UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM

JOÃO PAULO MARQUES DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE ALTA ENTROPIA CoCrCuFeNi POR MOAGEM MECÂNICA

Manaus/AM
2019

JOÃO PAULO MARQUES DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE ALTA ENTROPIA CoCrCuFeNi POR MOAGEM MECÂNICA

Dissertação de Mestrado acadêmico apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. LIZANDRO MANZATO - IFAM

Manaus/AM
2019

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado do aluno **JOÃO PAULO MARQUES DA SILVA**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 05 de novembro de 2019.

Às 14:30h do dia 05 de novembro de 2019 na Sala de videoconferência no Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **JOÃO PAULO MARQUES DA SILVA**, intitulada ***"Síntese e Caracterização da Liga de Alta Entropia CoCrCuFeNi por Moagem Mecânica"***, como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Lizandro Manzato (Orientador e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas (CBA) e Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira (USP). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo aluno ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito Aprovado (*aprovado/não-aprovado*). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 05 de novembro de 2019.

Prof. Dr. Lizandro Manzato (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)

Flávio A de Freitas

Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas
Centro de Biotecnologia da Amazônia - (CBA)

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
Universidade de São Paulo - (USP)

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586m

Silva, João Paulo Marques da
Síntese e caracterização da liga de alta entropia CoCrCuFeNi por moagem mecânica / João Paulo Marques da Silva . 2019
63 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato
Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Moagem. 2. Rietveld. 3. CoCrCuNiFe. 4. Liga. 5. Entropia. I. Manzato, Lizandro. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

RESUMO- As ligas de alta entropia são uma nova classe de materiais. Essa dissertação trata de ligas de alta entropia sintetizadas por meio de liga mecânica. Os pós elementares (Co, Cr, Cu, Fe e Ni) são moídos em moinhos planetário e de bolas de alta energia, em ambos, com agente de controle de processo (ácido esteárico e tolueno). Os pós elementares são retirados em intervalos de tempo específicos para a análise de fases através do difratômetro de raios-X. A morfologia das partículas foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. A análise de fases através do difratômetro de raios-X revela a formação da fase monofásica cúbica de face centrada. Uma diminuição no tamanho do cristalito é observado, pelo método de Rietveld, com o aumento do tempo de moagem. Ao analisarmos as variáveis de processo, observou-se que a combinação do moinho de bolas de alta energia e tolueno como agente de controle de processo foi o melhor resultado. A liga de alta entropia monofásica formou-se em 5 horas e o tolueno evitou a contaminação da liga CoCrCuNiFe tanto pela ação do oxigênio, presente na atmosfera, quanto pelos materiais que compõem o sistema de moagem (esferas e jarro de moagem).

Palavras-chave: Ligas de alta entropia. Síntese mecânica. Termodinâmica.

ABSTRACT- High entropy alloys are a new class of materials. This dissertation deals with high entropy alloys synthesized utilizing mechanical alloy. Elementary powders (Co, Cr, Cu, Fe, and Ni) are ground in planetary and high-energy ball mills, in both, with process control agent (stearic acid and toluene). Elementary powders are taken out at particular time intervals for the phase analysis through an X-ray diffractometer. The particle morphology was scrutinized by Scanning electron microscopy. The phase analysis through an X-ray diffractometer reveals the formation of a face-centered cubic (FCC) phase. The decrease in the size of the crystallite is observed, by the Rietveld method, with the increase of the milling time. When analyzing the process variables, we found that the combination of the high energy ball mill and toluene as the process control agent was the best result. The high entropy alloy was obtained in 5 hours, and toluene prevented contamination of the CoCrCuNiFe alloy both by the action of oxygen present in the atmosphere and by the materials that make up the tungsten carbide vial set with balls.

Keywords: High entropy alloys. Mechanical alloying. Thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Variação da Entropia de Configuracional numa liga ternária.....18

Figura 2- Valores de entalpia de mistura em função da diferença de tamanho atômico para algumas de ligas de alta entropia.....22

Figura 3 - Diagrama de seleção de fases de ligas de alta entropia e amorfas.....23

Figura 4- Liga de cinco elementos principais formando uma fase única em solução sólida.....24

Figura 5- Distorção severa da rede cristalina provocada pela diferença de tamanho atômico e de energias de ligação entre os elementos precursores.....25

Figura 6- Resistência mecânica em função da temperatura em diversas LAE.....27

Figura 7- Alongamento em função da resistência à tração de diversas ligas.....28

Figura 8- Dureza Vickers das ligas AlxCoCrCuFeNi, AlxCoCrFeMnNi, AlxCoCrFeNi, AlxCoCrFeMo0,5Ni e AlxCoCrFeNiTi em função da proporção “x”.....30

Figura 9- Dureza Vickers das ligas Al0.5CoCrCuFeNiVx , AlCrFeCuNix , AlBxMnNiTi, AlCoCrFeNiVx , Al0,5CoCrFeNiVx, AlCrCuFeNix em função da proporção “x”.....30

Figura 10- Modelo esquemático do processo de revestimento a laser.....34

Figura 11- a) representação de uma colisão entre dois corpos de moagem com pó entre eles; b) deformação dos pós durante a colisão; c) pós compósitos formados.....41

Figura 12- Colisão entre esfera - pó - parede do recipiente durante a SM.....42

Figura 13- Evolução típica da mistura de pós durante a SM.....43

Figura 14- Fluxograma da metodologia apresentada.....46

Figura 15- Representação geométrica do equipamento de Raio-X da PANalytical modelo Empyrean.....47

Figura 16- MEV/EDS Tescan.....49

Figura 17- Difratograma dos elementos precursores.....50

Figura 18- Moinho Planetário Pulverrisette 7.....52

Figura 19- Moinho Vibratório SPEX.....52

Figura 20- Padrão de difração observado durante o intervalo de moagem.....55

Figura 21- Difratograma da Amostra 1, dois ciclos de moagem de 5 horas.....56

Figura 22- Difratograma da Amostra 2, um ciclo de moagem de 5 horas.....56

Figura 23- EDS/MEV da Amostra 3. a) Espectro de soma de mapas; b) Microscopia Eletrônica da amostra com escala de 10 μm ; c) Mapa EDS.....58

Figura 24- EDS/MEV da *Amostra 2*. a) Espectro de soma de mapas; b) Microscopia Eletrônica da Amostra, com escala de 20 μm ; c) Mapa EDS.....60

Figura 25- EDS/MEV da Amostra 3. A) Espectro de soma de mapas; b) Microscopia Eletrônica da Amostra, com escala de 20 μm ; c) Mapa EDS.....61

Figura 26- Difratograma das amostras 1, 2 e 3.....63

Figura 27- Padrão experimental da Amostra x Padrão teórico.....64

Figura 28- Padrão de DRX da Amostra 2, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld.....65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Entropia configuracional de ligas com n elementos.....17

Tabela 2- Valores dos padrões dos parâmetros termodinâmicos para classificação de uma liga como alta entropia.....24

Tabela 3- Parâmetros termodinâmicos calculados para a liga CoCrCuFeNi.....53

Tabela 4- Parâmetros de rede e volume da célula do padrão teórico e amostra 66

Tabela 5- Largura a meia altura (FWHM) em função do ângulo de difração..... 66

Tabela 6- Estimativa de tamanho de cristalito.....67

Sumário

1 INTRODUÇÃO 13

2 OBJETIVOS 14

2.1 GERAIS 14

2.2 ESPECÍFICOS 14

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 14

3.1 LIGAS DE ALTA ENTROPIA (LAE) 15

3.1.1 Entropia Configuracional 15

3.1.2 Formação de fases em LAE 18

3.1.3 Parâmetros para formação de fase 19

3.1.3.1 Diferença de tamanho atômico ($\boldsymbol{\delta}$) 20

3.1.3.2 Entalpia de Mistura ($\Delta\mathbf{HMix}$) 21

3.1.3.3 Relação entre Diferença de tamanho atômico ($\boldsymbol{\delta}$) e Entalpia de Mistura ($\Delta\mathbf{HMix}$) 21

3.1.3.4 Parâmetro $\boldsymbol{\Omega}$ 22

3.1.4 Cálculos de predição para LAE 23

3.2 EFEITOS CARACTERÍSTICOS DAS LAE 24

3.2.1 Efeito da Difusão Lenta 24

3.2.2 Efeito da Distorção Severa da Rede 25

3.2.3 Efeito Coquetel 26

3.3 PRINCIPAIS PROPRIEDADES 26

3.3.1 Elevada Dureza e Alta Resistência Mecânica 26

3.3.2 Alto Desempenho em Elevadas Temperaturas 27

3.3.3 Alta Ductilidade e Resistência à Fratura em Baixas Temperaturas 27

3.4 LIGAS DE ALTA ENTROPIA À BASE DE CoCrFeNi 28

3.5 EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS 29

3.5.1 Adição de Alumínio (Al) 31

3.5.2 Adição de Boro (B) 31

3.5.3 Adição de Vanádio (V) 31

3.5.4 Adição de Níquel (Ni) 32
3.6 EFEITO DA ESTRUTURA EM LAE 32
3.7 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE LAE 33
3.7.1 Fusão a Arco 33
3.7.2 Revestimento a laser 33
3.7.3 Síntese Mecânica (SM) 34
3.8 MOAGEM DE ALTA ENERGIA 36
3.8.1 Tipos de Mistura de Partida 36
3.8.1.1 Sistema com os dois componentes dúcteis 36
3.8.1.2 Sistema com um componente dúctil e um frágil 37
3.8.1.3 Sistema com dois componentes frágeis 37
3.8.2 Variáveis de Processo 37
3.8.2.1 Velocidade de moagem 38
3.8.2.2 Razão Entre as Massas das Esferas e da Amostra (BPR) 38
3.8.2.3 Agente de Controle de Processo (ACP) 38
3.8.2.4 Temperatura de Moagem 39
3.8.2.5 Tempo de Moagem 40
3.8.3 Tipos de Colisões Durante o Processo de MAE 40
3.8.3.1 Colisões entre dois corpos de moagem 40
3.8.3.2 Colisão Entre o Corpo de Moagem e a Parede do Recipiente 42
3.8.4 Tipos de Moinhos de Alta Energia 43
3.8.4.1 Moinho vibratório 43
3.8.4.2 Moinho Planetário 44
3.8.5 Considerações sobre MAE 44
4 METODOLOGIA 44
4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES 46
4.1.1 Caracterização por Difração de Raios-X (DRX) 47
4.1.2 Refinamento estrutural através do método de Rietveld 48
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 48

4.1.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) 49

4.2 MATÉRIAS PRIMAS DAS AMOSTRAS 50

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 51

4.4 PROCESSO DE SÍNTESE MECÂNICA 51

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 53

5.1 PREDIÇÃO DA LAE 53

5.2 DESENVOLVIMENTO ESTRUTURAL DURANTE OS PROCESSOS DE MOAGEM 54

5.2.1 Processo de moagem mecânica no moinho planetário 54

5.2.2 Processo de moagem mecânica no moinho vibratório SPEX 55

5.3 Caracterização química das amostras 57

5.3.1 Caracterização química - Amostra 1 58

5.3.2 Caracterização química - Amostra 2 59

5.3.3 Caracterização química - Amostra 3 61

5.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA LAE COCRCUFENI 62

5.4.1 Refinamento Estrutural 64

5.4.2 Tamanho médio do cristalito 66

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 68

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 69

1 INTRODUÇÃO

Grande parte das ligas metálicas de alto desempenho para uso industrial e comercial utilizadas, atualmente, foram concebidas durante a década de 70, quando havia o conceito de adicionar Elementos de Liga a uma única matriz principal constituída de um elemento básico, como ligas a base de Ferro e Níquel (BOBBILI; MADHU, 2018). Tal ideia de concepção permite obter ligas com boas propriedades mecânicas, porém, comumente é necessário que haja um balanceamento entre resistência mecânica e ductilidade, visto que o acréscimo do nível de uma propriedade resultará no decréscimo da outra.

Visando aperfeiçoar as propriedades mecânicas das ligas metálicas, utilizadas na atualidade, o cientista Jien-Wei Yeh começou a explorar o universo das ligas multicomponentes no ano de 1995, tendo proposto, no ano de 2004, a concepção de ligas metálicas compostas por múltiplos elementos principais, com composição equimolar ou quase equimolar (GAO et al, 2016).

Tal proposta altera o conceito de matriz principal ou elemento base, tendo por objetivo a formação de liga monofásica multicomponentes onde os átomos destes elementos encontram-se espalhados pelo reticulado cristalino de forma aleatória, tendo, dessa forma, maior grau de desordem e entropia associada.

Devido suas características construtivas supracitadas, as ligas multicomponentes foram denominadas formalmente como Ligas de Alta Entropia (LAE) e podem ser definidas como ligas que contêm ao menos 5 elementos principais com porcentagens atômicas variando entre 5 e 35 % (GAO et al, 2016).

Por conta da dificuldade de processamento e da possibilidade de formação de diversas fases, propiciado pelo número elevado de componentes, os estudos acerca das LAE foram inicialmente desencorajadas. No entanto, após a publicação do artigo "*Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*" publicado por Cantor et al. (2004), no qual o mesmo concluiu que o número total de fases é sempre significativamente menor que o número máximo de equilíbrio permitido pela Regra das Fases de Gibbs, os estudos sobre LAE vêm atraindo a atenção da comunidade científica devido ao seu considerável potencial estrutural e funcional.

Ligas de Alta Entropia comportam diversas propriedades que podem ser empregadas em uma grande gama de possíveis aplicações devido à sua natureza, como excelente

resistência específica, alto desempenho a elevadas temperaturas, excepcional ductilidade e tenacidade à fratura em baixas temperaturas, superparamagnetismo, supercondutividade, além de resistência à corrosão (ALANEME; BODUNRIN; OKE, 2016).

Com o intuito de colaborar com o desenvolvimento desta nova concepção de ligas, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar a Liga de Alta Entropia CoCrCuFeNi, a partir do processo de síntese mecânica.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

- Sintetizar e caracterizar a liga de alta entropia CoCrCuFeNi pelo processo de Moagem de Alta Energia;

2.2 Específicos

- Investigar a formação de fase da liga CoCrCuFeNi em dois diferentes tipos de moinhos. Os moinhos utilizados foram de vibração e planetário;
- Verificar a influência de diferentes Agentes de Controle de Processos, durante a Síntese Mecânica;
- Caracterizar a Liga de Alta Entropia utilizando as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Obter os parâmetros de rede, tamanho médio de cristalito, volume de célula unitária e formação de fase através do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A partir das publicações de Yeh et al. (2004) e Ranganathan (2003), houve, na última década, um crescente interesse da comunidade científica sobre o estudo e desenvolvimento de

Ligas de Alta Entropia, inserindo este material como um novo marco histórico do desenvolvimento de ligas metálicas (GAO et al, 2016).

Assim, após a concepção do conceito de LAE, surgiram diversos trabalhos experimentais e teóricos visando o desenvolvimento de modelos idealizados de formação de novas ligas a partir de aproximações e simulações numéricas. A utilização desta metodologia tem-se tornado alvo de diversos trabalhos nos últimos anos (GAO et al, 2016).

Grande parte dos resultados obtidos acerca de temas relacionados a LAE indicam que a formação de uma única solução sólida é fortemente relacionada à escolha dos elementos precursores da liga (GAO et al, 2016)

3.1 Ligas de Alta Entropia (LAE)

De forma simplificada, as LAE podem ser definidas apenas pela sua complexidade composicional, ou seja, liga metálica com ao menos 5 elementos principais com porcentagens atômicas variando entre 5 e 35%, sendo que, recentemente, esta definição proposta por Gao et al. (2016) tem sido questionada, com o argumento de que a complexidade microestrutural também deve ser considerada para a definição. Dessa forma, visando considerar a complexidade microestrutural, foi inserida na definição de LAE que a mesma deverá apresentar solução sólida desordenada de fase única, conforme proposto por Otto et al. (2013).

No entanto, a definição de LAE mais restrita proposta por Otto et al. (2013) traz algumas dificuldades de classificação, visto que são comumente observadas mais de uma solução sólida em ligas multicomponentes. Dito isso, com o intuito de pacificar o conceito mais adequado para LAE, Miracle et al. (2014) propôs uma nova definição, onde a liga deverá conter entropia configuracional maior que 1,5R (onde R é a constante dos gases), além dos parâmetros exigidos na definição proposta por Gao et al (2016).

3.1.1 Entropia Configuracional

A entropia configuracional (S_{conf}) de uma liga equimolar no estado líquido ou em solução sólida regular é uma grandeza que está relacionada com o ordenamento atômico do sistema, podendo ser determinada a partir da equação (1).

$$S_{conf} = -\mathrm{k}.\ln\Omega \tag{1}$$

Onde k é a constante de Boltzmann (k = 1.38064852 × 10-23 m2 kg s-2 K-1) e Ω número de microestados configuracionais, que é determinado em função da fração molar de cada elemento em solução em uma fase. De forma probabilística o fator $\Omega_{A,n}$ pode ser calculado a partir da equação (2).

$$\Omega = \sum_{i}^{n} X_i \ln X_i \tag{2}$$

De modo a apresentar a entropia configuracional na unidade "*mol*", faz-se o produto da constante de Boltzmann pelo número de Avogrado ($6{,}022x10^{23}$), obtendo-se o valor da Constante Universal dos Gases ($R = 8{,}314\ J/K.mol$). Substituindo a equação (2) em (1) tem-se:

$$\Delta S_{conf} = -\mathrm{R}\sum_{i}^{n} X_i \ln X_i \tag{3}$$

Onde X_i representa a fração molar de cada elemento e considerando uma liga equiatômica, em estado líquido ou em solução sólida regular, tal grandeza pode ser substituída por $\frac{1}{n}$, portanto a equação (3) pode ser calculada como:

$$\begin{aligned} \mathrm{S} = -\mathrm{R}.\ln\Omega &= -\mathrm{R}\left[\frac{1}{n}ln\frac{1}{n} + \frac{1}{n}ln\frac{1}{n} + \ \ldots + \frac{1}{n}ln\frac{1}{n}\right] \\ &= -\mathrm{R}\ ln\frac{1}{n} = \mathrm{R}\ln(n) \end{aligned} \tag{4}$$

Onde *n* é igual ao número de elementos.

Sendo visto, diante do analisado, que a partir da equação (4) pode-se calcular a Entropia configuracional de ligas equiatômicas com" *n* "*elementos*, conforme tabela 1:

Tabela 1- Entropia configuracional de ligas com n elementos

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ΔS	0	$0{,}69R$	$1{,}1R$	$1{,}39R$	$1{,}61R$	$1{,}79R$	$1{,}95R$	$2{,}08R$	$2{,}2R$

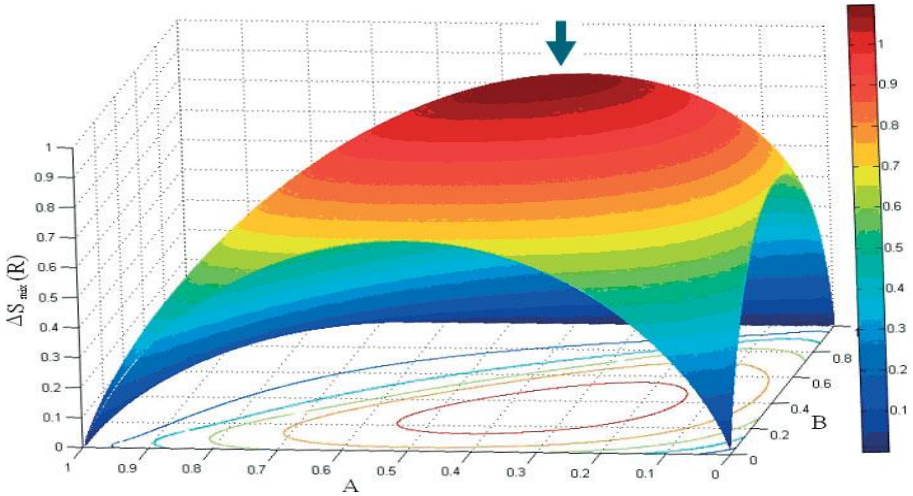
Segundo a classificação proposta por Miracle et al. (2014), as ligas metálicas podem ser consideradas de Baixa Entropia se ΔS for menor que $0{,}69\,\mathrm{R}$; de média entropia se ΔS variar entre 0,69 e $1{,}61R$ e de Alta entropia se ΔS forem igual ou maior que $1{,}61\mathrm{R}$.

Portanto, diferentes constituições de fases podem ocorrer em uma LAE, como soluções sólidas, compostos intermetálicos ou até mesmo fases amorfas, dependendo das composições de liga e taxas de resfriamento, caso forem processadas por rotas de solidificação (GAO et al, 2016).

Porém, é importante ressaltar que nem todas as ligas formadas por 5 elementos precursores poderão ser classificadas como Liga de Alta Entropia, visto que tal grandeza dependerá da fração molar de cada elemento. Por exemplo, suponha que se tem uma liga com 5 elementos precursores e frações molares X_1 = X_2 = 0,35%; X_3 = 20% e X_1 = X_2 = 5%, pela aplicação da equação (4), tem-se $\mathrm{S} = 1{,}36R$, não podendo classificar esta liga como de alta entropia, segundo a definição apresentada por Miracle et al. (2014).

Conforme evidenciado em Zhang et al. (2008), a entropia configuracional atinge o valor máximo quando a liga tem composição equiatômica, conforme ilustrada na figura 1, que descreve a variação de S_{conf} em função da concentração de cada elemento de uma liga ternária.

Figura 1- Variação da Entropia Configuracional numa liga ternária



Fonte: Adaptado de GAO et al., 2016

3.1.2 Formação de fases em LAE

Partindo de conceitos termodinâmicos, J.W Gibbs definiu a regra de formação de fase, descrita pela equação (5), a qual estabelece o número de fases que podem coexistir em um determinado sistema.

$$P + F = C + 1 \tag{5}$$

Onde:

P = Número máximo de fases em equilíbrio;

F = Número de graus de liberdade;

C = Número de elementos.

Conforme exposto em Cantor et al. (2004), o número de fases numa liga de alta entropia é significativamente menor que o número máximo esperado pela regra de fases. Tal concepção sugere que a elevada entropia configuracional das ligas em questão favorece a formação de fases de solução sólida e torna a microestrutura mais simples do que o esperado (YEH, 2013).

3.1.3 Parâmetros para formação de fase

A formação de Fases em Ligas de Alta Entropia é controlada termodinamicamente pela Energia Livre de Gibbs (ΔG^{LAE}), grandeza que é relacionada com a Entalpia (ΔH^{LAE}) e com a entropia configuracional (ΔS), conforme equação (6).

$$\Delta G^{LAE} = \Delta H^{LAE} - T.\,\Delta S \tag{6}$$

Onde T é a temperatura do sistema.

Dentro desses parâmetros, a formação de fases em LAE é determinada a partir dos valores de energia livre de Gibbs da Solução Sólida (ΔG^{LAE}) e de compostos intermetálicos binários (ΔG^{AxBy}), esta definida pela equação (7), sendo formada a fase que apresentar menor energia livre de Gibbs (MIRACLE et al., 2014).

$$\Delta G^{AxBy} = \Delta H^{AxBy} - \mathrm{T}.\,\Delta S^{AxBy} \tag{7}$$

Onde:

ΔH^{AxBy} = Entalpia de formação;

ΔS^{AxBy}= Variação da entropia para formação de compostos;

T = Temperatura do sistema;

Segundo Miracle et al. (2014) a variação de entropia para a formação de compostos é normalmente pequena, podendo ser aproximada pela relação descrita na equação (8).

$$\Delta S^{AxBy} = \frac{\Delta H^{AxBy}}{10^4} \tag{8}$$

Substituindo a equação (8) em (7) temos:

$$\Delta G^{AxBy} = \Delta H^{AxBy} - (1 - {}^{T}/_{10^4}) \tag{9}$$

Onde o termo ΔH^{AxBy} representa a entalpia de mistura, sendo que os valores dessa grandeza são conhecidos e listados em Yeh et al. (2016).

À vista disso, considerando que os valores da Energia Livre de Gibbs das soluções sólidas e dos compostos intermetálicos podem ser estimados, é possível determinar qual fase apresentará maior estabilidade e, como consequência, qual fase será preferencialmente formada.

Porém, Ye et al. (2016) afirma que a determinação da fase a ser formada a partir da metodologia do cálculo da entropia torna-se eficaz apenas quando o sistema se encontra em altas temperaturas, pois Ligas de Alta Entropia formadas por fusão podem formar uma grande quantidade de outras fases. Tal constatação indica que apenas o parâmetro da Energia Livre de Gibbs pode ter superestimado a entropia de mistura real de uma liga multicomponente.

Alternativamente, Yang e Zhang (2012) propuseram o uso de outros dois parâmetros para o projeto de Ligas de Alta Entropia. Tais parâmetros são a diferença de tamanho atômico e a entalpia de mistura, discorridos, respectivamente, a seguir.

3.1.3.1 Diferença de tamanho atômico (δ)

A diferença de tamanho atômico (δ) é um fator que relaciona os raios atômicos dos elementos que compõem a liga. Tal fator é baseado na regra de Hume-Ruthery, o qual tem como premissa que se a diferença entre os raios atômicos for maior do que 15%, a faixa de solubilidade é pequena, tornando improvável que uma solução sólida se forme.

Em ligas multicomponentes, a probabilidade de átomos de quaisquer componentes ocuparem os sítios das redes da solução sólida é a mesma, dessa forma, todos os componentes podem ser considerados solutos. Tal fato somado à diferença de raios atômicos gera grande distorção na rede cristalina, diferenciando a solução sólida das LAE das encontradas em ligas comuns de um único elemento principal.

O parâmetro (δ) é descrito pela equação (10) (ZHANG et al., 2008).

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} C_i \left(\left(1 - {r_i}/{\left(\sum_{i_1}^{N} C_i r_i\right)} \right) \right)^2} \qquad (10)$$

Onde, C_i e r_i são, respectivamente, a fração atômica e o raio atômico do elemento i.

3.1.3.2 Entalpia de Mistura (ΔH_{Mix})

A Entalpia de Mistura caracteriza a compatibilidade química entre os componentes das ligas multicomponentes e pode ser calculada a partir da equação (11) (ZHANG et al., 2008).

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1; i \neq j}^{N} \Delta H_{ij} C_i C_j \qquad (11)$$

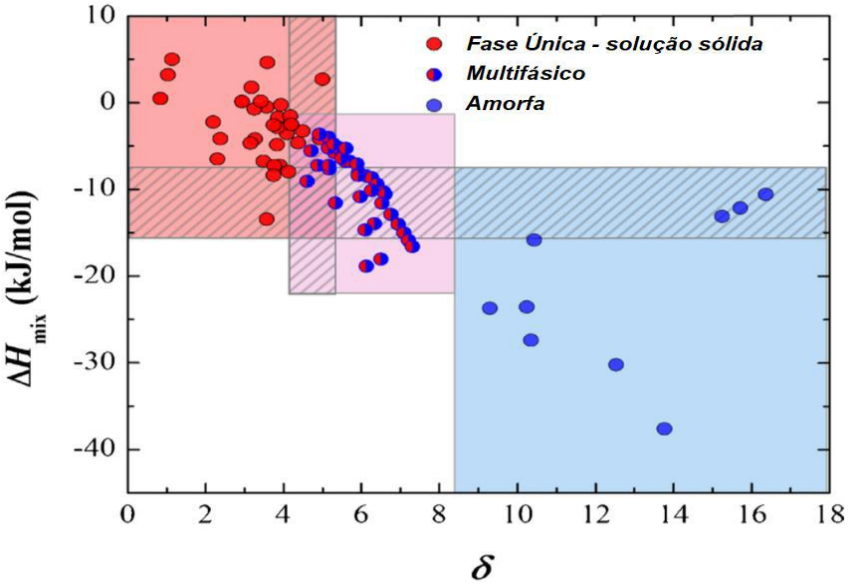
Onde C_i e C_j são as frações atômicas e ΔH_{ij} representa a entalpia de mistura de um composto binário i, j em composição equiatômica, sabendo que alguns valores de e ΔH_{ij} podem ser obtidos em Zhang et al. (2008).

3.1.3.3 Relação entre Diferença de tamanho atômico (δ) e Entalpia de Mistura (ΔH_{Mix})

Segundo Zhang et al. (2008), quando a diferença de tamanho atômico (δ) é relativamente pequena, há a tendência de formação de solução sólida, pois os átomos constituintes tem aproximadamente a mesma probabilidade de ocupar os sítios da rede. Enquanto que o aumento da diferença de tamanho atômico tende a formar precipitados.

A partir de observações em diversas Ligas de Alta Entropia, realizadas por Zhang et al. (2008) e apresentadas na figura 2, pode-se observar que as LAE tendem a formar solução sólida quando a liga apresenta baixa entalpia de mistura e pequena diferença de tamanho atômico.

Figura 2 - Valores de entalpia de mistura em função da diferença de tamanho atômico para algumas ligas de alta entropia.



Fonte: Adaptado de Yeet al. (2016)

A partir da análise da figura 2, pode-se notar que, em geral, a formação de uma única fase de solução sólida ocorre quando ΔH_{Mix} encontra-se entre 5 e 15 kJ/mol e δ entre 0 e 5.

Apesar dos dois parâmetros apresentados descreverem de forma mais exata o comportamento da formação de fases de Ligas de Alta Entropia, quando comparados ao que leva em consideração apenas a entropia de mistura, outros parâmetros também foram propostos, como o apresentado por Yang e Zhang (2012).

Tal parâmetro é representado pela letra grega "Ω" e relaciona os efeitos da Entalpia de Mistura ΔH_{mix} e a entropia configuracional ΔS^{AxBy}, esta também conhecida como entropia de mistura

.

3.1.3.4 Parâmetro Ω

O parâmetro Ω combina os efeitos da entropia e a entalpia da mistura para prever a estabilidade da solução sólida de uma LAE. Tal parâmetro pode ser definido conforme as equações (12) e (13):

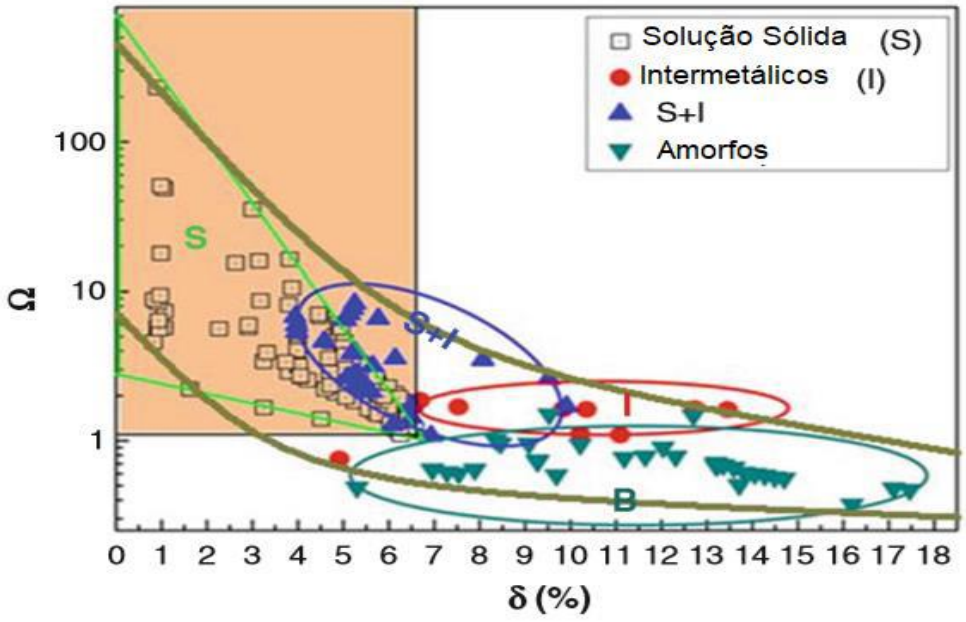
$$\Omega = \frac{T_m \, \Delta S^{AxBy}}{|\Delta H_{Mix}|} \tag{12}$$

$$T_m = \sum_{i=1}^{N} x_i \, (T_i) \tag{13}$$

Onde T_m representa a temperatura média de fusão da liga e T_i, a temperatura de fusão de cada elemento.

Partindo para a análise do gráfico apresentado pela figura 3, que relaciona o parâmetro Ω com a Diferença de tamanho atômico (δ), pode-se observar que há formação de solução sólida quando $\Omega \geq 1{,}1$ e $\delta \leq 6{,}6$ %, apresentando-se assim mais um critério para formação de solução sólida.

Figura 3 - Diagrama de seleção de fases de ligas de alta entropia e amorfas.



Fonte: Adaptado de Gao et al. (2016)

3.1.4 Cálculos de predição para LAE

Conforme convencionado por Zhang et al. (2008), a tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos que caracterizam a tendência de formação de solução sólida em ligas multicomponentes, formando uma liga de alta entropia.

Tabela 2- Valores dos padrões dos parâmetros termodinâmicos para classificação de uma liga de alta entropia

	δ	ΔS	ΔH_{mix}	Ω	VEC		
Padrão	≥ 8,5	11 ≤ entr ≤ 19,5	22≤enta≤7	>1,1	CCC	CCC+CFC	CFC
					< 6,87	6,87 ≤VEC ≤ 8	≥ 8

3.2 Efeitos característicos das LAE

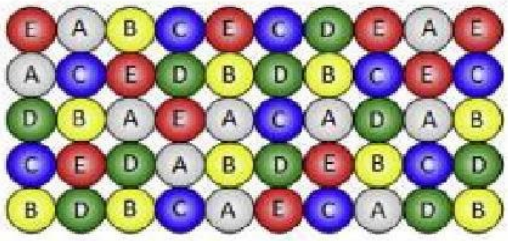
As propriedades das LAE são afetadas por fatores termodinâmicos e cinéticos. Os fatores termodinâmicos atuam na redução da complexidade das fases formadas, conforme já abordado.

3.2.1 Efeito da Difusão Lenta

Segundo em Yeh (2013), um dos principais efeitos em LAE é a difusão lenta, pois aumenta o tempo para a transformação de fases, conferindo elevada estabilidade estrutural e resistência a altas temperaturas, além de favorecer a formação de nanoestruturas.

Tais propriedades são conferidas a esses tipos de liga devido às mesmas conterem ao menos cinco elementos principais, formando soluções sólidas supersaturadas. Neste tipo de liga, cada sítio tem configuração de ligação distinta entre si, pois cada átomo tem grande possibilidade de ser cercado por elementos distintos, conforme exemplificado na figura 4. Dessa forma, os sítios da liga em questão possuem energias potenciais de rede variadas limitando a taxa de difusão e reduzindo a nucleação, crescimento e distribuição de novas fases (YE et al., 2016).

Figura 4- Liga de cinco elementos principais formando uma fase única em solução sólida.



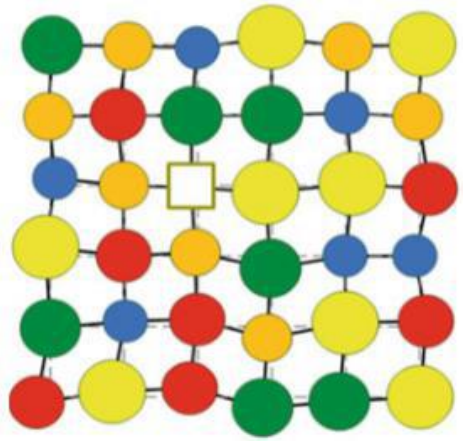
Fonte: Adaptado de Murty et al. (2014)

O efeito da difusão lenta promove maior temperatura de recristalização, maior resistência à fluência e lento crescimento de grão (GAO et al., 2016). Tais fatores conferem às LAE elevada estabilidade estrutural.

3.2.2 Efeito da Distorção Severa da Rede

Devido às características configuracionais das LAE, a solução sólida formada neste tipo de liga é uma matriz global, onde cada elemento atômico é cercado por diferentes tipos de átomos, tal fato gera distorção na rede devido à diferença de tamanho atômico, conforme ilustrado na figura 5:

Figura 5– Distorção severa da rede cristalina provocada pela diferença de tamanho atômico e de energias de ligação entre os elementos precursores.



Fonte: Adaptado de Gao et al. (2016).

Além da distorção causada pela diferença de tamanho atômico, a distorção da rede é amplificada também pelas diferenças de energia de ligação, devido às ligações assimétricas entre os átomos.

Já a distorção da rede cristalina exerce grande influência sobre as propriedades da liga, diminuindo significativamente a condutividade elétrica, além de poder aumentar a dureza e a resistência mecânica (YE et al., 2016).

3.2.3 Efeito Coquetel

Proposto por Ranganathan (2003), o termo “coquetéis multimetálicos” é utilizado para definir ligas metálicas aprimoradas através de multielementos principais. De modo geral, as propriedades das ligas metálicas tradicionais são determinadas pelas fases que a constituem, através do efeito da morfologia, da distribuição, dos contornos e das propriedades dessas fases (GAO et al., 2016).

No entanto, as propriedades das LAE não são determinadas apenas pelas características básicas dos seus elementos, conforme a regra das misturas, pois tais ligas sofrem influência das interações mútuas entre os elementos que as compõem, bem como da distorção severa da rede. Essa influência é denominada efeito coquetel e atua em escala atômica através do efeito de interação entre os átomos, bem como em escala micrométrica através do efeito multifases (GAO et al., 2016).

De acordo com Gali e George (2013), o efeito coquetel promove elevada magnetização, boa plasticidade, elevada resistência mecânica e elevada resistência elétrica.

3.3 Principais Propriedades

Apesar de recentes, pesquisas sobre LAE têm demonstrado promissores resultados no desenvolvimento de ligas multicomponentes. Tais resultados comprovam que estas ligas podem apresentar propriedades excepcionais, quando comparadas a ligas formadas por um único elemento principal. Dentre as propriedades associadas a LAE, destacam-se a elevada dureza, a alta resistência mecânica, o alto desempenho em elevadas temperaturas, a alta ductilidade e a resistência à fratura (YE et al., 2016).

3.3.1 Elevada Dureza e Alta Resistência Mecânica

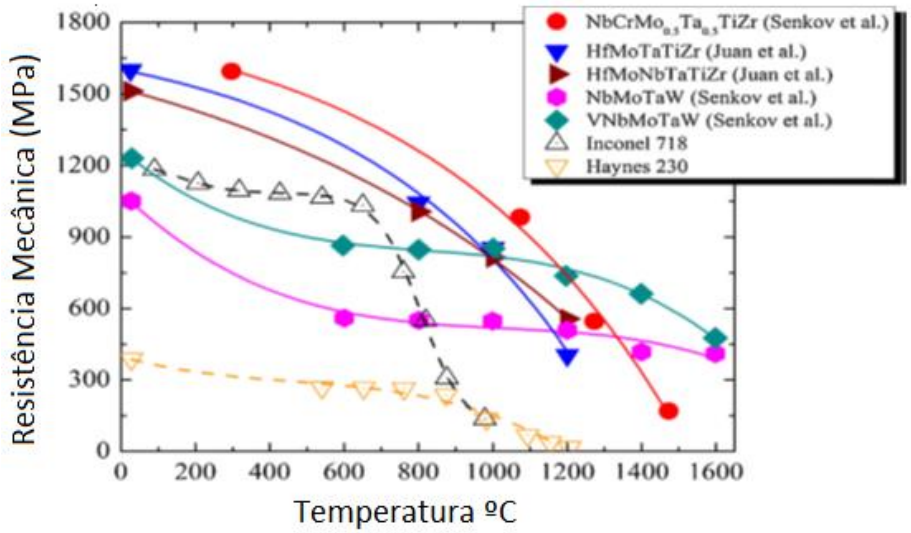
Conforme apresentado por Senkovet al. (2013), em LAE a elevada dureza associada à alta resistência mecânica pode ser obtida através da formação de liga a partir de elementos refratários e de baixa densidade como Vanádio (V), Zircônio (Zr), Cromo (Cr), Nióbio (Nb) e Titânio (Ti). As composições Ni-Ti-V-Zr, Ni-Ti-V_2-Zr, Cr-Nb-Ti-Zr e Cr-Nb-Ti-V-Zr apresentaram alta dureza. Dessa forma, a propriedade da liga em questão pode ser atribuída à

presença de uma solução sólida desordenada de estrutura cúbica de corpo centrado – CCC (ZHANG et al., 2014).

3.3.2 Alto Desempenho em Elevadas Temperaturas

De modo geral, as LAE apresentam elevado ponto de fusão, fato que proporciona a estas ligas um alto desempenho em elevadas temperaturas, quando comparadas a algumas superligas refratárias convencionais como as ligas denominadas Inconel 718 e Haynes 230. A comparação foi realizada em Zhang et al. (2014), conforme mostrado na figura 6.

Figura 6- Resistência mecânica em função da temperatura em diversas LAE



Fonte: Adaptado de Zhang, et al. (2014).

Pela análise dos dados apresentados pela figura 6, pode-se inferir que as superligas convencionais, representadas por linhas tracejadas, reduzem drasticamente sua resistência mecânica a partir dos 1200°C, enquanto as LAE, representadas por linhas contínuas, exibem bons níveis de resistência.

3.3.3 Alta Ductilidade e Resistência à Fratura em Baixas Temperaturas

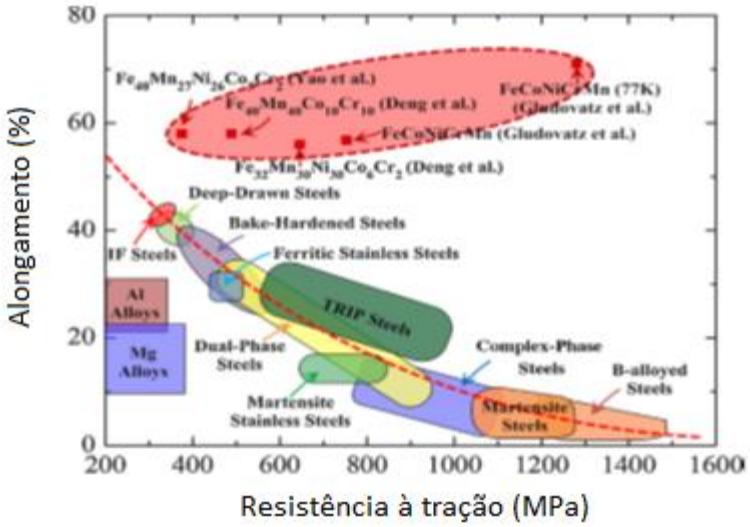
Em ligas metálicas convencionais é incomum a alta resistência mecânica ser associada à alta ductilidade, visto que para esses tipos de liga, essas duas propriedades são, de modo geral, antagônicas (HARADA; FUKUGAUCH; HASHIMOTO, 2012).

No entanto, foi exposta, em Gludovatz et al. (2014), uma liga de alta entropia de composição Cr-Mn-Fe-Co-Ni que apresenta tendência em aumentar sua ductilidade à medida que sua resistência mecânica é elevada, comportamento contrário do esperado em ligas tradicionais.

A liga supracitada apresenta estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) monofásica, tendo seu sistema de deformação plástica passando de deslizamento dos planos cristalinos para o mecanismo de nanomaclagem conforme a redução vai gerando uma alta resistência à tração e uma tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas.

A figura 7 apresenta o comportamento da algumas LAE formadas pelos elementos Cr-Mn-Fe-Co-Ni em comparação às ligas convencionais.

Figura 7- Alongamento em função da resistência à tração de diversas ligas.



Fonte: Adaptado de Zhang, et al. (2014)

3.4 LIGAS DE ALTA ENTROPIA À BASE DE CoCrFeNi

O desenvolvimento de LAE tem como objetivo a obtenção de composições que viabilizem a formação de uma estrutura monofásica, além das propriedades desejadas que possam ser alcançadas com tais estruturas. No entanto, existe a possibilidade da obtenção de LAE formadas por microestruturas bifásicas, podendo esta promover o aprimoramento de algumas das propriedades das LAE, sendo que a segunda fase pode apresentar-se na forma de

solução sólida ou como fase intermetálica, havendo maior possibilidade de formação desta última (MIRACLE et al., 2014).

A liga equiatômica composta pelos elementos Co, Cr, Fe e Ni caracteriza-se por apresentar uma solução sólida de fase única e ser termicamente estável devido à sua entropia configuracional. Tais características fornecem a esta liga um alto grau de tenacidade mesmo em temperaturas criogênicas (HE et al. 2017).

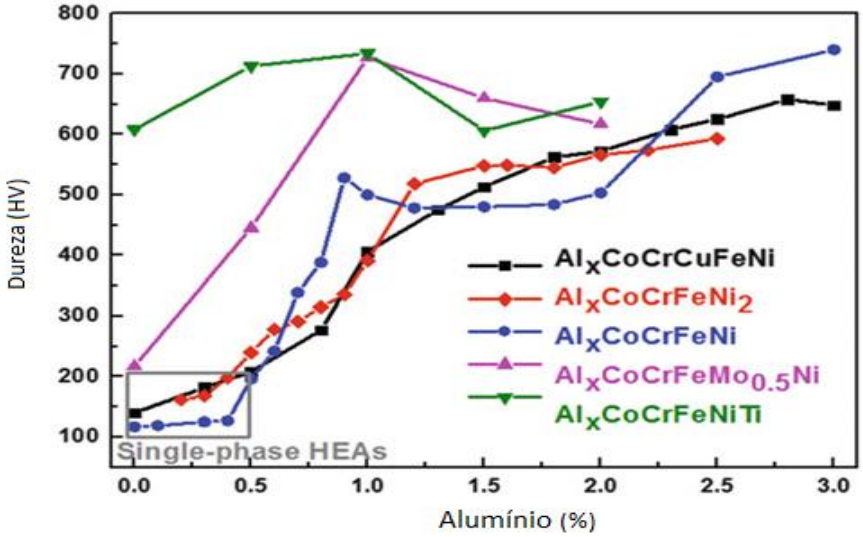
De acordo com He et al. (2017), a utilização da liga de CoCrFeNi tem sido de grande importância tanto do ponto de vista científico quanto do industrial, pois esta liga apresenta a capacidade de continuar termicamente estável mesmo após sofrer processo de recozimento a diferentes temperaturas. Estudos desenvolvidos por Thangaraju e Emmanuel (2017) indicam que pequenas adições de elementos de liga não afetariam a estabilidade da fase.

Devido suas propriedades e características estruturais, a liga de CoCrFeNi tem sido utilizada em diversas pesquisas, dentre as quais algumas mostraram grande potencial de aplicação, conforme pode-se verificar em He et al. (2017).

3.5 EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS

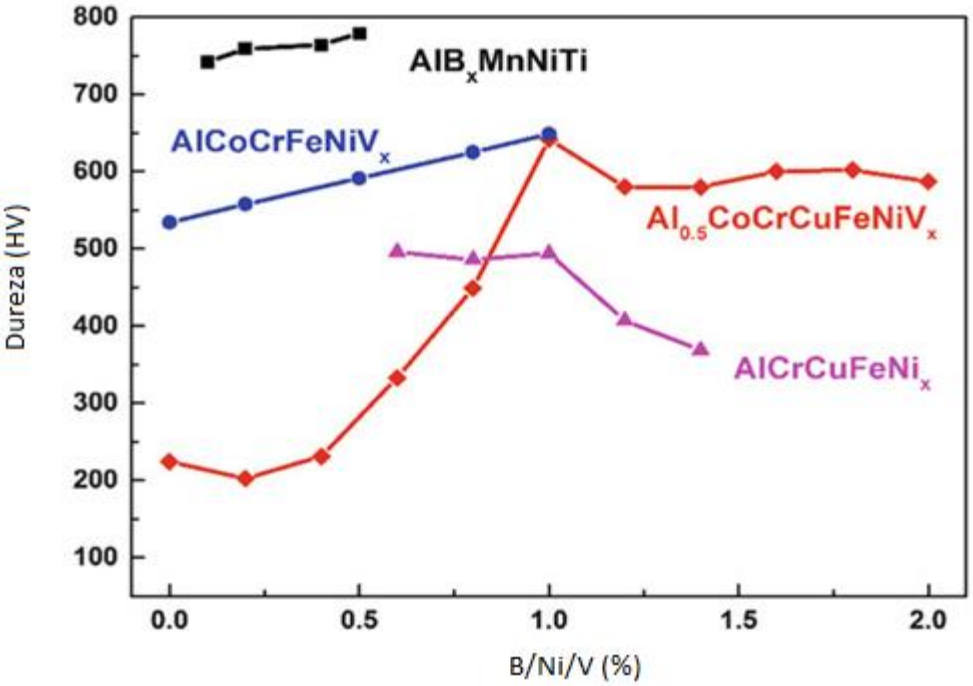
Dentro das possibilidades de formação de LAE, as figuras 8 e 9 apresentam a variação das proporções dos elementos Al, B, V e Ni nos sistemas $Al_xCoCrCuFeNi$, $Al_xCoCrFeMnNi$, $Al_xCoCrFeNi$, $Al_xCoCrFeMo_{0,5}Ni$, $Al_xCoCrFeNiTi$, $Al_{0.5}CoCrCuFeNiV_x$, $AlCrFeCuNi_x$, $AlB_xMnNiTi$, $AlCoCrFeNiV_x$, $Al_{0,5}CoCrFeNiV_x$, $AlCrCuFeNi_x$. A análise dos dados apresentados pelas figuras 8 e 9 evidenciam as influências na dureza das ligas em função da fração atômica de cada elemento.

Figura 8 - Dureza Vickers das ligas AlxCoCrCuFeNi, AlxCoCrFeMnNi, AlxCoCrFeNi, AlxCoCrFeMo0,5Ni e AlxCoCrFeNiTi em função da proporção “x”



Fonte: Adaptado de Murty et al., 2014.

Figura 9 -Dureza Vickers das ligas Al0.5CoCrCuFeNiVx , AlCrFeCuNix , AlBxMnNiTi, AlCoCrFeNiVx , Al0,5CoCrFeNiVx, AlCrCuFeNix em função da proporção “x”.



Fonte: Adaptado de Murty et al. (2014).

3.5.1 Adição de Alumínio (Al)

De acordo com Gao et al. (2016), somente com valores baixos de Al ($x < 0{,}5$), há formação de ligas de alta entropia monofásicas com uma estrutura tipo FCC, em cuja região, destacada na figura 8, o aumento da dureza resulta, principalmente, do fortalecimento de solução sólida. Em contrapartida, nas demais regiões pode-se notar que a dureza nas ligas $Al_xCoCrCuFeNi$, $Al_xCoCrFeNi_2$ e $Al_xCoCrFeNi$ aumenta à medida que a proporção de alumínio se eleva.

A contribuição do alumínio para o aumento da dureza está relacionada ao efeito de alongamento das precipitações, o qual auxilia no fortalecimento do nanocompósito (WANG, et al., 2012). As origens de tais efeitos são as energias de tensão da rede e as ligações eletrônicas (TANG et al., 2013).

No entanto, nas ligas $Al_xCoCrFeMo_{0.5}Ni$ e $Al_xCoCrFeNiTi$, a tendência é diferente, ou seja, a dureza aumenta quando a proporção atômica do alumínio é menor que 1,0, enquanto a dureza diminui, quando maior que 1,0. Essa tendência pode ser explicada pelas composições de fase e microestruturas, conforme apresentado em Zhuang et al. (2012).

3.5.2 Adição de Boro (B)

Conforme pode se verificar na figura 9, a liga proveniente do sistema $AlB_xMnNiTi$ possui alta dureza, independente da razão atômica de B, porém nota-se que a dureza aumenta de 740 para 779 HV à medida que a razão atômica do boro aumenta de 0 para 0,5. Tal alteração é causada pela deformação da rede cristalina (LI et al., 2009).

3.5.3 Adição de Vanádio (V)

O efeito da adição de Vanádio é apresentado nos sistemas $Al_{0.5}CoCrCuFeNiV_x$ e $AlCoCrCuFeNiV_x$. Para o sistema $Al_{0.5}CoCrCuFeNiV_x$, na faixa de $x < 0{,}4$ e $x > 1{,}2$, o endurecimento da solução apresenta-se pequeno com a adição de vanádio. Porém, no intervalo de $0{,}4 < x < 1{,}0$, com mais adição de vanádio, o valor de dureza aumenta rapidamente a picos (640 HV) a $x = 1{,}0$. O aumento das frações volumétricas da estrutura CCC e da precipitação da fase σ são os principais motivos do aumento de dureza (CHEN et al., 2006).

3.5.4 Adição de Níquel (Ni)

A dureza das LAE no sistema $AlCrCuFeNi_x$ é praticamente constante quando a proporção “x” está na faixa de 0,6 a 1,0 . Mas a dureza diminui acentuadamente, quando “x” está na faixa de 1,0 a 1,4, o que resulta da diminuição da proporção da fase CCC rica em CrFe, reduzindo assim o nível de dureza da composição (JINHONG; YE; LU, 2012).

Salienta-se que não foram encontrados nas bibliografias, até a data de conclusão desse trabalho, dados que discorressem, de forma contundente, acerca dos efeitos da adição de Cu na liga em questão. Tal fato incitou o estudo das LAE CoCuCrFeNi no presente trabalho.

3.6 Efeito da estrutura em LAE

Existem muitos fatores que determinam os valores de dureza das fases CFC (Cúbica de Face Centrada) e CCC (Cúbica de Corpo Centrado). Sabe-se que a estrutura da CFC tem planos de deslizamento com o empacotamento mais próximo, enquanto a estrutura de CCC não possui planos de deslizamento fechados (GAO et al., 2016). Assim, a tensão crítica para o deslizamento na estrutura do CFC é basicamente menor que a estrutura do CCC. Além disso, uma ligação interatômica mais forte teria maior módulo de Young e, portanto, maior resistência.

Sendo assim, a fase CCC tende a ter melhores propriedades mecânicas que a estrutura CFC em vários sistemas de liga, como $Al_xCoCrCuFeNi$, $Al_{0,5}CoCrCuFeNiV_x$ e $Al_xCoCrFeNi$, o que pode ser explicado, segundo Gao et al. (2016), pelo fator estrutura básica e mecanismo de endurecimento.

As frações de dureza, H e volume das fases CFC e CCC na região de transição do sistema AlxCoCrFeNi podem ser calculadas conforme equação (14):

$$H = \alpha H_{CFC} + (1 - \alpha) H H_{CCC} \tag{14}$$

Onde, H_{CFC} e H_{CCC} são os valores médios de dureza das fases CFC e CCC respectivamente e α a frações de volume da fase CCC.

3.7 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE LAE

Diversas rotas de processamento podem ser empregadas para a síntese de LAE. Dentre os tipos de processamento mais comuns estão: a síntese mecânica, as rotas de fundição através da fusão a arco e o revestimento a *laser* (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Neste trabalho, discorre-se de forma mais detalhada o processo de Síntese Mecânica, visto que foi a técnica utilizada para o desenvolvimento das LAE.

3.7.1 Fusão a Arco

A fusão a arco trata-se de uma técnica que tem como princípio básico a aplicação de energia térmica, a partir da abertura de um arco elétrico, tendo como objetivo a fusão dos elementos precursores das LAE, geralmente em um molde de cobre que permita uma alta taxa de resfriamento. Essa técnica é o processo mais comumente utilizado na produção de LAE (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

A utilização dessa técnica permite que a maioria dos elementos ultrapassem seus respectivos pontos de fusão, favorecendo uma mistura homogênea. Devido às altas temperaturas alcançadas por essa técnica, superiores a 2000°C, a mesma não é adequada para a obtenção de ligas que contenham elementos de baixo ponto de ebulição, como Zinco (Zn) e Magnésio (Mg), por conta das perdas de massas que podem resultar no descontrole composicional da liga (ALANEM; BODUNRI; OKE, 2016).

Por outro lado, dentro do mesmo método, quando há alta taxa de resfriamento empregada para a sintetização das LAE, a microestrutura formada pode sofrer variações em diferentes pontos da amostra. Essa rota de processamento também é caracterizada por gerar nas LAE defeitos como trincas, segregação de alguns elementos e tensões residuais (ALANEM; BODUNRI; OKE, 2016).

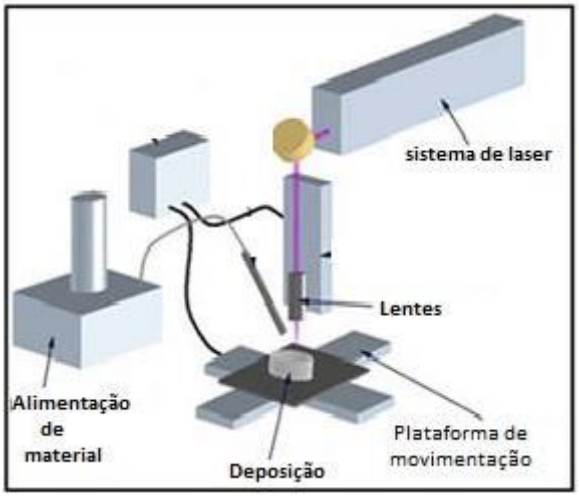
3.7.2 Revestimento a *laser*

O revestimento a *laser* é uma técnica que utiliza uma fonte de calor proveniente de um feixe de energia concentrado de um *laser*. Nessa técnica, a zona afetada termicamente é controlada, reduzindo assim a possibilidade de haver formação de trincas e resultando em uma microestrutura refinada.

Esse processo possui como principal característica o rápido aquecimento e resfriamento da amostra, revestimentos mais uniformes e menos defeitos microscópicos, quando comparado à fusão a arco.

A figura 10 mostra de forma esquemática o processo de revestimento a *laser*.

Figura 10- Modelo esquemático do processo de revestimento a laser.



Fonte: Adaptado de Gao et al. (2016)

3.7.3 Síntese Mecânica (SM)

A Síntese Mecânica (SM) pode ser definida como um método de processamento de pós envolvendo repetidas soldas a frio, fraturas e ressoldas das partículas em um moinho de alta energia (SURYANARAYANA, 2001), além de produzir, de modo simples e eficaz, compósitos nanoestruturados a partir da mistura e moagem de pós de partida (ZHANG, 2004). Esse método foi originalmente utilizado para a produção de dispersão de óxidos em superligas à base de Ni e Fe, visto que óxidos não podem ser dispersos no estado líquido, demandando assim a utilização de técnicas de síntese em estado sólido (CAMPOS, 2005). De acordo com Campos (2005), o processamento de materiais via SM tem se mostrado capaz de sintetizar grandes variedades de ligas em equilíbrio ou fora de equilíbrio, a partir de elementos puros ou previamente ligados em forma de pó.

Segundo Suryanarayana (2001), a SM apresenta como principais vantagens, em comparação a outros métodos: i. a possibilidade de produção e dispersão de partículas de fase

secundária; ii. a extensão dos limites de solubilidade no estado sólido; iii. o refinamento do tamanho de grão até a faixa manométrica; iv. a síntese de novas fases cristalinas e quase cristalinas; v. o desenvolvimento de fases amorfas; vi. a desordenação de intermetálicos; vii. a formação de ligas de elementos de difícil miscibilidade; e viii. a indução de reações químicas a baixas temperaturas. Dessa forma, devido às suas características, a SM possibilita o processamento da maioria dos materiais.

Já no que se refere ao processo de preparação da SM, o mesmo inicia-se com a elaboração dos pós de partida (elementos precursores), nas devidas proporções, em seguida, deve ser feito o carregamento da mistura nos jarros de moagem juntamente com os corpos de moagem (esferas) e, por fim, o carregamento do moinho com o(s) jarro(s) de moagem. Normalmente, à amostra adicionam-se agentes de controle de processo, a fim de evitar o excesso de soldagens a frio entre as partículas de pó, especialmente para materiais dúcteis.

Após a fase de preparação e ajuste dos parâmetros de moagem (velocidade e tempo de moagem), a mistura é moída em um moinho de alta energia até que alcance um estado homogêneo, onde as partículas de pó formam um compósito (SURYANARAYANA, 2001).

O principal processo responsável pela formação do compósito é a colisão cíclica entre as partículas dos pós dos elementos precursores e as esferas de moagem com as paredes do jarro de moagem. Tal processo causa repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fraturas das partículas, sendo estes fatores os principais responsáveis pela estrutura final do material.

Devido à grande pressão exercida sobre as partículas de pó, gerada pelas colisões entre os corpos de moagem, as partículas dos materiais sofrem fragilizações e fraturas. Também há, durante o processo de SM, soldagem das partículas devido ao aumento localizado da temperatura no momento das colisões conjuntamente com a alta energia mecânica do impacto. A natureza dos eventos descritos depende do comportamento mecânico dos pós que compõem a mistura de partida e do estado de tensão das partículas dos pós durante a síntese mecânica (KOCH, 1998).

Dito isso, pode-se observar, na literatura, alguns tipos de processamento via SM, dentre estes se podem destacar: *Mechanical Alloying* (MA) (SURYANARAYANA, 2001; BORGES et al., 2016), *Mechanical Milling* (MM) e Reação Mecanoquímica (RM) (TSUZUKI; MCCORMICK, 2004), sendo que, diante do exposto, considera-se MM o tipo de SM em que se pretende processar pós de composição uniforme em um moinho de alta

energia, onde não é requerida a transferência de material para que ocorra a homogeneização dos elementos. De forma similar, pode-se definir MA como o tipo de SM em que dois metais intermetálicos ou metais puros são processados em um moinho de alta energia visando a formação de liga ou de fases. Já o processamento denominado Reação Mecanoquímica é um tipo de SM em que ocorrem reações químicas e transformações de fase, de forma quase simultânea, devido à aplicação de energia mecânica gerada pela moagem de alta energia (AVVAKUMOV, 1986).

Dito isso, pode-se afirmar que a Síntese Mecânica, no presente trabalho, trata-se de um processo de MA via Moagem de Alta Energia.

3.8 Moagem de Alta Energia

De modo geral, a MAE consiste, basicamente, em um processo onde os elementos precursores, que formam a mistura de partida, são inseridos em um jarro de moagem juntamente com corpos moedores (normalmente esferas), em seguida esse conjunto é montado em um moinho de alta energia.

O processamento de pós objetivando a formação de fase e/ou microestruturas a partir de MAE dependem dos seguintes parâmetros: tipos de mistura de partida, tipos de moinhos e variáveis de processo.

3.8.1 Tipos de Mistura de Partida

Segundo Koch (1998), os sistemas de mistura de partida podem ser classificados como:

3.8.1.1 Sistema com os dois componentes dúcteis

Devido à ductilidade dos dois componentes do sistema, o processo de soldagem é dominante. Tal fato faz com que seja necessário, durante o processo de SM, o uso de agentes de controle de processos para que se possa obter um equilíbrio entre soldagem e fratura, evitando o excesso de soldagem das partículas, o que ocasiona o aumento do tamanho de partícula final. Como exemplo desse sistema pode-se citar a liga Ni-Cr (BENJAMIN, 1974).

3.8.1.2 Sistema com um componente dúctil e um frágil

Neste tipo de sistema, ocorre a deformação das partículas dúcteis e a fragmentação das constituintes frágeis, estas sendo incorporadas ao componente dúctil. A formação de liga entre os componentes dúctil-frágil, durante o processo de SM através da difusão de curto alcance, só é possível quando há suficiente solubilidade no estado sólido da fase frágil. Como exemplo desse sistema, pode-se citar a liga Al-$_{25\%}$Ni apresentada por Oliveira (2014).

3.8.1.3 Sistema com dois componentes frágeis

Conforme proposto por Benjamim (1974), um sistema para ser processado via SM deverá conter necessariamente ao menos 15% de um componente dúctil para que a ligação seja atingida, pois a soldagem a frio não acontece sem a presença de partículas dúcteis. Dessa forma, é esperado que ocorra simplesmente a redução do tamanho dos pós que compõem o sistema, até o limite de cominuição. Entretanto, nesse sistema o componente mais frágil é incorporado ao componente menos frágil.

Seguindo para Suryanarayana (2001), vê-se que os possíveis mecanismos que podem contribuir para que esse tipo de ligação ocorra são as deformações plásticas, o que é possível através do aumento da temperatura local, microdeformações em regiões livres de defeito, deformação superficial e/ou estado de estresse hidrostático nos pós durante a moagem.

3.8.2 Variáveis de Processo

A Moagem de Alta Energia envolve diversas variáveis de processo, entre elas pode-se listar: i. a velocidade de moagem; ii. o tempo de moagem; iii. a razão entre as massas das esferas e da amostra; iv. os agentes de controle do processo e temperatura (CAMPOS, 2005). É importante ressaltar que esses parâmetros de processo não são necessariamente independentes entre si.

3.8.2.1 Velocidade de moagem

Segundo Soni (2001), a velocidade de rotação é o principal parâmetro a ser considerado, visto que está diretamente relacionada com o grau de energia fornecida ao material a ser processado durante a moagem.

Altas velocidades fornecem altas energias de moagem, induzem altas temperaturas ao mesmo, colaborando com processos de difusão e homogeneização necessários para a formação de ligas metálicas. Porém, dependendo do moinho, existem certas limitações sobre a máxima velocidade a ser empregada. Por exemplo, em um moinho planetário, a velocidade de rotação irá aumentar a velocidade com que as bolas se movem dentro do recipiente. Assim, caso a velocidade crítica seja ultrapassada, as bolas serão lançadas contra as paredes do recipiente e não se desprenderão mais, não exercendo, assim, nenhuma energia de impacto, reduzindo a eficiência da moagem (CAMPOS, 2005).

3.8.2.2 Razão Entre as Massas das Esferas e da Amostra (BPR)

O BPR está diretamente ligado ao tempo de moagem, visto que quanto maior a razão entre as massas das esferas e a massa da amostra, maior será o número de colisões entre as esferas, fornecendo assim mais energia ao sistema. Tal fato torna o processo mais rápido.

Os valores de BPR utilizados variam desde 1:1 até 220:1, sendo 10:1 o mais usado em moinhos de agitação (SPEX) e 50:1 nos moinhos de alta capacidade, como os de atrito.

3.8.2.3 Agente de Controle de Processo (ACP)

O ACP funciona como uma espécie de lubrificante, reduzindo a soldagem a frio entre as partículas dos pós da amostra. Essa soldagem ocorre, primordialmente, devido às deformações plásticas sofridas pelos elementos da amostra durante a moagem (CAMPOS, 2005).

Conforme exposto em Soni (2001), os ACP’s têm relevância sobre o nível de contaminação do material a ser processado, visto que pode influenciar diretamente sobre o grau de desgaste tanto das esferas (corpos moedores) quanto dos jarros de moagem (câmera de moagem).

O nível de contaminação pode influenciar na formação do produto final, visto que há mudanças, por vezes significativas nas composições químicas e/ou estequiométricas quando comparado aos elementos precursores.

Assim, os ACP's são, de modo geral, materiais orgânicos e podem estar na forma de sólidos, líquidos ou gases. Segundo Campos (2005), os ACP's mais importantes são: o ácido esteárico, o hexano, o metanol e o etanol.

A maioria desses compostos decompõe-se durante o processo de moagem e interagem com o pó formando novos compostos que se incorporam na forma de inclusões e/ou dispersoides no interior das partículas.

Como alguns dos ACP's contêm C, H e O, estes dão origem à formação de óxidos, hidretos e carbetos, os quais tendem a ficar uniformemente dispersos na matriz principal. Os compostos formados durante o processo podem se tornar desejáveis, pois aumentam a distribuição de tensões internas nas partículas, gerando e lhes dando maior dureza e resistência.

3.8.2.4 Temperatura de Moagem

A temperatura durante o processo de moagem é um aspecto importante na formação do composto, visto que a difusão está diretamente ligada ao processo de formação de ligas. É, então, esperado que a temperatura de moagem tenha efeito significativo sobre quaisquer sistemas de pós (SONI, 2001).

Conforme descrito em Campos (2005), baixas temperaturas de moagem podem favorecer a produção de ligas amorfas, pois o processo de amorfização durante a moagem ocorre através do aumento da energia livre da fase cristalina, devido à incorporação de defeitos (desordem química) ou aumento da área da região de contorno de grão (induzida pela redução do tamanho de cristalito). Portanto, o tempo de moagem necessário para a amorfização de compostos, formados pelo processo de moagem, tende a aumentar com a elevação da temperatura.

3.8.2.5 Tempo de Moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes e mais fáceis de ser controlado. Normalmente, o tempo é escolhido de modo a alcançar um estado estacionário entre a fratura e a solda a frio das partículas de pós. Os tempos requeridos dependem do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da razão entre massas (bolas/amostra) e da temperatura de moagem.

A seleção dos tempos de moagem deve estar de acordo com sistema de pós escolhido e com a combinação dos parâmetros supracitados. É importante ressaltar que o prolongamento dos tempos de moagem tende a aumentar a probabilidade de surgimentos de contaminantes na amostra (CAMPOS, 2005).

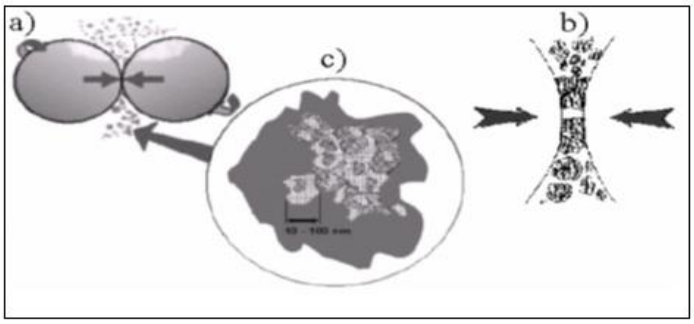
3.8.3 Tipos de Colisões Durante o Processo de MAE

Durante o processo de SM ocorrem dois tipos de colisões: i. Colisões Entre Dois Corpos de Moagem, que ocorre, preferencialmente, do início até as primeiras horas de moagem e ii. Colisão Entre o Corpo de Moagem e a Parede do Recipiente, este ocorrendo, preferencialmente, depois das primeiras dezenas de horas de moagem (SILVA; BROTZEN, 1991).

3.8.3.1 Colisões entre dois corpos de moagem

Durante as colisões entre dois corpos de moagem pode haver uma pequena quantidade de pó entre eles. Esse tipo de colisão causa a compressão dos pós, conforme mostrado na figura 11.

Figura 11- a) representação de uma colisão entre dois corpos de moagem com pó entre eles; b) deformação dos pós durante a colisão; c) pós compósitos formados.

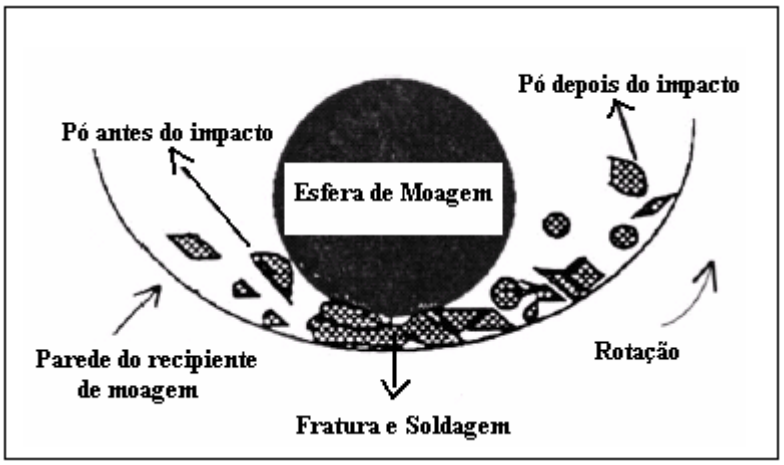


Fonte: Adaptado de Kauppet al. (2002).

A moagem ocasionada pela colisão em análise ocorre, preferencialmente, no início do processo de moagem, ocasionando a fratura e redução do tamanho das partículas frágeis e a aglutinação com microssoldagem das partículas dúcteis. Após o equilíbrio desses fenômenos se estabelece um tamanho médio das partículas de pó. Esta etapa do processo de moagem ocorre em períodos que podem chegar a dezenas de minutos, onde as partículas ainda mostram linhas de difração de raios x típicas das redes cristalinas dos materiais que compõem a mistura de partida.

Após algumas horas da moagem, as colisões dos corpos de moagem causam na rede cristalina uma considerável deformação plástica, sendo responsável por certo grau de encruamento, fato que influencia o processo de fratura e de difusão atômica, conforme ilustrado na figura 12. Nesse estágio da moagem, forma-se uma microestrutura lamelar típica, consistindo de várias camadas dos componentes da liga, enquanto o difratograma característico tende a apresentar picos largos e de baixa intensidade (SILVA e BROTZEN, 1991).

Figura 12- Colisão entre esfera - pó - parede do recipiente durante a SM



Fonte: Adaptado de Janot et al. (2005).

Ao prosseguir o processo de moagem, o efeito principal passa a ser da colisão entre o corpo de moagem e a parede do recipiente.

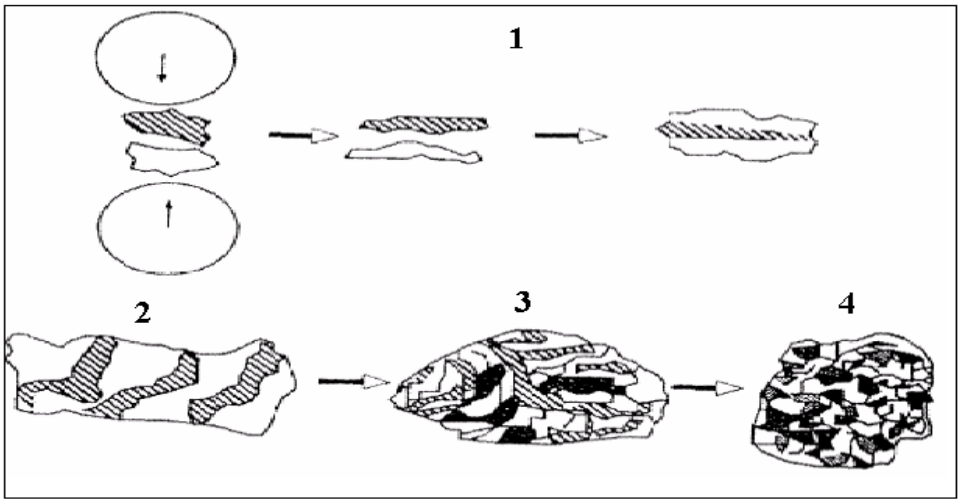
3.8.3.2 Colisão Entre o Corpo de Moagem e a Parede do Recipiente

Conforme apresentado por Silva e Brotzen (1991), nessa etapa de moagem, o refino da microestrutura das partículas continua e o espaçamento interlamelar é reduzido, gerando um aumento no número de camadas nas partículas. Observa-se um decréscimo na fração das grandes partículas lamelares e, ao mesmo tempo, elas se tornam cada vez mais finas.

Nesse estágio da moagem, há a adesão considerável da mistura friável de pós com elevada reatividade às esferas e às paredes do recipiente de moagem. Observa-se também o início do surgimento de picos de difração de raios-x típicos das novas fases previstas pelo diagrama de equilíbrio.

Seguindo-se o processo de moagem, a próxima etapa de transformação do compósito caracteriza-se pela consolidação das partículas, atingindo um estado homogêneo. Essa etapa ocorre em períodos que podem chegar a mais de cem horas de moagem. O resumo de todas as etapas de transformação, desde a mistura dos pós precursores até a formação do compósito, será ilustrado na figura 14.

Figura 13 - Evolução típica da mistura de pós durante a SM



Fonte: Adaptado de Gaffet et al. (2002).

3.8.4 Tipos de Moinhos de Alta Energia

De acordo com Campos (2005), os moinhos mais utilizados são os de agitação, de atrito e planetários. Esses equipamentos diferem entre si pela velocidade de operação, possibilidade de utilização de acessórios de controle de temperatura, eficiência em inibir a contaminação do material a ser processado e a capacidade volumétrica. Uma descrição mais detalhada dos tipos de moinho pode ser encontrada em Suryanarayana (2001) e Soni (2001).

Nesse trabalho serão abordados somente os moinhos de vibração e planetário, utilizados para a síntese mecânica.

3.8.4.1 Moinho vibratório

Esse tipo de moinho realiza a SM através de um ciclo complexo, com trajetória similar no formato do número oito, e, normalmente, processa pequenas quantidades de material (de 10 a 20 gramas).

A cada ciclo, as esferas (corpos moedores) colidem com o material a ser processado e com as paredes do jarro de moagem, moendo e misturando a amostra. Segundo Takimi (2004), as esferas de moagem atingem altas velocidades (da ordem de 5 m/s) devido à

amplitude do movimento (em torno de 5 cm) e velocidade (1200rpm), Gerando alta energia de impacto.

3.8.4.2 Moinho Planetário

O Moinho Planetário possui este nome devido ao movimento imposto ao jarro de moagem, de rotação e translação, semelhante ao movimento dos planetas.

Tais moinhos permitem a seleção da velocidade de rotação, e, alguns mais modernos, o controle das velocidades de rotação e translação de forma independente. De acordo com Takimi (2004), a energia mecânica empregada nesse tipo de moinho é considerada baixa, quando comparada a moinhos vibratórios, tendo em vista que a frequência de impacto nesses moinhos é consideravelmente maior, mesmo em velocidades de rotação similares.

3.8.5 Considerações sobre MAE

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas, as ligas metálicas produzidas por MAE tendem a apresentar baixa densificação, quando comparadas aos métodos de fabricação por rotas de fusão. Diante de tais limitações, as LAE produzidas por moagem de alta energia necessitam de um processo adicional para consolidar o elemento produzido (ALANEM; BODUNRI; OKE, 2016).

4 METODOLOGIA

Tendo como objetivo a formação e caracterização de uma Liga de Alta Entropia (LAE) a partir dos elementos precursores de alta pureza de Co, Cr, Cu, Fe e Ni, foram processadas 3 amostras, variando entre si o tipo de moinho utilizado e/ou o tipo de ACP. As etapas descritas a seguir descriminam a metodologia utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho:

- ✓ **Etapa I –** Caracterização inicial dos pós precursores (DRX):

Os pós elementares de alta pureza de Co, Cr, Cu, Fe e Ni foram caracterizados através da técnica de Difração de Raios – X (DRX), separadamente, sendo obtido um difratograma para cada amostra de pó.

- ✓ **Etapa II –** Preparação das amostras para o processo de moagem:

  Foram preparadas três amostras, onde para cada amostra calculou-se as massas de cada elemento precursor, no intuito de garantir que todas as amostras, a serem processadas via SM, contivessem o mesmo número de átomos de cada elemento.

  Após o referido cálculo, os elementos foram pesados em uma balança de precisão e posteriormente carregados aos jarros de moagem juntamente com os seus respectivos ACP's.

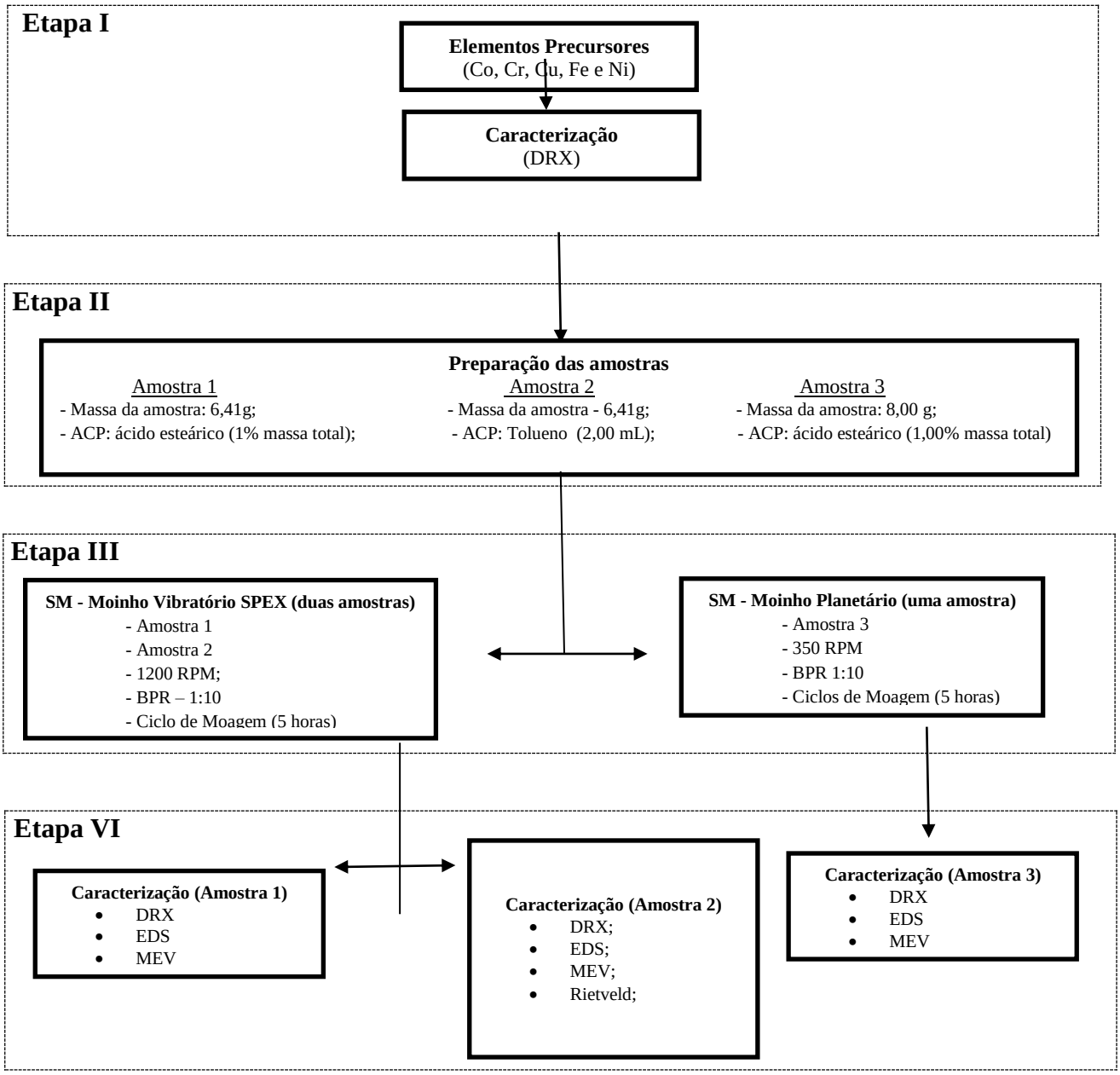
  As diferenças entre as *Amostras 1, 2 e 3* podem ser observadas no tópico 4.3 deste trabalho, bem como no fluxograma apresentado na figura 14.

- ✓ **Etapa III –** Após a preparação da amostra, foram inseridos nos jarros de moagem os corpos moedores (esferas) fabricados em Carbeto de Tungstênio (CW). Cada esfera depositada nos jarros de moagem tinha massa de aproximadamente 7,8 g.

  Após o fechamento das câmeras de moagem, iniciou-se o processo de Moagem de Alta Energia nos moinhos vibratório (*Amostra 1* e *2*) e planetário (*Amostra 3*), com os parâmetros de moagem conforme descritos no fluxograma apresentado na figura 14.

- ✓ **Etapa IV –** Caracterizações dos pós processados utilizando as seguintes técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química por Dispersão de Energia (EDS) além do refinamento estrutural da *amostra 2* utilizando o método de Rietveld.

Figura 14 - Fluxograma da metodologia apresentada.



Fonte: Acervo próprio

4.1 Técnicas de caracterizações

Conforme descrito anteriormente, os métodos aplicados nas amostras conforme a necessidade, analisados a cada etapa do procedimento experimental e utilizados para o desenvolvimento da presente pesquisa, foram: DRX, EDS/MEV além do refinamento estrutural através do método de Rietveld.

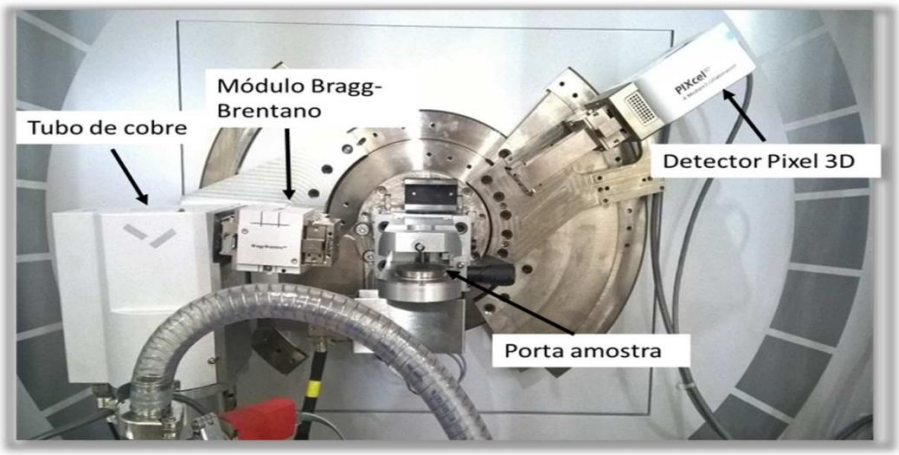
4.1.1 Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)

Segundo Campos (2005), a técnica de difração de Raios-X é um dos métodos de caracterização de materiais mais simples e eficazes, sendo excelente para a extração de dados de materiais cristalinos e muito útil no estudo de materiais amorfos.

A utilização dessa técnica permite identificar as fases cristalinas presentes nos pós, assim como o nível de amorfização através do alargamento dos picos apresentados nos difratogramas oriundos da difração de Raios-X.

Já as medidas de difração de Raios-X (DRX), apresentadas nesse trabalho, foram realizadas em um equipamento da Panalytical modelo Empyrean com radiação de Cu-Kα (λ=0,1541838 nm), em uma faixa angular de 10-100º de 2θ. O passo e o tempo por passo foram 0,02º de 2θ e 60 segundos, respectivamente. A configuração geométrica básica, bem como os principais componentes do equipamento, pode ser verificada na figura 15.

Figura 15- Representação geométrica do equipamento de Raio-X da PANalytical modelo Empyrean



Fonte: Acervo próprio

As preparações e medidas de DRX das amostras foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) pertencente à Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

4.1.2 Refinamento estrutural através do método de Rietveld

O método de Rietveld é uma metodologia para realização de refinamento de estruturas cristalinas que faz uso de dados experimentais obtidos a partir da difração de Raios-X ou nêutrons (COX, 1994). Segundo Campos (2005), a estrutura cristalina é refinada de forma a obter a melhor convergência possível entre o difratograma calculado, com base na estrutura cristalina, e o difratograma experimental.

Tal convergência é realizada por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas no difratograma. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados (COX, 1994).

A modelagem das intensidades calculadas através do método de Rietveld sofre influência dos parâmetros que podem alterar significantemente o máximo de um pico, assim como sua largura, área integrada e sua posição ao longo de cada ponto do padrão de difração. Dessa forma, a intensidade calculada leva em consideração fatores como radiação de fundo (background), espalhamento difuso, absorção, extinção, orientação preferencial, multiplicidade, fator polarização-Lorentz, forma da função perfil, rugosidade superficial, deslocamento e transparência da amostra (COX, 1994).

Para a aplicação do método, na presente pesquisa, foi utilizado o programa GSAS (General Structure Analysis System). Para a realização do refinamento, através do programa supracitado, foi necessário o uso do difratograma experimental da amostra, das condições da medida de DRX e dos dados cristalográficos da fase indexada, além da escolha correta dos parâmetros de ajuste do método.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Segundo Dedavide (2007), o MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos, sendo que o princípio de seu funcionamento consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro realizando uma varredura na superfície da amostra, transmitindo o sinal resultante do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A partir da interação do feixe incidente com a superfície da amostra é gerado um sinal de imagem.

Com o objetivo de efetuar uma análise nanoestrutural, foram feitas nanografias utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG), modelo VEGA 3 da Tescan, similar ao apresentado na Figura 16.

O intuito de realizar a caracterização em questão foi o de obtenção de nanografias dos materiais formados, bem como a verificação dos níveis de contaminação das amostras após o processo de SM.

Figura 16- MEV/EDS Tescan

Fonte: Acervo próprio

4.1.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A EDS ou espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia é uma análise realizada por um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura que permite fazer uma avaliação qualitativa e quantitativa, a partir da emissão de Raios-X característicos pela amostra a ser analisada.

A microanálise eletrônica consiste na medida de Raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de Raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar e quantificar o elemento que está emitindo a radiação (DEDAVIDE, 2007).

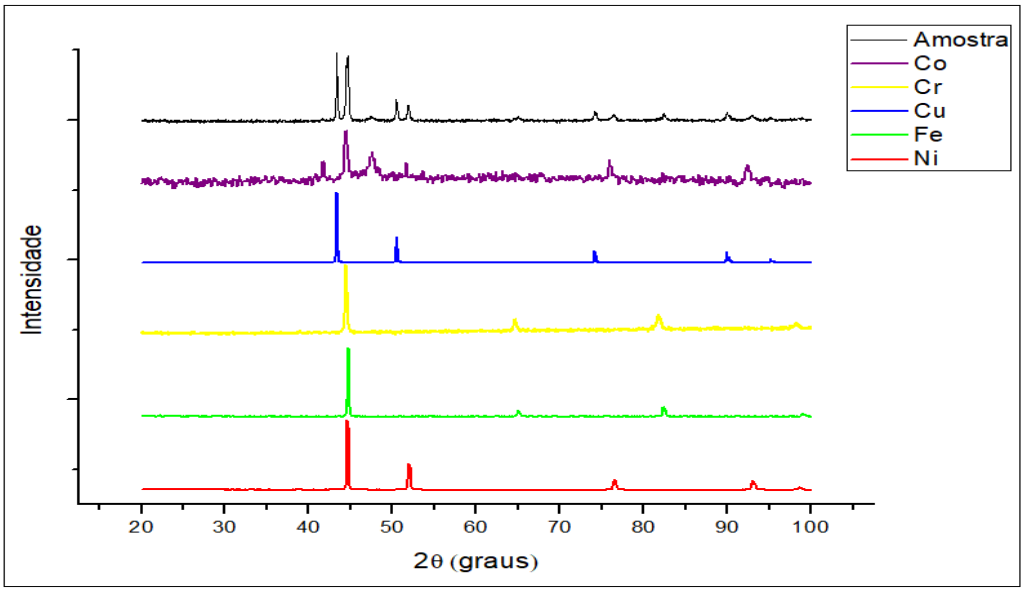
O método EDS foi utilizado para determinação da composição final obtida, observando e comparando com os valores teóricos iniciais, bem como a concentração de elementos químicos nas amostras. O equipamento utilizado para a realização da caracterização em questão é similar ao já apresentado na figura 16, sendo que os utilizados para as realizações das caracterizações MEV e EDS pertencem ao Laboratório Temático de Microscopia, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).

4.2 Matérias primas das amostras

Para a preparação das amostras foram utilizados pós de alto grau de pureza Cobalto (99,98%), Cromo (99,97%), Cobre (99,999%), Ferro (99,996%) e Níquel (99,8%) comercializado pela Alfa Aesar.

A figura 17 mostra os padrões de difração de Raios-X, para cada elemento utilizado na composição das amostras, bem como o padrão da amostra após o processo de mistura mecânica dos pós precursores.

Figura 17- Difratograma dos elementos precursores



Fonte: Acervo próprio

A partir da análise dos difratogramas apresentados pela figura 17, pode-se observar que os elementos precursores Fe, Ni, Cu e Cr apresentam picos bem definidos e de alta

intensidade, o que denota a alta cristalinidade destes elementos. Já o elemento Co apresenta-se com picos menos definidos que os demais, porém contendo alta intensidade.

4.3 Preparação das amostras

Visando a obtenção e a caracterização da liga de Alta Entropia CoCrCuFeNi utilizou-se pós elementares de Co, Cr, Cu, Fe e Ni, conforme mencionados no tópico anterior. Foram produzidas 3 (três) amostras, nesse trabalho intituladas *Amostra 1*, *Amostra 2* e *Amostra 3*, onde as massas dos elementos foram calculadas de forma a manter a estequiometria equiatômica.

Todas as amostras foram preparadas a partir dos mesmos pós elementares, distinguindo-se, basicamente, pela diferença entre a massa total de cada amostra, devido à mudança do equipamento utilizado para a realização da SM e os tipos de ACP's empregados.

- ✓ ***Amostra 1*** – Massa: 6,41 gramas; ACP: Acido Esteárico (1% da massa total da amostra);
- ✓ ***Amostra 2*** – Massa: 6,41 gramas; ACP: Tolueno (2,00 ml de solução);
- ✓ ***Amostra 3*** – Massa: 8,00 gramas; ACP: Acido Esteárico (1% da massa total da amostra).

4.4 Processo de Síntese Mecânica

Após a preparação das amostras, iniciou-se a fase da moagem mecânica. Para tal, utilizou-se dois tipos de equipamentos: o moinho planetário *Pulverrisette 7* e o moinho vibratório *Spex Sample Prep*, ambos pertencentes ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM). As figuras 18 e 19 ilustram os equipamentos utilizados para o desenvolvimento da presente pesquisa.

Figura 18- Moinho Planetário Pulverrisette 7

Fonte: Catálogo da Direct Industry

Figura 19- Moinho Vibratório SPEX

Fonte: Catálogo da Direct Industry

As *amostras 1* e *2* foram processadas via SM no moinho vibratório SPEX (figura 19), onde as amostras foram inseridas no jarro de moagem, fabricado em carbeto de tungstênio (WC), juntamente com 8 esferas também de CW. O peso total das esferas contabilizava aproximadamente 80 g, resultando numa BPR de aproximadamente 10:1.

Na *Amostra 1*, a moagem aconteceu por um período de tempo de 10 horas, divididos em 2 (dois) ciclos de moagem de 5 (cinco) horas, e a realização do DRX, após o fim de cada ciclo. Já a *Amostra 2* passou apenas por 5 horas de moagem (um único ciclo), e logo em seguida foi realizada a caracterização estrutural via DRX, ao passo que o processo de SM da *Amostra 3* se deu no moinho planetário (figura 18), onde a amostra em questão foi inserida no jarro de moagem, fabricado em carbeto de tungstênio (CW), juntamente com 10 esferas também de CW. Tais esferas contavam com massa total de aproximadamente 80 g, resultando numa BPR aproximada de 10:1. O jarro utilizado para a realização da moagem da *Amostra 3*

era equipado com válvula de ar, para que fosse possível a realização do vácuo, tendo sido o mesmo realizado com auxílio de uma bomba de vácuo. Esse procedimento teve como objetivo evitar uma possível oxidação da amostra durante a moagem mecânica.

Os primeiros cinco minutos de moagem foram realizados com o objetivo de homogeneizar a amostra para realizar a caracterização inicial, a partir da técnica de Difração de Raios-X. Após a devida caracterização, foi realizado o primeiro ciclo de moagem, durante 5 horas numa velocidade de moagem de 350 RPM, sem interrupções até o fim do ciclo.

Cada ciclo de moagem se repetiu por dez vezes, contabilizando um tempo total de 60 horas de moagem, com a realização do DRX a cada ciclo de 5 horas de moagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse tópico, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos divididos em 4 partes, de acordo com a ordem lógica de desenvolvimento da pesquisa:

I. Predição da LAE formada por SM a partir dos elementos precursores de Co, Cr, Cu, Fe e Ni, segundo os parâmetros descritos na bibliografia;
II. Análise do desenvolvimento estrutural durante os processos de moagem;
III. Caracterização química/morfológica das amostras;
IV. Caracterização estrutural da liga CoCrCuFeNi.

5.1 Predição da LAE

Conforme pode se verificar em Ye et al. (2016), a liga de CoCrCuFeNi, segundo os parâmetros termodinâmicos δ , ΔS^{AxBy}, H_{mix}, Ω e VEC , apresenta os valores sumarizados na tabela 3, que podem ser obtidos a partir da aplicação das equações (8), (10), (11) e (12), descritas na revisão da literatura.

Tabela 3- Parâmetros calculados para a liga CoCrCuFeNi

Parâmetros	$\boldsymbol{\delta}$	$\Delta \boldsymbol{S_{mix}}$	$\Delta \boldsymbol{H_{mix}}$	$\boldsymbol{\Omega}$	$\boldsymbol{VEC}$
CoCrCuFeNi	1.07	1,6R	3.20	7.36	8.80

Onde:

δ – Diferença de raio atômico;

ΔS^{AxBy} – Entropia de mistura;

ΔH_{mix} – Entalpia de mistura;

Ω – Parâmetro comparativo entre entropia de mistura e a entalpia de mistura;

VEC – Concentração de elétrons de valência.

A partir da análise da tabela 3, pode-se prever, segundo critérios propostos por Zhang et al. (2008), explícitos no tópico 3.1.4, que após os processos de síntese dos elementos precursores, haverá a formação de uma LAE de CoCrCuFeNi onde a mesma tenderá a formar uma única fase de estrutura CFC.

5.2 Desenvolvimento estrutural durante os processos de moagem

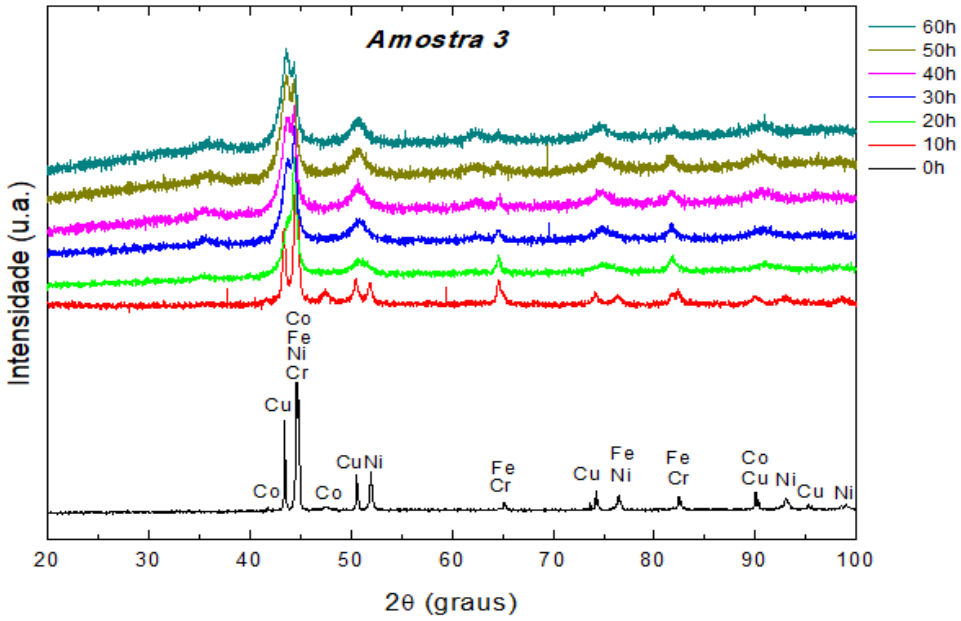
Pela análise do desenvolvimento estrutural, pode-se analisar a influência da variação do tipo de moinho e dos ACP's utilizados nos processos de SM nos materiais utilizados como amostra.

5.2.1 Processo de moagem mecânica no moinho planetário

O difratograma representado pela figura 20 mostra a evolução estrutural durante o processo de moagem da *Amostra 3*, realizada no moinho planetário, conforme descrito nos procedimentos experimentais.

Qualitativamente, pode-se notar a modificação gradativa dos padrões de difração conforme o número de ciclos de moagem avança.

Figura 20- Padrão de difração observado durante o intervalo de moagem



Fonte: Acervo próprio

É possível perceber, a partir da análise da figura 20, que até a décima hora de moagem não houve modificação estrutural significativa, pois todos os picos elementares ainda podem ser observados sem grandes alterações.

Após as primeiras 20 horas de moagem, o agregado em pó apresenta alargamento dos picos bem como um leve deslocamento dos mesmos, gerado pela amorfização e/ou redução do tamanho de cristalito do material, bem como uma possível introdução de tensões na rede cristalina. Tais eventos evidenciam um possível processo de formação de liga.

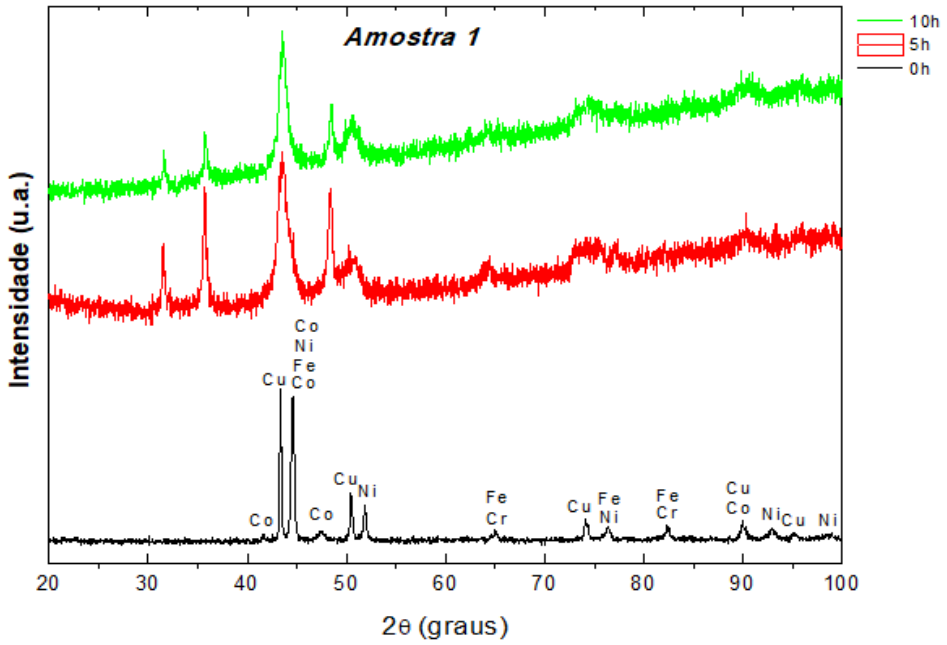
Por fim, a partir de 30 horas de moagem é possível inferir que houve estabilização do processo de transformação de fases, visto que até 60 horas de moagem não houve variação significativa na intensidade relativa dos picos do difratograma.

5.2.2 Processo de moagem mecânica no moinho vibratório SPEX

O processo de MAE das *amostras 1* e *2* foi realizado no moinho vibratório SPEX, sendo mantidos todos os parâmetros de moagem para ambas as amostras. Porém, na *Amostra 1* foi utilizado o Ácido Esteárico como ACP, enquanto na *Amostra 2*, o ACP utilizado foi o Tolueno, conforme descrito nos procedimentos experimentais. Tal alteração gerou uma

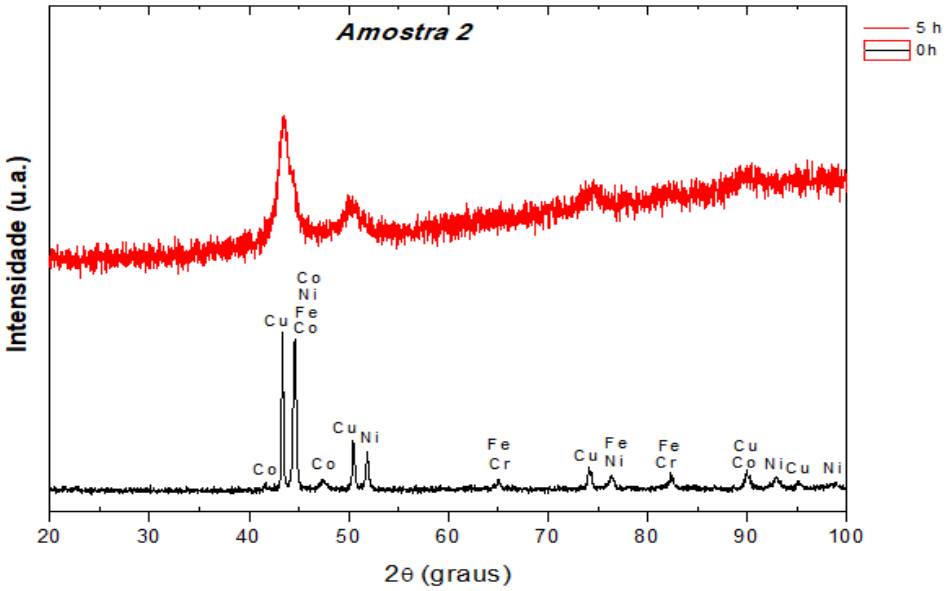
considerável mudança no comportamento da síntese, podendo ser verificadas nas figuras 21 e 22.

Figura 21- Difratograma da *Amostra 1*, dois ciclos de moagem de 5 horas



Fonte: Acervo próprio

Figura 22- Difratograma da *Amostra 2*, um ciclo de moagem de 5 horas



Fonte: Acervo próprio

A partir da análise da figura 22, pode-se afirmar que após as primeiras 5 horas de moagem houve mudanças significativas na estrutura da amostra, visto o alargamento dos picos provenientes dos elementos percussores, situados em $2\theta = 43{,}7^{\circ}$; $50{,}9^{\circ}$; $74{,}5^{\circ}$; e $90{,}3^{\circ}$ e $95{,}6°$, assim como o surgimento de novos picos de alta intensidade relativa, estranhos à amostra inicial nos ângulos $2\theta = 31{,}6^{\circ};\ 35{,}7°\ e\ 48{,}4°$.

O alargamento dos picos, provenientes dos elementos percussores, possivelmente, deu-se devido ao processo de nanometrização e/ou amorfização da amostra. Já o surgimento de novos picos de difração deve-se à contaminação da amostra pelos elementos que constituem os jarros de moagem e/ou os corpos moedores (esferas de moagem), visto que ambos se constituem do mesmo material. A evidência da contaminação em questão será demonstrada no tópico 5.3.1, onde utilizou-se medidas de MEV/EDS para caracterizar química/morfologicamente a referida amostra.

Conforme se pode observar na figura 21 (*Amostra 1*), não houve mudança significativa nos padrões de difração entre 5 e 10 horas de moagem. A principal mudança estrutural, entre os tempos de moagem em análise, é a redução de intensidade relativa dos picos provenientes da contaminação, bem como o alargamento dos mesmos, evidenciando uma maior taxa de nanometrização/amorfização da fase contaminante quando comparado ao estado inicial da amostra.

De modo geral, a análise dos difratogramas apresentados na figura 23 pode se dar de forma similar ao analisado para a *Amostra 1*, com exceção da contaminação que não se mostrou presente na *Amostra 2*.

Diante do exposto nesse tópico, pode-se concluir que a moagem realizada no moinho Vibratório SPEX (*amostras 1* e *2*) fornece uma alta energia às amostras processadas via SM, quando comparado ao moinho planetário (*amostra 3*), nas condições de moagem realizadas na presente pesquisa. Tal fato corrobora a afirmação contida em Takimi (2004).

5.3 Caracterização química das amostras

Objetivando verificar as composições químicas das amostras, assim como os possíveis níveis de contaminação, já salientados previamente, a partir das análises dos difratogramas, foram utilizadas as técnicas de caracterizações MEV e EDS.

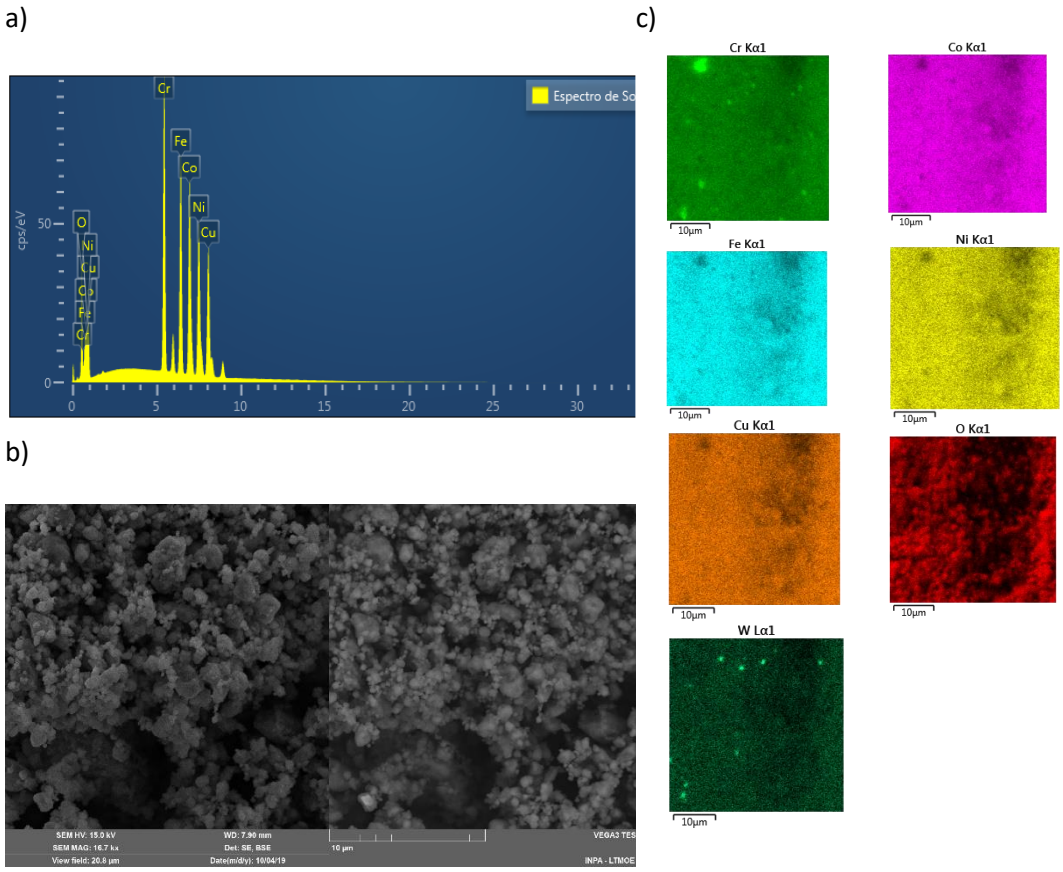
Vale ressaltar que as moagens realizadas nessa pesquisa não foram produzidas em ambientes inertes, já que a utilização desses tipos de gases eleva o custo de processamento, podendo tornar inviável economicamente a manufatura desse tipo de liga.

A síntese das *amostras 1* e *2* foram realizadas sem nenhum tipo de proteção prévia da amostra contra o contato com o ar ambiente. Em contrapartida, na *Amostra 3* foi realizado o vácuo no jarro de moagem, que somente se tornava efetivo enquanto a referida amostra encontrava-se selada. No entanto, a amostra em questão foi exposta diversas vezes ao ar ambiente, devido à necessidade de retirada para realizações das técnicas de caracterização.

5.3.1 Caracterização química - *Amostra 1*

A caracterização via MEV/EDS da *amostra 1* apresentou os seguintes resultados:

Figura 23- EDS/MEV da *Amostra 3*. a) Espectro de soma de mapas; b) Microscopia Eletrônica da amostra com escala de 10 µm ; c) Mapa EDS



Fonte: Acervo próprio

Como se pode verificar na figura 23 (c), os elementos percussores da amostra em análise encontram-se de distribuídos de forma quase homogênea ao longo da superfície da amostra, com exceção do Cr, que apresenta pequenas concentrações pontuais. Na mesma figura, também é possível notar que a superfície da amostra apresenta-se contaminada por altos níveis de oxigênio e resquícios do elemento W (tungstênio), este em pequena concentração (menor que 0,1%), por este motivo não quantificado no espectro fornecido pelo equipamento, mostrado na figura 23 (a), porém, facilmente identificado no difratograma da amostra em questão, representado na figura 21. A referida contaminação é proveniente do jarro de moagem e/ou esferas de moagem utilizadas durante o processo.

Cabe ressaltar que tanto o jarro de moagem quanto às esferas são fabricadas de CW (Carbeto de tungstênio), não sendo o átomo de carbono identificado na caracterização em questão, devido ao material em que foi realizado o depósito da amostra para essa caracterização, este fabricado em carbono.

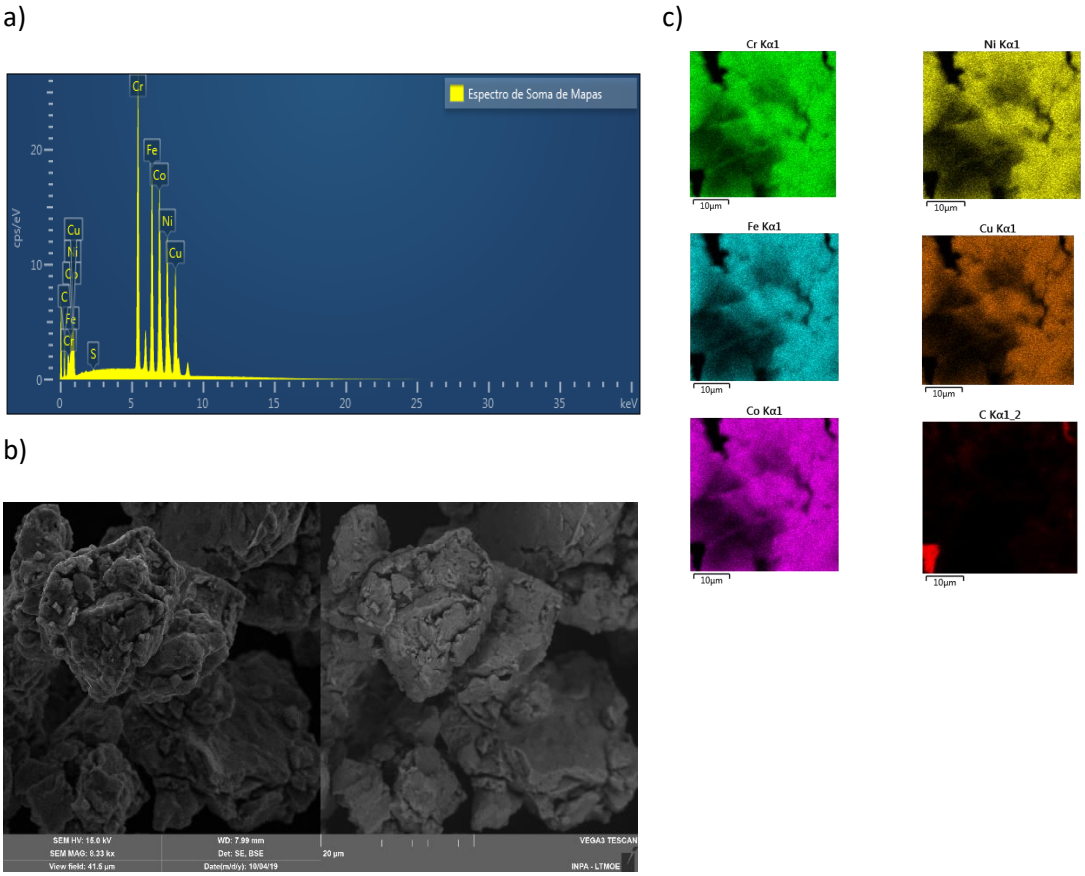
Devido à elevada redução do tamanho do cristalito da amostra, bem como a alta concentração de oxigênio, gerou-se uma superfície porosa circundando os agregados formados, impossibilitando a observação dos efeitos da moagem sobre a amostra, tais como deformações e soldagens. Essa constatação é demonstrada na figura 23 (b).

Diante do exposto, pode-se afirmar que a amostra em análise apresentou alto grau de contaminação por absorção de oxigênio, em sua superfície, além de pequenas quantidades de Carbeto de Tungstênio (CW) dissipadas ao longo da amostra.

5.3.2 Caracterização química - *Amostra 2*

A caracterização via MEV/EDS da *amostra 2* apresentou os resultados apresentados na figura 24.

Figura 24- EDS/MEV da *Amostra 2.* a) Espectro de soma de mapas; b) Microscopia Eletrônica da Amostra, com escala de 20 µm ; c) Mapa EDS



Fonte: Acervo próprio

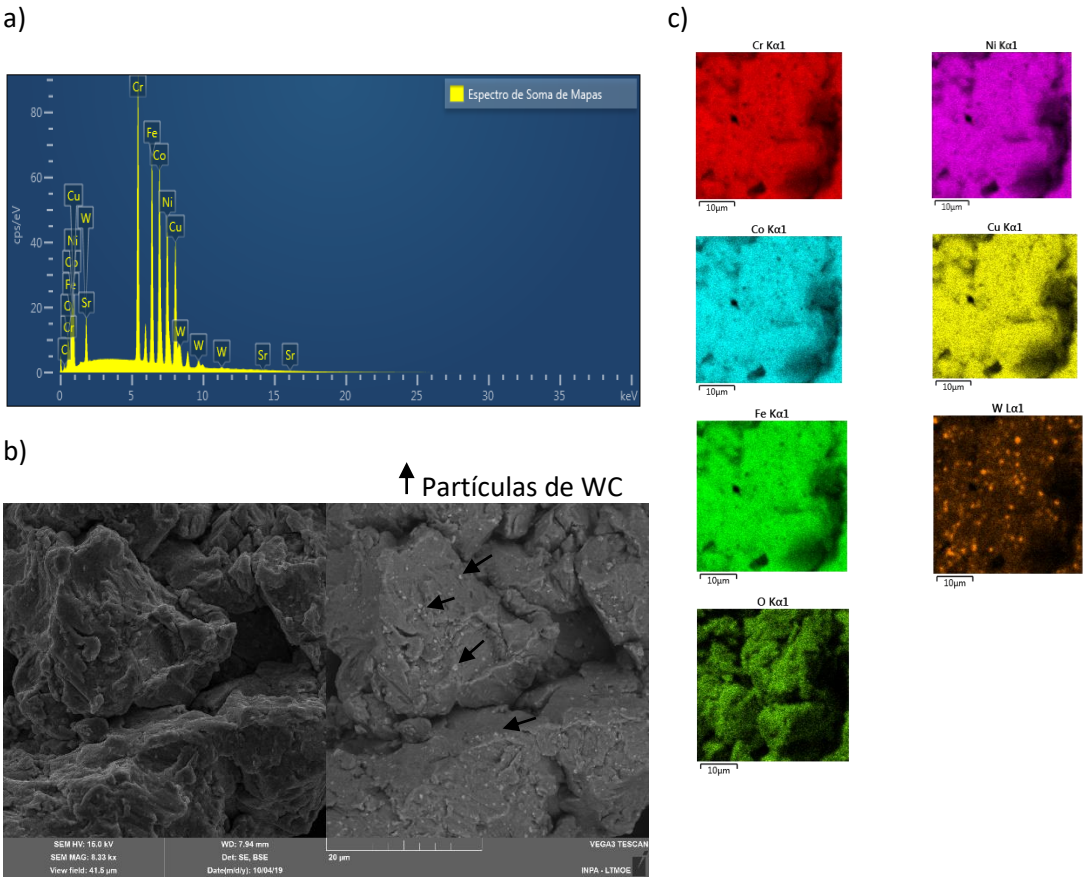
Pela análise da figura 24 (c), pode-se inferir que os átomos dos elementos precursores se encontram distribuídos de forma homogênea em toda superfície analisada. Tal fato denota a possibilidade de presença de formação de uma única fase (RAO e SINHA, 2019).

Ainda pela análise da figura 24 (a) e (c), pode-se observar que não há resquícios de nenhum tipo de contaminação da amostra, além do que, a partir da observação da figura 24 (b), pode-se averiguar os efeitos da moagem, como formação de aglomerados, fraturas e soldas a frio, esses resultados do processo de moagem de alta energia, empregada na amostra em questão.

5.3.3 Caracterização química - *Amostra 3*

A caracterização via MEV/EDS da *amostra 3* mostrou os resultados apresentados na figura 25.

Figura 25- EDS/MEV da *Amostra 3*. A) Espectro de soma de mapas; b) Microscopia Eletrônica da Amostra, com escala de 20 µm ; c) Mapa EDS.



Fonte: Acervo próprio

Assim como as demais amostras, os resultados, evidentes na figura 25 (a), demonstram que os elementos precursores apresentam-se de forma homogênea ao longo da superfície da amostra. No entanto, observa-se elevado nível de contaminação superficial tanto por oxigênio, oriundo do contato com o ar atmosférico, quanto por tungstênio, advindo dos elementos de moagem (jarro e esferas de moagem), parcialmente similar ao observado na *amostra 1*. Tais níveis de contaminação podem ser observados pela verificação das figuras 25 (b) e (c).

Assim como o ocorrido na *Amostra 2*, pode observar as fraturas e as soldagens a frio nos aglomerados, resultante do processo de MAE.

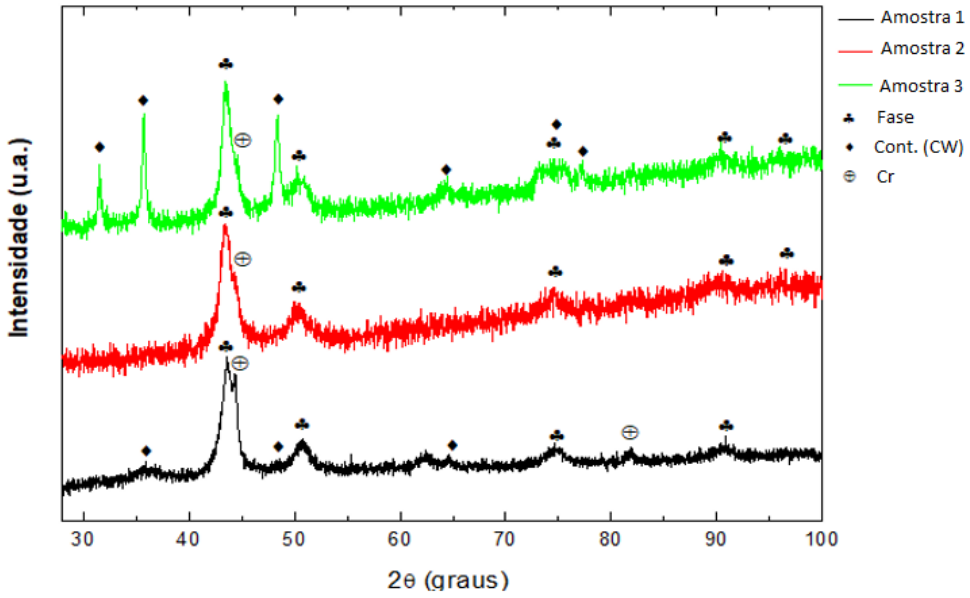
Em síntese, os resultados demonstrados nesse tópico, analisados a partir de caracterizações MEV/EDS, demonstraram distribuição homogênea dos elementos precursores em toda a área da amostra, bem como presença de contaminação nas *amostras 1* e *3*, tanto por oxigênio, provavelmente na forma de óxidos básicos (interação oxigênio/metal), quanto por tungstênio na forma de carbeto de tungstênio . Tal fato pode ser atribuído ao tipo de ACP utilizado nas amostras, visto que as *amostras 1* e *3* foram processados com a utilização de ácido esteárico como ACP, enquanto para o processamento da *amostra 2* foi utilizado o tolueno como agente de controle de processos.

Portanto, conclui-se que a utilização do Tolueno como ACP, em comparação ao ácido esteárico, promove melhor controle do nível de contaminação, por tungstênio, das amostras processadas nas condições descritas nesse trabalho, por funcionar de forma mais eficiente como lubrificante, evitando assim a fratura dos elementos de moagem, bem como controlador de contaminação por oxigênio. Pode-se inferir que o controle da contaminação por oxigênio promovido pelo Tolueno, deu-se devido sua volatilidade, que culmina em uma atmosfera protetora que impede o acumulo de oxigênio e o consequente contato com a amostra.

5.4 Caracterização estrutural da LAE CoCrCuFeNi

Conforme apresentado em Thangaraju e Emmanuel (2017); Rao e Sinha (2019); Wang, Zhang e Qiao(2007), a formação da LAE CoCrCUFeNi apresenta apenas uma fase, contendo 5 picos de difração nos ângulos 2θ = 43,6; 50,9; 74,6; 90,4 e 95,6. Partindo dessa informação, buscou-se averiguar, de forma preliminar, quais amostras apresentavam os padrões semelhantes ao apresentado pela referida pesquisa. A análise preliminar se deu a partir da figura 26.

Figura 2196- Difratograma das *amostras 1, 2* e *3*



Fonte: Acervo próprio

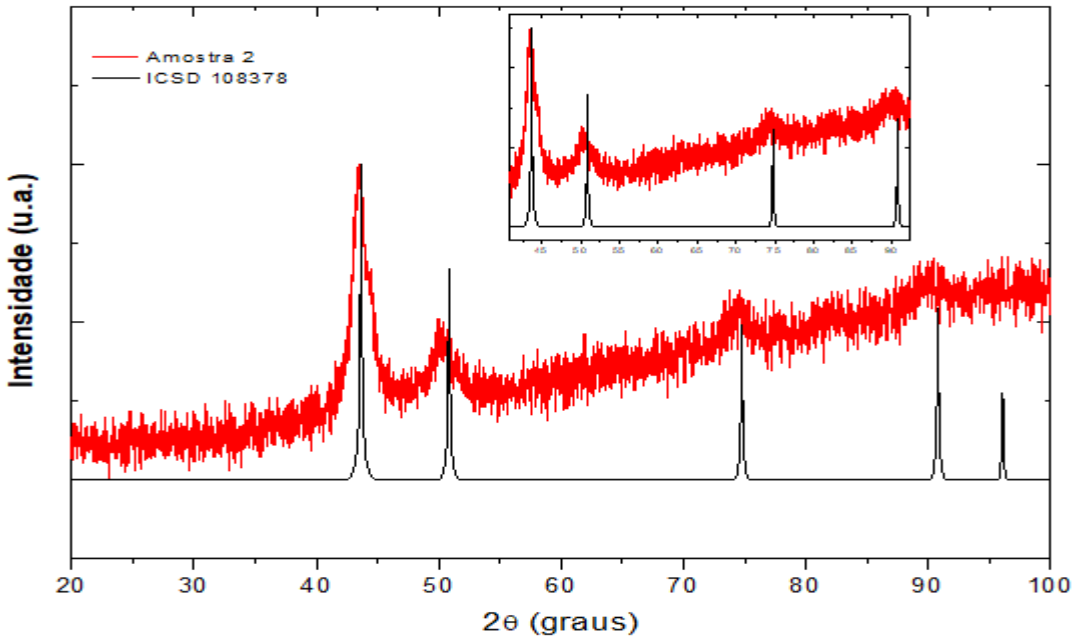
Pela análise da figura 26, pode-se notar que apenas a *Amostra 2* apresentou comportamento similar ao apresentado em Zhang e Qiao (2007). Além dos picos de difração dos contaminantes, nas *amostras 1* e *3*, pode-se averiguar que a *Amostra 1* contém outros picos de difração estranhos aos apresentados nas *amostras 2* e *3*. Tambem é possivel inferir, a partir da análise da figura 23 (c) em conjunto com o difratograma apresentado na figura 26, que o pico de difração em 2θ = 44,5°, mesmo após o processo de moagem, ainda encontra-se com o elemento Cr (cromo), proveniente dos elementos precursores, no estado de pó elementar. Portanto, existe uma certa quantidade de Cr que não participou da formação da fase da liga de CoCrCuFeNi. Tal fato pede ser atribuído à saturação da solução sólida.

Dito isso, sabendo dos resultados apresentados até o momento e considerando que as amostras que utilizaram o Ácido Esteárico como ACP foram contaminadas por Carbeto de tungstênio (CW), a caracterização estrutural, da fase formada da liga CoCrCuFeNi, será analisada a partir dos dados extraídos da *Amostra 2*. A escolha da amostra supracitada tem por objetivo minimizar os erros associados à introdução de novas fases e/ou elementos no aspecto a ser analisado.

E ainda, tendo como finalidade a caracterização estrutural da liga CoCrCuFeNi, de acordo com a predição da formação de fase, estimadas a partir de parâmetros termodinâmicos já apresentados nesse trabalho, foi utilizado o padrão teórico da fase $Cu_{0,33}Fe_{0,33}N_{i0,33}$ (cartão

ICSD n°108378) como parâmetro de comparação com o padrão experimental obtido a partir da SM da *Amostra 2*. Tal comparação é apresentada na figura 27.

Figura 27- Padrão experimental da Amostra x Padrão teórico



Fonte: Acervo próprio

Pela análise da figura 27 pode-se averiguar que a posição dos picos principais, assim como as intensidades relativas dos picos do padrão teórico selecionado, ajustam-se relativamente bem ao padrão experimental.

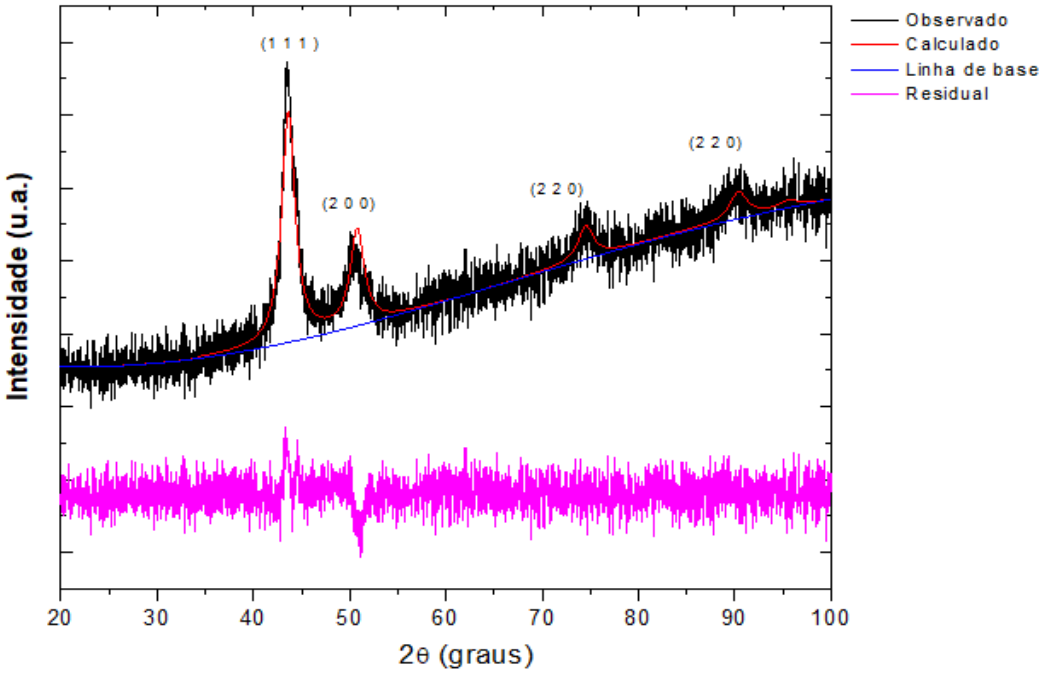
A escolha do padrão teórico se deu com base na literatura, o que reporta formação de fase semelhante ao apresentado pelo cartão ICSD - n°108378 em pesquisas que tinham como alvo de estudo a LAE CoCrCuFeNi. Dentre essas pesquisas, destacam-se os artigos desenvolvidos por Wan et al. (2007), Thangaraju; Emmanuel (2017) e Rao; Sinha (2019). Tais artigos demonstram a formação da fase $Cu_{0,33}Fe_{0,33}N_{i0,33}$ em LAE semelhantes à desenvolvida nessa pesquisa.

5.4.1 Refinamento Estrutural

Para realização do refinamento estrutural utilizou-se o Método de Rietveld através do pacote de programas GSAS-EXPGUI. Dentre as funções disponíveis para ajuste do *background*, foi escolhido um polinômio de Chebyschev com 6 termos. Para o

ajuste do perfil, utilizou-se a função pseudo-Voigt. O referido refinamento encontra-se representado na figura 28.

Figura 28- Padrão de DRX da *Amostra 2*, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld



Fonte: Acervo próprio

A qualidade do refinamento foi verificada com base nos indicadores estatísticos R_{wp} e χ^2, estes calculados a partir de métodos numéricos com auxílio do pacote de programas GSAS-EXPGUI.

Os valores dos parâmetros de qualidade obtidos após o refinamento do padrão de difração observado, pelo método de Rietveld, foram: $R_{wp} = 2{,}27\%$ e $\chi^2 = 1{,}161$.

Paiva-Santos (2001) afirma que bons refinamentos fornecem valores de R_{wp} da ordem de 2 a 10%. Já para o parâmetro χ^2, espera-se que seu valor seja equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, sendo que, na prática, valores em torno de 5,0 caracterizam refinamentos otimizados (SALES, 2015).

Dito isso, pode-se concluir que o referido refinamento se encontra dentro dos parâmetros de qualidade expressos em Paiva-Santos (2001) e Sales (2015). Dessa forma, pode-se inferir que o cálculo do parâmetro de rede e volume da célula, para a única fase formada, foram estimados de modo representativo. A tabela 4 apresenta os valores estimados

de parâmetro de rede e volume da célula unitária da amostra em análise e do padrão teórico selecionado.

Tabela 4- Parâmetros de rede e volume da célula do padrão teórico e *amostra 2*

Estrutura Cristalina CFC de única fase				
Parâmetros	**a (nm)**	**b(nm)**	**c(nm)**	**Volume de célula unitária (Å^3)**
Amostra 2	3,62	3,62	3,62	47,557
ICSD n°108378	3,58	3,58	3,58	46,191

A partir da análise da tabela 4, pode-se constatar que os parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*), calculados para a *amostra 2*, obtidos a partir do refinamento estrutural apresentam dimensões mais elevadas, quando comparados ao padrão teórico selecionado. Tal aumento dos parâmetros de rede resultou em um incremento no volume da célula unitária. O referido aumento dos parâmetros de rede e o volume da célula unitária podem ser atribuídos ao efeito da distorção severa da rede, fenômeno esperado na formação de uma LAE.

5.4.2 Tamanho médio do cristalito

Para determinar o tamanho médio do cristalito foi utilizada a variação do alargamento de pico medido na máxima largura a meia altura, também denominada FWHM (*Full Width at Half Maximum*). A tabela 5 apresenta os valores de FWHM em função do ângulo de difração, ajustado pela função Gaussiana.

Tabela 5- Largura a meia altura (FWHM) em função do ângulo de difração

(h, k, l)	**2θ (Graus)**	**FWHM**
1 1 1	43,76	1,59
2 0 0	50,90	1,64
2 2 0	74,59	1,85
3 1 1	90,41	2,09
2 2 2	95,63	2,19

Ressalta-se que segundo Rabelo et al. (2013) e Michielon (2016), os valores obtidos, para o parâmetro em questão, podem estar relacionados a falhas de empilhamento, tensão

anisotrópica e imperfeições na rede cristalina. Portanto, pode sofrer variações de acordo com a direção cristalográfica dos planos.

O tamanho médio de cristalitos foi calculado pela fórmula de Scherrer, equação (15), a qual segundo Muniz (2016) pode chegar à precisão da ordem de $1\ \mu$.

$$D = \frac{0{,}91\ .\lambda}{B_L.\cos\theta} \tag{15}$$

$$B_L = \frac{\pi.\Gamma}{2}\left[\frac{\pi(1 - 0{,}74417\eta - 0{,}24781\eta^2 - 0{,}00810\eta^3}{ln2}\right]^{1/2} \tag{16}$$

Onde:

λ – Comprimento de onda utilizado nas medidas de difração;

θ – Ângulo de Bragg;

B_L– Contribuição lorentiziana da curva simulada;

Γ – Largura a meia altura (FWHM);

η – Coeficiente de mistura.

A tabela 6 apresenta os valores estimados dos cristalitos, calculados a partir das equações (15) e (16), para cada plano cristalográfico fitado, conforme figura 28.

Tabela 6- Estimativa de tamanho de cristalito

(h, k, l)	**2θ (Graus)**	**Tamanho do cristalito (nm)**
1 1 1	43,63	5,43
2 0 0	50,90	5,41
2 2 0	74,59	5,44
3 1 1	90,41	5,44
2 2 2	95,34	5,44
Tamanho médio de cristalito		**5,43**

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho, foi realizada a Síntese de três amostras através da moagem mecânica, sendo que todas as amostras continham os mesmos elementos de partida, em igual proporção atômica, diferenciando-se entre si apenas pelo tipo de Agente de Controle de Processos (ACP) utilizado e o tipo de moinho empregado para realização da Síntese.

Após o processamento via Síntese Mecânica, as amostras foram caracterizadas visando obter resultados que determinassem as influências da variação dos tipos de ACP (Tolueno e Ácido Esteárico) bem como os tipos de moinhos (Vibratório e Planetário) utilizados.

Os resultados foram obtidos a partir da utilização das seguintes técnicas de caracterização: DRX, MEV e EDS, além da utilização do Método de Rietveld para identificar e analisar a estrutura da fase formada na liga CoCrCuFeNi.

A partir da aplicação dos métodos supracitados, pôde-se observar:

I. A moagem realizada no moinho Vibratório mostrou-se ser mais efetiva, quando comparada ao moinho planetário, nas condições de moagem utilizadas e realizadas na presente pesquisa, visto o menor tempo de moagem necessário para a formação de liga;

II. A utilização do Tolueno como ACP em comparação ao Ácido Esteárico promove melhor controle do nível de contaminação das amostras, por funcionar mais efetivamente como lubrificante e também como controlador de contaminação por oxigênio;

III. A formação da liga foi verificada e caracterizada a partir do refinamento estrutural, baseado pelo Método de Rietveld, o qual proporcionou a quantificação dos parâmetros cristalográficos tais como os parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho de cristalito e índice de cristalinidade da amostra. Tais resultados se mostraram representativos, visto que os fatores de qualidade e convergência do refinamento estrutural alcançaram valores satisfatórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALANEME, K. K.; BODUNRI, M. O. ; OKE, S. R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, 384–393, 2016.

AVVAKUMOV, E. G. **Mechanical methods of activation of chemical processes,** Nauka, Novosibirsk, , 1986.

BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical transactions**, v. 1, n. 10, p. 2943–2951, 1970

BOBBILI, R.; MADHU, V. A Modified Johnson-Cook Model for FeCoNiCr high entropy alloy over a wide. **Materials Letters**, *218*, 103-105, 2018.

CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro. **ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE NANOMATERIAIS PRODUZIDOS POR SÍNTESE MECÂNICA**. 2005. 192 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, [*S. l.*], 2005.

CANTOR, B.; CHANG, I.; KNIGHT, P.; VINCENT, A. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Elsevier**, 213-218, 2004.

CHEN, M.; LIN, S.; YEH, J.; CHUANG, M. Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al0.5CoCrCuFeNi high-entropy alloy. **Metall Mater Trans A**, *37*, 1363–1369, 2006.

COX, David. The Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, [*S. l.*], p. 441-442, 1994.

DEDAVID, Berenice Anina. **Microscopia Eletronica de Varredura**: Aplicações e preparação de amostras. 1. ed. Porto Alegre: EdPUCRS, 2007. 60 p. ISBN 978-85-7430-702-2.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

GALI, A.; GEORGE, E.. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. **Elservier**, *39*, 74-78, 2013.

GAO, M. C.; YEH, J.-W.; LIAW, P. K.; ZHANG, Y.. *High-Entropy Alloys* (1° ed.). Switzerland: **Springer International**, 2016.

GLUDOVATZ, B.; HOHENWARTER, A.; CATOOR, D.; CHANG, E. H.; GEORGE, E. P.; RITCHIE, R. O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. **Science AAAS**, *345*, 1153 - 1158, 2014.

HARADA, A.; FUKUGAUCH, C.; HASHIMOTO, T. INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO TRIP-800. *VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico*, 2012.

HE, F.; WANG, Z.; WU, Q.; LI, J. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at. **Elsevier**, *126*, 15-19, 2017.

JINHONG, P.; YE, P.; LU, Z. **Mater Sci Eng A**, *534*, 228–233, 2012.

KAUPP, G.; NAIMI-JAMAL, M. R.; REN, H.; ZOZ, H. Environmentally Protecting Reactive Milling. **Preprint Chemie Technik**, 206-208, 2002.

KOCH, C.. Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying, a

review. **Materials Science and Engineering A**, 39-48, 1998.

LI, C.; LI, M. Z.; ZHANG, L. Microstructure and properties of AlTiNiMnBx high entropy alloys. **Mater Sci Technol**, *24*, 376–378, 2009.

MICHIELON, S. et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, p. 213–221, 2016.

MIRACLE, D.; MILLER, J.; SENKOV, O.; WOODWARD, C.; UCHIC, M. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. **Entropy**, *16*, 494-525, 2014.

MURTY, B.; YEH, J.; RANGANATHAN, S. **High-Entropy Alloys.** London: Elsevier, 2014

MUNIZ, F. T. L. et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p.385–390, 2016.

OLIVEIRA, T. P. **Efeito da moagem de alta energia na densificação e microestrutura do compósito Al2O3-Cu**. Dissertação (Mestrado). Natal, 2014.

OTTO, F.; YANG, Y.; BEI, H.;GEORGE, E. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase. **Acta Mater**, 2013.

PAIVA-SANTOS, C. **Aplicações do método de Rietveld**. [S.l.]: Instituto de Química da UNESP, 2001.

REBELO, Q. H. F. et al. Structural and vibrational investigations on Ge Sb22 solid solutions produced by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 80 – 85, 2013

RANGANATHAN, S. (2003). Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. *Curr Sci*., 2003

RAO, K. R.; SINHA, S. K. Synthesis of nano crystalline CoCrCuFeNi alloys dispersed with Y2O3-Ti powders by mechanical alloying method. **Manufacturing Letters**, 5-9, 2019.

SALES, C. M. R**. Aplicação do método de Rietveld na análise do processo de síntese de diamante a partir do hidrocarboneto aromático antraceno**. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 2015.

SENKOV, O. N.; SENKOVA, S. V.; WOODWARD, C.; MIRACLE, D. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. **Acta Materialia**, *61*, 1545-1557, 2013.

SILVA, J. R.; BROTZEN, F. R. (1991). Elaboração mecânica de ligas. **Metalurgia-ABM**, 236-240, 1991.

SONI P.R., **Mechanical alloying fundamentals and applications.** Cambridge Internacional Science Publishing, Ed. Cambridge, 2001.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, 1-184, 2001.

TAKIMI, A. S. **Obtenção de superligas nicraly nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspersão térmica hipersônica (hvof).** 2004. 91 f. Dissertação (mestrado em engenharia). Escola de engenharia, Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2004

TANG, Z.; GAO, M. C.; DIAO, H.;YANG, T. (2013). Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures,and mechanical behavior of high-entropy

alloys systems. **JOM**,2013

TAO-TSUNGSHUN, LIANG-YICHANG, & MING-HUASHIU. (2012). Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMox alloys. **Elsevier**, 70, 63-67, 2012.

THANGARAJU, S.; EMMANUEL, T. Phase Stability of a Mechanically Alloyed CoCrCuFeNi High Entropy Alloy. **Advanced Engineering Materials, 2017**.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. **Journal of materials science**, v. 39, n. 16, p. 5143–5146, 2004.

WANG, W. R.; W. L. WANG; TSAI, Y. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys. **Intermetallics**, *26*, 44–51, 2012.

WANG, X., ZHANG, Y., & Y QIAO, G. L. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTix alloys. **Intermetallics**, 357-362, 2007.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**. 1. ed. New Work: Academic Press, 1981. 972 p. ISBN 0-12-703780-2.

WOEI-RENWANG; WEI-LINWANG; SHANG-CHIHWANG; YI-CHIATSAI. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys. **Elsevier**, 26, 44-51, 2012.

YANG, X.; ZHANG, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. **Elsevier**, *132*, 233–238, 2012.

YE, Y.; WANG, Q.; LU, J.; LIU, C.;YANG, Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. **Elsevier**, 19, 2016.

YEH, J. W.; CHEN, S.; LIN, S. J., CHIN; T. S.; T.T; Shun. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design. **Adv Eng Mater**, 299–303, 2004.

YEH, J.; MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S.. BHATTACHARJEE, P. P. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. **Jom**, 2013

YEH, J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy. **The Minerals, Metals & Materials Society.** 1759–1771, 2013.

ZHANG, D. Synthesis and characterizacion of WC-c nanocomposites by novel chemical method. **Ceramics International**, 537-560, 2004.

ZHANG, L.; YU, P., ZHANG; M., LIU, D.; ZHOU, Z.; MA, M. Microstructure and mechanical behaviors of GdxCoCrCuFeNi high-entropy alloys. **Elsevier**, 708-716, 2017.

ZHANG, Y.; ZHOI, Y. J.; LIN, J. P.; LIANG, G. Solid-Solution Phase Formation Rules For Multi-Component Alloys. **Advanced Engeneering Materials**, *10*(6), 534-538, 2008.

ZHANG, Y.; ZUO, T.; TANG, Z.; GAO, M. C.; DAHMEN, K.; LIAW, K. Microstructures and properties of high-entropy alloys. **Progress in Materials Science**, 61, 1-93, 2014.

ZHUANG, Y.; LIU, W.; CHEN, Z.; XUE, H. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys. **Mater Sci Eng,** 2012**.**