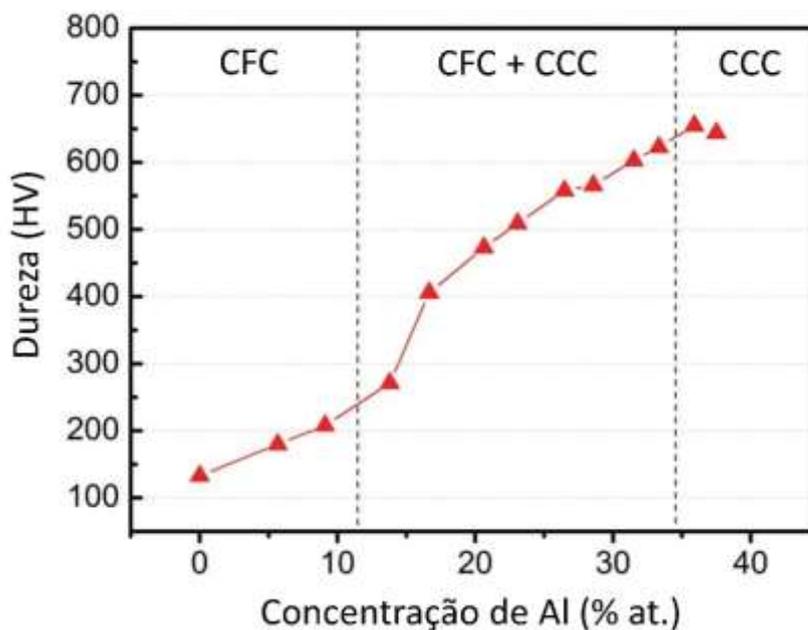


Figura 2.9 Curva de dureza versus concentração de Al na liga $Al_xCoCrCuFeNi$ (adaptado de TSAI *et al.*, 2014).

2.3.2 Principais categorias de ligas de alta entropia

Miracle e Senkov (2017) realizaram profunda revisão a respeito das ligas de alta entropia, na qual foram descritas 408 diferentes LAEs. Nesse estudo, os autores classificaram as ligas em sete diferentes categorias: ligas de metais de transição 3d, ligas refratárias, ligas leves, ligas de metal de transição 4f, ligas de latão e bronze, ligas de metais preciosos e ligas de compostos intersticiais. Dentre as categorias propostas, duas concentram a maior parte de pesquisas realizadas: as ligas de metais de transição 3d e as ligas refratárias. Todas essas categorias estão ilustradas na figura 2.10.

As ligas de metais de transição 3d foram identificadas como as mais estudadas, as quais continham pelo menos quatro dos seguintes nove elementos: Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti e V. Nota-se que 5 desses 9 elementos estão presentes na liga de Cantor (CoCrFeMnNi), a qual é considerada um protótipo modelo para o desenvolvimento de ligas formadas por uma única fase de solução sólida. Em função de suas composições e

propriedades, as LAEs de metais de transição 3d podem ser consideradas como uma extensão dos aços inoxidáveis e superligas.

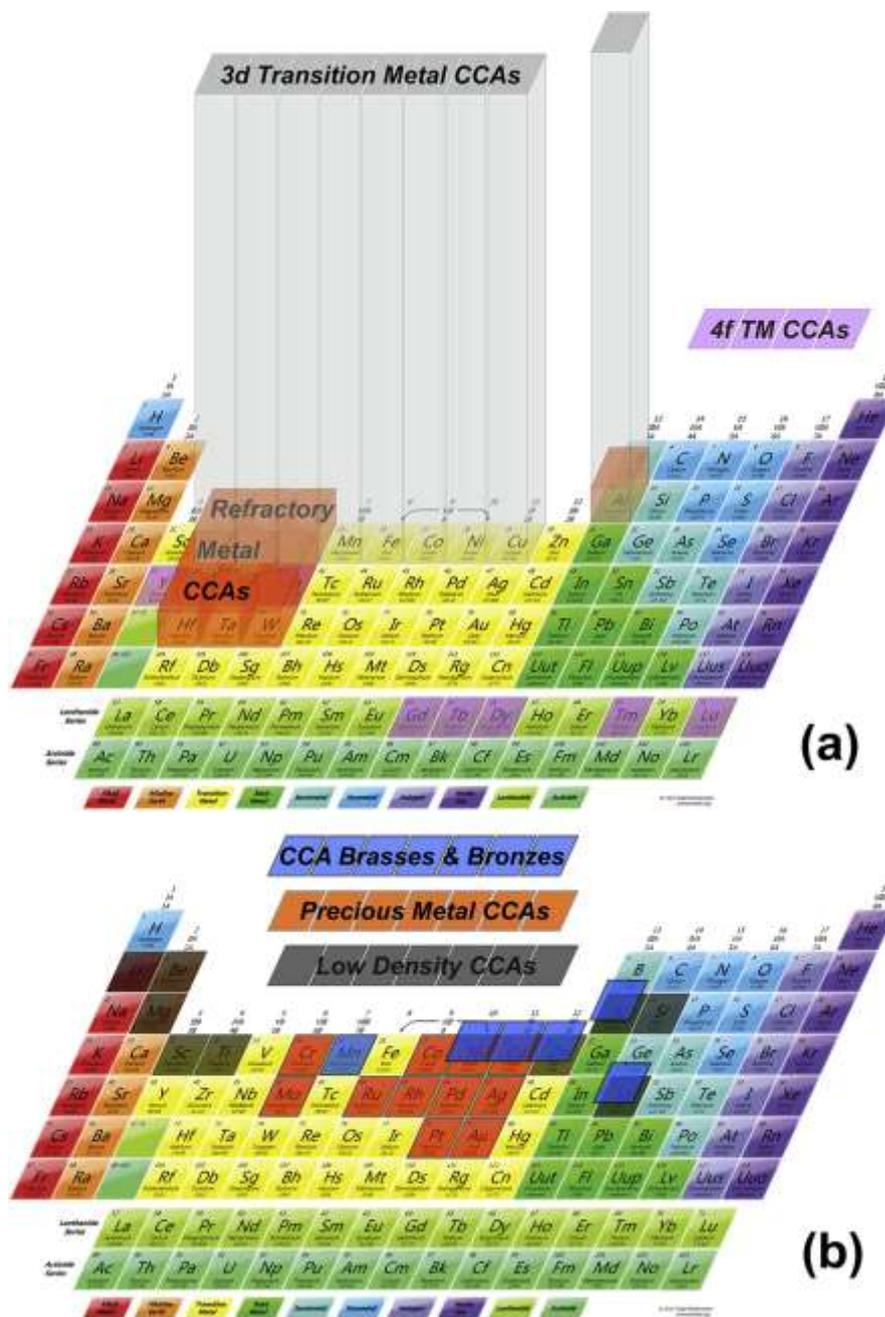


Figura 2.10 Seis das 7 categorias de ligas de alta entropia por grupos de elementos: (a) ligas de metais de transição 3d (3d *transition metal CCA*), ligas refratárias (*refractory*), ligas de metal de transição 4f (4f *TM CCAs*); (b) ligas leves (*low density CCAs*), ligas de metais preciosos (*precious metal CCAs*) e ligas de latão e bronze (*CCA Brasses e Bronzes*); Ligas de concentrações complexas = Ligas de alta entropia (*CCAs*). (MIRACLE e SENKOV, 2017).

A categoria de metais refratários consiste em ligas que possuem em sua composição pelo menos quatro desses nove elementos: Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, e Zr, somados ao Al. Essas ligas são frequentemente desenvolvidas baseadas nos seguintes grupos de elementos: MoNbTaW, HfNbTaZr, CrMoNbTa ou CrNbVZr. É comum que sejam adicionados nessas ligas os elementos Al e Si com o objetivo de reduzir suas densidades e aperfeiçoar as propriedades mecânicas. Essa categoria foi inspirada pelo objetivo de desenvolver ligas estruturais que suportassem elevadas temperaturas. Por sinal, essa foi a primeira tentativa de dividir as LAEs em classes, com o objetivo de atingir um conjunto específico de propriedades que atendessem aos requisitos de uma aplicação específica. A variedade de ligas dessa categoria apresenta um amplo intervalo de propriedades, tais como pontos de fusão (2128 - 3695 K), densidade (4.5 - 19.4 g/cm³) e módulo de elasticidade (68 - 411 GPa). Essa característica fornece significativa flexibilidade na seleção dos elementos com o objetivo do alcance de uma propriedade específica. Por exemplo, para ligas de baixa densidade, deve-se dar preferência aos elementos Cr, Nb, V e Zr, enquanto que para ligas de elevado ponto de fusão, os elementos Mo, Nb, Ta and W devem ser utilizados.

2.3.3 Variedade de composições e microestruturas

Explorar o amplo intervalo de novas possibilidades de desenvolvimento de ligas e sistemas de ligas era ideia central dos primeiros trabalhos publicados sobre LAEs. Essa nova abordagem aplicada no *design* de ligas ofereceu uma rica oportunidade de se descobrir materiais com características e propriedades diferenciadas, as quais não eram comumente encontradas nas ligas convencionais. De fato, essa expectativa foi suprida, uma vez que a literatura já reporta LAEs que demonstraram exibir excelentes funções estruturais, como por exemplo, resistência à fratura que excede aquelas normalmente encontradas em metais puros e ligas metálicas (GLUDOVATZ *et al.* 2014). Uma grande variedade de microestruturas também já foi encontrada nas diversas LAEs, como soluções sólidas monofásicas, ligas multifásicas, microestruturas nanocristalinas e estruturas amorfas (MIRACLE e SENKOV, 2017). Apesar da variedade de possibilidades microestruturais, em geral, desde a sua descoberta, a maioria das pesquisas realizadas sobre LAEs focavam no desenvolvimento de soluções sólidas monofásicas (MIRACLE e SENKOV, 2017). Apenas em anos mais

recentes, houve um incentivo ao desenvolvimento de LAEs multifásicas a partir de resultados obtidos por trabalhos que reportaram a descoberta de uma microestrutura multifásica que exibia atrativas propriedades estruturais a altas temperaturas (MIRACLE *et al.*, 2014; MIRACLE, 2015).

Um outro fato interessante em relação às LAEs é que no processo de desenvolvimento das ligas não há mais a tendência de buscar composições nas extremidades dos diagramas de fase e passa a focar-se nas regiões centrais dos mesmos, onde evidentemente se pode encontrar número muito maior de composições, e, conseqüentemente, obter propriedades mais amplas, tanto estruturais como funcionais.

2.3.4 Tixoconformação de ligas de alta entropia

As LAE oferecem grande oportunidade de exploração por processamento semissólido, já que a obtenção de composições de alto desempenho e que sejam susceptíveis à tixoconformação podem representar aumento da aplicação dessa tecnologia. Outro fato interessante é a identificação de LAE que possam ser processadas no estado semissólido, o qual representa rota viável para a produção de componentes complexos.

Rogal (2017) publicou o primeiro trabalho a respeito do processamento de ligas de alta entropia no estado semissólido. O autor fundamentou a hipótese de seu estudo a partir de dados da literatura que indicavam que a substituição do Mn pelo Cu na liga de Cantor (CoCrFeMnNi) promovia a formação de microestrutura com duas fases CFCs em decorrência da segregação do Cu da fase primária (WU *et al.* 2016; WANG *et al.* 2016). Dessa forma, partindo-se da hipótese de que essas fases apresentariam diferentes pontos de fusão, Rogal propôs a realização de investigação a respeito da microestrutura e propriedades da liga CoCrCuFeNi obtidas em cada etapa de seu processamento via tixoconformação. Para tanto, o autor fundiu amostras da referida liga e em seguida, as submeteu à deformação plástica a frio, por meio da qual foi promovida, por compressão, redução de 50 % em suas alturas. Essas amostras deformadas foram aquecidas a 1150 e 1340 °C e em seguida, injetadas em um molde.

A figura 2.11 exibe a curva de fração líquida em função da temperatura obtida da integração de um resultado de DSC durante a fusão (aquecimento) de uma liga CoCrCuFeNi do trabalho do Rogal (2017). Verifica-se que, de fato, as duas fases presentes nessa liga possuem pontos de fusão significativamente diferente. Observa-se também que, após a fusão da primeira fase, tem-se um longo intervalo de temperatura no qual a fração líquida não aumenta significativamente, o que é uma excelente característica para o processamento no estado semissólido. Os pontos “A” e “B” exibidos no gráfico representam a temperatura na qual o processo de tixoconformação foi realizado. Em tais pontos, o autor relata que as frações líquidas estimadas pelos ensaios de DSC seriam de 15 e 35 % para os pontos A e B, respectivamente.

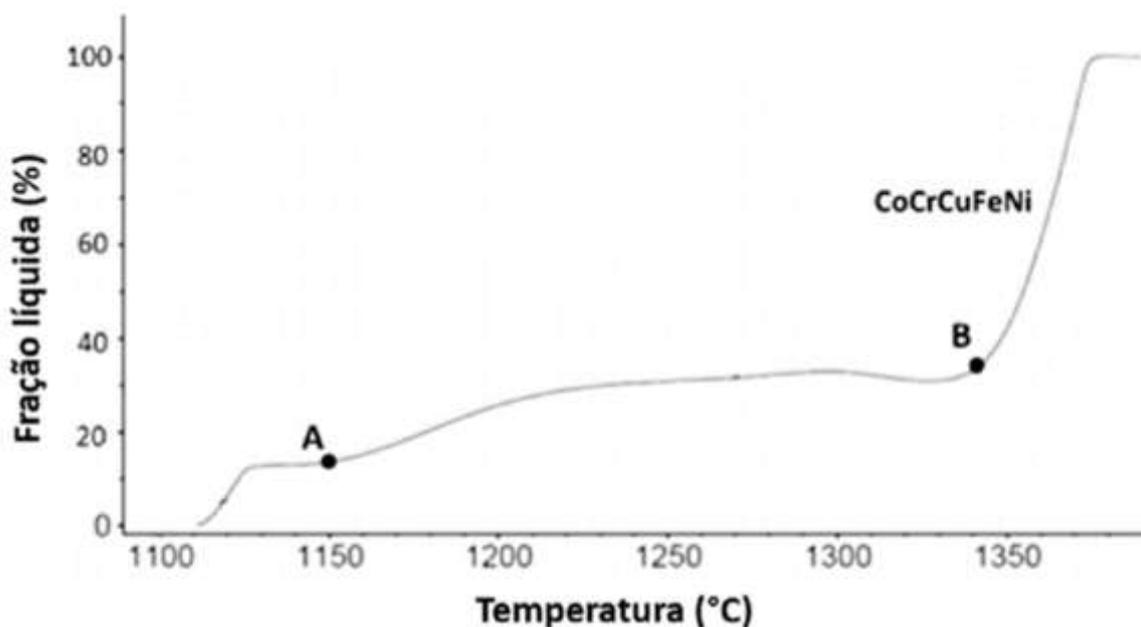


Figura 2.11 Fração líquida em função da temperatura obtida da integração de um resultado de DSC durante a fusão (ciclo de aquecimento) de uma liga CoCrCuFeNi (adaptado de ROGAL, 2017).

Rogal (2017) reportou que o processo de tixoconformação foi realizado com sucesso. A microestrutura das amostras tixoconformadas era composta por glóbulos de uma fase CFC que exibiam concentração equiatômica dos elementos Co, Cr, Fe e Ni, os quais estavam dispostos em uma matriz de fase igualmente CFC rica em Cu. A figura 2.12 apresenta detalhes da microestrutura da liga CoCrCuFeNi tixoconformada a 1150 °C a partir da qual o autor obteve tais resultado.

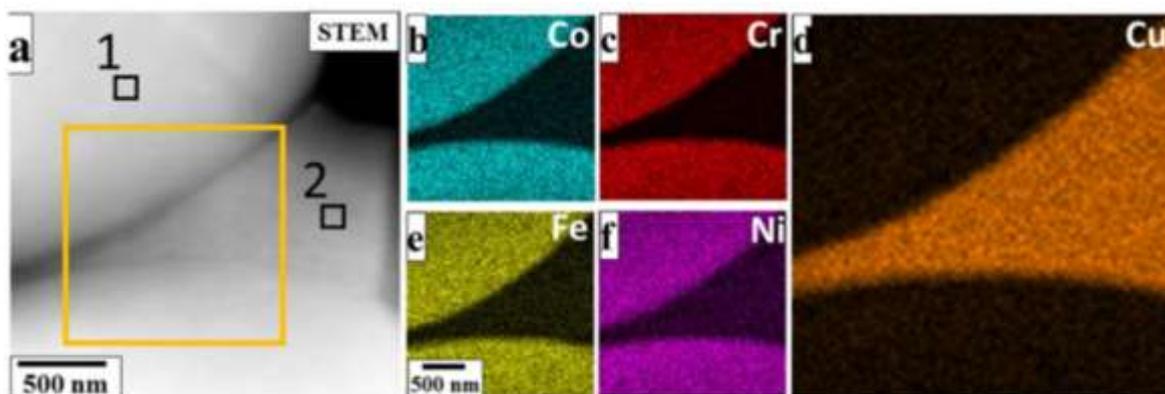


Figura 2.12. Detalhes da microestrutura da liga CoCrCuFeNi tixoconformada a 1150 °C. (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura, mostrando as regiões em que foram feitas análises composicionais por EDS. Distribuição dos elementos químicos na região destacada em ‘(a)’: (b) Co, (c) Cr, (d) Cu, (e) Fe e (f) Ni (ROGAL, 2017).

O tamanho médio das partículas da fase primária calculado por Rogal (2017) nos ensaios realizados a 1150 e 1340 °C foi de 11,6 e 28 μm , respectivamente. Ademais, o autor realizou ensaios de compressão de amostras extraídas dos materiais tixoconformados, a partir dos quais foram obtidos 395 MPa de limite de escoamento e tensão final de compressão de 1810 MPa à 40 % de deformação.

Os resultados exibidos por Rogal (2017) demonstram que a liga CoCrCuFeNi possui excelente potencial para o processamento no estado semissólido. Entretanto, segundo a literatura, as frações líquidas usualmente empregadas nos processos de tixoconformação variam entre 30 a 50%. O desenvolvimento de frações líquidas contidas nesse intervalo é importante por reduzir a viscosidade da pasta metálica de modo que ela possa preencher eficientemente o molde, permitindo a fabricação de peças de geométricas complexas. Ademais, quando contidas nesse intervalo, o material no estado semissólido tem a capacidade de suportar a própria massa, permitindo que o processo possa ser mais facilmente automatizado. As frações líquidas calculadas por Rogal (2017), mediante análise de imagens, para a liga CoCrCuFeNi quando aquecida a 1150 e 1340 °C foram de 14 e 17 %, respectivamente. Dessa forma, verifica-se que, para se atingir fração líquida no intervalo de 30 a 50 % mediante o aquecimento da liga CoCrCuFeNi, temperaturas substancialmente altas necessitariam ser aplicadas, o que poderia, de certo modo, inviabilizar o processo.

No entanto, dado que a adição de Cu ao sistema CoCrFeNi promove a formação de uma fase de menor ponto de fusão, em decorrência da segregação desse elemento, imagine-se que o aumento da concentração de Cu no sistema CoCrCu_xFeNi, resulte no aumento da fração volumétrica dessa fase que se funde primeiro. Ou seja, mediante a variação da concentração de Cu, seria possível controlar a fração líquida formada logo após a fusão da primeira fase, e, dessa forma, encontrar ligas que, a temperaturas relativamente reduzidas pudessem apresentar frações líquidas próximas do intervalo usualmente aplicado no processo de tixoconformação.

Diante do exposto, o presente trabalho objetiva investigar todas as etapas do processo de tixoconformação de ligas do sistema CoCrCu_xFeNi com diferentes concentrações de Cu.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais executados neste trabalho tiveram como objetivo a realização de uma da investigação sobre a microestrutura, morfologia, reologia e comportamento mecânico das ligas do sistema $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ ($x=0, 1, 2, 3$) no estado semissólido. Para esse fim, o trabalho foi dividido em três seções (Vide figura 3.1).

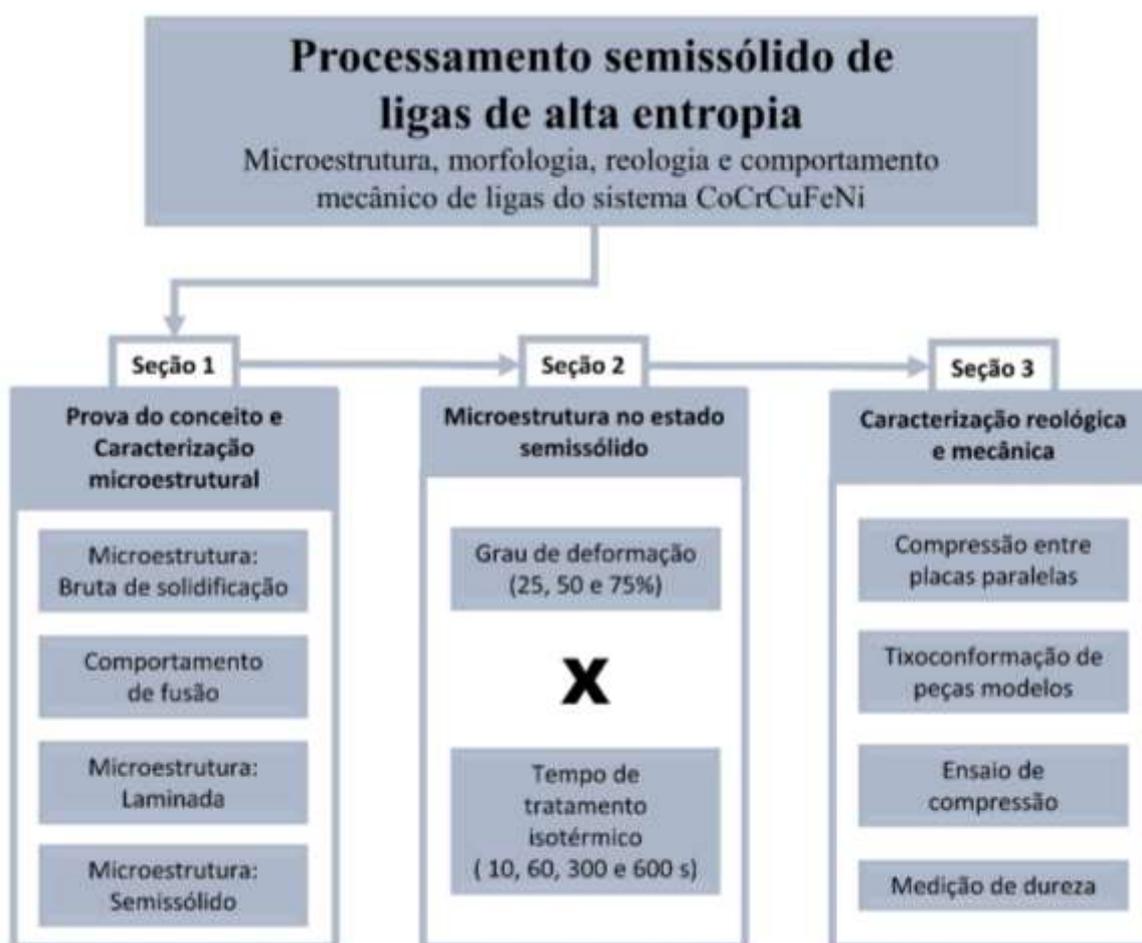


Figura 3.1 Fluxograma de análises realizadas em cada seção do trabalho.

Na primeira seção foi realizada a prova do conceito, na qual pequenos lotes das ligas estudadas foram produzidos e foi realizada a caracterização preliminar. Tal caracterização envolveu a avaliação da microestrutura no estado bruto de solidificação, análise do comportamento de fusão das ligas, avaliação da microestrutura na condição laminada e na condição tratada isotermicamente. Na segunda seção, o objetivo foi avaliar a influência do

grau de deformação aplicado à matéria-prima e o tempo de tratamento isotérmico sobre a microestrutura das ligas no estado semissólido. Por fim, a terceira seção teve a finalidade de analisar o comportamento reológico e mecânico das ligas selecionadas para o estudo. Para tanto, essa seção envolveu a realização de ensaios de compressão entre placas paralelas no estado semissólido, tixoconformação de peças modelos, ensaios de compressão e medições de dureza. A seguir, serão apresentados os detalhes a respeito das técnicas e equipamentos utilizados em cada seção.

3.1 Prova do conceito e caracterização microestrutural

Com o objetivo de avaliar se a variação da concentração de cobre nas ligas do sistema $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ promoveria o aumento da fração volumétrica da fase de menor ponto de fusão, quatro composições foram selecionadas. Para tanto, empregou-se os valores “x” = 0, 1, 2 e 3. O valor 3 foi estabelecido como limite superior porque a entropia configuracional de mistura dessa liga é igual a $1,475R$ de acordo com a equação estabelecida por Yeh e colaboradores (2004), ou seja, ela já poderia ser considerada uma liga de média entropia.

Selecionados os valores de “x”, lingotes de 50 g de cada composição foram produzidos por fusão a arco, utilizando-se eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho refrigerado de cobre. O processo de fusão foi todo realizado em atmosfera inerte rica em argônio, o qual envolveu a fusão dos elementos puros (> 99,5 % em massa) previamente decapados, tanto empregando processos químicos (soluções ácidas) como processo mecânico (lixamento). Cada amostra foi fundida pelo menos dez vezes a fim de que se garantisse boa homogeneidade química.

A composição química dos lingotes logo após a produção, ou seja, em seu estado bruto de solidificação foi verificada por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva usando um equipamento Shimadzu EDX-7000.

Amostras extraídas dos lingotes na condição bruta de solidificação foram então laminadas à temperatura ambiente até que se atingisse ~ 50 % de redução de espessura (de 2 para 1 mm). Foram realizados vários passes para alcançar a redução desejada, com as amostras sendo giradas alternadamente após cada passe (rotação de 90° no sentido anti-

horário e rotação de 90 ° no sentido horário). Essas amostras, produzidas por laminação cruzada, foram usadas para realizar o tratamento isotérmico no estado semissólido.

O tratamento isotérmico consistia em aquecer as amostras até uma temperatura alvo no estado semissólido, mantê-las nessa temperatura por 300 s e em seguida resfria-las rapidamente em água. A temperatura alvo desse tratamento foi determinada como 1175 °C, a qual foi selecionada por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), que foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 409, utilizando-se atmosfera dinâmica de He e taxa de varredura de 20 °C min⁻¹. A figura 3.2 exibe um esquema do sistema utilizado nos tratamentos isotérmicos. As amostras foram reaquecidas ao estado semissólido utilizando-se dispositivo com aquecimento por indução eletromagnética e atmosfera controlada (rica em argônio). O processo de indução não foi aplicado diretamente sobre a amostra devido a seu pequeno tamanho, o que não permitia acoplamento com a bobina empregada. Por isso, foi usado um susceptor de Nb para aquecê-la. A temperatura de ensaio foi controlada a partir do uso de um termopar tipo K. Nota-se que o termopar de controle ficava sob a amostra. A fim de evitar qualquer reação indesejável entre a amostra semissólida e o termopar, uma fina camada de ítria foi aplicada entre eles. Após a realização dos tratamentos isotérmicos, as amostras foram preparadas para caracterização microestrutural. Observações metalográficas foram realizadas na superfície inferior das amostras, ou seja, aquelas superfícies que estavam em contato direto com o termopar.

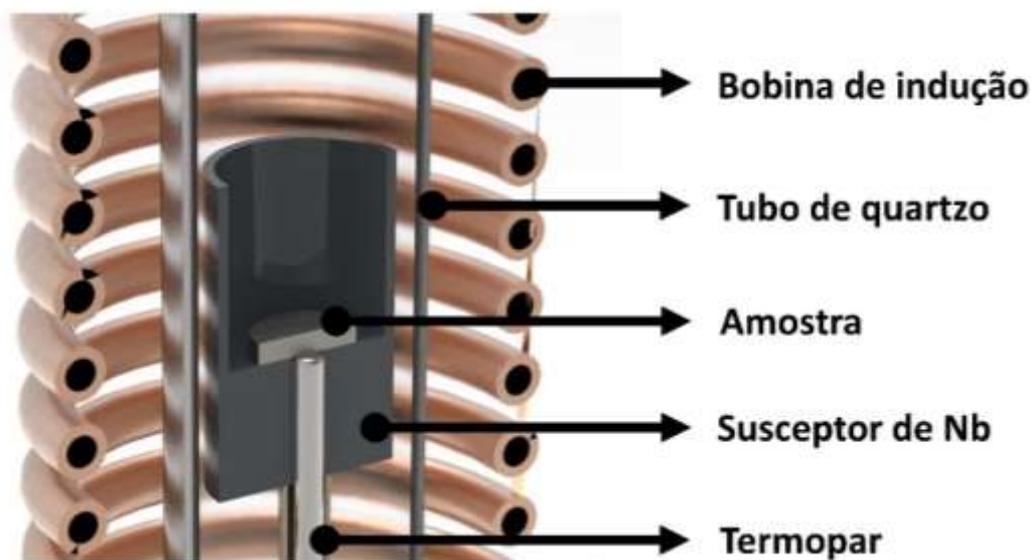


Figura 3.2 Corte da seção longitudinal do dispositivo utilizado nos tratamentos isotérmicos.

A caracterização microestrutural dessas amostras envolveu microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX). No primeiro caso, os microscópios ZEISS EVO15 e FEI Quanta 650 FEG equipado com sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e detector de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foram usados, enquanto os ensaios de DRX foram realizados em difratômetro PANalytical X'Pert PRO empregando radiação de Cu-K α . A análise das imagens obtidas por MEV foi realizada por meio do *software* ImageJ (SCHNEIDER, RASBAND e ELICEIRI, 2012), enquanto os resultados de DRX foram refinados pelo método Rietveld (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1988) utilizando-se o *software* MAUD (LUTTEROTTI, MATTHIES e WENK, 1999). A análise da textura cristalográfica dos dados de EBSD foi realizada com a caixa de ferramentas MTEX para o MATLAB (BACHMANN, HIELSCHER e SCHAEBEN, 2010). A fração volumétrica dos principais componentes da textura foi calculada considerando uma tolerância de desvio de 15 ° em relação à orientação ideal de cada componente.

A partir das análises de imagens das amostras submetidas ao tratamento isotérmico, foram determinados os tamanhos médios das partículas da fase primária, seus fatores de forma e estimada as frações líquidas. O tamanho de partícula da fase primária foi analisado por meio do diâmetro equivalente (equação 3.1), enquanto o fator de forma foi avaliado mediante a circularidade (equação 3.2), onde “A” representa a área e “P” o perímetro das partículas da fase primária. O diâmetro equivalente mensura as dimensões dos glóbulos mediante o tamanho médio dos diâmetros das partículas primárias, que neste trabalho será expresso em μm . A circularidade mensura a esfericidade dos glóbulos, sendo expressa em unidades arbitrárias contidas no intervalo de 0 a 1, quanto mais próximo do valor 1, maior é a semelhança das partículas das imagens com um círculo.

$$D_{eq} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (3.1)$$

$$C = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (3.2)$$

3.2 Análise da influência do grau de deformação e tempo de tratamento isotérmico

Dentre as diversas técnicas aplicadas na tixoconformação para a preparação da matéria-prima a ser processada no estado semissólido, os processos termomecânicos são indicados para a fabricação de insumos metálicos de elevado ponto de fusão (FAN, 2002). Nesses processos, os contornos de grãos de alto ângulo induzidos pela deformação plástica previamente aplicada são molhados pelo líquido durante o reaquecimento ao estado semissólido, o que leva à separação dos grãos das dendritas (HIRT e KOPP, 2009). Após o reaquecimento ao estado semissólido, o material é submetido a um tratamento isotérmico durante um determinado intervalo de tempo até que a fase sólida se transforme em uma estrutura refinada de morfologia globular.

Com o objetivo de avaliar a influência que o grau de deformação e o tempo de tratamento isotérmico exerceriam sobre a morfologia da microestrutura das composições estudadas, amostras de cada liga foram submetidas a três diferentes graus de deformação (25, 50 e 75 %). Ademais, tais amostras com diferentes graus de deformação foram tratadas isotermicamente utilizando-se 4 diferentes intervalos de tempo (10, 60, 300 e 600 s) e resfriadas rapidamente em água. Após isso, foram realizadas análises de imagem em cada amostra, por meio das quais foram medidos o diâmetro equivalente e o fator de forma dos glóbulos e a fração líquida das amostras.

Para tanto, lingotes de 100 g das composições Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3) foram produzidos por fusão a arco utilizando elementos de elevada pureza (> 99,5 % em massa). Cada amostra foi fundida por dez vezes com o intuito de garantir razoável homogeneidade química. A composição química dos lingotes no estado bruto de solidificação foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios X. Em seguida, três amostras de cada lingote (de cada composição) em seu estado bruto de solidificação foram cortadas com uma espessura de 4 mm. Na sequência, essas três amostras de 4 mm de espessura de cada composição foram submetidas a uma laminação cruzada (seguindo o mesmo procedimento descrito na sessão 3.1) que promoveu uma redução específica na espessura de cada amostra: 25, 50 e 75 % (espessura final de 3, 2 e 1 mm, respectivamente). De cada amostra laminada, foram cortados 4 espécimes com as medidas de 4 x 4 mm, os

quais foram submetidos ao tratamento isotérmico a 1175 °C (utilizando o mesmo aparato descrito na seção 3.1) pelos tempos de 10, 60, 300 e 600 s seguidos por resfriamento rápido em água. A figura 3.3 exibe um esquema que ilustra o procedimento adotado para as amostras de cada composição.

A caracterização microestrutural e análise de imagens dessas amostras envolveu as mesmas técnicas e equipamentos descritos na seção 3.1.

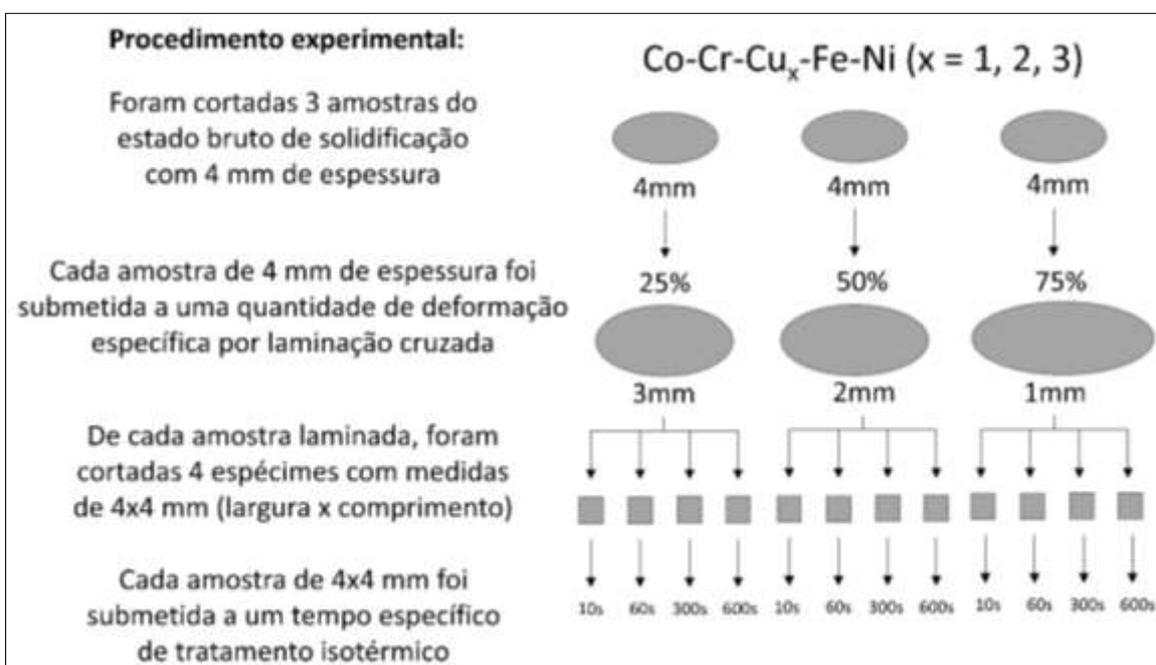


Figura 3.3 Esquema ilustrativo do procedimento experimental adotado.

3.3 Avaliação dos comportamentos reológico e mecânico

O estudo da reologia dos materiais aplicados no processamento de metais no estado semissólido é de extrema importância, pois ele objetiva a investigação da mecânica dos corpos deformáveis por meio de avaliação quantitativa entre os parâmetros tensão, deformação e tempo, os quais podem ser influenciados por diversas variáveis do processo, como, por exemplo, pela temperatura (LASHKARI e GHOMASHCHI, 2007). Dessa forma, o estudo da reologia do material no estado semissólido permite melhor compreensão a

respeito do seu complexo comportamento de deformação para que se torne possível o controle do seu processamento (FAN, 2002).

Ademais, a compreensão a respeito do comportamento mecânico dos materiais que tenham sido submetidos ao processamento no estado semissólido é igualmente relevante, pois o mesmo revela as propriedades mecânicas dos materiais, a partir das quais são estabelecidas as suas respectivas áreas de aplicação.

Diante disso, o presente estudo dedicou uma seção específica para realizar a avaliação do comportamento reológico e mecânico das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3) processadas no estado semissólido. Para tanto, foram realizados ensaios de compressão entre placas paralelas de amostras das ligas estudadas no estado semissólido e foram produzidas engrenagens a partir do processo de tixoconformação. Dessas engrenagens, foram extraídos corpos de prova para realização de ensaios de compressão. Ademais, amostras de todas as condições de estudo tiveram as suas durezas medidas.

Para realização de tais estudos, lingotes com aproximadamente 200 g de cada liga, foram preparados por fusão a arco seguindo-se os mesmos procedimentos descritos nas seções anteriores. A composição química dos lingotes no estado bruto de solidificação foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios X.

Para os ensaios de avaliação do comportamento reológico dos materiais se faz necessário a utilização de corpos de prova com dimensões significativamente maiores (\varnothing 8,5 mm x 10 mm) do que aquelas aplicadas nos ensaios das seções anteriores. Diante da limitação técnica existente para a obtenção de matéria-prima para os ensaios reológicos, com tais dimensões, a partir da laminação cruzada, optou-se por utilizar o tratamento termomecânico via forjamento rotativo. Dessa forma, para fragmentar a estrutura dendrítica das amostras no estado bruto de solidificação, os lingotes fundidos foram forjados a quente utilizando-se forja rotativa FENN de quatro martelos (processo *Swaging*). O processo de forjamento foi realizado a uma temperatura de 900 °C, resultando em amostras cilíndricas com diâmetro final de 9,74 mm. Para que esse diâmetro fosse atingido, foram aplicados cinco passes utilizando matrizes com diâmetros de 17,21, 15,87, 13,49, 11,46 e 9,74 mm. Entre cada passe, as amostras eram reaquecidas por um período de 8 minutos. Como esse processo foi realizado em atmosfera ambiente, a superfície dos cilindros foi oxidada. Para remover

essa camada oxidada, cada lingote foi usinado até que se atingisse o diâmetro final de 8,5 mm.

3.3.1 Compressão entre placas paralelas

Essa investigação envolveu a compressão simples entre placas paralelas. Para tal, empregou-se um sistema formado por uma máquina de ensaios universal modelo EMIC DL2000 e um forno indutivo acoplado ao eixo da máquina. O aparato usado para deformar os materiais era formado na região inferior por um cilindro maciço de alumina de alta densidade e na região superior por um cilindro maciço de aço (figura 3.4). O ensaio consiste no aquecimento da amostra até a temperatura alvo no estado semissólido (1175 °C), seguido de um tempo de tratamento isotérmico e, por fim, a compressão entre placas paralelas propriamente dita. O controle da temperatura durante o experimento foi realizado mediante a utilização de um termopar tipo k que foi soldado próximo à base da amostra. Os ensaios foram realizados em atmosfera ambiente, pois verificou-se que apenas uma camada fina e estável de óxido se formava na superfície, o que não afetou os resultados de forma significativa. A partir das análises microestruturais realizadas após os tratamentos isotérmicos no estado semissólido na seção 2 deste trabalho, selecionou-se o tempo de 300 s para efetuar o estudo de comportamento de deformação. As amostras para tais ensaios foram cortadas dos lingotes forjados para a obtenção das seguintes dimensões: 10 mm de altura e 8,5 mm de diâmetro. Os ensaios de compressão foram realizados a uma velocidade de 8 mm s⁻¹ até que o limite de carga da célula fosse atingido ou até que a altura da amostra fosse reduzida a 2 mm. Uma célula de carga com capacidade de 5000 N (500 kgf) e resolução de leitura de 0,1 N (10 gf) foi utilizada durante os experimentos. Foram realizados 3 ensaios para cada liga para obtenção dos dados (força, deslocamento e tempo).

O comportamento de deformação dos metais semissólidos estudados neste trabalho foi analisado por meio das curvas de “força” *versus* “deslocamento” e “viscosidade aparente” *versus* “taxa de cisalhamento”. As variáveis dessa última curva foram calculadas mediante os fundamentos teóricos apresentados por Laxmanan e Flemings (1980). Baseado nos dados de saída da máquina universal de ensaios (força, deslocamento e tempo) obtidos

durante o experimento e nas equações 3.3 e 3.4, a viscosidade aparente (μ) e a taxa de cisalhamento média (γ') puderam ser calculadas para cada instante do ensaio de compressão,

$$\mu = \left(\frac{8\pi F}{3V^2} \right) \left(\frac{1}{H^4} - \frac{1}{H_0^4} \right)^{-1} t \quad (3.3)$$

$$\gamma'_{AV} = - \left(\sqrt{\frac{V}{\pi}} \right) \left(\frac{\delta H / \delta t}{2H^{2,5}} \right) \quad (3.4)$$

onde “F” representa a força, “V” o volume da amostra, “H₀” a altura inicial da amostra, “H” a altura instantânea da amostra e “t” o tempo.

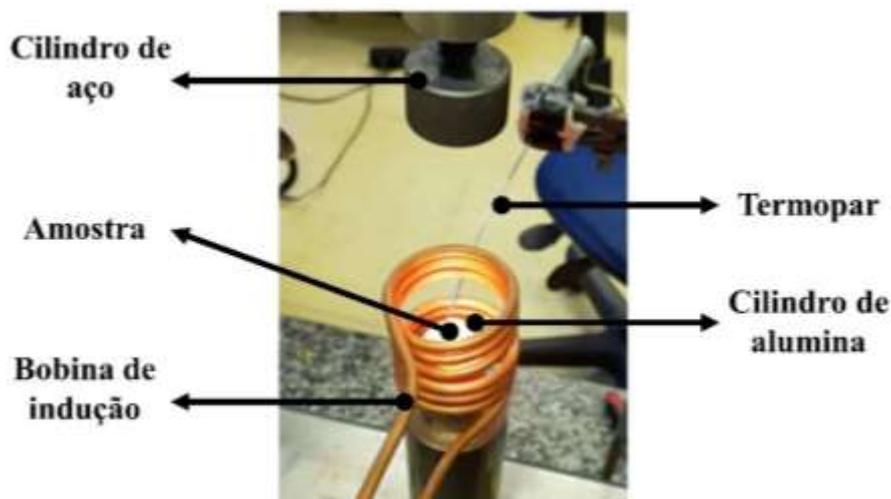


Figura 3.4 Imagem do sistema aplicado no ensaio de compressão entre placas paralelas.

3.3.2 Tixoconformação de engrenagens

Com a finalidade de avaliar a viabilidade do processamento no estado semissólido e a boa conformabilidade das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3), na temperatura do estudo, pequenas engrenagens com dimensões de 15 mm de diâmetro externo e 4 mm de espessura foram produzidas via tixoconformação. Para tanto, foi utilizado o mesmo esquema aplicado no ensaio entre placas paralelas. No entanto, a placa superior foi substituída pelo molde da engrenagem. Amostras com 15 mm de altura e 8,5 mm de diâmetro foram cortadas dos

lingotes para serem aplicadas no processamento das engrenagens. Em cada procedimento, amostras com tais dimensões foram aquecidas a 1175 °C, mantidas nessa temperatura por 300 s e em seguida conformadas a velocidade de 8 mm s⁻¹ até que o limite de carga da célula fosse atingido. Após as engrenagens terem sido produzidas, corpos de prova com dimensões de 2 mm de diâmetro e 4 mm de altura foram cortados de seus dentes para realização de ensaios de compressão. Por fim, ensaios de dureza foram realizados em amostras de todas as condições de processamento estudadas nesta seção do trabalho. Para os ensaios de dureza (Buehler, modelo 2100), uma amostra proveniente de cada etapa do processo proposto nesta seção do estudo foi submetida a 10 indentações aplicadas com carga de 0,5 kgf por 10 segundos, obtendo-se valores em HV, a partir dos quais foram calculados a média e o desvio padrão. A figura 3.5 exibe detalhes do esquema utilizado para a tixoconformação das engrenagens.

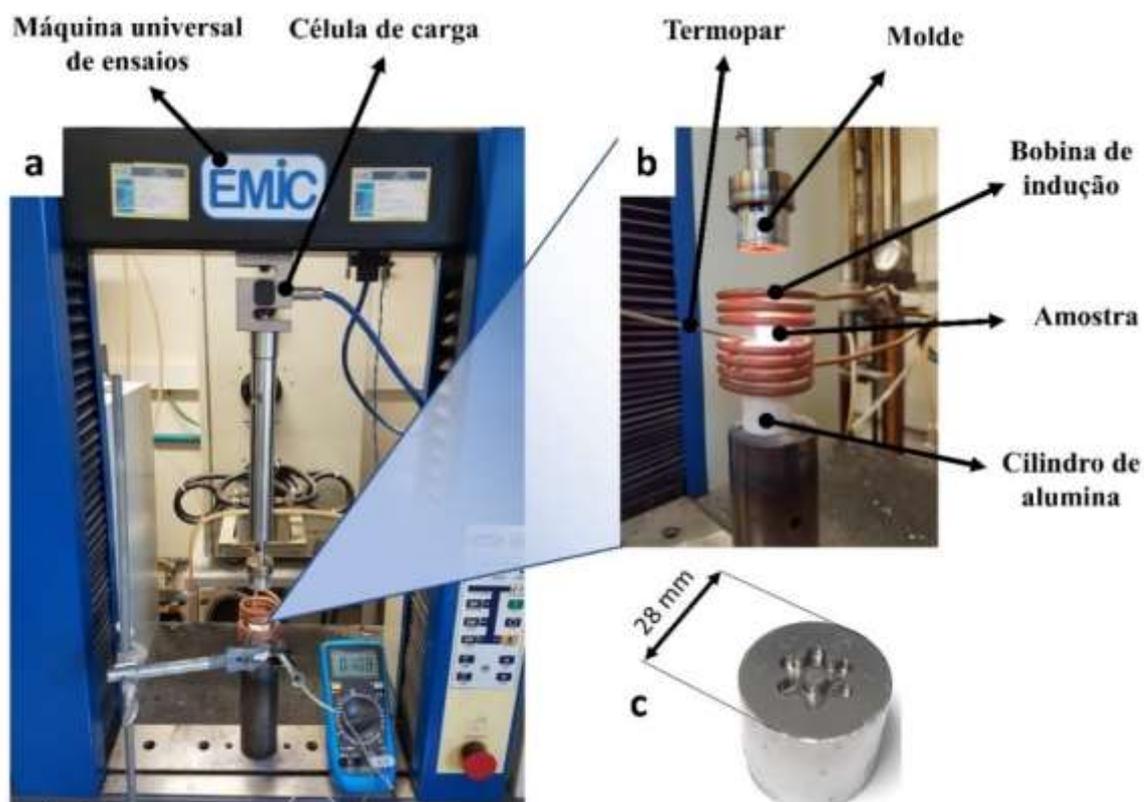


Figura 3.5 Fotografias do esquema utilizado na tixoconformação das engrenagens: (a) vista geral do esquema, (b) vista ampliada da proximidade da amostra e (c) molde aplicado no processamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Prova do conceito e caracterização microestrutural

Com o objetivo de avaliar a influência da variação da concentração de Cu nas ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (0, 1, 2 e 3) sobre a microestrutura de tais ligas no estado semissólido, em todas as etapas de processamento, lingotes pesando 50 g de cada composição foram produzidos. Em seguida, esse material foi submetido a uma sequência de caracterizações que envolveram da microestrutura no estado bruto de solidificação, do comportamento de fusão, das microestruturas laminada e daquelas no estado semissólido.

4.1.1 Microestrutura bruta de solidificação

A tabela 4.1 exibe valores obtidos a partir da análise química realizada nas ligas produzidas. Observa-se que as composições mensuradas de cada elemento Co, Cr, Cu, Fe, e Ni apresentam-se em conformidade com às composições nominais. Dessa forma, os resultados indicam que elas estão aptas a serem utilizadas como objetos de análise neste trabalho.

Tabela 4.1 Composições nominais e mensuradas das ligas produzidas.

Liga	CoCrCu ₀ FeNi		CoCrCu ₁ FeNi		CoCrCu ₂ FeNi		CoCrCu ₃ FeNi	
Elementos (% at.)	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.
Co	25	26,0 ± 0,1	20	20,5 ± 0,1	16.67	16,7 ± 0,1	14.29	13,9 ± 0,1
Cr	25	24,9 ± 0,1	20	19,4 ± 0,1	16.67	17,1 ± 0,1	14.29	14,4 ± 0,1
Cu	0	-	20	20,7 ± 0,1	33.32	33,4 ± 0,3	42.84	44,1 ± 0,3
Fe	25	23,8 ± 0,1	20	19,1 ± 0,1	16.67	15,8 ± 0,1	14.29	13,2 ± 0,1
Ni	25	25,3 ± 0,1	20	20,3 ± 0,1	16.67	17 ± 0,1	14.29	14,4 ± 0,1

A figura 4.1(a-d) exibe imagens das microestruturas das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x=0, 1, 2 e 3) na condição bruta de solidificação, obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando detector de elétrons retroespalhados. Verifica-se que a liga quaternária, CoCrCu₀FeNi, é formada por uma única fase CFC com distribuição química aparentemente homogênea (figura 4.1a), pelo menos na escala analisada, já que Cornide *et al.* (2015) relataram flutuações químicas quando essa liga foi submetida à análise em escala atômica.

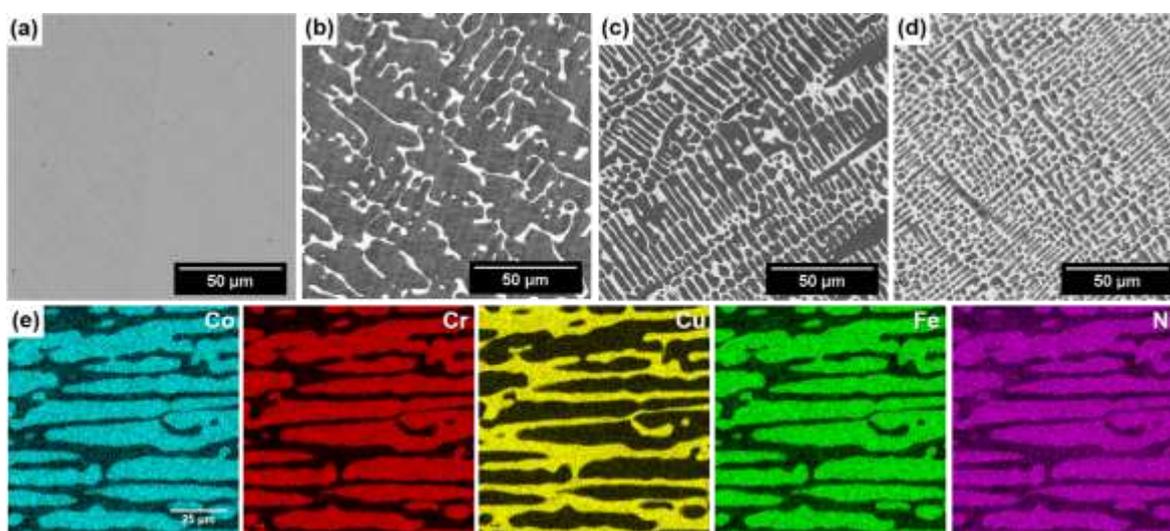


Figura 4.1 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) das microestruturas brutas de solidificação para as ligas CoCrCu_xFeNi: (a) x = 0, (b) x = 1, (c) x = 2 e (d) x = 3. (e) Mapeamento composicional obtido por EDS-MEV, representativo para as ligas contendo Cu.

As outras composições, nas quais foram adicionados Cu, possuem microestruturas formadas por duas fases CFC (figuras 4.1(b-d)). Nessas ligas, observa-se que uma fase corresponde às dendritas primárias (fase mais escura), enquanto a outra corresponde às regiões interdendríticas (fase mais clara). Nota-se que o aumento do teor de cobre promove o aumento da fração volumétrica da fase interdendrítica e o refinamento da microestrutura. No entanto, deve-se mencionar que variações microestruturais foram observadas dentro de cada lingote fundido devido a condições heterogêneas de processamento (por exemplo, diferentes taxas de solidificação) durante a fusão a arco. Entretanto, a tendência do refinamento microestrutural em função do aumento da concentração de Cu nas ligas ainda pode ser considerada válida.

A figura 4.1e apresenta o mapeamento elementar típico de EDS-MEV das microestruturas brutas de solidificação para as ligas que contêm Cu. Como esperado (ROGAL, 2017; ZHANG *et al.*, 2018), verifica-se que a fase interdendrítica é rica em Cu, enquanto os demais elementos estão concentrados nas dendritas. Esse comportamento foi explicado em estudos realizados por Zhang *et al.* (2018) e Wu *et al.* (2016), nos quais os autores sugeriram que as entalpias positivas de mistura entre os pares de elementos Cu-Co, Cu-Cr, Cu-Fe e Cu-Ni promovem a baixa solubilidade do Cu no sistema CoCrFeNi e a consequente separação de fases.

Os difratogramas de raios X das ligas CoCrCu_xFeNi (x=0, 1, 2 e 3) (figura 4.2) na condição bruta de solidificação confirmam a existência das fases CFCs mencionadas anteriormente. Identifica-se, para a liga quaternária, apenas um pico para cada plano de difração, enquanto para as demais ligas, verifica-se a existência de dois picos de difração. Conseqüentemente, três diferentes fases foram identificadas, as quais foram denominadas de CFC1, CFC2 e CFC3. Tais fases apresentam diferentes composições químicas e, portanto, seus parâmetros de rede são igualmente diferentes. Esses parâmetros foram estimados como sendo 0,357, 0,358 e 0,361 nm para as fases CFC1, CFC2 e CFC3, respectivamente. A fase CFC1 corresponde àquela observada na liga quaternária, enquanto a fase CFC2 representa a fase pobre em Cu (dendrítica) e a fase CFC3 é a rica em Cu (interdendrítica). É válido mencionar que as fases CFC2 e CFC3 apresentam a mesma composição química nas diferentes ligas, ou seja, apenas as frações volumétricas das fases foram modificadas com o aumento da concentração de Cu, como será demonstrado posteriormente.

A figura 4.3 exibe os dados obtidos por EBSD-MEV das microestruturas na condição bruta de solidificação. Na figura 4.3a, é apresentado o mapa colorido da figura de polo inverso (IPF) da liga CoCrFeNi. Verifica-se a presença de grãos colunares bastante grosseiros, os quais crescem na mesma direção da fonte de extração de calor durante o processo de solidificação.

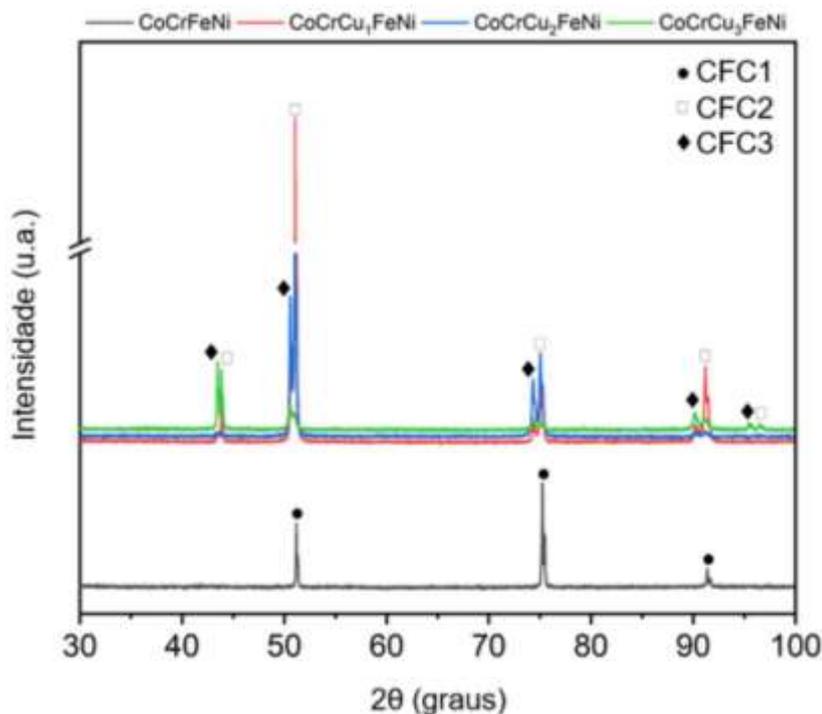


Figura 4.2 DRX das ligas $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ na condição bruta de solidificação.

Quando o Cu foi adicionado ao sistema, embora a estrutura formada pelos grãos colunares fosse mantida, como exibido, por exemplo, para a liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ (figura 4.3b), verifica-se o refinamento (diminuição da largura) pronunciado dos grãos colunares. Por meio da coloração mostrada no mapa de IPF da figura 4.3b, sugere-se que as fases dendríticas e interdendríticas adjacentes tenham orientações cristalinas semelhantes. Para confirmar essa percepção, um mapa de EBSD com maior resolução foi obtido da região destacada na figura 4.3b. O resultado desse procedimento é exibido na figura 4.3c, que apresenta a sobreposição dos mapas de EDS (para o elemento Cu) e IPF de modo que as regiões dendríticas e interdendríticas possam ser mais facilmente distinguidas. O perfil de desorientação (ponto a ponto e ponto à origem) ao longo da linha 'AB' na 4.3c é apresentado na figura 4.3d. De acordo com esses dados, é possível concluir que a linha 'AB' cruza dois diferentes domínios de orientação. Nota-se que cada domínio é formado pelas fases dendríticas e interdendríticas, confirmando que elas podem apresentar orientação análoga, como demonstrado pela simulação de orientação cristalográfica medidos nos pontos 1 e 2 da figura 4.3c. Tal fato indica que a fase CFC3 nucleia e cresce epitaxialmente na fase CFC2, em decorrência da alta compatibilidade de rede entre elas.

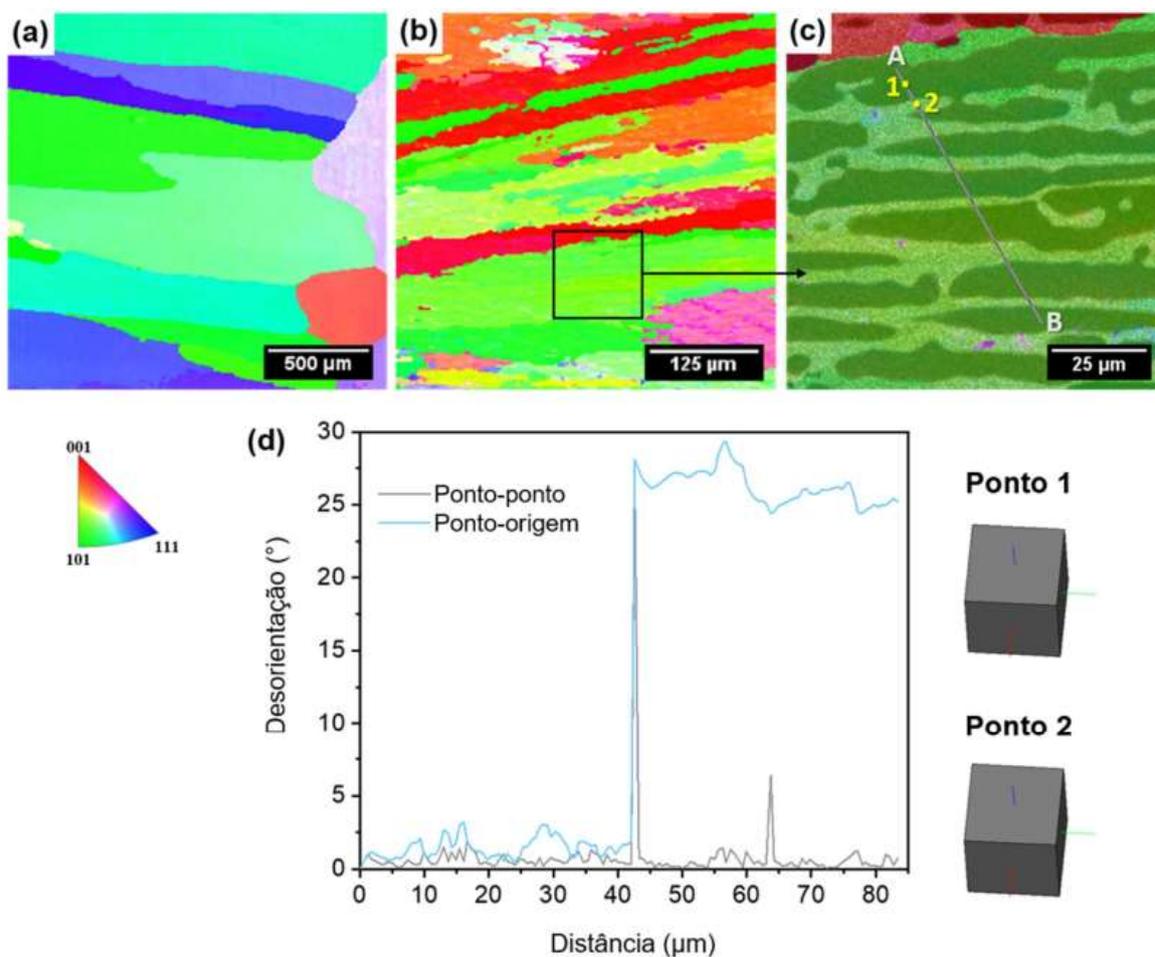


Figura 4.3 Resultados de EBSD mostrando os mapas de figura de polo inversa (IPF) das ligas na condição bruta de solidificação: (a) CoCrFeNi e (b) ligas CoCrCu₃FeNi. Mapas combinados (EDS Cu e IPF) apresentando uma visão mais detalhada da região destacada em 'b'. (d) Perfil de desorientação medido na linha 'AB' e orientação cristalina simulada nos pontos '1' e '2' de 'c'.

4.1.2 Comportamento de fusão

O comportamento de fusão das ligas estudadas foi avaliado a partir de termogramas de DSC obtidos mediante a taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (figura 4.4a). Nota-se a presença de apenas um pico endotérmico para a liga sem a presença de Cu, e a temperatura de início desse pico é de $1434 \text{ }^\circ\text{C}$. Observa-se que a adição de Cu ao sistema afeta

significativamente o seu comportamento. Como pode ser visto, todas as ligas com a adição de Cu exibem os mesmos dois picos endotérmicos, os quais correspondem às fusões das fases CFC3 e CFC2. Como as frações volumétricas dessas fases variam de acordo com o teor de Cu, a intensidade relativa dos picos também varia com a composição.

A temperatura de início da fusão da fase CFC3 foi estimada em 1162, 1123, e 1120 °C para as ligas CoCrCu₁FeNi, CoCrCu₂FeNi e CoCrCu₃FeNi, respectivamente. Enquanto que, para a fase CFC2, a temperatura de início da fusão foi estimada em 1349, 1354, e 1355 °C, para as ligas CoCrCu₁FeNi, CoCrCu₂FeNi e CoCrCu₃FeNi, respectivamente. Esses resultados indicam que a adição de Cu aumenta sutilmente a diferença de temperatura entre o início de fusão das duas fases CFCs. Contudo, pode-se afirmar que as temperaturas estimadas são muito similares e que essas pequenas diferenças podem ser atribuídas como resultado da natural variabilidade experimental. No entanto, essa tendência foi observada de forma persistente em vários ensaios realizados. De fato, embora exista uma diferença entre essas temperaturas de fusão, o efeito do Cu sobre as mesmas pode ser considerado pequeno, dessa forma, essa diferença pode ser ignorada, considerando as aplicações propostas para este estudo.

O que é importante para o processo de tixotomização (ou processamento no estado semissólido de uma forma geral) é o fato de que as fases presentes nas ligas de alta entropia estudadas (as que contêm Cu) fundem em temperaturas muito diferentes, e essa característica não se altera com a variação da concentração de Cu. Isso significa que, mediante a variação do teor de Cu na liga, é possível controlar a fração líquida formada logo após a fusão da primeira fase.

Observando os perfis dos termogramas (figura 4.4a), nota-se que a fração líquida não varia significativamente até que a segunda fase inicie a sua fusão, ou seja, a fração líquida é significativamente estável durante um intervalo de temperatura superior a 200 °C. Tal característica não é usualmente encontrada em ligas convencionais, como as que apresentam transformações eutéticas. Estudos da literatura alertam a respeito da importância do parâmetro de sensibilidade da fração líquida para as matérias-primas aplicadas no processo de tixotomização (LIU *et al.* 2005). Esse parâmetro expressa a taxa de variação da fração líquida em função da temperatura. Esse requisito emerge naturalmente do fato de que heterogeneidades na distribuição de temperatura podem ser observadas durante o processo de reaquecimento da matéria-prima tixotrópica. Assim, se a matéria-prima apresenta uma

alta sensibilidade da fração líquida, a fração líquida varia fortemente em todo o material, afetando suas características de processabilidade.

Uma melhor visualização da variação da fração líquida com a temperatura pode ser obtida com a integração das curvas de DSC da figura 4.4a (LIU, ATKINSON e JONES, 2005; BROLLO *et al.*, 2018). Com base nesses resultados (figura 4.4b), verifica-se que, após a fusão da fase CFC3, a fração líquida alcançada é de aproximadamente 0,121, 0,256 e 0,388 para as ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, respectivamente. Basicamente, a fração líquida aumentou aproximadamente 13 % após cada aumento no teor de Cu. Além disso, ela não mudará significativamente até o início da fusão da fase CFC2. Conseqüentemente, para cada liga, existe uma ampla faixa na qual a fração líquida é estável, sendo ideal para o processamento semissólido. Comparado aos resultados de DSC apresentados por Rogal (2017) e Zhang *et al.* (2018), que consideraram apenas a composição equiatômica, existe ao todo uma boa concordância, que pode ser caracterizada por frações líquidas semelhantes após a fusão da primeira fase (entre 0,10 e 0,15). No entanto, há algumas discrepâncias perto da região da fração líquida mais estável (entre a fusão das fases CFC3 e CFC2). Isso pode ser atribuído à utilização de diferentes equipamentos e principalmente à maneira pela qual a linha base foi determinada para executar a integração parcial da área.

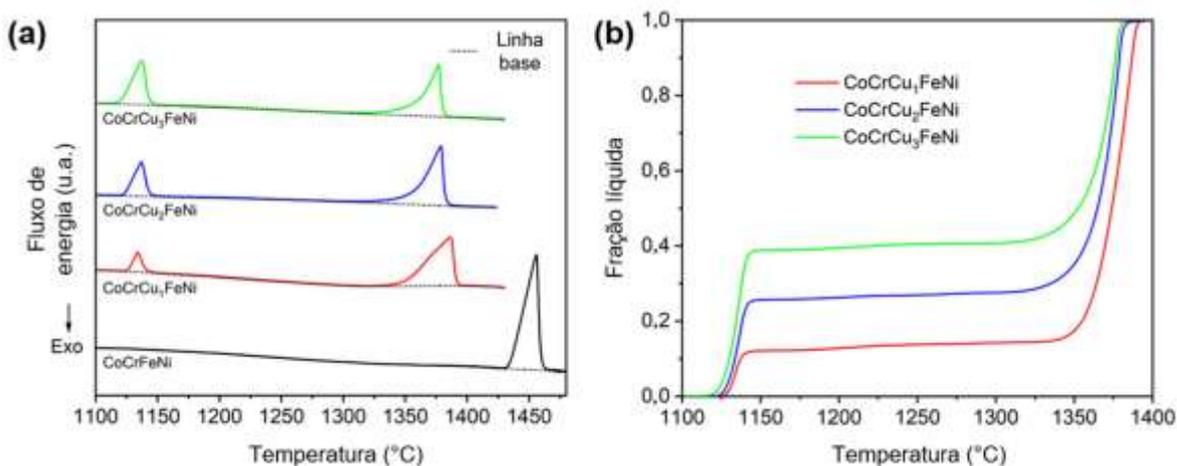


Figura 4.4 Resultados de DSC obtidos durante aquecimento a 20 °C min^{-1} para as ligas $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ na condição bruta de solidificação: (a) termogramas e (b) áreas de integração dos termogramas em 'a', mostrando a fração líquida em função da temperatura.

A temperatura do tratamento térmico no estado semissólido foi determinada a partir dos resultados de DSC. Ela foi selecionada como 1175 °C, com o objetivo de garantir a fusão completa da fase CFC3. Nessa temperatura, as frações líquidas esperadas são de 0,123, 0,259 e 0,389 para as ligas CoCrCu₁FeNi, CoCrCu₂FeNi e CoCrCu₃FeNi, respectivamente (figura 4.4b). Vale ressaltar que apenas a liga CoCrCu₃FeNi deve apresentar uma fração líquida dentro da faixa em que a tixoconformação normalmente ocorre (entre 0,3 e 0,5). Para alcançar essa mesma condição com as outras composições, temperaturas muito mais altas (> 1325 °C) precisariam ser aplicadas.

4.1.3 Microestrutura laminada

Com o objetivo de se obter uma microestrutura globular no estado semissólido, as amostras brutas de solidificação foram laminadas antes da etapa de reaquecimento. A energia de deformação introduzida durante a laminação cruzada é eliminada pela recristalização da microestrutura. Como mencionado anteriormente, essa é uma via de globularização muito eficiente, porque os grãos recristalizados podem ser rapidamente globularizados quando o líquido é formado (TZIMAS e ZAVALIANGOS, 2000; CAMPO, PRONI e ZOQUI, 2013). Aqui, o processo de deformação foi realizado à temperatura ambiente e, portanto, nenhuma transformação de fase ocorreu, o que está de acordo com a literatura (ROGAL, 2017; ZHANG *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2015). Por isso, os padrões de DRX obtidos após a laminação são idênticos aos mostrados na figura 4.2.

Uma microestrutura laminada típica é apresentada na figura 4.5a, que exibe resultado de EBSD-MEV para a liga CoCrCu₃FeNi, contendo os mapas combinados de EDS (para o elemento Cu) e IPF. Nota-se que as dendritas da microestrutura deformada tenderam a se alinhar em uma direção intermediária entre as duas direções de deformação (R1 e R2). Observa-se também uma significativa diferença entre a microestrutura laminada e a microestrutura bruta de solidificação (figura 4.3b). Verifica-se que as fases CFC2 e CFC3 parecem ter desenvolvido algumas orientações diferentes após a deformação. As Figuras 4.5b e 4.5c apresentam os mapas de IPF exclusivamente para as fases dendrítica (CFC2) e

interdendrítica (CFC3), respectivamente. É possível observar que houve um aumento da desorientação entre as fases dendríticas e interdendríticas adjacentes, quando comparadas à condição bruta de solidificação (observou-se crescimento epitaxial). Isso sugere que cada fase CFC se deforma de maneira diferente, ou seja, elas possuem diferentes mecanismos de deformação, como indicado pela presença de maclas apenas na fase dendrítica (figura 4.5b).

A energia de falha de empilhamento exerce uma forte influência sobre a ocorrência, ou não, de maclas de deformação. Se ela possuir um valor baixo, o deslizamento cruzado das discordâncias é prejudicado e a maclação é, então, favorecida (HUMPHREYS e HATHERLY, 1995; JOO *et al.*, 2017). Portanto, a fase CFC2 deve apresentar energia de falha de empilhamento menor do que a da fase CFC3. De acordo com a literatura, a liga quaternária CoCrFeNi exibe um valor para energia de falha de empilhamento de $\sim 30 \text{ mJ m}^{-2}$, e o Cu puro apresenta um valor de $\sim 40 \text{ mJ.m}^{-2}$ (COCKAYNE, JENKINS e RAY, 1971; KOMURA *et al.*, 1999). Como mostrado na figura 4.1e e confirmado posteriormente, a fase CFC2 é composta principalmente pelos elementos Co, Cr, Fe e Ni em uma proporção quase equiatômica, e o Cu aparece apenas como um elemento coadjuvante. Nesse sentido, acredita-se que a energia de falha de empilhamento dessa fase seja um pouco semelhante à da liga quaternária CoCrFeNi, apesar dos resultados de Shim *et al.* (2019) terem mostrado que o Cu aumentou o valor da energia de falha de empilhamento ao substituir completamente o Cr na liga Cantor. Por outro lado, a composição da fase CFC3 revela uma presença maciça de Cu e pequenas quantidades dos outros elementos. Entre eles, o Ni é o de maior destaque e, como demonstrado pela investigação de Nie *et al.* (1995), a adição de Ni ao Cu puro tende a aumentar a energia de falha de empilhamento para valores superiores ao do Cu puro. Portanto, a presença de maclas de deformação é visível apenas na fase CFC2 devido a sua energia de falha de empilhamento relativamente baixa.

Um maior detalhamento a respeito da orientação de cada fase após o processo de deformação pode ser obtido a partir de uma análise de microtextura. A figura 4.5d representa as figuras de polo obtidas no mapa de EBSD da figura 4.5a para as fases CFC2 e CFC3. Como pode ser observado, duas componentes de textura podem ser identificadas. A componente destacada como pontos azuis pode ser descrita pelos seguintes ângulos de Bunge-Euler: $\phi_1 = 82,4^\circ$, $\Phi = 30,7^\circ$ e $\phi_2 = 299,7^\circ$. A porcentagem de pontos relacionados a essa componente foi de 94,0%. Ao contrário, os pontos vermelhos descrevem a seguinte

componente de textura: $\phi_1 = 4,3^\circ$, $\Phi = 42,1^\circ$ e $\phi_2 = 323,4^\circ$; e o percentual de pontos relacionados a essa componente é de apenas 17,5 %.

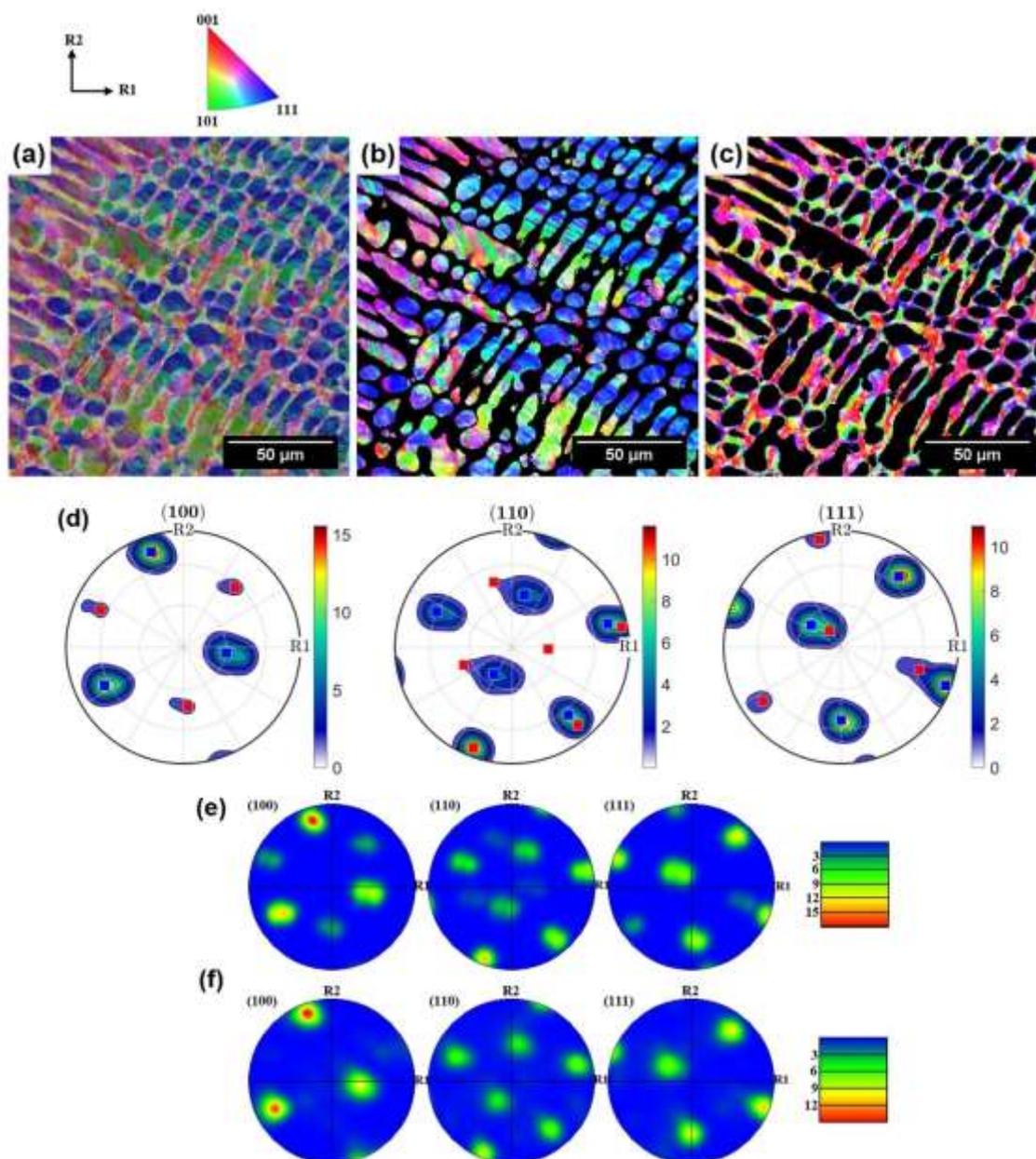


Figura 4.5 Resultados de EBSD para a liga CoCrCu₃FeNi laminada: (a) mapas combinados de EDS-Cu e figura de polo inversa (IPF), (b) mapa de IPF somente para a fase pobre em Cu (fase CFC2) e (c) mapa de IPF apenas para a fase rica em Cu (fase CFC3). (d) Figuras de polo considerando ambas as fases CFC2 e CFC3, (e) figuras de polo apenas para a fase CFC2 e (f) figuras de polo apenas para a fase CFC3. As intensidades da figura de polo são dadas em múltiplos de densidade uniforme (m.d.u.).

Analisando cada fase separadamente, pode-se observar que a fase CFC2 contribui para ambas as componentes de textura, como mostra a figura 4.5e, que apresenta figuras de polo apenas para essa fase específica. As figuras de polo relacionadas apenas à fase CFC3 são mostradas na figura 4.5f. Nesse caso, é possível concluir que a componente de textura vermelha foi desenvolvida exclusivamente em função da fase pobre em Cu, já que a fase rica em Cu apenas contribui para o componente de textura azul. A diferença de textura identificada entre as fases, considerando que elas têm a mesma orientação antes da deformação, somente pode ser resultado dos diferentes mecanismos de deformação que são presentes em cada fase.

4.1.4 Microestrutura do estado semissólido

As figuras 4.6(a-c) exibem imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da microestrutura resfriada rapidamente em água a partir do estado semissólido para as ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, respectivamente. Essas imagens mostram que o sólido transformado (fase CFC2 - regiões escuras) é bastante globular e o líquido transformado (fase CFC3 - regiões claras) aumenta, como esperado, com o aumento no teor de Cu. É interessante notar que existem muitos contatos sólido-sólido entre as partículas sólidas (glóbulos), principalmente para a liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$. Além disso, os glóbulos parecem mais refinados à medida que o teor de Cu aumenta. Um mapeamento elementar típico por EDS-MEV é mostrado na Figura 4.6d. Nota-se que não há diferença significativa quando comparado ao mapeamento da amostra na condição bruta de solidificação (figura 4.1e). De fato, as mesmas fases estão presentes, em acordo com os resultados obtidos por Rogal (2017) e Zhang *et al.* (2018). Dessa forma, os padrões de DRX também demonstraram a mesma semelhança com os exibidos na figura 4.2.

Algumas características quantitativas das microestruturas semissólidas podem ser encontradas nas figuras 4.6e e 4.6f. O diâmetro equivalente médio na figura 4.6e variou entre $9,8 \pm 0,4$ e $14,6 \pm 1,2$ μm . A partir do tamanho médio das partículas sólidas medidos, verifica-se que, independentemente da composição, todas as ligas exibem uma microestrutura que pode ser considerada muito refinada para tixotomização (HIRT e

KOPP, 2009). Zhang *et al.* (2018) reportaram um tamanho médio em torno de 17 μm para os glóbulos da liga CoCrCu₁FeNi tratada isotermicamente a 1160 ° C por 300 s, o que é consistente com o valor médio obtido nesse estudo. A amostra também foi laminada a frio até que uma redução de espessura de aproximadamente 50 % fosse alcançada, demonstrando a boa repetibilidade da presente investigação. Considerando as outras composições, os menores tamanhos médios de glóbulos podem ser atribuídos a frações líquidas mais altas, que evidentemente levam a partículas sólidas menores. Os tamanhos de glóbulos nas ligas estudadas são consideravelmente menores do que os normalmente obtidos em ligas convencionais, como a liga tradicional Al-7Si-0.4Mg (TZIMAS e ZAVALIANGOS, 2000; CAMPO, PRONI e ZOQUI, 2013). Park *et al.* (2015) reportaram microestrutura de grão ultrafino após recristalização de uma liga CoCrCu₁FeNi laminada a frio (redução de espessura de 90 %). Os autores atribuíram esse resultado à difusão lenta e à microestrutura composta por duas fases, que prejudica o crescimento dos grãos após a recristalização. Além disso, Zhang *et al.* (2018) demonstraram que essa mesma liga apresenta cinética de engrossamento muito baixa no estado semissólido. Isso significa que os glóbulos não crescem excessivamente durante o tratamento isotérmico. Portanto, os grãos finos oriundos da recristalização durante o processo de reaquecimento e a baixa cinética de engrossamento da fase sólida remanescente podem explicar as microestruturas semissólidas refinadas obtidas aqui.

A morfologia (fator de forma) da fase sólida remanescente foi descrita pela circularidade média, resultado que está exibido na figura 4.6e. Seu valor aumenta de $0,79 \pm 0,02$ para $0,86 \pm 0,01$ com o aumento do teor de Cu, demonstrando as boas características das matérias-primas tixotrópicas, pois uma partícula perfeitamente globular (esférica) exhibe um valor unitário para a circularidade. Além disso, a literatura (HIRT e KOPP, 2009) sugere que os valores de circularidade devem ser maiores do que 0,60. O ligeiro aumento desse parâmetro com a fração líquida (teor de Cu) está associado ao fato de que os glóbulos têm menos interação com seus vizinhos quando maiores frações líquidas são empregadas, facilitando o processo de globularização (LIMODIN *et al.*, 2007; CAMPO *et al.*, 2017).

A Figura 4.6f mostra a fração líquida medida por análise de imagem comparada à determinada por medições de DSC (figura 4.4b). Verifica-se que para a liga CoCrCu₁FeNi, os resultados são bastante próximos, enquanto a divergência entre as técnicas aumentou proporcionalmente com o aumento do teor de Cu. Geralmente, discrepâncias nos valores da

fração líquida estão relacionadas às diferentes técnicas utilizadas, pois cada técnica evidentemente apresenta certas limitações. Por exemplo, quando se emprega análise de imagens, a fração líquida volumétrica é estimada por meio da análise de uma seção transversal da amostra, o que pode levar a erros porque uma área é contabilizada ao invés do volume propriamente dito. O aumento da discrepância exibido com o aumento do teor de Cu provavelmente se deve ao fato de que, com frações líquidas mais altas, há maior probabilidade de variações líquidas nas diferentes seções; assim, acredita-se que a tendência observada seja fortuita. Os valores médios para a fração líquida medida por análise de imagem foram de $0,132 \pm 0,016$, $0,296 \pm 0,016$ e $0,452 \pm 0,017$ para as ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, respectivamente.

Verificou-se certo grau de alinhamento dos glóbulos sólidos no estado semissólido, como claramente pode ser observado na figura 4.6c para a liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$. Embora a globularização tenha sido muito eficiente, isto é, a maioria das características dendríticas das microestruturas desapareceu, os glóbulos foram capazes de manter algum grau de alinhamento anteriormente presente nas dendritas deformadas. Para verificar se esses glóbulos alinhados contêm ou não alguma textura cristalográfica, uma análise mais detalhada foi realizada por meio de EBSD-MEV. Por conseguinte, a figura 4.7a exibe mapa combinado de EDS (para o elemento Cu) e IPF para a liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ resfriada rapidamente do estado semissólido. O perfil de desorientação (ponto a ponto e ponto à origem) ao longo da linha 'AB' que passa por um grupo de glóbulos alinhados na figura 4.7a é mostrado na figura 4.7b. A análise desse resultado demonstra que não há qualquer evidência de que haja orientação cristalográfica preferencial entre os glóbulos e eles são todos separados por contornos de alto ângulo (desorientação maior do que 15°). Embora nenhuma relação de orientação tenha sido encontrada, o alinhamento dos glóbulos indica que eles não são totalmente livres para se mover no estado semissólido. Outra informação que pode ser extraída da Figura 4.7a é a presença de maclas de recozimento na fase CFC2, resultado consistente com sua energia de falha de empilhamento relativamente baixa.

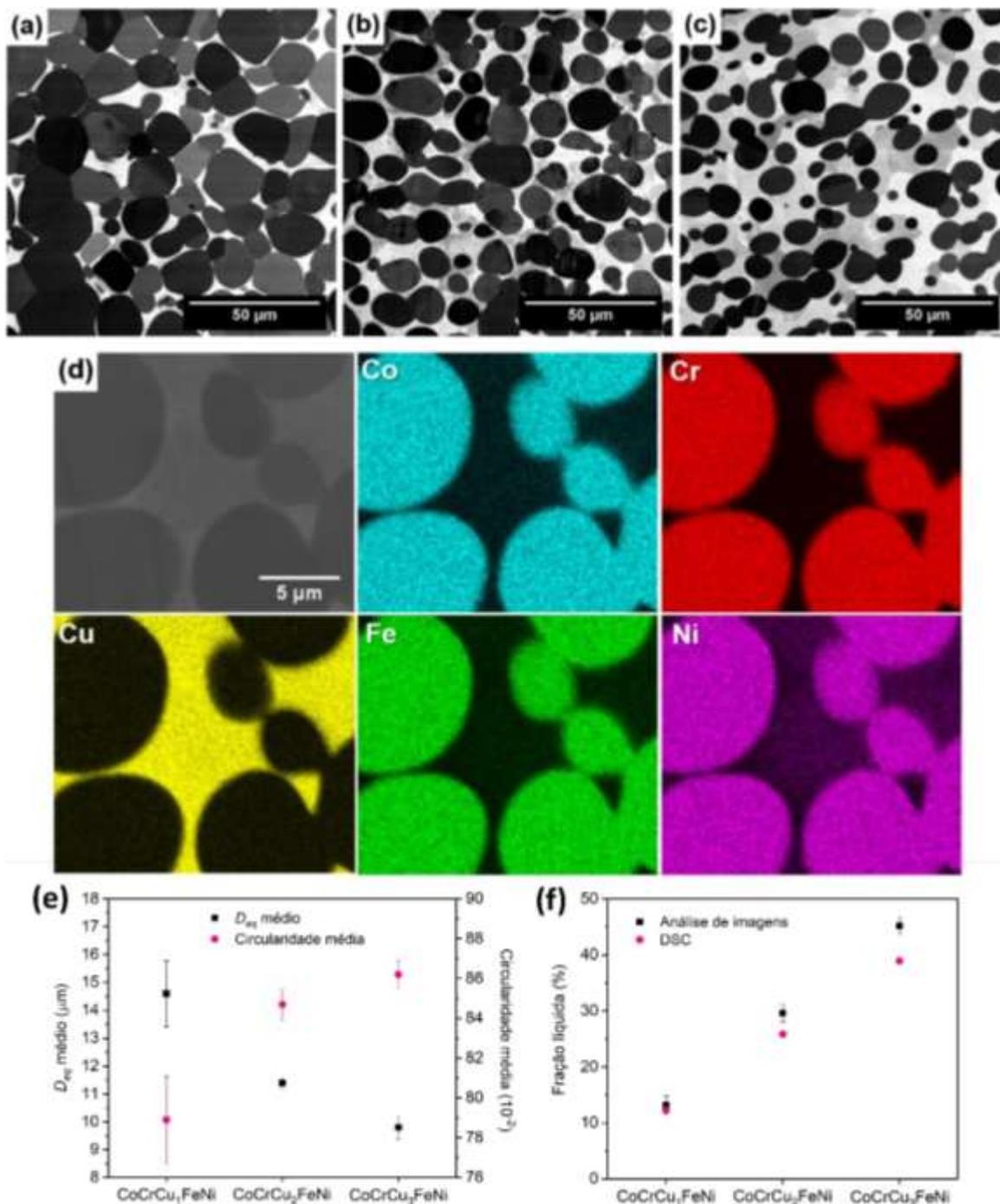


Figura 4.6 Microestruturas resfriadas rapidamente do estado semissólido após tratamento isotérmico a 1175 °C por 300 s. Imagens típicas de elétrons retroespalhados (MEV) para as ligas CoCrCu_xFeNi: (a) x = 1, (b) x = 2 e (c) x = 3. (d) Mapeamento composicional típico obtido por EDS. Análise de imagem quantitativa: (e) diâmetro equivalente médio (D_{eq}) e circularidade (fator de forma) e (f) fração líquida.

A análise de microtextura da liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ resfriada rapidamente do estado semissólido é exibida na figura 4.7c, que mostra as figuras de polo obtidas dos mapas de EBSD da figura 4.7a para as fases CFC2 e CFC3. Nesse caso, apenas uma componente de textura pôde ser identificada (pontos azuis), e seus ângulos de Bunge-Euler são $\phi_1 = 264,8^\circ$, $\Phi = 17,4^\circ$ e $\phi_2 = 84,6^\circ$. Diferente da amostra laminada (figura 4.5), quando cada fase é analisada separadamente (figura 4.7(d-e)), pode-se observar que elas exibem figuras de polo praticamente idênticas. Durante a solidificação, o processo de nucleação da fase CFC3 ocorre epitaxialmente sobre os glóbulos da CFC2; portanto, elas tendem a apresentar a mesma textura cristalográfica. Na Figura 4.7a, pode-se verificar claramente glóbulos da fase CFC2 atuando como sítios de nucleação para a fase CFC3.

As microestruturas das ligas estudadas são constituídas por uma fase rica em Cu (CFC3) e outra fase pobre em Cu (CFC2). Para a liga com composição equiatômica, Rogal (2017) observou que a composição de ambas as fases poderia mudar dependendo das condições de processamento. Na condição bruta de solidificação, a fase rica em Cu apresentou teor de Cu de aproximadamente 63 % (porcentagem atômica), enquanto esse valor aumentou para aproximadamente 83 % após o processamento semissólido (tixofundição). Isso pode acontecer porque a segregação de Cu requer algum tempo para ocorrer.

Em recobrimentos feitos por cladeamento a laser com a liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, Zhang *et al.* (2014) observaram uma segregação de Cu muito menos intensa devido à taxa de resfriamento mais rápida associada ao processo de cladeamento. Estudando a mesma liga, Zheng *et al.* (2020) foram capazes de evitar completamente a segregação de Cu, logo a formação da fase CFC3, utilizando taxa de solidificação elevada ($100 \mu\text{m s}^{-1}$) em experimentos de solidificação direcional. Portanto, fica evidente que a composição das fases depende da história térmica da amostra. Em outro exemplo, Zhang *et al.* (2018) reportaram resultados muito parecidos com os de Rogal (2017). Os autores obtiveram teor de Cu próximo a 83 % após um tratamento isotérmico de 20 minutos em temperaturas variando de 1160 a 1250 °C no estado semissólido, sugerindo que esse teor de Cu deve estar muito próximo ao valor de equilíbrio.

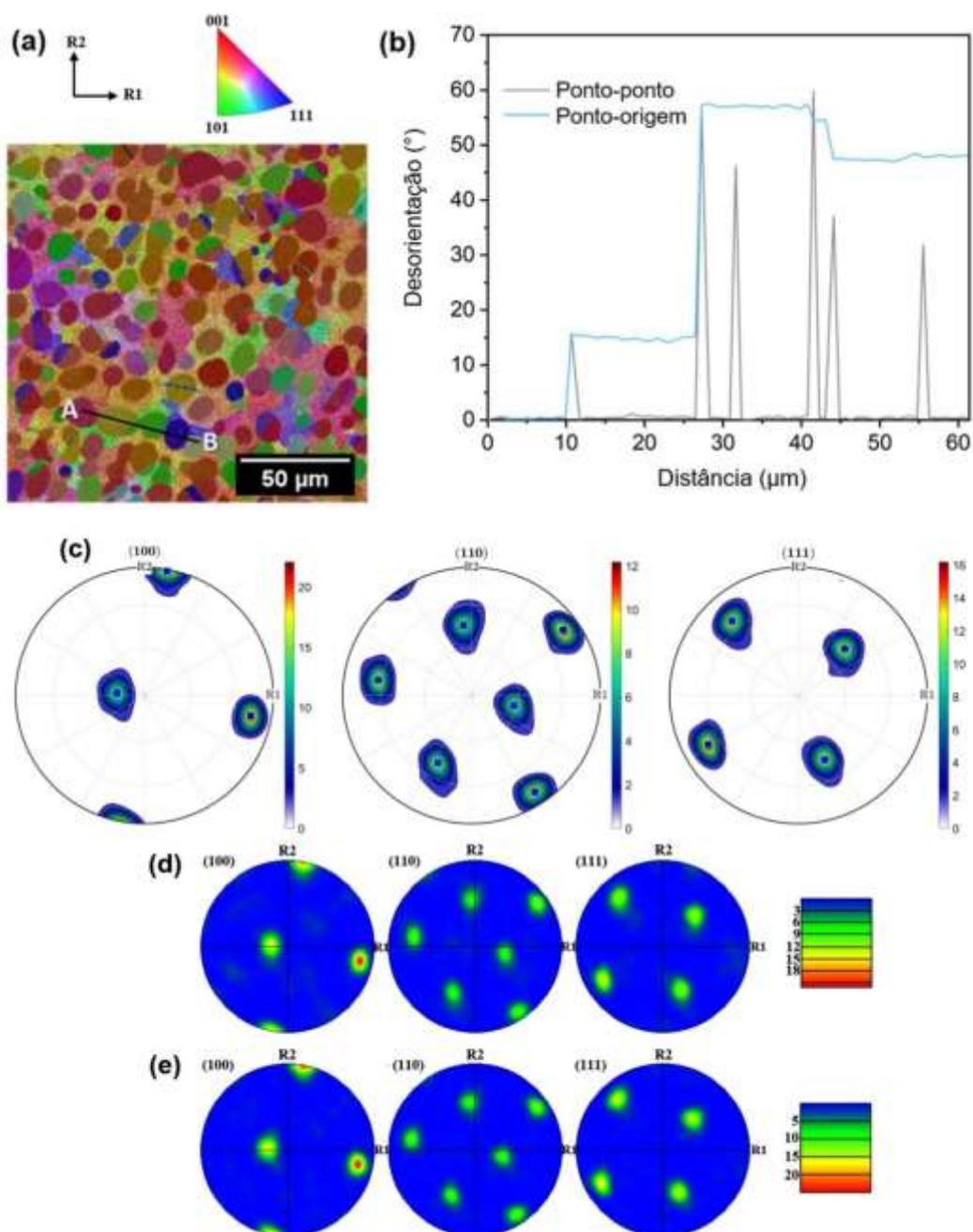


Figura 4.7 Resultados de EBSD para a liga CoCrCu₃FeNi resfriada rapidamente do estado semissólido: (a) mapas combinados de EDS-Cu e figura de polo inversa (IPF) e (b) perfil de desorientação medido na linha 'AB'. (c) Figuras de polo obtidas para as fases CFC2 e CFC3, (d) figuras de polos somente para a fase CFC2 e (e) figura de polos somente para a fase CFC3. As intensidades das figuras de polo são dadas em múltiplos de densidade uniforme (m.d.u.).

A figura 4.8 exibe um resumo da composição química determinada por EDS-MEV para as ligas em estudo. Verifica-se que, independentemente da composição da liga e das condições de processamento, as composições medidas (dadas em porcentagem atômica) para cada fase existente são muito semelhantes. O teor de Cu na fase CFC2 é de aproximadamente 10 % (figura 4.8a), enquanto ele está entre 80 e 86 % na fase CFC3 (figura 4.8b). Esses resultados estão de acordo com os publicados por Rogal (2017) e Zhang *et al.* (2018) quando considerado somente amostras tratadas no estado semissólido. Além disso, os autores demonstram que diferentes concentrações de Cu nas ligas apenas fazem com que a fração volumétrica das fases se altere. Cabe ressaltar que não observou-se diferença entre a composição das amostras nas condições brutas de solidificação e semissólidas, como feito por Rogal (2017) e Zhang *et al.* (2018). Provavelmente, isso se deve a diferenças na taxa de resfriamento durante o processo de fusão a arco. Consequentemente, a taxa de resfriamento aqui foi menor do que as das investigações mencionadas.

As composições das fases CFC2 e CFC3 também foram determinadas para uma amostra da liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ tratada no estado semissólido a 1300°C por 300 s. Porém, os resultados encontrados foram semelhantes aos resultados mostrados na figura 4.8. Uma imagem típica de elétrons retroespalhados (MEV) da microestrutura dessa amostra é apresentada na figura 4.9. Ela é bastante semelhante à microestrutura apresentada na figura 4.6c, mas os glóbulos sólidos, nesse caso, são mais grosseiros. A temperatura mais alta permite difusividade mais eficiente, promovendo processo de engrossamento mais rápido. O diâmetro médio equivalente medido foi de $17,6 \pm 1,4 \mu\text{m}$, enquanto a circularidade média foi de $0,85 \pm 0,01$.

É interessante notar que a temperatura mais alta não proporcionou nenhuma melhoria no fator de forma, que provavelmente só será aprimorado ainda mais se a fração líquida for aumentada. Esses resultados sugerem que, embora seja possível obter a mesma fração líquida da amostra $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ com uma liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, isso exigiria temperaturas muito mais altas, o que inevitavelmente levaria a microestruturas mais grosseiras.

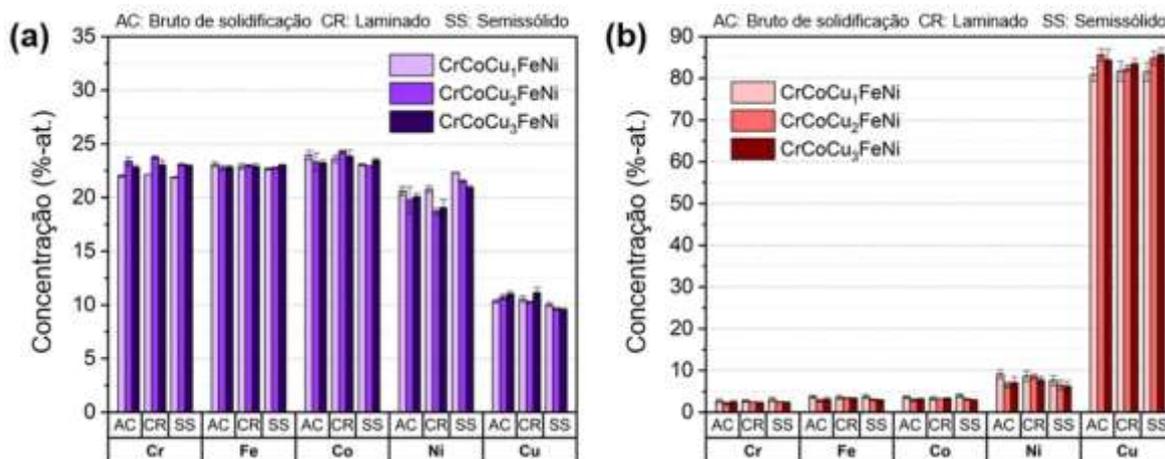


Figura 4.8 Composição química (porcentagem atômica) determinada por EDS para as ligas CoCrCu_xFeNi em todas as condições investigadas aqui: (a) fase pobre em Cu (CFC2) e (b) fase rica em Cu (CFC3).

A fração líquida estimada para essa amostra tratada a 1300 °C foi de $0,448 \pm 0,029$, o que é praticamente o mesmo resultado obtido a uma temperatura de 1175 °C ($0,452 \pm 0,017$). Isso reforça o fato de que a fração líquida é quase estável entre a fusão das fases CFC3 e CFC2, revelando boa precisão dos resultados do DSC mostrados na figura 4.4. Pode-se argumentar que isso poderia ser um efeito do processo de têmpera (resfriamento rápido), no qual a fase primária pode crescer se a taxa de resfriamento for insuficiente, prejudicando a estimativa da fração líquida real. No entanto, nesse caso, se a fração líquida variasse significativamente, seria visível uma grande quantidade de partículas de solidificação secundária.

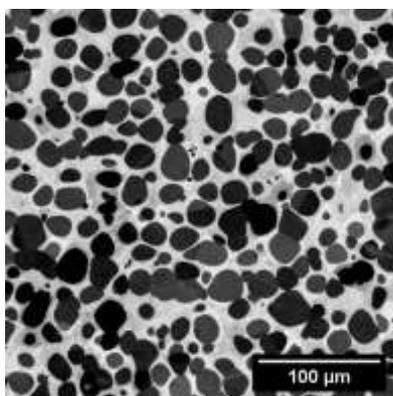


Figura 4.9 Imagem típica de elétrons retroespalhados (MEV) da microestrutura da liga CoCrCu₃FeNi após resfriamento rápido do estado semissólido a 1300 °C (tratamento isotérmico de 300 s).

4.2 Análise da influência do grau de deformação e tempo de tratamento isotérmico.

A seção 4.1 detalhou o excelente potencial das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3) para o processamento no estado semissólido, mais especificamente, via tixoconformação. Identificou-se que o aumento no teor Cu em tais ligas possibilita a realização do controle da fração volumétrica da fase de menor ponto de fusão e que existe um significativo intervalo entre as temperaturas de fusão das duas fases que compõem o material (CFC2 e CFC3), o que fornece às ligas estudadas uma ampla janela de processamento no estado semissólido.

Ademais, demonstrou-se que a aplicação de processos termomecânicos na preparação da matéria-prima a ser tixoconformada é uma rota de processamento indicada e bem sucedida para a preparação da matéria-prima das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3). Como mencionado anteriormente, nesses processos, os contornos de grãos de alto ângulo induzidos pela deformação plástica previamente aplicada são molhados pelo líquido durante o reaquecimento ao estado semissólido, levando à separação dos grãos das dendritas (HIRT e KOPP, 2009).

Uma outra etapa importante no processo de tixoconformação é o tratamento isotérmico, onde o material é aquecido e mantido a uma determinada temperatura até que a fase sólida seja transformada em uma estrutura refinada de morfologia globular. O tratamento isotérmico deve durar tempo suficiente que permita o desenvolvimento de uma estrutura de morfologia globular e que evite o crescimento excessivo dos grãos, o qual pode ser prejudicial às propriedades mecânicas das peças tixoconformadas (FAN, 2002; HIRT e KOPP, 2009; KIRKWOOD *et al.*, 2010).

Dessa forma, verifica-se que, para o processo de tixoconformação de uma matéria-prima que tenha sido preparada por processo termomecânico, a eficiência na obtenção de microestrutura refinada e globular, que atenda às especificações de projeto, depende diretamente da determinação adequada do grau de deformação plástica aplicada na matéria-prima e do tempo empregado no tratamento isotérmico.

Diante da importância de tais parâmetros de processamento, essa seção tem o objetivo de avaliar a morfologia no estado semissólido apresentada pelas ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x=

1, 2, 3) quando submetidas a diferentes graus de deformação (25, 50 e 75 %) e diferentes tempos de tratamento isotérmico (10, 60, 300 e 600 s). Para tanto, foram produzidos lingotes de 100 g para cada liga estudada, os quais foram processados seguindo as etapas detalhas na figura 3.3.

A tabela 4.2 exibe resultados obtidos a partir da análise química realizada nas ligas produzidas. Observa-se que as composições mensuradas de cada elemento se apresentam em conformidade com às nominais. Os resultados também demonstraram a ausência de quantidades significativas de impurezas nas ligas fabricadas, indicando que as mesmas estariam aptas a serem utilizadas como objetos de análise nesse trabalho.

Tabela 4.2 Composições nominais e mensuradas das ligas produzidas.

Liga	CoCrCu ₁ FeNi		CoCrCu ₂ FeNi		CoCrCu ₃ FeNi	
	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.
Elementos (% at.)						
Co	20,00	20,9 ± 0,0	16,67	17,4 ± 0,1	14,29	14,6 ± 0,2
Cr	20,00	19,2 ± 0,0	16,67	16,0 ± 0,1	14,29	14,4 ± 0,2
Cu	20,00	20,5 ± 0,0	33,32	33,8 ± 0,1	42,84	42,3 ± 1,0
Fe	20,00	19,2 ± 0,0	16,67	16,0 ± 0,0	14,29	13,9 ± 0,3
Ni	20,00	20,2 ± 0,1	16,67	16,8 ± 0,0	14,29	14,8 ± 0,2

A figura 4.10 exibe micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons retroespalhados) dos lingotes das três ligas na condição bruta de solidificação.

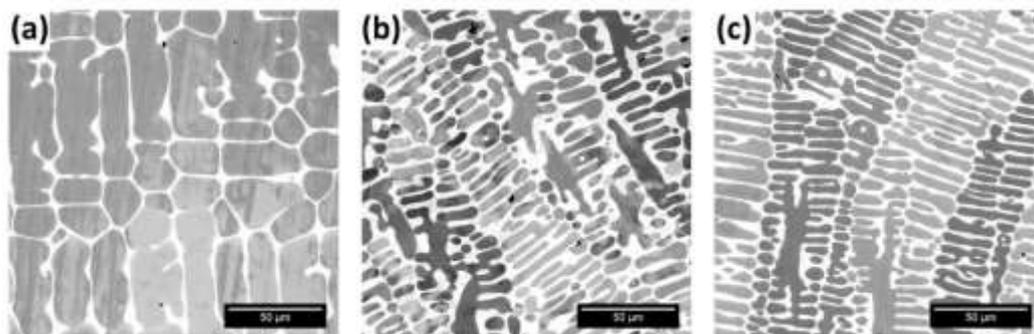


Figura 4.10 Micrografias das amostras na condição bruta de solidificação: (a) CoCrCu₁FeNi, (b) CoCrCu₂FeNi e (c) CoCrCu₃FeNi.

Observa-se que a microestrutura desenvolvida se apresenta levemente mais grosseira do que aquelas exibidas pelos lingotes das mesmas ligas produzidos para o estudo da seção 4.1 (figura 4.1). Isso pode ser explicado em decorrência do fato de que o lingote produzido para essa seção possui maior massa (100 g) quando comparado à massa daquele produzido para o estudo da seção 4.1 (50 g). Essa maior massa do referido lingote resultou em processo de resfriamento mais lento após a sua produção e, conseqüentemente, promoveu o desenvolvimento de uma estrutura mais grosseira. No entanto, observa-se que as demais características observadas anteriormente foram mantidas. Percebe-se que o aumento da concentração de cobre nas ligas estudadas promove refinamento da fase CFC2 (dendrítica).

A figura 4.11 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (detector de elétrons retroespalhados) dos lingotes das três ligas na condição deformada (laminação cruzada) quando submetidas a três diferentes graus de deformação (25, 50 e 75 %). Observa-se semelhança entre as morfologias das fases CFC2 e CFC3 desenvolvidas em cada liga após terem sido submetidas aos graus de deformação de 25 e 50 %. Já na condição de 75 % de deformação, é possível identificar, nos exemplares das três ligas, uma deformação mais intensa da fase dendrítica (CFC2), na qual os contornos de grãos encontram-se mais irregulares em função do acúmulo de energia de deformação a eles submetidos.

A figura 4.12 exibe o difratograma de raios X obtidos de amostras das três ligas estudadas na condição deformada com 75 % de redução. Observa-se que, como a laminação foi realizada a frio, o maior grau de deformação aplicado não promoveu a formação de uma nova fase, resultado que está de acordo com a literatura (ROGAL, 2017; ZHANG *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2015). Mediante análise do difratograma, constata-se apenas a presença das fases CFC2 e CFC3 anteriormente identificadas.

A figura 4.13 exibe curvas de temperatura *versus* tempo obtidas a partir do reaquecimento ao estado semissólido e tratamento isotérmico das ligas do sistema Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni estudadas neste trabalho. Observa-se que foi executado o mesmo procedimento de aquecimento para todas as condições de tratamentos. A taxa de aquecimento aplicada no início do tratamento foi de aproximadamente 720 °C min⁻¹ até que fosse atingida a temperatura de 900 °C, a partir de então a taxa foi reduzida na medida em que a temperatura alvo (1175 °C) se aproximava.

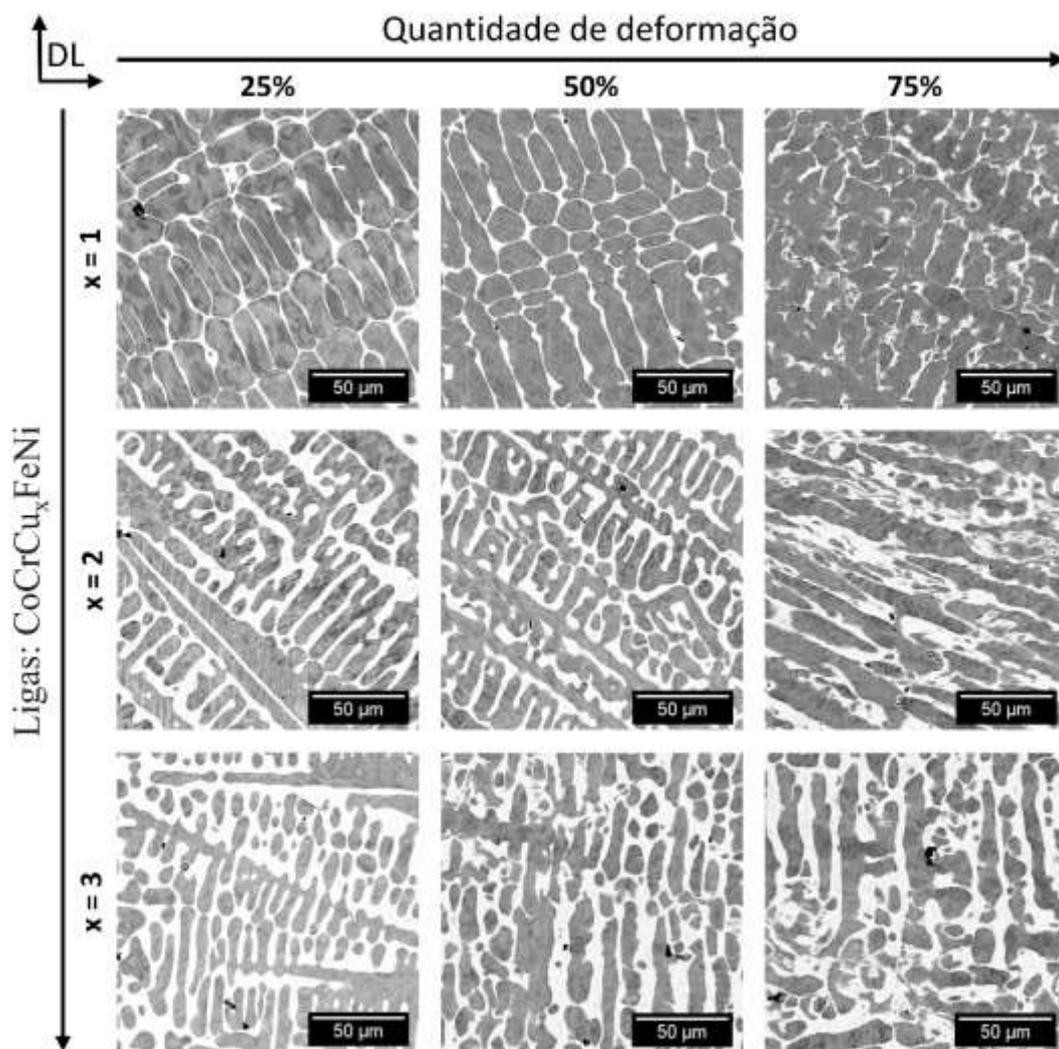


Figura 4.11 Micrografias dos lingotes das ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ na condição deformada (laminação cruzada).

Essa redução da taxa de aquecimento teve como objetivo a homogeneização da temperatura em todo volume da amostra, de modo que permitisse maior controle da temperatura durante os experimentos e evitasse que a temperatura alvo fosse ultrapassada. Percebe-se, em cada tempo de tratamento aplicado (10, 60, 300 e 600 s), um intervalo de tempo no qual os diferentes ensaios foram finalizados. Essa diferença de poucos segundos entre a finalização dos tratamentos está relacionada com as pequenas variações de tempo ocorridas para conduzir o material até a temperatura alvo.

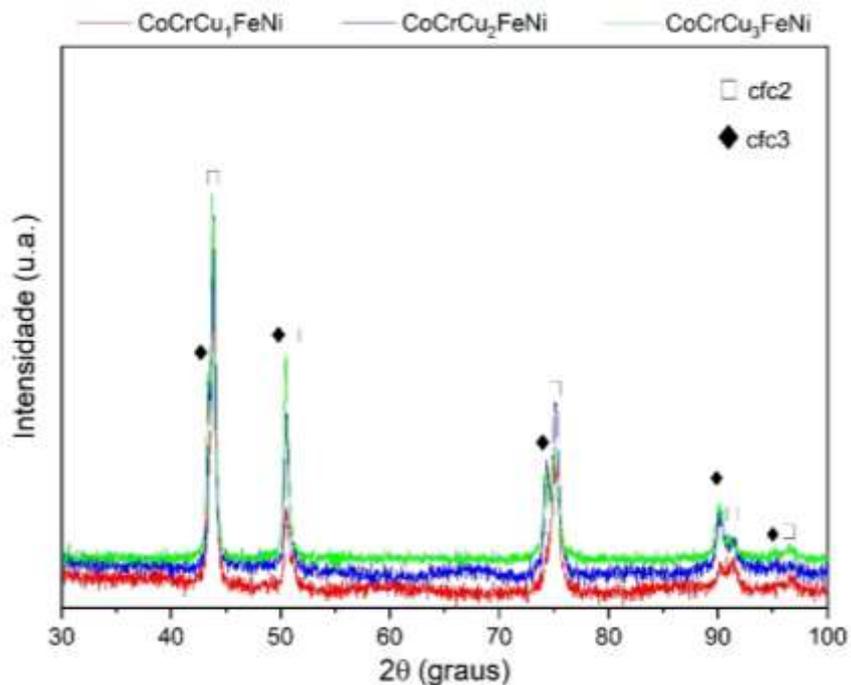


Figura 4.12 Difratoograma de raios X obtidos de amostras das três ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ condição deformada (75 % de redução).

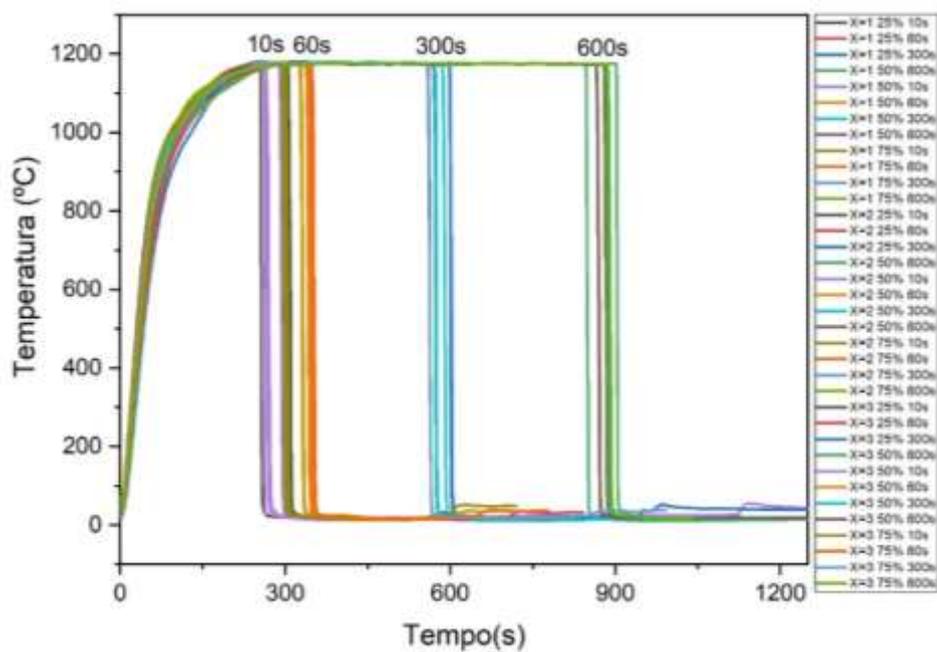


Figura 4.13 Curvas de aquecimento dos tratamentos isotérmicos.

Observou-se que várias amostras, de todas as ligas estudadas, após submetidas ao tempo de tratamento isotérmico de 10 s seguido de resfriamento rápido em água,

apresentaram microestruturas dendríticas semelhantes às aquelas exibidas na condição deformadas. Tal fato pode ser justificado por uma possível deficiência do equipamento utilizado na realização dos experimentos, no qual pode ter ocorrido atraso entre a real temperatura da amostra e a temperatura de aquisição utilizada para o controle de tempo dos tratamentos. Além disso, é possível que o tempo de 10 s não tenha sido o suficiente para garantir a globularização das microestruturas deformadas. Em decorrência disso, os resultados obtidos a partir dos tratamentos isotérmicos de 10 s foram desconsiderados no presente estudo.

A figura 4.14 apresenta micrografias representativas de amostras da liga CoCrCu₁FeNi quando submetidas às condições de análise propostas nesta seção do trabalho. Em geral, observa-se, como descrito pela literatura (FAN, 2002; HIRT e KOPP, 2009; KIRKWOOD *et al.*, 2010), que o aumento do grau de deformação promove o desenvolvimento de microestrutura mais refinada e que o aumento do tempo de tratamento isotérmico permite o engrossamento da fase primária.

Verifica-se que as amostras que foram submetidas a graus de deformação de 25 % não desenvolveram morfologia completamente globular, mesmo após 600 s de tratamento isotérmico. É possível identificar a formação de alguns glóbulos nas extremidades dos contornos de grãos, a qual é intensificada com o aumento do tempo de tratamento isotérmico. Essa incompleta globularização da microestrutura pode estar associada tanto à baixa quantidade de energia de deformação aplicada no material durante a laminação quanto à baixa fração líquida desenvolvida por essa liga nessas condições de processamento (HIRT e KOPP, 2009). Possivelmente, a pré-deformação aplicada de 25 % não foi capaz de induzir quantidade suficiente de contornos de grãos de alto ângulo que pudessem ser completamente molhados pela fração líquida desenvolvida por essa liga nessas condições de processamento até o tempo de tratamento isotérmico de 600 s. Na amostra submetida ao grau de deformação de 50 % e tratada por 60 s, apesar de apresentar microestrutura significativamente mais globularizada do que aquelas que foram submetidas ao grau de deformação de 25 %, ainda assim é possível identificar regiões onde a fase primária não foi completamente molhada pela fase líquida, promovendo a formação de regiões com aglomerações de grãos de fase CFC3 colados uns aos outros.

Liga: CoCrCu₁FeNi

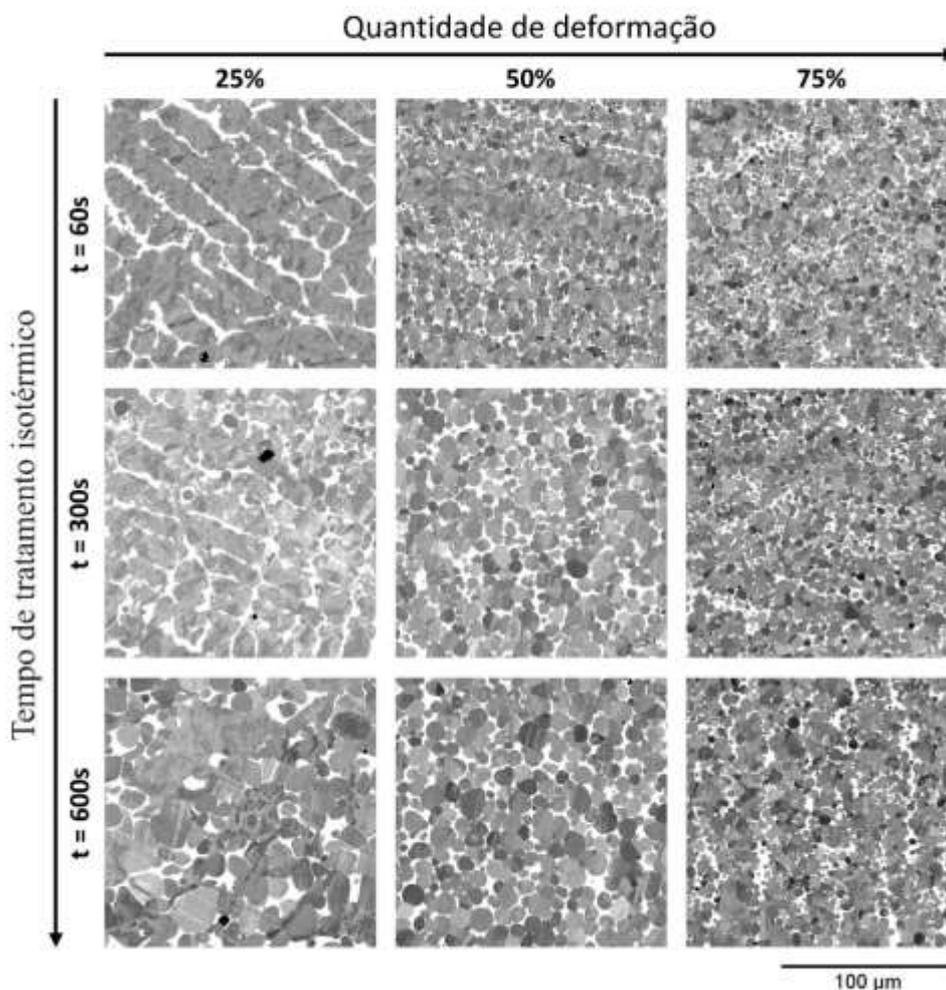


Figura 4.14 Micrografias de amostras deformadas (25, 50 e 75 %) da liga CoCrCu₁FeNi, após terem sido submetidas a diferentes tempos de tratamento isotérmico (60, 300 e 600 s).

A figura 4.15 apresenta micrografias representativas de amostras da liga CoCrCu₂FeNi quando submetidas às condições de análise propostas nesta seção do trabalho. De forma semelhante ao exibido nos tratamentos isotérmicos da liga CoCrCu₁FeNi, verifica-se que o aumento do grau de deformação promove o desenvolvimento de uma microestrutura mais refinada e que o aumento do tempo de tratamento isotérmico possibilita o engrossamento da fase primária.

Liga: CoCrCu₂FeNi

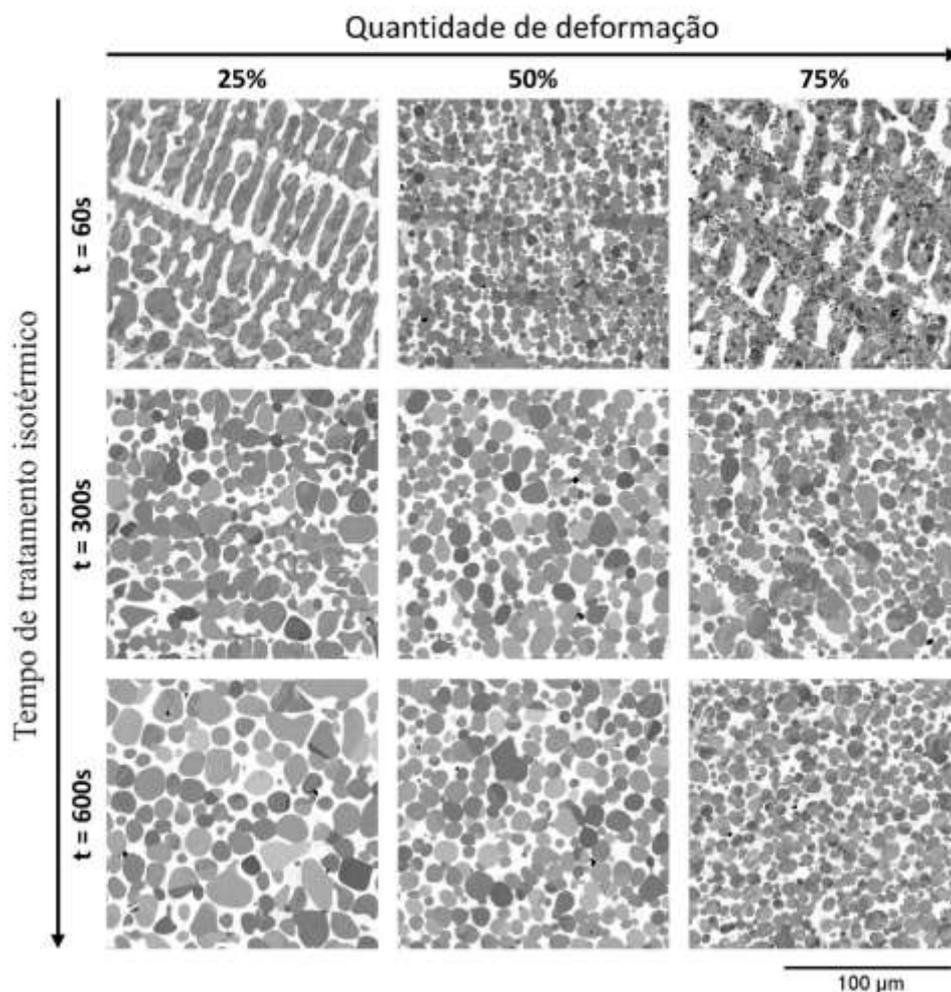


Figura 4.15 Micrografias de amostras deformadas (25, 50 e 75 %) da liga CoCrCu₂FeNi, após terem sido submetidas a diferentes tempos de tratamento isotérmico (60, 300 e 600 s).

De forma semelhante à liga analisada anteriormente, identifica-se que a amostra submetida ao grau de deformação de 25 % não desenvolveu morfologia completamente globular após 60 s de tratamento isotérmico, o que pode ser explicado mediante os mesmos argumentos mencionados previamente. Verifica-se, no entanto, que a partir de 300 s de tratamento isotérmico, a fração líquida presente nessa liga, sobre essas condições de processamento, foi capaz de promover o molhamento dos contornos de grão de alto ângulo e, dessa forma, promover o destacamento dessas partículas das dendritas, e, conseqüentemente, possibilitar a globularização da fase primária.

É possível observar, ainda na figura 4.15, que a amostra submetida ao grau de deformação de 75 % e tratada por 60 s, apesar de apresentar microestrutura na qual o processo de globularização foi iniciado, é possível identificar regiões onde a fase primária não foi completamente molhada pela fase líquida, promovendo a formação de regiões com aglomerações de grãos de fase CFC2 colados uns aos outros, aparentemente nas mesmas posições da prévia estrutura dendrítica. Após a obtenção desse resultado, o experimento foi repetido por 3 vezes e, em todas elas, o resultado foi semelhante ao exibido na figura 4.15.

A figura 4.16 exhibe micrografias representativas de amostras da liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ quando submetidas aos tratamentos isotérmicos propostos nesta seção do estudo. Verifica-se que, de forma semelhante às outras ligas analisadas, a morfologia da fase primária tende a tornar-se mais refinada com o aumento do grau de deformação e mais grosseira com o aumento do tempo de tratamento. Observa-se também, semelhantemente ao identificado nas ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$, que a amostra submetida ao grau de deformação de 25 % não desenvolveu morfologia completamente globular após 60 s de tratamento isotérmico.

Entretanto, verifica-se que, a partir de 300 s de tratamento isotérmico, o líquido presente nessa condição de processamento atua juntamente com os demais mecanismos de globularização, promovendo o molhamento dos contornos de grão de alto ângulo induzidos pela deformação e, dessa forma, provocando o destacamento dessas partículas das dendritas. Esse processo é intensificado com o aumento do tempo de tratamento isotérmico, como pode ser verificado na imagem representativa da amostra tratada por 600 s.

A figura 4.17 exhibe os valores dos diâmetros equivalentes médios (Deq.), circularidades médias dos grãos da fase primária, além da estimativa das frações líquidas para as três ligas estudadas quando submetidas às condições de tratamento propostas nesta seção do estudo. As amostras das ligas que não foram completamente globularizadas ou que apresentaram aglomerações excessivas de partículas da fase CFC2 após o tratamento isotérmico não tiveram os seus parâmetros calculados, sendo indicadas na figura como “dendríticas”.

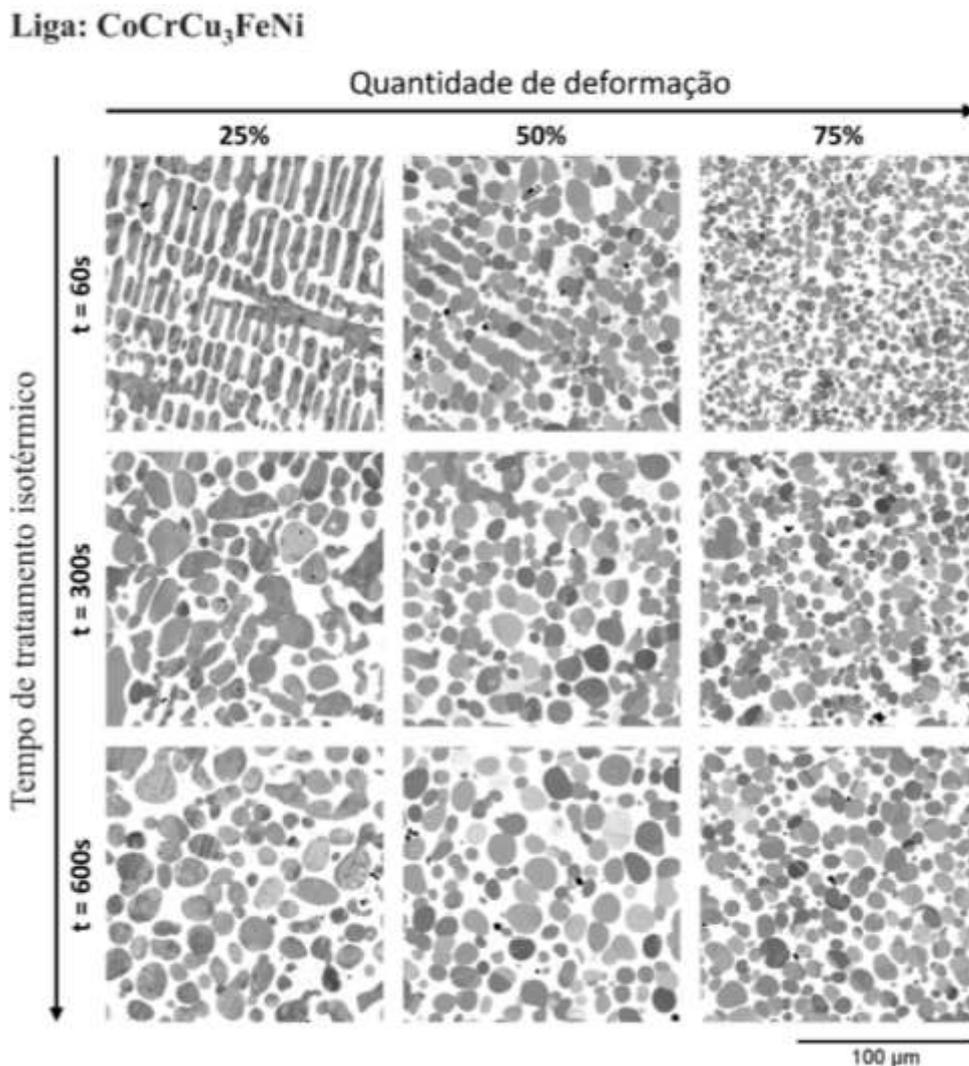


Figura 4.16 Micrografias de amostras deformadas (25, 50 e 75 %) da liga CoCrCu₃FeNi, após terem sido submetidas a diferentes tempos de tratamento isotérmico (60, 300 e 600 s).

Observa-se que as amostras da liga CoCrCu₁FeNi apresentaram microestrutura globularizada apenas a partir da condição de 50 % de grau de deformação e 300 s de tratamento isotérmico, enquanto as amostras das ligas CoCrCu₂FeNi e CoCrCu₃FeNi desenvolveram microestrutura globularizada a partir da condição de 25 % de grau de deformação e 300 s de tratamento isotérmico. Essa diferença pode ser explicada pela presença de maior fração volumétrica da fase líquida nas ligas de maior concentração de cobre, que promoveu molhamento mais eficiente dos contornos de grãos de alto ângulo e a consequente o seu destacamento das dendritas e formação dos novos grãos.

A análise quantitativa da variação dos tamanhos dos grãos indica que quanto maior o grau de deformação aplicado nas ligas estudadas, mais refinada torna-se a fase primária, o

que pode ser explicado pela tendência de formação mais acentuada de contornos de grãos de alto ângulo, os quais são molhados pela fase líquida durante o reaquecimento, recristalizam e promovem a formação de novos grãos. É possível notar também que com o aumento do tempo de tratamento isotérmico, as partículas tendem a desenvolver uma estrutura mais grosseira em decorrência da atuação dos mecanismos de coalescência e *Ostwald ripening* (FAN, 2002). Independente da liga e da condição analisada, os valores de diâmetro equivalente médio que puderam ser calculados variaram entre $3,03 \pm 0,1$ e $11,81 \pm 0,87 \mu\text{m}$. De acordo com Hirt e Kopp (2009), a matéria-prima para o processo de tixoconformação deve apresentar valores de diâmetro equivalente médio dos glóbulos inferiores a $100 \mu\text{m}$. Para o processamento semissólido, as microestruturas finas (pequenas partículas sólidas remanescentes) implicam em maior capacidade da matéria-prima em preencher seções finas de moldes e matrizes (ATKINSON e LIU, 2008). Além disso, o produto resultante também exhibe propriedades mecânicas mais favoráveis. Dessa forma, constata-se que todas ligas e condições de tratamento que puderam ter os seus parâmetros calculados atenderam de forma satisfatória e com muita folga a tal recomendação da literatura.

Por meio dos dados apresentados na figura 4.17, observa-se que as partículas que puderam ter os seus parâmetros mensurados apresentam tendência de aumento da circularidade tanto em função do aumento do tempo de tratamento isotérmico quanto em função do aumento do grau de deformação aplicado nas amostras. Esse fenômeno decorre da tendência da fase sólida em reduzir sua área superficial com a finalidade de desenvolver um estado mais estável e de menor energia livre. Dessa forma, quanto mais longos os tempos de tratamento isotérmico, maior o valor de circularidade desenvolvidas pelas partículas (FAN, 2002). Independente da liga e da condição analisada, os valores de circularidade média que puderam ser calculados variaram entre $0,78 \pm 0,01$ e $0,89 \pm 0,01$.

A literatura indica que, para garantir boa conformabilidade, o metal a ser processado por tixoconformação deve apresentar glóbulos cuja circularidade média seja maior que 0,6 (HIRT e KOPP, 2009). Sendo assim, verifica-se que todas as ligas e condições de tratamento que puderam ter suas circularidades calculadas apresentam valores dentro do intervalo sugerido pela literatura.

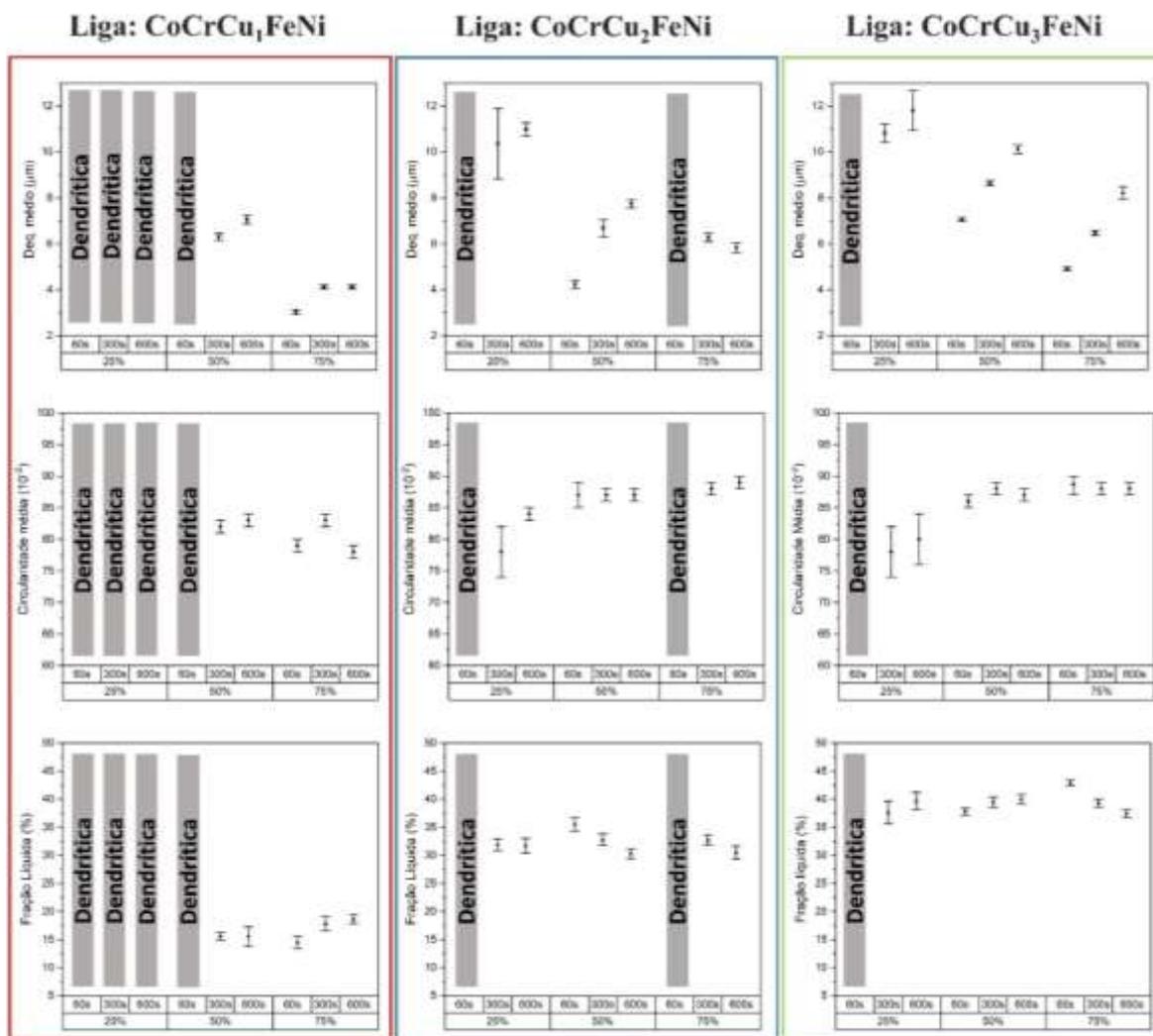


Figura 4.17 Gráficos dos valores dos parâmetros morfológicos (Deq médio, Circularidade média e Fração líquida), calculados para as amostras das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3) após o tratamento isotérmico.

As frações líquidas estimadas por meio da análise de imagem, de forma semelhante ao que foi apresentado na seção 1, apresentam uma boa conformidade com os valores estimados pelo ensaio de DSC e uma indicação de aumento de divergência entre tais valores que ocorre em função do aumento do teor de Cu na liga. Tais divergências, como já mencionado, podem ter sido resultado das limitações intrínsecas a cada técnica aplicada no cálculo desse parâmetro. A tabela 4.3 exhibe todos os valores obtidos a partir das análises de imagem realizadas nesta seção do trabalho.

Tabela 4.3 Tabelas com os valores dos parâmetros morfológicos (Deq médio, Circularidade média e Fração líquida), calculados para as amostras das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3) após o tratamento isotérmico.

Parâmetros	Liga: CoCrCu ₁ FeNi								
	25%			50%			75%		
	60s	300s	600s	60s	300s	600s	60s	300s	600s
Deq. Médio	-	-	-	-	6,30 ± 0,15	7,06 ± 0,19	3,03 ± 0,10	4,03 ± 0,10	4,11 ± 0,09
Circularidade média	-	-	-	-	0,81 ± 0,10	0,82 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,83 ± 0,01	0,78 ± 0,01
Fração líquida	-	-	-	-	15,57 ± 0,63	15,54 ± 1,74	14,45 ± 1,10	17,82 ± 1,27	18,64 ± 0,80

Parâmetros	Liga: CoCrCu ₂ FeNi								
	25%			50%			75%		
	60s	300s	600s	60s	300s	600s	60s	300s	600s
Deq. Médio	-	10,36 ± 1,53	10,98 ± 0,29	4,24 ± 0,17	6,99 ± 0,37	7,74 ± 0,17	-	6,29 ± 0,19	5,83 ± 0,21
Circularidade média	-	0,78 ± 0,04	0,84 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,87 ± 0,01	-	0,87 ± 0,01	0,88 ± 0,01
Fração líquida	-	31,88 ± 1,07	31,71 ± 1,30	35,53 ± 1,20	32,79 ± 1,01	31,13 ± 0,83	-	32,76 ± 0,90	30,45 ± 1,24

Parâmetros	Liga: CoCrCu ₃ FeNi								
	25%			50%			75%		
	60s	300s	600s	60s	300s	600s	60s	300s	600s
Deq. Médio	-	10,82 ± 0,40	11,81 ± 0,87	7,06 ± 0,08	8,65 ± 0,10	10,12 ± 0,20	4,91 ± 0,07	6,48 ± 0,11	8,21 ± 0,27
Circularidade média	-	0,78 ± 0,04	0,80 ± 0,04	0,86 ± 0,01	0,88 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,89 ± 0,01	0,88 ± 0,01	0,88 ± 0,01
Fração líquida	-	37,65 ± 2,00	39,69 ± 1,54	37,78 ± 0,61	39,50 ± 0,91	39,98 ± 0,87	42,88 ± 0,46	39,33 ± 0,66	37,44 ± 0,68

4.3 Avaliação do comportamento reológico e mecânico

Com o objetivo de estudar o comportamento de deformação das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3) quando aquecidas ao estado semissólido e de avaliar o comportamento mecânico das mesmas, lingotes de 200 g de cada composição foram produzidos. Em seguida, esses lingotes foram submetidos ao processo termomecânico de forjamento rotativo a quente, para que fossem desenvolvidas corpos de prova com dimensões apropriadas para o estudo do comportamento reológico e microestruturas aptas à tixoconformação. Com o intuito de verificar se o grau de deformação aplicado por esse processo termomecânico seria o suficiente para promover a globularização da microestrutura das amostras quando levadas ao estado semissólido, amostras com 2 mm de espessura de cada lingote foram extraídas dos cilindros produzidos e submetidas ao tratamento isotérmico (1175 °C, 300 s), utilizando o mesmo sistema descrito no tópico 3.2. A tabela 4.4 exibe valores obtidos a partir da análise química realizada nas ligas produzidas. Observa-se que as composições mensuradas de cada elemento Co, Cr, Cu, Fe, e Ni apresentam-se em conformidade com as nominais, indicando que os lingotes produzidos estariam aptos a serem utilizados como objetos de análise nesta seção do estudo.

Tabela 4.4 Composições nominais e mensuradas das ligas produzidas.

Liga	CoCrCu ₁ FeNi		CoCrCu ₂ FeNi		CoCrCu ₃ FeNi	
	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.
Elementos (% at.)						
Co	20	20,9 ± 0,1	16.67	17,4 ± 0,2	14.29	15,1 ± 0,1
Cr	20	19,2 ± 0,0	16.67	16,2 ± 0,2	14.29	14,1 ± 0,1
Cu	20	20,7 ± 0,2	33.32	33,6 ± 0,7	42.84	42,2 ± 0,1
Fe	20	19,1 ± 0,1	16.67	16,0 ± 0,2	14.29	13,9 ± 0,1
Ni	20	20,1 ± 0,0	16.67	16,8 ± 0,1	14.29	14,6 ± 0,0

A figura 4.18(a-c) exibe as microestruturas na condição bruta de solidificação das três ligas produzidas. Identifica-se microestrutura similar às encontradas e descritas nas seções anteriores. As microestruturas das três ligas nessa condição aparentam estar mais refinadas do que aquelas apresentadas na seção anterior, o que pode ter sido resultado de uma análise feita a partir de uma amostra retirada de uma região mais próxima do sistema de refrigeração do forno (cadinho de cobre). As figuras 4.18(d-f) apresentam imagens das ligas estudadas na condição forjada a quente. Diferentemente das microestruturas exibidas pelas amostras submetidas ao processo de laminação a frio descrito nas seções anteriores, verifica-se que, nas amostras forjadas, como consequência das características desse processamento, não há uma tendência visível de orientação da microestrutura em direções específicas. Mediante análise das figuras 4.18(g-i), que apresentam a microestrutura de amostras das três ligas quando submetidas ao tratamento isotérmico, verifica-se que o grau de deformação aplicado pelo processamento termomecânico de forjamento rotativo foi o suficiente para promover a completa globularização da fase CFC2 nas três amostras após 300 s de tratamento isotérmico a 1175 °C e posterior resfriamento em água.

Na sequência, foram realizados os ensaios de compressão entre placas paralelas. A figura 4.19a apresenta fotografias de exemplares dos corpos de prova das três ligas após os ensaios de compressão. Verifica-se que, em decorrência do ensaio ter sido realizado em atmosfera ambiente, foi desenvolvida camada de óxido nas superfícies dos corpos de prova, mas que não afetaram significativamente os resultados obtidos. É possível observar que as amostras com maior concentração de cobre e, conseqüentemente, com maior fração líquida no estado semissólido, apresentaram deformação mais uniforme, com uma superfície que exibe melhor acabamento superficial e menor quantidade de defeitos e trincas. Kang, Choi e Kim (1999) realizaram estudo por meio do qual demonstraram que, durante a deformação

de metais no estado semissólido, a fase líquida tende lentamente a se deslocar para a superfície do material. Segundo os autores, essa segregação tende a ser mais intensa quando são aplicadas maiores taxas de deformação. Na deformação de materiais semissólidos, em condições nas quais tem-se a formação de baixas frações líquidas, essa pequena quantidade de líquido presente de forma distribuída no material tende a rapidamente se deslocar para a superfície, provocando, dessa forma, maior contato entre as partículas sólidas que, com a continuidade da deformação, resulta na “quebra” do material. Tais eventos explicam os aspectos quebradiços identificados de forma mais intensa nas amostras das ligas CoCrCu₁FeNi e CoCrCu₂FeNi. Dessa forma, é possível afirmar que, na temperatura de processamento analisada (1175 °C), a fração líquida presente nas ligas estudadas exercem significativa influência sobre as suas conformabilidades.

A figura 4.19b exibe curvas de força *versus* deslocamento obtidas a partir dos ensaios de compressão entre placas paralelas. Como esperado, verifica-se que as ligas que apresentam maior concentração de cobre e, conseqüentemente, maior fração líquida no estado semissólido, apresentaram uma menor resistência à deformação. As ligas CoCrCu₁FeNi e CoCrCu₂FeNi apresentaram curvas semelhantes à descrita na literatura para a deformação de metais no estado semissólido (KAPRANOS *et al.*, 2001; LIU *et al.* 2003). Identifica-se a presença de um pico no início da deformação, o qual pode estar relacionado ao processo de aglomeração das partículas sólidas ou ao fenômeno de dilatação induzida por cisalhamento. No primeiro caso, as partículas sólidas se aglomerariam e formariam um “esqueleto sólido” durante o tempo que estivessem em repouso. Dessa maneira, a pasta metálica apresentaria resistência inicial, até que esse “esqueleto” fosse quebrado, o que explicaria o pico inicial. A formação do esqueleto sólido implica no fato de que haja coesão entre as partículas. Entretanto, estudos na literatura indicam que as partículas podem se comportar de maneira não coesiva (TZIMAS e ZAVALIANGOS, 1999; GOURLAY e DAHLE, 2007; KAREH *et al.*, 2014; SU *et al.*, 2019). No segundo caso, o pico de força é explicado pelo trabalho que seria necessário para que ocorresse a dilatação das partículas, ou seja, para que elas se empurrassem mutuamente e, assim, pudessem escoar de maneira mais livre (KAREH *et al.*, 2014). É válido destacar que o aumento da fração líquida promove, de forma significativa, a redução do valor desse pico inicial. Ademais, a deformação nas ligas com maiores frações líquidas tende a ocorrer de forma mais homogênea, pois o contato entre as partículas sólidas é retardado para maiores valores de

deformação. Ao fim da deformação, verifica-se, nas três curvas, que a força necessária para deformar o material aumenta novamente em decorrência do aumento do contato entre as partículas sólidas, do atrito entre as placas e da solidificação do material, uma vez que o ensaio não é isotérmico (FAVIER e ATKINSON, 2011).

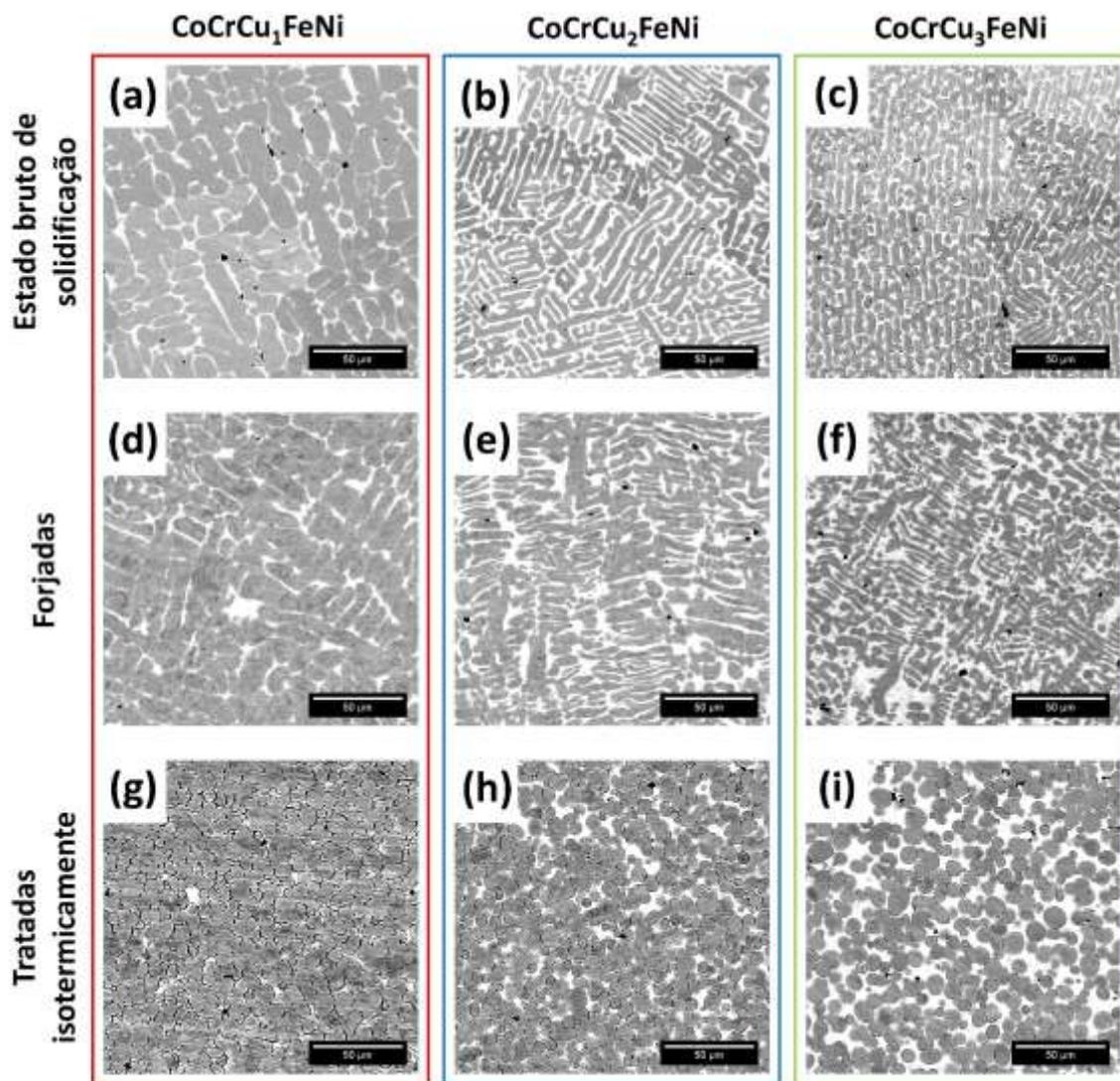


Figura 4.18 Imagens de MEV obtidas de amostras das ligas Co-Cr-Cu_x-Fe-Ni (x= 1, 2, 3) em três diferentes condições de processamento: (a-c) estado bruto de solidificação, (d-f) forjadas a quente e (g-i) tratadas isotermicamente.

A figura 4.19c apresenta as curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento obtidas a partir dos resultados exibidos na figura 4.19b. Observa-se que todas as curvas apresentam o mesmo comportamento, no qual a viscosidade diminui com o

aumento da taxa de cisalhamento, demonstrando que as ligas apresentam um comportamento pseudoplástico. Observa-se, como esperado, que para uma mesma taxa de cisalhamento, a viscosidade cai com o aumento de fração líquida das ligas. Para uma taxa de cisalhamento de 2 s^{-1} , os valores obtidos da viscosidade aparente foram de aproximadamente 9×10^5 , 2×10^5 e $5 \times 10^4 \text{ Pa.s}$ para as ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ respectivamente. De acordo com Flemings (1991), a viscosidade do vidro fundido durante a sua conformação varia de 10^3 a 10^6 Pa.s , sendo esse o intervalo de viscosidade indicado para as pastas metálicas aplicadas no processo de tixoconformação. Dessa forma, verifica-se que as ligas $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ ($x= 1, 2, 3$) apresentam, dentro das condições estudadas, viscosidade dentro do intervalo indicado pela literatura para o processo de tixoconformação.

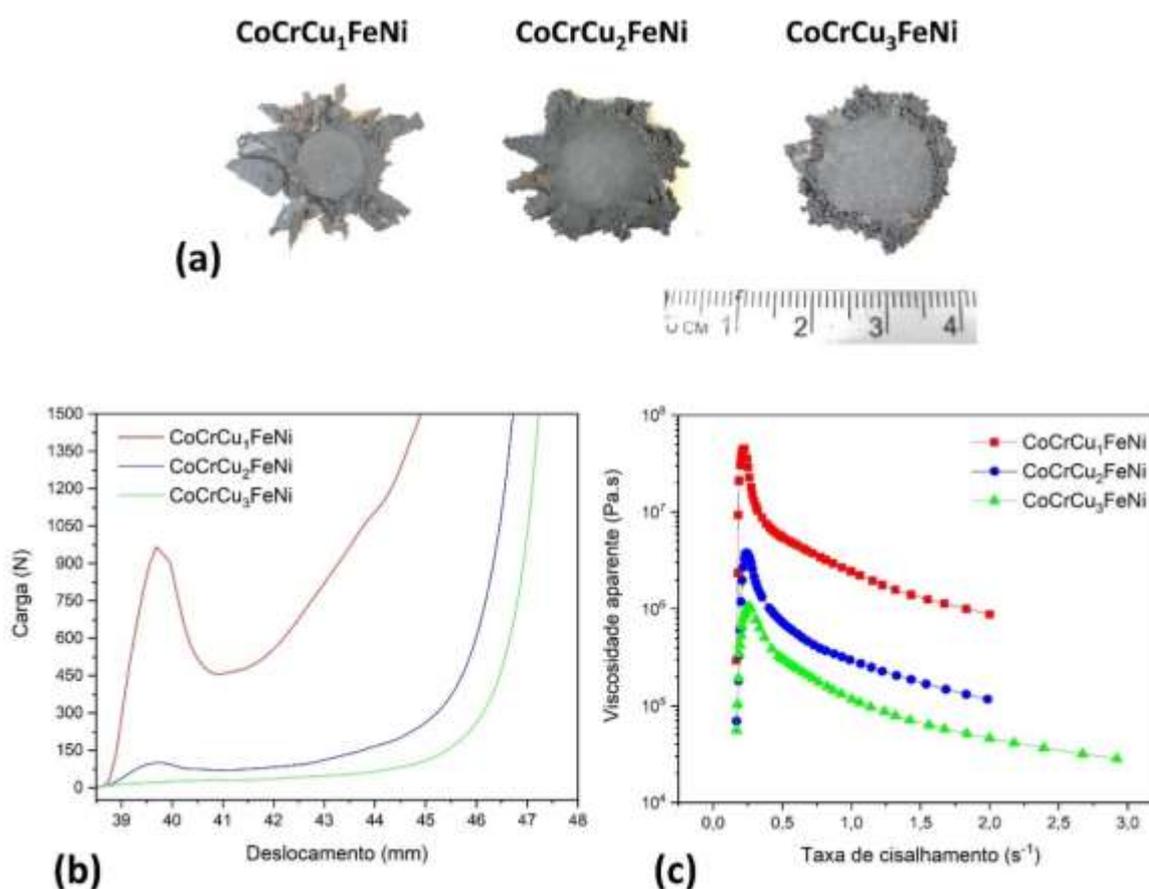


Figura 4.19 Resultados do ensaio de deformação entre placas paralelas: (a) Fotografias de exemplares de amostras das ligas $\text{Co-Cr-Cu}_x\text{-Fe-Ni}$ ($x= 1, 2, 3$) deformadas, (b) curvas de força *versus* deslocamento e (c) curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento.

Com o objetivo de avaliar a viabilidade do processamento no estado semissólido e a conformabilidade das ligas estudadas, pequenas engrenagens foram tixoconformadas. Para tanto, amostras das ligas foram aquecidas a 1175 °C, mantidas por 300 s nessa temperatura e em seguida deformadas.

A figura 4.20a exibe fotografias das engrenagens tixoconformadas a partir de amostras de cada liga. Após terem sido produzidas, as engrenagens passaram por leve processo de lixamento para a remoção do óxido superficial. Observa-se que as amostras que apresentaram maiores frações líquidas na temperatura de processamento preencheram de forma mais satisfatória o molde e desenvolveram um melhor acabamento. A engrenagem da liga CoCrCu₃FeNi foi a única que preencheu completamente o molde, sendo válido lembrar que essa foi a única liga que, na temperatura escolhida para os ensaios desse estudo, apresentou fração líquida dentro do intervalo sugerido na literatura para a tixoconformação (30 a 60%) (ZOQUI, 2014). É importante ressaltar que os resultados obtidos estão intimamente correlacionados com os parâmetros de processamento selecionados, como a temperatura do tratamento isotérmico, velocidade de deformação, temperatura do molde, entre outros. Ou seja, é possível que, utilizando diferentes parâmetros de processamento, as ligas CoCrCu₁FeNi e CoCrCu₂FeNi pudessem ter preenchido completamente o molde e apresentado um melhor acabamento final.

As figuras 4.20(b-d) apresentam imagens típicas das microestruturas obtidas a partir das engrenagens produzidas das ligas CoCrCu₁FeNi, CoCrCu₂FeNi e CoCrCu₃FeNi respectivamente. É possível notar que, após a deformação, as partículas sólidas desenvolveram morfologia globular com distribuição mais uniforme de tamanho de glóbulos nas ligas de maiores frações líquidas. A figura 4.20e exibe o gráfico dos diâmetros equivalentes médios e circularidades médias obtidos a partir da análise de imagens. Verifica-se, como mencionado na seção 4.1, que os tamanhos médios dos glóbulos diminuem com o aumento da fração líquida nas ligas e que as circularidades médias apresentam a relação oposta. Independente da liga, os valores de diâmetro médio equivalente variaram entre $34,2 \pm 5,1$ e $12,7 \pm 1,0$ μm , enquanto as circularidades médias, independente da liga, variaram entre $0,73 \pm 0,024$ e $0,82 \pm 0,001$. Nota-se que, em tais condições de processamento, todas as engrenagens produzidas apresentaram valores de diâmetro médios equivalentes e circularidades médias dentro do intervalo indicado na literatura para o processamento no estado semissólido (HIRT e KOPP, 2009). Tal fato evidencia a relevância da baixa fração

volumétrica da fase líquida exibida pelas ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ no estado semissólido, que provavelmente resultou na incapacidade do preenchimento completo do molde. A figura 4.20f apresenta as estimativas da fração líquida desenvolvida pelas ligas a partir da análise de imagens obtidas das engrenagens e a partir de ensaios de DSC. Nota-se uma boa conformidade entre as estimativas obtidas das duas técnicas, com uma leve discrepância que tende a aumentar com o aumento da fração líquida, a qual já foi discutida na seção 4.1.

Com o intuito de obter um parâmetro que expressasse o comportamento mecânico dos materiais em suas diversas etapas de processamento, a dureza das amostras foi determinada. A figura 4.21 exibe gráficos e tabela com os valores de dureza Vickers medidos em cada liga e em cada etapa de processamento. Observa-se que, para cada etapa de processamento, os valores de dureza tendem a diminuir com o aumento do teor de Cu nas ligas (aumento da fração volumétrica da fase CFC3), sugerindo que a fase CFC3 (rica em Cu) possui uma dureza menor que a fase CFC2 (pobre em Cu). Com o intuito de confirmar essa hipótese, ensaios de nanoindentação utilizando o equipamento da CSM Instruments, aplicando uma carga de 10 mN por 15 s, foram realizados em cada fase (amostra da engrenagem da liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$). Foram realizadas 5 medições em cada fase, e os resultados de dureza média obtidos foram de $232,5 \pm 2,9$ e $133,7 \pm 4,8$ HV para as fases CFC2 e CFC3, respectivamente, e confirmaram a hipótese. Analisando cada liga individualmente, percebe-se padrão de variação de dureza nas diferentes etapas de processamento, o qual se repete nas 3 ligas. Inicialmente, na condição bruta de solidificação, tem-se uma microestrutura grosseira formada por uma fase interdendrítica mais macia e uma estrutura dendrítica relativamente mais dura. Na etapa do forjamento a quente, temos o desenvolvimento de uma microestrutura encruada, com a presença de mais defeitos na rede cristalina e mais refinada, que resultam no aumento do valor médio da dureza. Na etapa do tratamento isotérmico, parte da microestrutura que não foi recristalizada no forjamento a quente é completamente recristalizada. O líquido formado nessa etapa atua no molhamento dos contornos de grão de alto ângulo, promovendo a formação de microestrutura refinada, composta por uma matriz de fase relativamente mais macia e glóbulos de uma fase mais dura. Tal característica faz com que a dureza média da liga retorne a valores próximos daqueles encontrados na condição bruta de solidificação. Após o tratamento isotérmico seguido da tixoconformação, tem-se a formação de microestrutura semelhante à tratada isotermicamente, com certo acúmulo de defeitos na rede cristalina, uma vez que parte da deformação ocorre no estado sólido. Dessa

forma, observa-se leve aumento da dureza média, quando comparada com aquela medida após o tratamento isotérmico. Os valores encontrados para a liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$ e o padrão de variação das médias de dureza entre as diferentes etapas de processamento estão em conformidade com a literatura (ROGAL, 2017).

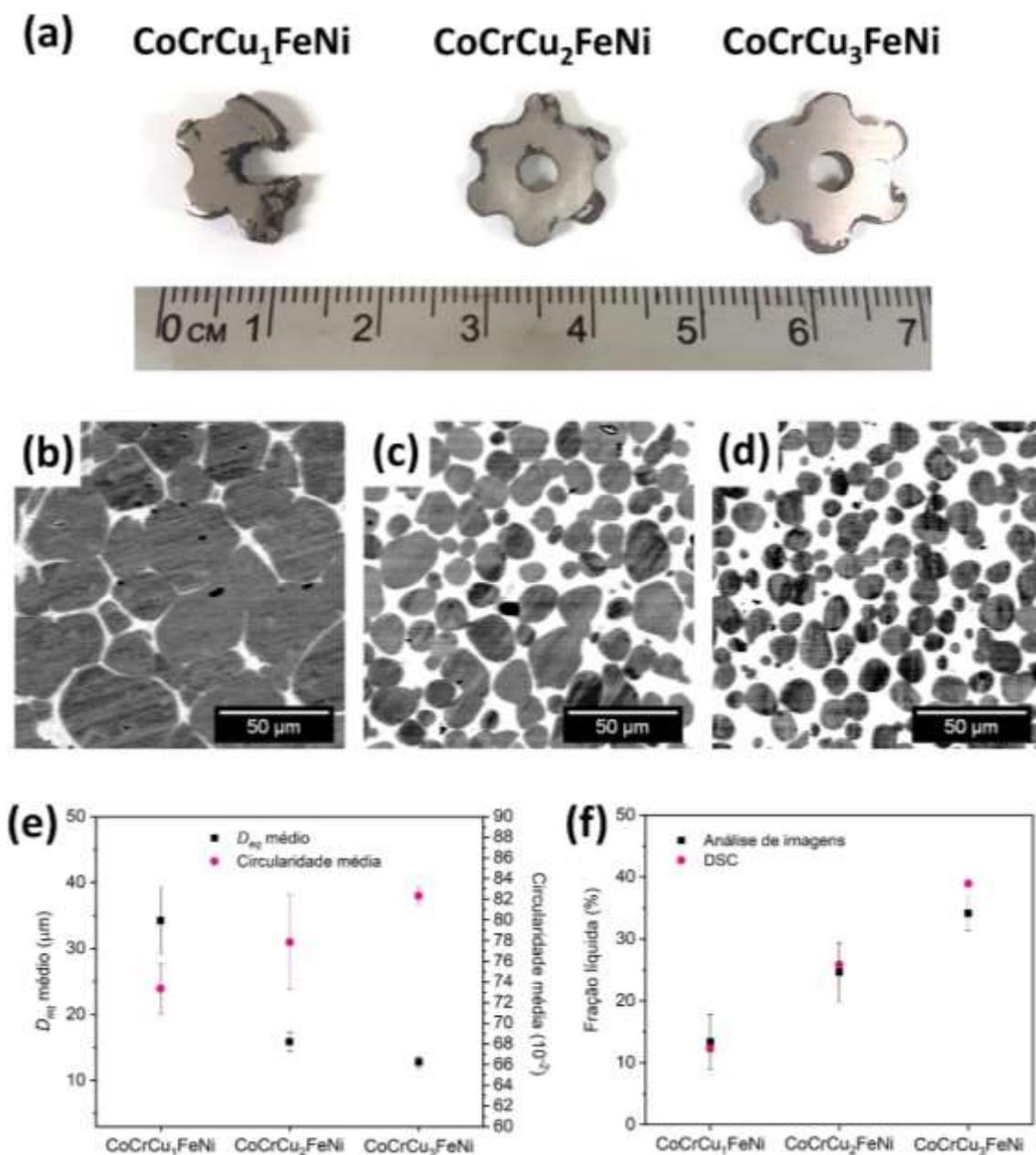


Figura 4.20 Resultados obtidos a partir da tixoconformação das engrenagens: (a) fotografias das engrenagens produzidas a partir de cada material, (b) micrografia (MEV) da engrenagem $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, (c) micrografia (MEV) $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$, (d) micrografia (MEV) $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, (e) valores de diâmetro médio equivalente e circularidade média para cada

material e (f) estimativa da fração líquida desenvolvida a partir de análise de imagem e ensaio de DSC para cada material.

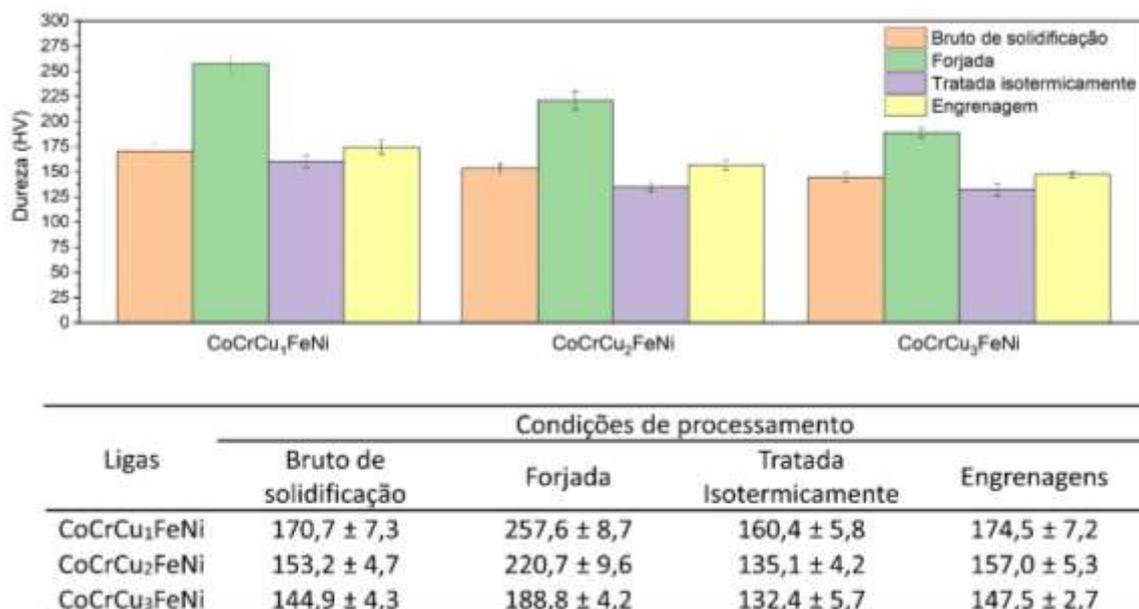


Figura 4.21 Gráfico e tabela com os valores de dureza Vickers medidos em cada liga e em cada etapa de processamento.

Da engrenagem produzida a partir de amostras liga CoCrCu₃FeNi, aquela que preencheu completamente o molde durante a solidificação, foram extraídos 6 corpos de prova para realização de ensaios de compressão. A figura 4.22 exhibe curvas de tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia obtidas a partir dos ensaios de compressão. Nota-se que nos ensaios de todas as amostras, o limite de carga estabelecido pela célula de carga foi atingido antes que o material falhasse. Tal fenômeno denota o comportamento extremamente dúctil da liga CoCrCu₃FeNi. O valor do limite de escoamento em compressão (medido a 0,2 %) foi de 310 ± 12 MPa. Rogal (2017) avaliou o comportamento mecânico mediante ensaios de compressão de amostras da liga CoCrCu₁FeNi tixoconformadas a 1150 °C. Para tal condição de processamento, o limite de escoamento encontrado pelo autor foi de 395 MPa. Visto que a liga CoCrCu₃FeNi, quando comparada com a CoCrCu₁FeNi, possui uma maior fração volumétrica da fase mais macia (CFC3), conclui-se que o menor valor do limite de escoamento encontrado na liga CoCrCu₃FeNi está coerente com os dados da literatura.

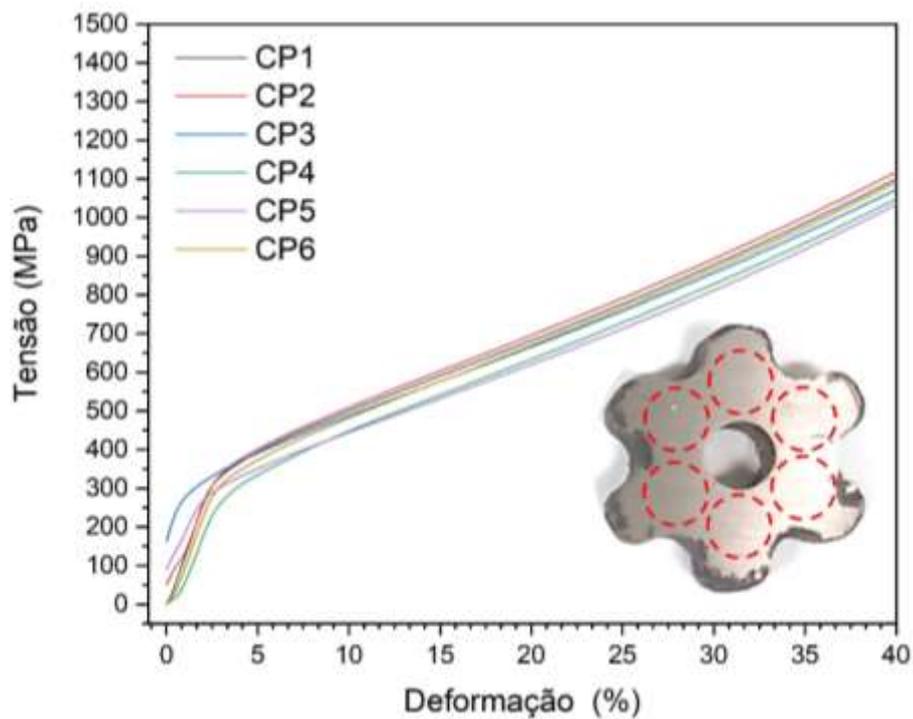


Figura 4.22 Curvas de tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia obtidos a partir de ensaios de compressão realizados em 6 corpos de prova extraídos da engrenagem da liga CoCrCu₃FeNi.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a influência do teor de Cu sobre microestrutura e o comportamento de deformação no estado semissólido de ligas de alta entropia do sistema $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$. Para tanto, foram estudadas as composições CoCrFeNi , $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, as quais foram submetidas a ensaios de tratamento isotérmico no estado semissólido, compressão entre placas paralelas, processamento de tixoconformação, ensaios de compressão e medição de dureza. A partir dos resultados obtidos, pôde-se extrair as seguintes conclusões:

(1) O aumento no teor de Cu levou a um aumento na fração volumétrica da fase interdendrítica rica em cobre (fase CFC3) na condição bruta de solidificação. Além disso, também fez com que a microestrutura dendrítica se tornasse mais refinada. Durante a solidificação, a fase rica em Cu, que é a última a se formar, nucleia e cresce epitaxialmente na fase pobre em Cu (fase CFC2). Isso ocorre devido aos seus parâmetros de rede serem próximos.

(2) Todas as ligas do sistema $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ estudadas exibiram o mesmo comportamento de fusão. A fase rica em Cu se funde a aproximadamente $1120\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a fase pobre em Cu se funde a aproximadamente $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Consequentemente, existe um amplo intervalo de temperatura no qual a fração líquida não se altera significativamente, o que é uma característica importante para o processamento semissólido, tendo em vista que variações significativas da fração líquida não ocorrem no volume da matéria-prima. Com base nos resultados de DSC, a fração líquida logo após a fusão da fase rica em Cu foi de aproximadamente 0,121, 0,256 e 0,388 para as ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, respectivamente.

(3) Apesar de apresentarem orientações cristalográficas semelhantes na condição bruta de solidificação, a desorientação entre as fases adjacentes aumentou após o processo de deformação. Uma das razões para isso são os diferentes mecanismos de deformação que são ativos em cada fase. Verificou-se que as maclas de deformação ocorreram

apenas na fase pobre em Cu, provavelmente devido a sua menor energia de falha de empilhamento.

(5) Cada fase CFC exibiu aproximadamente a mesma composição em todas as condições de processamento. O teor de Cu na fase pobre em Cu foi de aproximadamente 10 % (porcentagem atômica), enquanto os elementos Co, Cr, Fe e Ni estavam em proporção aproximadamente equiatômica. No entanto, o teor de Cu estava entre 80 e 86 % na fase rica em Cu; assim, apenas pequenas quantidades dos outros elementos estavam presentes nessa fase.

(6) O tratamento isotérmico da liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ a uma temperatura mais alta (1300 °C) apenas causou o engrossamento excessivo dos glóbulos. Frações líquidas semelhantes obtidas a 1175 °C e 1300 °C demonstram sua estabilidade entre os intervalos de fusão das fases CFC3 e CFC2, o que fornece uma janela de processamento de mais de 200 °C para essas ligas.

(7) A liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$ quando submetida a um grau de deformação de 25% por laminação cruzada, não desenvolveu microestrutura globular mesmo depois de ter sido submetida a tratamento isotérmico a 1175 °C por 600 s. Esse fato pode ser explicado pela combinação entre o baixo grau de deformação que não foi capaz de induzir quantidade significativa de grãos de alto ângulo na microestrutura da fase CFC2, somada à baixa fração líquida apresentada por essa liga na temperatura alvo do experimento.

(8) As ligas $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, quando submetidas a um grau de deformação de 25% por laminação cruzada, desenvolveram microestruturas globulares e refinadas, consideradas aptas ao processamento de tixoconformação, após terem sido submetidas a um tempo de tratamento isotérmico a 1175 °C por 300 s.

(9) Quando submetida a um grau de deformação de 50% por laminação cruzada, a liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$ resultou em microestrutura globular a partir do ensaio de tratamento isotérmico de 300 s. As demais ligas estudadas, quando submetidas a esse mesmo grau

de deformação, tiveram suas microestruturas globularizadas a partir do tempo de tratamento de 60 s.

(10) Todas as ligas estudadas, quando submetidas a um grau de deformação de 75%, resultaram em microestruturas globularizadas a partir do tratamento isotérmico de duração de 60 s. É válido destacar que a liga $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$, nessa condição (60 s), devido a algum problema técnico não identificado durante a realização do experimento, não desenvolveu microestrutura capaz de ter seus parâmetros avaliados.

(11) As três ligas estudadas, após terem sido submetidas ao forjamento a quente e tratamento isotérmico por 300 s, foram deformadas no estado semissólido mediante a aplicação de uma baixa carga, quando comparada à carga necessária para promover a deformação de materiais no estado sólido. O maior pico de força identificado nos estágios iniciais de deformação foi de aproximadamente 975 N para a liga $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, e essa carga inicial cai significativamente com o aumento do teor Cu (fração líquida) das ligas. Todas as ligas estudadas, nas condições de estudo propostas, apresentaram um comportamento pseudoplástico durante a deformação no estado semissólido, com valores de viscosidades dentro do intervalo indicado pela literatura para o processo de tixoconformação.

(12) A liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, após ter sido tixoconformada para a produção da peça modelo, permitiu preencher com sucesso o molde e apresentou um bom acabamento superficial. As demais ligas, em decorrência das baixas frações líquidas desenvolvidas na temperatura do ensaio e dos demais parâmetros definidos para a realização do mesmo, não permitiram preencher completamente o molde durante o processamento.

(13) O valor de dureza médio medidos para as ligas $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ ($x = 1, 2$ e 3) diminui com o aumento do teor de Cu nas ligas. Verificou-se que a fase CFC3 ($133,7 \pm 4,8$ HV) apresenta dureza menor que a fase CFC2 ($232,5 \pm 2,9$ HV). A dureza média das ligas após terem sido tixoconformadas foi de $174,5 \pm 7,2$, $157,01 \pm 5,3$ e $147,47 \pm 2,7$ para as ligas $\text{CoCrCu}_1\text{FeNi}$, $\text{CoCrCu}_2\text{FeNi}$ e $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$, respectivamente.

(14) O valor limite de escoamento, medido a partir do ensaio de compressão para a liga $\text{CoCrCu}_3\text{FeNi}$ após ter sido tixoconformada, foi de 310 ± 12 MPa. Esse valor está coerente com os dados encontrados na literatura e indica que o aumento do teor de Cu nas ligas do sistema $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ promove a redução dessa propriedade.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a sua continuidade mediante os seguintes estudos:

- Avaliação da influência da aplicação de diferentes processos termomecânicos para a preparação da matéria-prima sobre as microestruturas desenvolvidas no estado semissólido das ligas do sistema $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$.
- Estudo sobre as possíveis diferenças encontradas na microestrutura do estado semissólido de amostras das ligas $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ que tenham sido submetidas ao mesmo grau de deformação por laminação com diferentes relações de espessuras e iniciais e finais.
- Processamento de peças modelos de ligas do sistema $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ via tixoconformação, com aplicação de maiores velocidades de deformação e aquecimento do molde.
- Explorar e avaliar a possibilidade de processamento de outras ligas de alta entropia no estado semissólido.

5.2 PUBLICAÇÕES

Até a defesa deste trabalho de doutorado, os resultados obtidos foram utilizados para a elaboração de um artigo, o qual foi publicado na revista *Journal of Materials Science & Technology*:

Kaio Niitsu Campo, Caio Chaussê de Freitas, Leonardo Fanton e Rubens Caram. Melting behavior and globular microstructure formation in semi-solid CoCrCuxFeNi high-entropy alloys. **Journal of materials science & technology**, v. 52, p. 207-217, 2020.

REFERÊNCIAS

ATKINSON, H. V. Modelling the semisolid processing of metallic alloys. **Progress in materials science**, v. 50, n. 3, p. 341-412, 2005.

ATKINSON, H.V.; LIU, D. Microstructural coarsening of semi-solid aluminium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.25, p.439-446, 2008.

BACHMANN, F.; HIELSCHER, R.; SCHAEBEN, H. Texture analysis with MTEX – free and open source software toolbox. **Solid State Phenomena**, v.160, p.63-68, 2010.

BRABAZON, D. J. B. D.; BROWNE, D. J.; CARR, A. J. Mechanical stir casting of aluminium alloys from the mushy state: process, microstructure and mechanical properties. **Materials Science and Engineering: A**, v. 326, n. 2, p. 370-381, 2002.

BROLLO, G.L. *et al.* J. Analysis of the thermodynamic behavior of A355 and B319 alloys using the differentiation method. **Thermochimica Acta**, v.659, p.121-135, 2018.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos fluidos**. Pearson Prentice Hall, 2007.

CAMPO, K.N.; PRONI, C.T.W.; ZOQUI, E.J. Influence of the processing route on the microstructure of aluminum alloy A356 for thixoforming. **Materials Characterization**, v.85, p.26-37, 2013.

CAMPO, K.N.; LOPES, E.S.N.; PARRISH, C.J.; CARAM, R. Rapid quenching of semisolid Ti-Cu alloys: insights into globular microstructure formation and coarsening. **Acta Materialia**, v.139, p.86-95, 2017.

CANTOR, B. *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375, p. 213-218, 2004.

CHEN, T. K. *et al.* Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 188, p. 193-200, 2004.

CORNIDE, J. *et al.* Combined atom probe tomography and TEM investigations of CoCrFeNi, CoCrFeNi-Pdx (x= 0.5, 1.0, 1.5) and CoCrFeNi-Sn. **Acta Phys. Pol. A**, v. 128, n. 4, p. 557-561, 2015.

COCKAYNE, D.J.H.; JENKINS, M.L.; RAY, I.L.F. The measurement of stacking-fault energies of pure face-centred cubic metals. **Philosophical Magazine**, v.24, p.1383-1392, 1971.

FAN, Z. **Semisolid metal processing**. [S. l.: s. n.], 2002-. ISSN 0950-6608.v. 47 Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/095066001225001076>.

FAVIER, V.; ATKINSON, H. V. Micromechanical modelling of the elastic–viscoplastic response of metallic alloys under rapid compression in the semi-solid state. **Acta Materialia**, v. 59, n. 3, p. 1271-1280, 2011.

FLEMINGS, M. C. Behavior of metal alloys in the semisolid state. **Metallurgical Transactions B**, v. 22, n. 3, p. 269-293, 1991.

FLEMINGS, M. C. Coarsening in solidification processing. **Materials transactions**, v. 46, n. 5, p. 895-900, 2005.

FLEMINGS, M. C.; MARTINEZ, R. Andy. Principles of microstructural formation in semi-solid metal processing. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, 2006. p. 1-8.

FLEMINGS, M. C. Semi-solid forming: the process and the path forward. **Metallurgical Science and Technology**, v. 18, n. 2, 2013.

FU, J., WANG, S. e WANG, K.. Influencing factors of the coarsening behaviors for 7075 aluminum alloy in the semi-solid state. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 13, p. 9790-9805, 2018.

GAO, M. C. et al. High-entropy alloys. **Cham: Springer International Publishing**, 2016.

GEORGE, E. P.; RAABE, D.; RITCHIE, R. O. High-entropy alloys. **Nature Reviews Materials**, v. 4, n. 8, p. 515-534, 2019.

GLUDOVATZ, B. et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. **Science**, v. 345, n. 6201, p. 1153-1158, 2014.

GOURLAY, C. M.; DAHLE, A. K. Dilatant shear bands in solidifying metals. **Nature**, v. 445, n. 7123, p. 70-73, 2007.

HIRT, G e KOPP, R. **Thixoforming: Semi-solid metal processing**. John Wiley & Sons, 2009.

HSU, C. et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl 0.5 Fe alloy with boron addition. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 5, p. 1465-1469, 2004.

HUANG, P.-K. et al. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 1-2, p. 74-78, 2004.

HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and Related Phenomena**. Oxford:Pergamon, 1995. 658p.

JOO, S.H. *et al.* Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.689, p.122-133, 2017.

KAPRANOS, P. 4th Int'l Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys/Composites. **Light metal age-chicago-**, v. 54, p. 72-72, 1996.

KAPRANOS, P. *et al.* Investigation into the rapid compression of semi-solid alloy slugs. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 111, n. 1, p. 31-36, 2001.

KAPRANOS, P. Semi-solid metal processing—a process looking for a market. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications, p. 1-8, 2008

KAPRANOS, P.. Current state of semi-solid net-shape die casting. **Metals**, v. 9, n. 12, p. 1301, 2019.

KIRKWOOD, D.H. *et al.* **Semi-solid processing of alloys**. Berlin: Springer, 2010. 172p. (Springer Series in Materials Science).

KANG, C. G.; CHOI, J. S.; KIM, K. H. The effect of strain rate on macroscopic behavior in the compression forming of semi-solid aluminum alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 88, n. 1, p. 159-168, 1999.

KAREH, K. M. *et al.* Revealing the micromechanisms behind semi-solid metal deformation with time-resolved X-ray tomography. **Nature communications**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2014.

KOMURA, S. *et al.* Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Research**, v.14, p.4044-4050, 1999.

KOPP, R.; NEUDENBERGER, D.; WINNING, G. Different concepts of thixoforging and experiments for rheological data. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 111, n. 1-3, p. 48-52, 2001.

LASHKARI, O.; GHOMASHCHI, R.. The implication of rheological principles for characterization of semi-solid Al–Si cast billets. **Journal of materials science**, v. 41, n. 18, p. 5958-5965, 2006.

LASHKARI, O.; GHOMASHCHI, R.. The implication of rheology in semi-solid metal processes: An Overview. **Journal of materials processing technology**, v. 182, n. 1, p. 229-240, 2007.

LIMODIN, N. *et al.* In situ investigation by X-ray tomography of the overall and local microstructural changes occurring during partial remelting of an Al-15.8 wt.% Cu alloy. **Acta Materialia**, v.55, p.3177-3191, 2007.

LIU, D.; ATKINSON, H.V.; JONES, H. Thermodynamic prediction of thixoforability in alloys based on the Al-Si-Cu and Al-Si-Cu-Mg systems. **Acta Materialia**, v.53, p.3807-3819, 2005.

LIU, D. *et al.* Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixofomed high performance aluminium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 361, n. 1, p. 213-224, 2003.

- LIU, D.. **Thixoforming of high performance alloys mainly based on the Al-Cu system**. 2003. Tese de Doutorado. University of Sheffield.
- LIU, T. Y. *et al.* Rapid compression of aluminum alloys and its relationship to thixoformability. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 7, p. 1545-1554, 2003.
- LOUE, W. R.; SUERY, M. Microstructural evolution during partial remelting of AlSi7Mg alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 203, n. 1, p. 1-13, 1995.
- LUTTEROTTI, L.; MATTHIES, S.; WENK, H.-R. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction, **IUCr: Newsletter of the CPD**, v.21, p.14-15, 1999.
- MIRACLE, D. B. et al. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. **Entropy**, v. 16, n. 1, p. 494-525, 2014.
- MIRACLE, D. B. Critical assessment 14: High entropy alloys and their development as structural materials. **Materials Science and Technology**, v. 31, n. 10, p. 1142-1147, 2015.
- MIRACLE, D. B.; SENKOV, Oleg N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448-511, 2017.
- MOHAMMED, M. N. et al. Semisolid metal processing techniques for nondendritic feedstock production. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013.
- MURTY, B. S. et al. **High-entropy alloys**. Elsevier, 2019.
- NIE, X. *et al.* Calculations of stacking fault energy for fcc metals and their alloys based on an improved embedded-atom method. **Solid State Communications**, v.96, p.729-734, 1995.
- OTTO, F. *et al.* Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. **Acta Materialia**, v. 112, p. 40-52, 2016.
- PARK, N. *et al.* Recrystallization behavior of CoCrCuFeNi high-entropy alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, n. 4, p. 1481-1487, 2015.
- POMPE C. E. **Stability of Copper Nanoparticulate Catalysts**, 2014. Disponível em: <<http://www.inorganic-chemistry-and-catalysis.eu/795.html>>. Acesso em: 01 dezembro de 2016, 23:15.
- RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinements. **Acta Crystallographica**, v.22, p.151-152, 1967.
- RIETVELD, H. M. The Rietveld method – a historical perspective. **Australian Journal of Physics**, v.41, p.113-116, 1988.
- ROGAL, Ł. Semi-solid processing of the CoCrCuFeNi high entropy alloy. **Materials and Design**, v. 119, p. 406-416, 2017.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. **NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis**. [S. l.: s. n.], 2012.

SHIM, S.H. *et al.* Nanoscale modulated structures by balanced distribution of atoms and mechanical/structural stabilities in CoCuFeMnNi high entropy alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.762, p.1-12, 2019.

SPENCER D. B: PhD Thesis, MIT, Cambridge, M A, 1971.

SPENCER D. B. *et al.*: **Metall. Transactions.**, 1972, 3, 1925–1932.

SPENCER, D. B.; MEHRABIAN, R.; FLEMINGS, M. C. Rheological behavior of Sn-15 pct Pb in the crystallization range. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 7, p. 1925-1932, 1972.

SU, T. C. *et al.* Semi-solid deformation of Al-Cu alloys: A quantitative comparison between real-time imaging and coupled LBM-DEM simulations. **Acta Materialia**, v. 163, p. 208-225, 2019.

TSAI, M.; YEH, J.. High-entropy alloys: a critical review. **Materials Research Letters**, v. 2, n. 3, p. 107-123, 2014.

TZIMAS, E.; ZAVALIANGOS, A. Mechanical behavior of alloys with equiaxed microstructure in the semisolid state at high solid content. **Acta materialia**, v. 47, n. 2, p. 517-528, 1999.

TZIMAS, E.; ZAVALIANGOS, A. A comparative characterization of near-equiaxed microstructures as produced by spray casting magnetohydrodynamic casting and the stress induced, melt activated process. **Materials Science and Engineering A**, v.289, p.217-227, 2000.

YEH, J. W. *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299-303, 2004.

YEH, J. W. *et al.* Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 8, p. 2533-2536, 2004.

YEH, J.-W. Recent progress in high entropy alloys. **Ann. Chim. Sci. Mat**, v. 31, n. 6, p. 633-648, 2006.

YOUNG, K. P.; EISEN, P. 6th Int. Conf., Semisolid Processing of Alloys and Composites. 2000.

YOUNG, K; EISEN, P. SSM (semi-solid metal) technological alternatives for different applications. **Metallurgical Science and Tecnology**, v. 18, n. 2, 2013.

WANG, W. L. et al. Liquid phase separation and rapid dendritic growth of high-entropy CoCrCuFeNi alloy. **Intermetallics**, v. 77, p. 41-45, 2016.

WU, P. H. et al. Microstructures and liquid phase separation in multicomponente CoCrCuFeNi high entropy alloys. **Materials Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 576-580, 2016.

ZHANG, H.; HE, Y.-Z.; PAN, Y.; GUO, S. Thermally stable laser cladded CoCrCuFeNi highentropy alloy coating with low stacking fault energy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.600, p.210-214, 2014.

ZHANG, L. J. et al. The microstructural evolution and hardness of the equiatomic CoCrCuFeNi high-entropy alloy in the semi-solid state. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 745, p. 75-83, 2018.

ZHENG, H. *et al.* Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solification. **Journal of Materials Science and Technology**, v.38, p.19-27, 2020.

ZOQUI, E. J. e ROBERT, M. H. Contribution to the study of mechanisms involved in the formation of rheocast structure. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 109, n. 1, p. 215-219, 2001.

ZOQUI, E. J. *et al.* Alloys for semisolid processing. **Comprehensive Materials Processing**, 2014.