



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE TECNOLOGIA, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO  
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Giovani Primolini

**EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E  
MICRODUREZA DA LIGA CrMnFeCoNi OBTIDA POR MECANOSSÍNTESE  
SEGUIDA DE SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL**

Blumenau

2025

Giovani Primolini

**EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E  
MICRODUREZA DA LIGA CrMnFeCoNi OBTIDA POR MECANOSSÍNTESE  
SEGUIDA DE SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Me. Daniel Fonseca da Cunha  
Coorientador: Me. Athos Fernandes Araujo  
Coorientador: Me. Eduardo Moraes Souza

Blumenau

2025

Primolini, Giovani

EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E MICRODUREZA DA LIGA CrMnFeCoNi OBTIDA POR MECANOSSÍNTESE SEGUIDA DE SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL / Giovani Primolini ; orientador, Daniel Cunha , coorientador, Athos Araujo , coorientador, Eduardo Souza, 2025.

65 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Liga de alta entropia .  
3. Cantor . 4. Sinterabilidade . I. Cunha , Daniel . II.  
Araujo , Athos . III. Souza, Eduardo IV. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de  
Materiais. V. Título.

Giovani Primolini

**EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E  
MICRODUREZA DA LIGA CrMnFeCoNi OBTIDA POR MECANOSSÍNTESE  
SEGUIDA DE SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheiro de materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de graduação de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 03 de Julho de 2025

Insira neste espaço  
a assinatura

Giovani Primolini  
Acadêmico

**Banca examinadora**

Insira neste espaço  
a assinatura

Prof. Daniel Fonseca da Cunha, Me.  
Orientador, UFSC

Insira neste espaço  
a assinatura

Claudio Michel Poffo, Dr.  
Avaliador, UFSC

Insira neste espaço  
a assinatura

Leonardo Ulian Lopes, Dr.  
Avaliador, UFSC

Blumenau, 2025.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por me conceder força e paciência nos momentos mais desafiadores dessa caminhada. À minha família, meu alicerce em todas as fases da vida: obrigado pelo carinho, compreensão e incentivo incondicional. À minha mãe, Liliane Adão Primolini, ao meu pai, Cesar Primolini, ao meu irmão, Felipe Primolini, e à minha avó, Terezinha da Silva Primolini, todo o amor e apoio de vocês foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador, Daniel Fonseca Cunha, registro minha gratidão pela oportunidade, pela confiança no meu trabalho e pelas contribuições que contribuíram para o desenvolvimento deste projeto. Sua orientação foi de grande importância para a construção deste estudo.

Um agradecimento muito especial ao meu coorientador Athos Araujo, cuja presença constante e apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho foram fundamentais para a sua concretização. Sua dedicação e comprometimento foram essenciais e merecem aqui o meu sincero reconhecimento. Também agradeço ao Eduardo Moraes Souza, coorientador que esteve ao meu lado, auxiliando as caracterizações que sustentam os resultados deste trabalho.

Ao grupo GESMAT, pelo espaço de troca, crescimento e acolhimento, e a todos os colegas do LabMat.

A todos que, de alguma forma, estiveram presentes e colaboraram com esta jornada, meu muito obrigado.

*"A persistência é o caminho do êxito."*

Charles Chaplin

## RESUMO

A pesquisa sobre consolidação de ligas de alta entropia por metalurgia do pó frequentemente se restringe a técnicas de alto custo, como a Sparking plasma (SPS) e a Prensagem Isostática a Quente (HIP). Buscando uma alternativa mais acessível, este trabalho foca na sinterização de uma liga de alta entropia CrMnFeCoNi por aquecimento em atmosfera controlada (argônio/hidrogênio). O pó da liga de alta entropia CrMnFeCoNi foi preparado por mecanosíntese de alta energia e sinterizado sob atmosfera controlada de argônio/hidrogênio (Ar/H<sub>2</sub>), para avaliar a influência do tempo de sinterização sobre suas propriedades e microestrutura. O ensaio de sinterização em dilatômetro foi empregado para acompanhar os estágios de sinterização e determinar a temperatura e tempo necessários para densificação das amostras, sendo estabelecidos uma temperatura e três tempos de patamar para testes. Após a sinterização em forno tubular, foi feita análise estrutural por difração de raios X (DRX). A microestrutura da amostra foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a microdureza foi avaliada. Os resultados mostraram que a liga apresentou estrutura cúbica de face centrada (CFC) antes e após a solidificação. A microestrutura formada revelou regiões densas e áreas com porosidades. A microdureza alcançou valores próximos a 200 HV<sub>0,2Kgf</sub> após a sinterização.

**Palavras-chave:** LAES; Sinterização; Cantor; Sínterabilidade; Propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

Research on the processing of high-entropy alloys by powder metallurgy is often restricted to high-cost techniques, such as Spark Plasma Sintering (SPS) and Hot Isostatic Pressing (HIP). Seeking a more affordable alternative, this work focuses on the sintering of a CrMnFeCoNi high-entropy alloy by controlled atmosphere heating (argon/hydrogen). The CrMnFeCoNi high-entropy alloy powder was prepared by mechanical milling and sintered under a controlled argon/hydrogen (Ar/H<sub>2</sub>) atmosphere to evaluate the influence of sintering time on its properties and microstructure. Dilatometric sintering was employed to monitor the sintering stages and determine the temperature and time required for sample densification; one temperature and three holding times were established for testing. After sintering in a tubular furnace, phase analysis was performed by X-ray diffraction (XRD). The sample's microstructure was observed by scanning electron microscopy (SEM), and microhardness was evaluated. The results showed that the alloy exhibited a face-centered cubic (FCC) structure before and after solidification. The formed microstructure revealed dense regions and areas with porosities. Microhardness reached values close to 200 HV<sub>0.2Kgf</sub> after sintering.

**Keywords:** HEAS; Sintering; Cantor; Materials synthesis; Mechanical properties

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações sobre LAEs entre os anos de 2004 e 2024 .....	17
Figura 2 - Efeito da entropia e tamanho de átomos na formação de fases .....	24
Figura 3 - Relação entre VEC e a estabilidade de fase para soluções sólidas CFC e CCC em várias LAE .....	25
Figura 4 – Etapas da produção de pó durante a mecanosíntese.....	26
Figura 5 - Etapas do processo de metalurgia do pó .....	28
Figura 6 - Representação do processo de atomização a gás .....	29
Figura 7 - Esquema colisões entre esfera e partícula do material moído .....	30
Figura 8 - Etapas de formação dos contatos entre partículas na sinterização .....	31
Figura 9 - Drx da liga CrMnFeCoNi com reforço de Sic 0%, 5% e 10% .....	33
Figura 10 - Microdureza para as ligas $Co_{20}Cr_{20}Ni_{20}Fe_{20}Mn_{20}$ e $Co_{19}Cr_{19}Ni_{19}Fe_{19}Mn_{19}Zr_5$ .....	34
Figura 11 - Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) da seção longitudinal do revestimento FeCoCrNi-WC obtido por LC .....	35
Figura 12 - Microdureza dos revestimentos LAE e LAE/CeO <sub>2</sub> .....	36
Figura 13 - Padrões de difração de raios X para 60h de moagem, após tratamento térmico a 900°C e após sinterização a 900°C .....	37
Figura 14 - Curva tensão x deformação a temperatura ambiente da amostra sinterizada por SPS a 900° da LAE CoCrFeNiAl .....	37
Figura 15 - Ensaio de tensão x deformação para a liga CoCrFeNiMn, realizados a temperatura ambiente .....	38
Figura 16 - Fluxograma dos procedimentos experimentais .....	39
Figura 17 - Difratoograma para a liga CrMnFeCoNi moída por 15h .....	45
Figura 18 - Micrografia da liga CrMnFeCoNi moída por 15h .....	46
Figura 19 - Distribuição granulométrica para a liga em pó .....	47
Figura 20 - Variação de comprimento em função da temperatura .....	48
Figura 21 - Variação da espessura em função do tempo e temperatura pelo tempo.	49
Figura 22 - Etapas de sinterização da amostra .....	50
Figura 23 - Difratoograma da amostra sinterizada .....	52
Figura 24 - Comparação da microestrutura em função do tempo de sinterização 5h, 10h, 15h .....	53
Figura 25 - Mapa EDS para a distribuição de elementos da amostra sinterizada por 10h .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Entropia configuracional com base na quantidade de elementos em função de R .....	21
Tabela 2 - Propriedades dos elementos utilizados na liga .....	39
Tabela 3 - Critérios termodinâmicos para a liga CrMnFeCoNi .....	44
Tabela 4 - Composição percentual dos elementos para cada tempo de sinterização .....	55
Tabela 5 - Microdureza em função do tempo de sinterização .....	56

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1.	OBJETIVO GERAL .....	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3.</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>19</b>
3.1.	LIGAS DE ALTA ENTROPIA (LAES).....	19
3.2.	CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS PARA FORMAÇÃO DA LAE .....	20
<b>3.2.1.</b>	<b>Entalpia de mistura</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2.2.</b>	<b>Entropia configuracional</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.3.</b>	<b>Energia livre de Gibbs</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.4.</b>	<b>Diferença de raio atômico</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.5.</b>	<b>Concentração de elétrons na camada de valência</b> .....	<b>24</b>
3.3.	MÉTODOS DE SÍNTESE DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA.....	25
<b>3.3.1.</b>	<b>Mechanical alloying</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3.2.</b>	<b>Fusão a arco</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.3.</b>	<b>Metalurgia do pó</b> .....	<b>27</b>
3.4.	LIGA DE CANTOR, ESTADO DA ARTE.....	32
<b>3.4.1.</b>	<b>Arco voltaico</b> .....	<b>33</b>
<b>3.4.2.</b>	<b>Laser cladding</b> .....	<b>34</b>
<b>3.4.3.</b>	<b>Sinterização por sparking plasma</b> .....	<b>36</b>
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
4.1.	SÍNTESE.....	39
4.2.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
<b>4.2.1.</b>	<b>Cálculo estequiométrico</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2.2.</b>	<b>Moagem e compactação</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2.3.</b>	<b>Tamanho de partícula</b> .....	<b>41</b>
4.3.	CARACTERIZAÇÕES.....	42
<b>4.3.1.</b>	<b>DRX</b> .....	<b>42</b>
<b>4.3.2.</b>	<b>MEV-EDS</b> .....	<b>43</b>
<b>4.3.3.</b>	<b>Microdureza</b> .....	<b>43</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>44</b>

5.1.	CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS .....	44
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA EM PÓ .....	45
5.3.	SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO .....	48
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA SINTERIZADA .....	51
<b>5.4.1.</b>	<b>DRX .....</b>	<b>51</b>
<b>5.4.2.</b>	<b>MEV-EDS.....</b>	<b>52</b>
<b>5.4.3.</b>	<b>Microdureza .....</b>	<b>55</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>61</b>

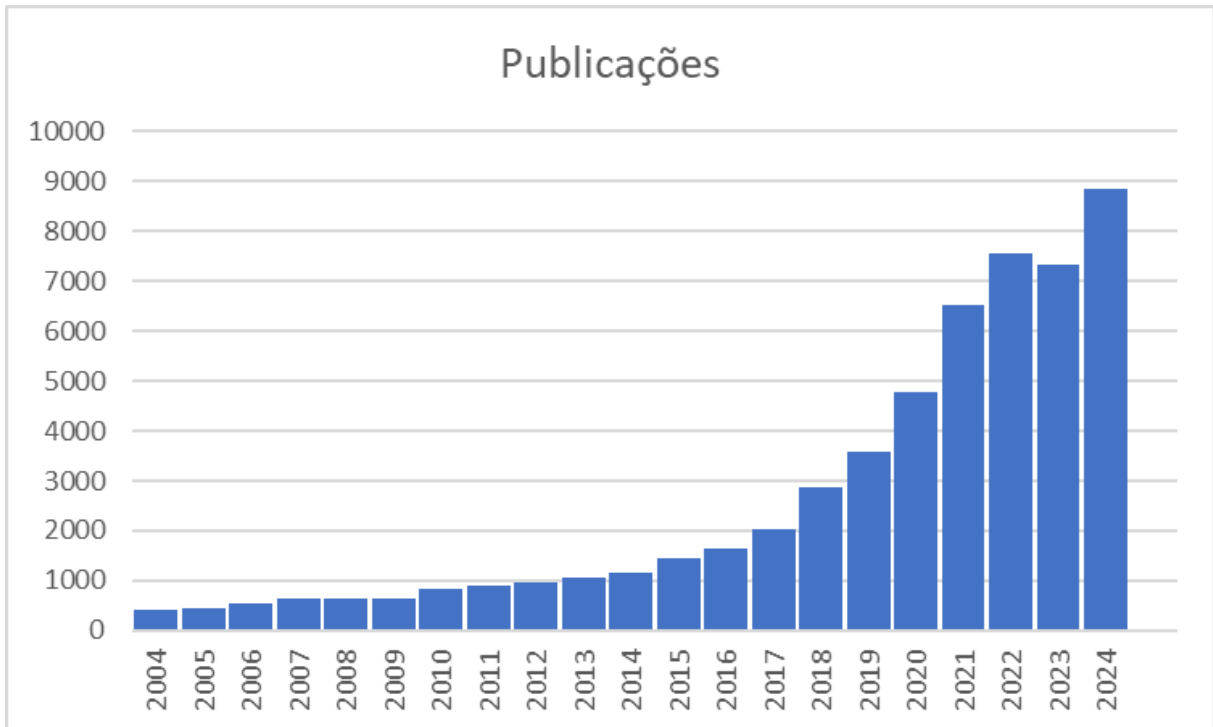
## 1. INTRODUÇÃO

A concepção tradicional de ligas metálicas sempre partiu de um princípio estruturante: a escolha de um elemento majoritário como ferro, alumínio ou cobre ao qual se somavam quantidades menores de outros elementos para refinar propriedades específicas. Esse modelo, centrado na dominância química e estrutural de um único componente, orientou por séculos o desenvolvimento da metalurgia. As ligas de alta entropia (*High-Entropy Alloys* – HEAs) nascem do questionamento desse modelo. Compostas por cinco ou mais elementos em proporções aproximadamente equiatômicas, elas não apenas rompem com o paradigma convencional, como também revelam que a complexidade composicional pode resultar em estruturas simples, estáveis e altamente funcionais, em grande parte graças à contribuição termodinâmica da entropia configuracional (MURTY ET AL., 2019; ZHANG ET AL., 2016).

Embora o termo "liga de alta entropia" tenha sido proposto apenas em 2004 por Jien-Wei Yeh, a ideia de combinar múltiplos metais em proporções semelhantes tem raízes históricas. No século XVIII, Karl Franz Achard já explorava experimentalmente a mistura de diferentes metais, porém com limitações devido à tecnologia disponível. Foi com os trabalhos quase simultâneos de Yeh e Brian Cantor, no início do século XXI, que o conceito foi consolidado. Cantor sintetizou ligas com cinco ou mais elementos distintos e observou a formação de soluções sólidas simples, contrariando previsões tradicionais baseadas na teoria de fases. Yeh, por sua vez, sistematizou os efeitos termodinâmicos associados à entropia configuracional e propôs um novo modelo de liga metálica, fundamentado no equilíbrio composicional entre múltiplos elementos (GAO ET AL., 2016; ZHANG ET AL., 2016; CANTOR ET AL., 2004; YEH ET AL., 2004).

Desde então, as LAEs vêm despertando crescente interesse na comunidade científica, tanto pela originalidade conceitual quanto pelas propriedades (alta dureza, boa ductilidade, entre outras). A Figura 1 demonstra o número crescente de pesquisas relacionadas às ligas de alta entropia. Os altos limites de resistência mecânica, estabilidade térmica, tenacidade a baixas temperaturas, resistência à corrosão e desempenho em ambientes extremos são algumas das características frequentemente reportadas nessas pesquisas.

Figura 1 - Número de publicações sobre LAEs entre os anos de 2004 e 2024



Fonte: Autor.

A consolidação das LAEs como uma nova classe de materiais também tem sido impulsionada pelo avanço das rotas de produção. A técnica de *mechanical alloying*, por exemplo, permite a obtenção de ligas via moagem de alta energia, promovendo ligações em estado sólido, porém obtendo o material em estado sólido. A fusão a arco é amplamente utilizada pela sua capacidade de produzir ligas homogêneas, enquanto o *laser cladding* tem se destacado na aplicação de LAEs como revestimentos funcionais. Já a sinterização, especialmente na forma assistida por plasma (SPS), oferece grande controle sobre a densificação e a microestrutura do material final. Cada método apresenta vantagens específicas em termos de escalabilidade, pureza, tamanho de grão e adequação ao tipo de aplicação desejada.

Desse modo, este trabalho buscou sintetizar uma liga de alta entropia composta por cromo, cobalto, ferro, manganês e níquel, através de mecanossíntese seguida de sinterização convencional em forno tubular. A perspectiva deste trabalho é propor um método de densificação de um material particulado favorecendo a disponibilidade e maior acesso para a produção de ciência.

## 2. OBJETIVOS

Para esse trabalho os seguintes objetivos, geral e específicos, são detalhados.

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Produzir uma liga de alta entropia CrMnFeCoNi através da Mecanosíntese seguida de sinterização em forno tubular e analisar as modificações microestruturais e as propriedades mecânicas sob diferentes condições de sinterização.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a liga de alta entropia CrMnFeCoNi por meio da sinterização convencional, avaliando sua viabilidade como método de processamento;
- Analisar a evolução microestrutural da liga em diferentes condições de tempo;
- Determinar as fases formadas nas diferentes condições de sinterização, caracterizando-as por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS);
- Comparar as diferenças estruturais entre o material obtido por *mechanical alloying* e após a sinterização, destacando as transformações microestruturais e a estabilidade das fases formadas;
- Avaliar a cinética de formação de possíveis intermetálicos em função dos diferentes tempos de sinterização;
- Avaliar a influência das condições de tempo de sinterização na microdureza do material, correlacionando os resultados com a microestrutura observada;

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão apresentados conceitos importantes sobre as Ligas de Alta entropia, os critérios termodinâmicos para sua formação, os métodos de síntese, e o estado da arte sobre a liga CrMnFeCoNi.

#### 3.1. LIGAS DE ALTA ENTROPIA (LAES)

A utilização de materiais metálicos baseia-se em ligas que possuem composições binárias ou ternárias, apresentando um elemento principal, e a adição de elementos ligantes com quantidades inferiores, sendo responsáveis pelo aprimoramento das propriedades mecânicas e químicas. Com o intuito de promover a evolução nos materiais metálicos, diversos metalurgistas proporcionaram experiências com ligas múltiplos elementos, não obtendo sucesso. A dificuldade de fusão dos elementos e a necessidade de altas temperaturas formavam materiais sólidos duros e com comportamento frágil, conforme descrito por Freitas (2021).

O metalurgista alemão Franz Karl Achard foi um dos primeiros a propor a mistura de múltiplos elementos metálicos para obter propriedades aprimoradas, porém seu trabalho não teve grande impacto devido às limitações tecnológicas da época. A história das LAEs modernas pode ser traçada a partir dos estudos de Jien-Wei Yeh e Brian Cantor, que, de forma independente, introduziram a ideia de ligas multicomponentes com proporções quase equimolares. Yeh et al., (2013). apresentaram o termo "liga de alta entropia" em 2004, destacando o papel da entropia configuracional na estabilização de fases simples, como a cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC). Desde então, a pesquisa sobre LAEs avançou significativamente.

Para o melhor entendimento do conceito de ligas de alta entropia e de acordo com as definições pré-estabelecidas, estas ligas possuem pelo menos cinco elementos principais, tendo representatividade atômica entre 5% e 35%, (CANTOR ET AL., 2004; YEH ET AL., 2004; GAO ET AL., 2016; YEH ET AL., 2013). A classificação das ligas de alta entropia deve ser associada a fases em solução sólida e valores de entropia configuracional maiores que  $1,61R$ , onde  $R$  é a constante universal dos gases ideais (MIRACLE ET AL., 2014).

### 3.2. CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS PARA FORMAÇÃO DA LAE

A formação e desenvolvimento das ligas de alta entropia são influenciadas por uma interação complexa entre uma gama de fatores termodinâmicos, cinéticos e estruturais. Levando em consideração os aspectos físicos e químicos das LAEs, destacam-se a entalpia e a entropia da mistura, onde a variabilidade do tamanho atômico e a concentração de elétrons de valência também são de grande valia para a formação das ligas. Esses parâmetros são utilizados para a definição dos critérios de formação de fases em LAEs (YEH ET AL., 2013)

#### 3.2.1. Entalpia de mistura

A entalpia de mistura  $\Delta H_{mix}$  é uma parametrização termodinâmica que quantifica a variação de energia associada à combinação de diferentes átomos em uma liga. Seu cálculo é baseado no modelo de Miedema (ZHANG ET AL., 2017; TAKEUCHI ET AL., 2013), conforme mostrado na equação 1.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \quad (1)$$

Sendo:

- $\Delta H_{AB}$ , parâmetro de interação entre os átomos A e B sendo dependentes da eletronegatividade e do raio atômico dos elementos;
- $x_i$  e  $x_j$ , representam as frações molares dos elementos i e J;
- n, número de elementos na liga.

De modo geral, para que uma liga de alta entropia forme predominantemente uma SS de estrutura cúbica de face centrada ou de corpo centrado, CFC e CCC respectivamente. O valor de  $\Delta H_{mix}$  deve situar-se entre -15 e -5 KJ/mol. Onde valores negativos do parâmetro citado indicam interações de forma atrativas entre os átomos, favorecendo a força de soluções sólidas. Por outro lado, quando o parâmetro assume valores positivos, predominam interações de caráter repulsivo, aumentando a tendências de segregação de fases ou imiscibilidade entre os elementos (ZHANG ET AL., 2008; TAKEUCHI ET AL., 2013; MURTY ET AL., 2019).

### 3.2.2. Entropia configuracional

A entropia configuracional relaciona-se ao ordenamento dos átomos do sistema. No caso das ligas de alta entropia, essas são definidas como sistemas que à temperatura ambiente, apresentam uma entropia configuracional superior a  $1,61R$  (Onde  $R$  é a constante dos gases que equivale a  $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ). A equação matemática que representa esse conceito é apresentada na Equação 2, onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann ( $1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg/Ks}^2$ ) e  $W$  corresponde ao número de maneiras pelas quais a energia pode ser distribuída ou compartilhada no sistema (CANTOR ET AL., 2004; YEH ET AL., 2004; MURTY ET AL., 2019).

$$\Delta S_{conf} = K B * \ln(w) \quad (2)$$

Já  $W$  é um valor calculado, obtido através da equação 3. Tem-se que  $X$  é a fração molar de cada elemento presente na liga.

$$w = \sum X_i \ln X_i \quad (3)$$

Logo após demonstrados os aspectos acima, para que uma liga seja classificada como de alta entropia deve-se respeitar os critérios de entropia. Com isso entende-se que uma liga de alta entropia possui valor de  $\Delta S_{conf}$  superior a  $1,6R$ . Na tabela 1, é possível observar que um sistema de 5 elementos apresenta um  $\Delta S_{conf}$  de  $1,61R$ . A classificação das ligas com base na entropia configuracional segue os seguintes critérios, ligas de baixa entropia apresentam valores de  $\Delta S_{conf} < 0,69R$ , as de média entropia entre  $0,69R$  e  $1,5R$ . Enquanto as de alta entropia apresentam  $\Delta S_{conf} > 1,61R$  (CANTOR ET AL., 2004; MIRACLE, SENKOV, 2017).

Tabela 1 - Entropia configuracional com base na quantidade de elementos em função de  $R$

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{conf}$	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2	2,3	2,4	2,49	2,59

Fonte: Yeh (2015)

Portanto, a categorização de uma liga multicomponente está intimamente relacionada ao modelo sugerido por Miracle et al., (2014), conforme mostrado anteriormente, não se baseando apenas na quantidade de elementos que a compõem.

### 3.2.3. Energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs exerce um papel crucial na avaliação da estabilidade termodinâmica das fases de uma liga. Contextualizando para as Ligas de alta entropia, a alta entropia configuracional contribui para a diminuição de energia livre, o que facilita a formação de fases simples e estruturalmente estáveis (MIRACLE, SENKOV, 2017; GAO ET AL., 2016). A relação matemática que expressa a energia é apresentada na equação abaixo. Onde  $\Delta H_{\text{mix}}$  representa a entalpia da mistura,  $\Delta S_{\text{mix}}$  é a entropia de mistura e T é a temperatura absoluta

$$\Delta G_{\text{Mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (4)$$

De acordo com a equação acima, observa-se que, para que uma reação seja espontânea, o valor de  $\Delta G$  deve ser negativo. Em ligas de alta entropia, esse critério é especialmente relevante, pois a presença de múltiplos elementos em proporções próximas do equimolar contribui significativamente para o aumento da entropia configuracional ( $\Delta S$ ). Como resultado, mesmo quando a entalpia de mistura ( $\Delta H$ ) apresenta valores ligeiramente negativos ou próximos de zero, o termo entrópico ( $T\Delta S$ ) pode assumir um valor suficientemente elevado a ponto de reduzir  $\Delta G$  e estabilizar a solução sólida. Dessa forma, sistemas com menor  $\Delta G$  são frequentemente associados a uma combinação de menor  $\Delta H$  e maior  $T\Delta S$ .

### 3.2.4. Diferença de raio atômico

O parâmetro de diferença de raio atômico ( $\delta$ ) indica a variação nos tamanhos dos átomos presentes em uma liga, impactando de maneira significativa a formação de fases, a estabilidade da estrutura cristalina e as características mecânicas do material (MURTY ET AL., 2019). De acordo com Yeh (2015), essa medida é obtida pela fórmula mostrada na equação 4.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2}$$

(5)

Onde:

$c_i$ : Fração molar do elemento  $i$ ;

$r_i$ : Raio atômico do elemento  $i$ ;

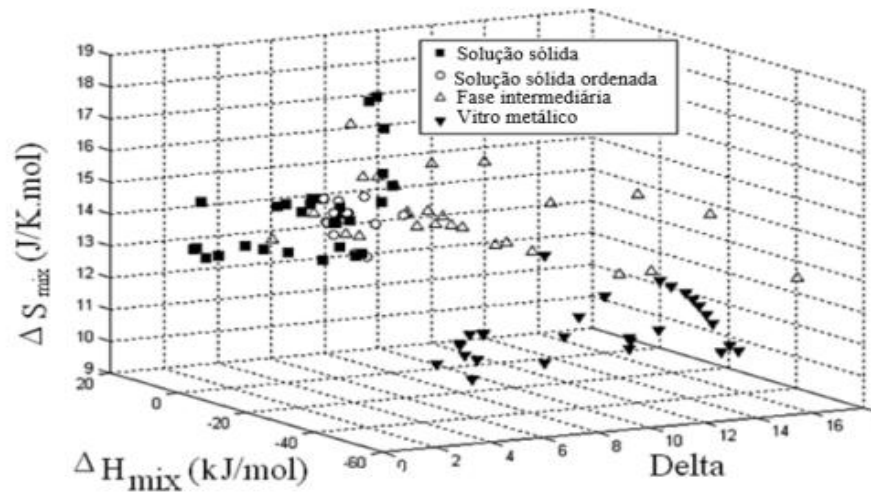
$r$ : Raio atômico médio, dado pela média dos raios de todos os elementos

O valor de  $\delta$  indica o grau de compatibilidade estrutural dos átomos dentro da rede cristalina. Quando  $\delta < 4\%$ , os átomos possuem tamanhos semelhantes, o que favorece a formação de uma solução sólida simples com estruturas cristalinas cúbicas de face centrada (CFC) ou cúbicas de corpo centrado (CCC) (MIRACLE ET AL., 2014).

Por outro lado, valores mais altos de  $\delta$  intensificam a distorção de rede cristalina, o que pode dificultar a formação de soluções sólidas e facilitar tanto a segregação de fases quanto a criação de compostos intermetálicos. Mesmo com alta entropia configuracional,  $\delta$  elevado pode impedir a formação de uma solução sólida, pois a energia elástica gerada pela distorção de rede pode superar os ganhos termodinâmicos promovidos pela entropia (GONÇALVES, 2023; SOUSA, 2019).

De modo geral, para que ocorra uma boa solubilidade entre os elementos em ligas de alta entropia (LAEs), a regra de Hume-Rothery estabelece que a diferença de raios atômicos não deve ultrapassar 15%. Quando essa diferença é maior, a formação de uma solução sólida se torna mais complicada. Além disso, parâmetros como a entalpia de mistura e a entropia configuracional também influenciam essa relação. De acordo com Guo e Liu (2011), esses 3 fatores devem respeitar certos limites:  $\delta$  deve estar entre 0 e 8,5%, a entalpia da mistura variando entre -22 a 7 kJ/mol e entropia configuracional entre 11 e 19,5 J/molK. Na figura 2, é possível visualizar essa interação em formato de gráfico.

Figura 2 - Efeito da entropia e tamanho de átomos na formação de fases



Fonte: Adaptado de Zhang et al., (2008).

### 3.2.5. Concentração de elétrons na camada de valência

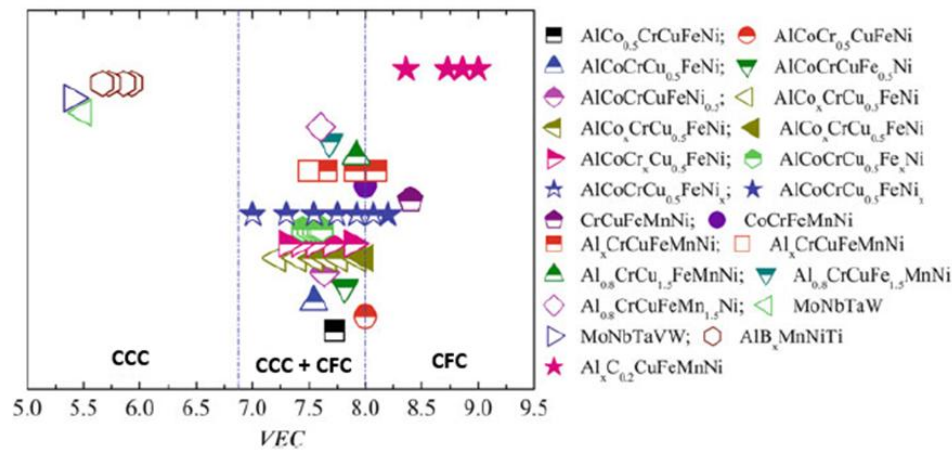
A concentração de elétrons na camada de valência (VEC) é um fator crucial para determinar a estrutura cristalina de uma liga, podendo ser CFC ou CCC. O cálculo do VEC é feito por meio da equação 5, onde  $c_i$  é a fração molar do  $i$ -ésimo elemento e  $VEC_i$  é o número de elétrons de valência do  $i$ -ésimo elemento.

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i \cdot VEC_i$$

(6)

De acordo com Guo e Liu (2011) e Zhang et al., (2016), o VEC está ligado à fase cristalina que será formada. Para VEC inferior a 6,87 tende-se à formação de estrutura cristalina CCC, entre 6,87 e 8,00 as fases CFC e CCC coexistem, já para VEC superior a 8,00 estruturas CFC são mais comuns. A fase HC pode surgir em condições específicas de VEC e dependendo dos elementos envolvidos e das condições de processamento, porém não há uma regra simples como para CFC ou CCC (ZHANG ET AL., 2008; GUO ET AL., 2011). A figura 3 ilustra a estrutura de diferentes ligas de alta entropia com base no VEC.

Figura 3 - Relação entre VEC e a estabilidade de fase para soluções sólidas CFC e CCC em várias LAE



Fonte Adaptado de Guo et al.,(2011)

### 3.3. MÉTODOS DE SÍNTESE DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA

A fabricação de ligas de alta entropia apresenta uma série de desafios técnicos, como o controle preciso da composição multielementar e a manutenção das proporções ideais dos componentes, onde tem-se como objetivo a minimização da formação de fases indesejáveis. O objetivo é alcançar uma microestrutura simples, composta por uma ou duas fases estáveis, exigindo um rigoroso controle dos parâmetros de processamento (YEH ET AL.,2004).

Diversas abordagens já foram exploradas para a obtenção dessas ligas, resultando em amostras nas mais variadas formas, como peças fundidas, componentes sinterizados via metalurgia do pó e filmes finos (ZHANG ET AL., 2016). Além das técnicas tradicionais novas metodologias continuam a ser desenvolvidas e testadas, ampliando as possibilidades de aplicação das ligas de alta entropia. Entre essas novas técnicas, destacam-se:

#### 3.3.1. Mechanical alloying

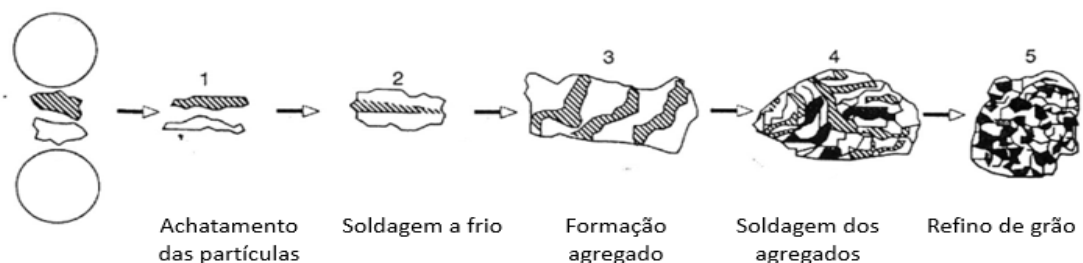
A moagem mecânica, conforme descrito por Suryanarayana (2001), é um método que envolve repetidas soldagem a frio de partículas em pó. Basicamente, o material em pó é submetido a choques mecânicos que o quebram e, em seguida, as partículas se recompõem. Essa técnica é especialmente eficaz para criar compósitos nanoestruturados, misturando e moendo pós precursores. De acordo com Campos

(2005), o processo tem a capacidade de gerar ligas em estados de equilíbrio e fora de equilíbrio, partindo de elementos puros em forma de pó.

O processo começa com a preparação dos pós precursores, que devem ser pesados nas proporções certas. Esses pós são colocados no jarro de moagem junto às esferas de moagem, permanecendo sob atmosfera de argônio, e o jarro é então inserido no moinho. Após término dos ajustes paramétricos como velocidade e tempo, a mistura é submetida a um moinho de alta energia até atingir um estado homogêneo, resultando em um pó composto (SURYANARAYANA, 2001).

A formação do pó ocorre devido às colisões constantes entre as esferas de moagem, o material e as paredes do jarro. Essas colisões causam deformações, fraturas e soldagens a frio das partículas. A pressão exercida pelos corpos de moagem fragiliza e fragmenta o pó. Além de todas essas características, o calor gerado no momento do impacto, junto com a energia liberada, facilita o processo de soldagem durante a moagem mecânica. A figura 4 demonstra as etapas envolvidas no processo de moagem mecânica.

Figura 4 – Etapas da produção de pó durante a moagem mecânica



Fonte: Adaptado de Chawla et al., (2007)

Um dos principais problemas relacionados à moagem se dá devido às colisões entre o material e a parede do jarro, causando desgaste dos corpos de moagem e das próprias paredes. Esse desgaste afeta diretamente a eficiência da moagem e a qualidade dos materiais produzidos, tendo efeitos significativos no processo. Para minimizar o impacto algumas estratégias podem ser adotadas como incluir o uso de revestimentos de materiais resistentes aos desgastes nas paredes e a seleção adequada do tamanho e formato dos corpos de moagem (SURYANARAYANA 2001).

### 3.3.2. Fusão a arco

A fusão por arco é amplamente utilizada na produção de ligas de alta entropia devido à sua capacidade de alcançar temperaturas extremamente elevadas, ideais para fundir metais de alto ponto de fusão, como titânio e cromo. Durante o processo, os elementos constituintes são completamente fundidos e misturados no estado líquido, garantindo uma distribuição homogênea na solidificação. Essa técnica favorece a formação de soluções sólidas uniformes, essenciais para as propriedades desejadas das LAE (KRAPIVKA ET AL., 2018).

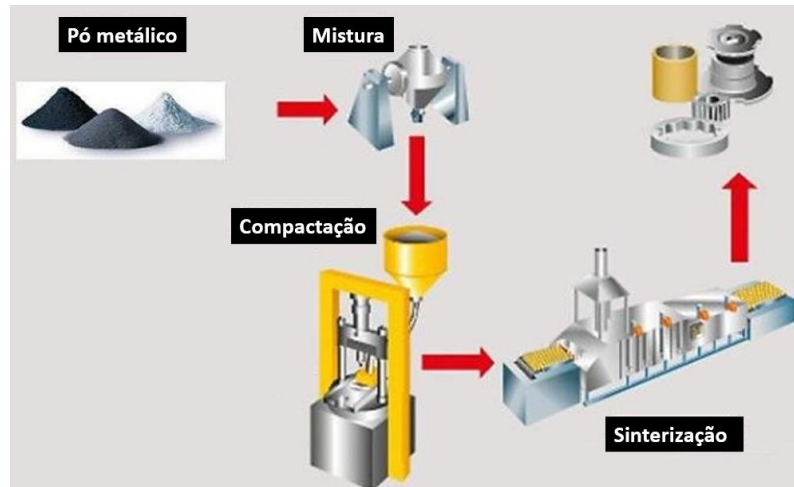
O equipamento de fusão por arco consiste em uma fonte de energia que alimenta um eletrodo de tungstênio. Quando a corrente elétrica passa pelo eletrodo, gera-se um arco elétrico que atinge diretamente o material no cadinho de cobre. Para evitar contaminações, a câmara de fusão é previamente evacuada por uma bomba de vácuo e preenchida com uma atmosfera inerte de argônio, mantendo o ambiente controlado durante o todo o processo (MIRACLE, SENKOV, 2017).

Embora a técnica tenha diversas vantagens, como a rapidez e o custo relativamente baixo em comparação a outros métodos, ela não está isenta de desafios (HE ET AL., 2017). Sendo um ponto crítico a possibilidade de evaporação de elementos voláteis, como zinco e manganês que dificultam o controle preciso da composição (MIRACLE, SENKOV ET AL., 2017). Além de apresentar dificuldades relacionadas a liga, o processo é limitado quando relacionado a produção e tem a capacidade produtiva pequena, sendo menos viável para escalas industriais.

### 3.3.3. Metalurgia do pó

A metalurgia do pó, segundo Thummler e Oberacker (1993), é um método que transforma metais, ligas ou cerâmicas, inicialmente em forma de partículas sólidas finas, geralmente menores que 150 micrometros em peças de engenharia com características físicas e geométricas específicas para determinadas funções. O processo envolve etapas essenciais, começando pela preparação dos pós, seguido pela compactação das partículas em um molde e finalizando com a sinterização, como demonstrado na figura 5.

Figura 5 - Etapas do processo de metalurgia do pó



Fonte: Adaptado de Jiang (2020)

A metalurgia do pó é uma alternativa vantajosa a processos convencionais como a usinagem e a fundição, pois permite a fabricação de peças com alta precisão dimensional e excelente acabamento superficial. Além disso, os materiais produzidos por esse método frequentemente apresentam melhores propriedades mecânicas, como elevada resistência, dureza e tenacidade, devido ao controle preciso da microestrutura e da porosidade durante o processo. A metalurgia do pó possui um amplo campo de aplicação, sendo utilizada principalmente nos setores automobilístico e aeroespacial e na produção de eletrodomésticos e ferramentas de corte.

As principais vantagens do uso da metalurgia do pó dentre outros métodos são o baixo consumo de energia e alto aproveitamento da matéria prima. Além disso, a metalurgia do pó possibilita ótima tolerância dimensional e acabamento de peças complexas e também o controle das propriedades finais (AKHTAR ET AL.,2018). Entretanto, esse método apresenta um custo elevado de equipamentos e de matéria prima (pós metálicos), sendo vantajoso apenas para elevadas quantidades de peças produzidas. Outra desvantagem é a limitação de tamanho, assim a metalurgia do pó é mais indicada para produção de pequenas peças (THUMMLER, OBERACKER, 1993).

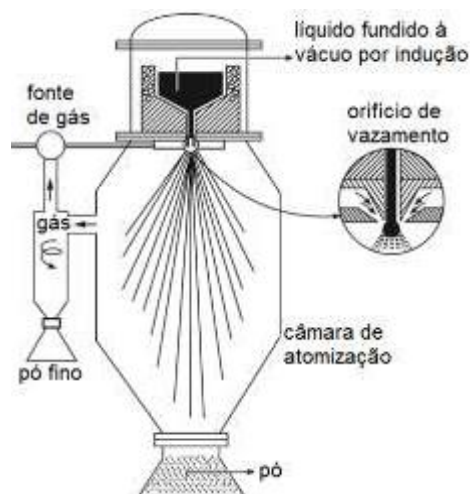
#### 3.3.3.1. Produção do pó metálico

Atualmente existem diferentes métodos para a produção dos pós metálicos e cerâmicos, incluindo técnicas mecânicas, químicas e físicas, muitas vezes combinadas na indústria com o intuito de atingir as propriedades desejadas na

produção final (THUMMLER, OBERACKER, 1993). A escolha do processo adequado depende tanto do tipo de material quanto das características físicas esperadas para o pó resultante. É relatado na literatura que em 2008, na Índia, a primeira LAE nanoestruturada com alta estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas composta por AlFeTiCrZnCu foi sintetizada usando a técnica de *mechanical alloying* (VARALAKSHMI ET AL., 2008).

Além da mecano síntese de alta energia, já citada anteriormente, o método de atomização, apresentado na figura 6, é amplamente utilizado para a produção de pós. Nesse processo, o metal fundido é vertido de um orifício e submetido a jatos de água ou gás em alta velocidade, que fazem com que o material seja fragmentado em pequenas gotas. Essas gotas são solidificadas originando as partículas do pó. Porém a técnica apresenta pontos de limitações, especialmente para materiais que contêm altos pontos de fusão, comprometendo a uniformidade do material (SAMAL, NEWKIRK, 2015; EVANS, MARCHI, MORTENSEN, 2003).

Figura 6 - Representação do processo de atomização a gás.



Fonte: Angelo, Sabramanian (2008).

Posterior à obtenção do pó, é comum realizar uma etapa de moagem (cominuição) para ajustar o tamanho das partículas onde a escolha do moinho e da técnica de moagem empregada será designada através das características do material. Para materiais frágeis, como os compostos intermetálicos, a moagem em moinho de bolas é recomendada, onde o material será fragmentado pelo impacto das esferas. Na figura 7 é apresentado o comportamento do material em contato com a esfera de moagem e paredes do recipiente.

Figura 7 - Esquema colisões entre esfera e partícula do material moído



Fonte: Autor

### 3.3.3.2. Compactação do pó moído

Nesta etapa, os pós metálicos são conformados para adquirir a forma final desejada. A compactação, que pode ou não exigir pressões externas dependendo do método, produz uma peça 'a verde' que deve ser sinterizada (THUMMLER, OBERACKER 1993).

A principal característica a ser observada após a compactação é a densidade do material pós compactado, onde tem por característica desempenhar um papel crucial na qualidade do material final. Para casos em que seja necessário um material com alta resistência mecânica, é essencial minimizar a porosidade da peça finalizada. Quanto maior a densidade a verde menor será a porosidade remanescente, uma vez que a sinterização nem sempre é capaz de eliminar completamente os espaços vagos.

O comportamento das partículas durante a compactação varia conforme sua natureza. Pós dúcteis, ao sofrerem deformação plástica, preenchem os espaços vazios de forma mais eficiente. Já partículas duras e frágeis tendem a se fragmentar, oferecendo menor compactação por conta da ausência de deformação plástica. Logo o ganho de densidade ocorre através do rearranjo dos particulados. Além dessas características pós que apresentam granulometria fina demonstram maiores dificuldades, visto que, a área superficial intensifica a adesão entre as partículas dificultando a compactação eficaz (KOVALCHENKO ET AL., 2016; SAMAL, NEWKIRK, 2015; VALVERDE, CASTELLANOS, 2006; EVANS, MARCHI, MORTENSEN, 2003).

O método de compactação mais utilizado atualmente é a compactação a frio em matriz, onde o pó é inserido em uma cavidade com o formato desejado, e aplica-

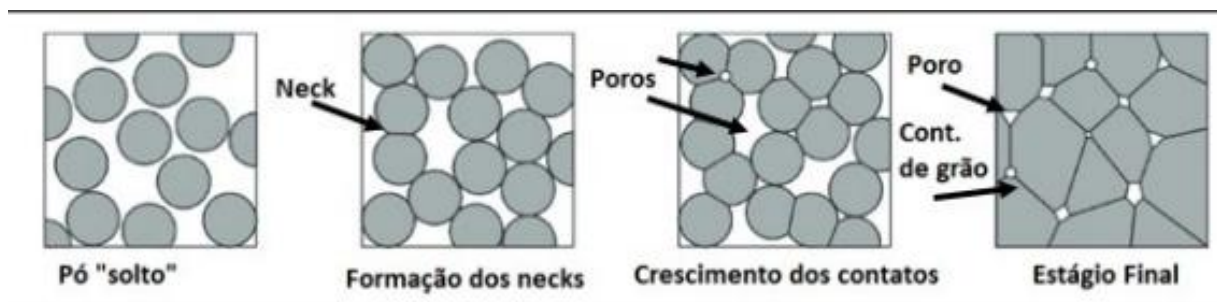
se pressão através do êmbolo. Porém a técnica apresenta limitações a respeito da porosidade da amostra, onde a densidade tende a ser maior na região de maior contato com o êmbolo móvel, causando anisotropia no material e diminuindo a aplicabilidade (SAMAL, NEWKIRK, 2015; EVANS, MARCHI, MORTENSEN, 2003).

### 3.3.3.3. Sinterização

A sinterização é um processo amplamente utilizado na fabricação de materiais metálicos, sendo caracterizada pela consolidação das partículas sólidas através da aplicação de calor, geralmente abaixo do ponto de fusão do material principal (cerca de 65% a 75% da temperatura de fusão). Esse processo promove a coesão das partículas por meios dos mecanismos de difusividade atômica, diminuindo a porosidade (coalescimento) e aumentando a densidade do material (densificação) (SAMAL, NEKIRK, 2015)

O coalescimento ocorre quando partículas vizinhas se fundem (formação de *necks*), reduzindo seu número e aumentando o tamanho dos poros, sem alterar significativamente a fração volumétrica desses defeitos. Já a densificação envolve o transporte de matéria por difusão, promovendo a aproximação das partículas e a redução tanto do tamanho quanto da fração volumétrica dos poros. Esse processo melhora a compactação e as propriedades mecânicas do material. O controle adequado das condições de sinterização, como temperatura e atmosfera de trabalho, é essencial para direcionar o mecanismo predominante e evitar a oxidação do material. Assim como parâmetros inadequados podem levar a defeitos estruturais, como porosidade excessiva ou crescimento exagerado dos grãos, comprometendo as propriedades mecânicas do material (GERMAN, 2014). O processo descrito pode ser observado na figura 8 abaixo.

Figura 8 - Etapas de formação dos contatos entre partículas na sinterização



Fonte: Adaptado de Van Nguen et al. (2016)

Existem diversos métodos de sinterização, cada um adequado a diferentes materiais e aplicações, variando conforme os requisitos de temperatura, tempo de processamento e densidade final desejada. A sinterização convencional, ou sinterização em forno, é o método mais amplamente utilizado e envolve o aquecimento gradual do material em um ambiente controlado, permitindo a difusão entre as partículas e a formação de uma estrutura coesa. Esse processo pode ser realizado sob atmosferas inertes ou redutoras para minimizar a oxidação e garantir melhores propriedades finais (THUMMLER, OBERACKER 1993).

Para aplicações que exigem maior densificação e redução do tempo de processamento, a sinterização assistida por pressão se destaca. Esse método combina calor e pressão mecânica para acelerar o processo de difusão e reduzir a porosidade, resultando em materiais com maior resistência mecânica e menor nível de defeitos internos. Um exemplo dessa abordagem é a sinterização por prensagem a quente (*Hot Pressing*), onde a pressão é aplicada de forma contínua durante o aquecimento (THUMMLER, OBERACKER 1993; KIMINAMI, 2018).

Entre as técnicas mais avançadas, o *Spark Plasma Sintering* (SPS) se diferencia pelo uso de pulsos de corrente elétrica de alta intensidade para gerar aquecimento interno direto nas partículas do material. Esse processo possibilita tempos de sinterização extremamente reduzidos, minimizando o crescimento de grão e preservando melhor a microestrutura desejada. Além disso, a sinterização por plasma permite a obtenção de materiais com alta pureza e propriedades mecânicas aprimoradas, sendo amplamente empregada na produção de cerâmicas avançadas, metais refratários e compósitos de alto desempenho (THUMMLER, OBERACKER 1993; KIMINAMI, 2018; RODRIGUES, 2024).

#### 3.4. LIGA DE CANTOR, ESTADO DA ARTE

Em 1981, Brian Cantor iniciou a suas pesquisas sobre ligas metálicas multicomponentes, explorando composições com frações molares iguais. Em 2004, entre suas descobertas, destacou-se a liga CrMnFeCoNi em proporção equimolar. Essa liga é um dos exemplos mais estudados dentre as LAE devido às suas propriedades mecânicas, alta estabilidade térmica e resistência à corrosão. Apresenta, normalmente, a formação de uma única fase cristalina CFC, porém a

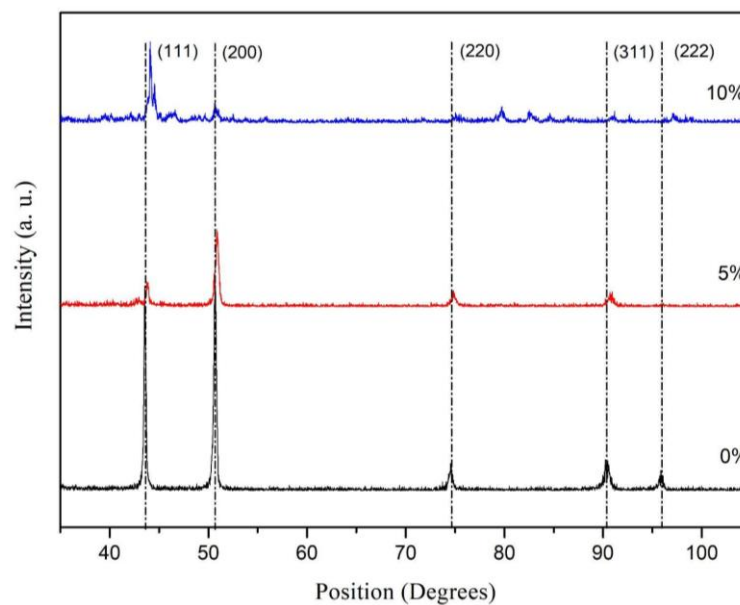
formação de fases secundárias pode ocorrer dependendo do método de processamento e condições de síntese (CANTOR ET AL., 2004).

Esta seção apresenta uma revisão do estado da arte sobre a liga CrMnFeCoNi e suas variações, abordando diferentes métodos de síntese e tratamentos apresentando suas microestruturas, comportamento mecânico, mecanismos de endurecimento e possíveis aplicações industriais, com base em estudos recentes e avanços tecnológicos na área.

### 3.4.1. Arco voltaico

A pesquisa realizada por Cirino, avaliou a composição de fases e o efeito da adição de SiC em diferentes teores (0, 5 e 10%, em massa) nas propriedades mecânicas da liga CrMnFeCoNi. A condição sem adição de SiC apresentou uma dureza média de 183 HV, com 5% de SiC foi alcançada dureza de 363 HV enquanto com 10%, 640 HV. Observou-se também que o SiC se decompôs durante a fusão resultando na formação *in-situ* de carbeto mistos, intermetálicos e novas fases como,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Mn}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3\text{CoSi}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mn}_{0.66}\text{Ni}_{0.2}\text{Si}_{0.14}$ , como pode ser observado na figura 9. (CIRINO, 2023; POFFO ET AL. 2024).

Figura 9 - Difratogramas da liga CrMnFeCoNi com reforço de Sic 0%, 5% e 10%.

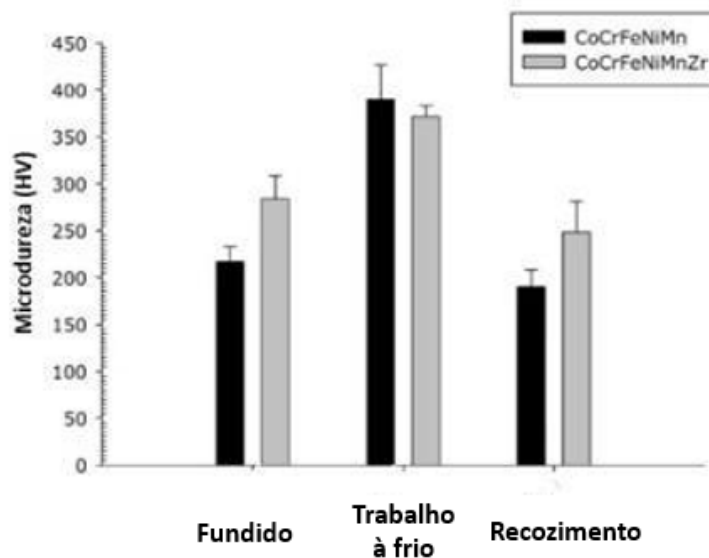


Fonte: Poffo et al.(2024)

Outro estudo avaliou o efeito da adição de Zr. Assim foram produzidas duas ligas, uma com composição de  $\text{CoCrFeMnNi}$  e outra com  $\text{Co}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Fe}_{19}\text{Mn}_{19}\text{Ni}_{19}\text{Zr}_5$ ,

molar. Primeiramente, as ligas foram sintetizadas através da mecanosíntese seguida de fusão a arco, posteriormente, as amostras passaram por trabalho a frio seguido de recozimento. As amostras foram caracterizadas por DRX, MO, MEV-EDS e Microdureza. Ambas ligas apresentaram estrutura CFC (cúbica de face centrada). A LAE modificada apresentou uma temperatura de recristalização mais alta e um tamanho de grão menor após a recristalização em comparação com a liga de Cantor usual, além da precipitação de uma segunda fase de acordo com o esperado, o que aumenta a dureza e a resistência da liga. Os resultados de microdureza, figura 10, foram realizados para as condições brutas de fusão, após trabalho a frio e após recozimento. É interessante observar que a adição de Zr promoveu aumento da dureza para as condições bruta de fusão e recozida, porém na condição trabalhada a frio a liga sem adição apresentou dureza maior (CAMPARI ET AL., 2021).

Figura 10 - Microdureza para as ligas  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}$  e  $\text{Co}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_{19}\text{Fe}_{19}\text{Mn}_{19}\text{Zr}_5$



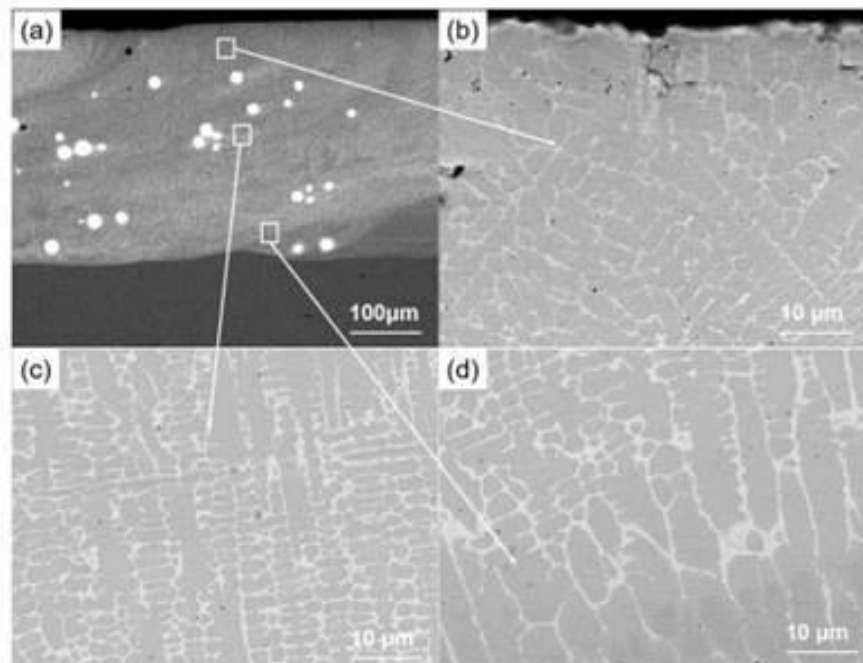
Fonte: Adaptado de Campari et al. (2021).

### 3.4.2. Laser cladding

O laser cladding é normalmente utilizado para a produção de revestimentos de ligas de alta entropia. O estudo de Peng et al., (2019) produziu um revestimento de LAE FeCoCrNi com 20% em massa de partículas de reforço de WC sob uma superfície de aço ASTM 4140. Foi utilizado laser de  $\text{CO}_2$  com potência de 1000 W, diâmetro do feixe 4,5 mm, velocidade de varredura de 6 mm/s, gás de proteção de

nitrogênio com de 20 L/min. As amostras foram analisadas por MEV-EDS, MET-SAED, microdureza e testes tribológicos com carga de 50N e velocidade de 9 m/min. Foi observada uma morfologia dendrítica no revestimento, figura 11, identificando a formação de alguns carbonetos de  $(Cr,W)_2C$  ao redor das partículas de WC. (PENG ET AL.,2019).

Figura 11 - Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) da seção longitudinal do revestimento FeCoCrNi-WC obtido por LC; (a) microestrutura do revestimento; (b) ampliação da região superior; (c) ampliação da região central; (d) ampliação da região inferior

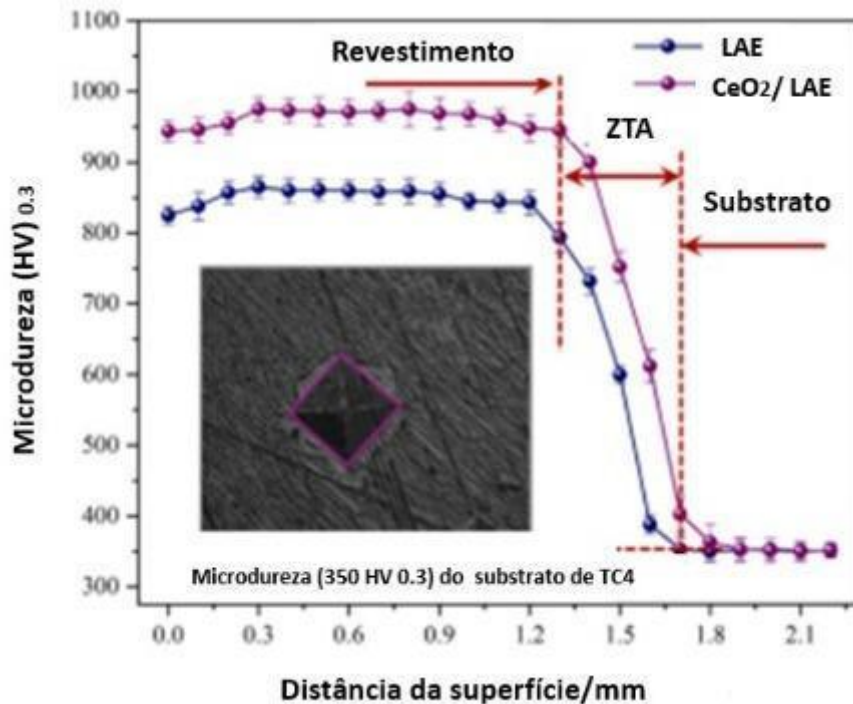


Fonte: Adaptado de Peng et al. (2019)

Por sua vez, Cui et al., (2022) estudaram revestimentos de alta entropia de FeCoNiCrMo e revestimentos compósitos de  $CeO_2$  / FeCoNiCrMo preparados na superfície da liga TC4 (6% Al, 4% V, 0,25% Fe). Nesse estudo foram aplicados potência de 2200 W, velocidade de varredura de 400 mm/min, diâmetro do feixe de 3 mm com taxa de alimentação de 12g/min. A caracterização envolveu DRX, MEV-EDS, microdureza e ensaio de polarização potenciodinâmica usando solução de NaCl 3,5%. As amostras demonstraram que a adição de  $CeO_2$  reduziu a sensibilidade a trincas do revestimento, mas manteve a mesma composição de fase (CCC- Cúbica de corpo centrado). As análises de MEV-EDS revelaram que o  $CeO_2$  se distribuiu com maior

evidência nos contornos de grãos melhorando a dureza e a tenacidade do revestimento, logo apresentando um aumento de 2,7 vezes em comparação com o substrato de TC4. Conforme a figura 12. (CUI ET AL.,2022)

Figura 12 - Microdureza dos revestimentos LAE e LAE/CeO<sub>2</sub>

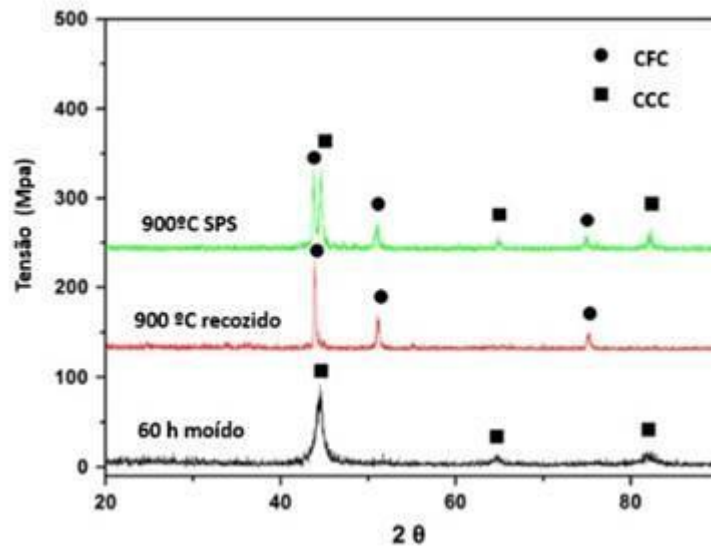


Fonte: Adaptado de Cui et al. (2022)

### 3.4.3. Sinterização por sparking plasma

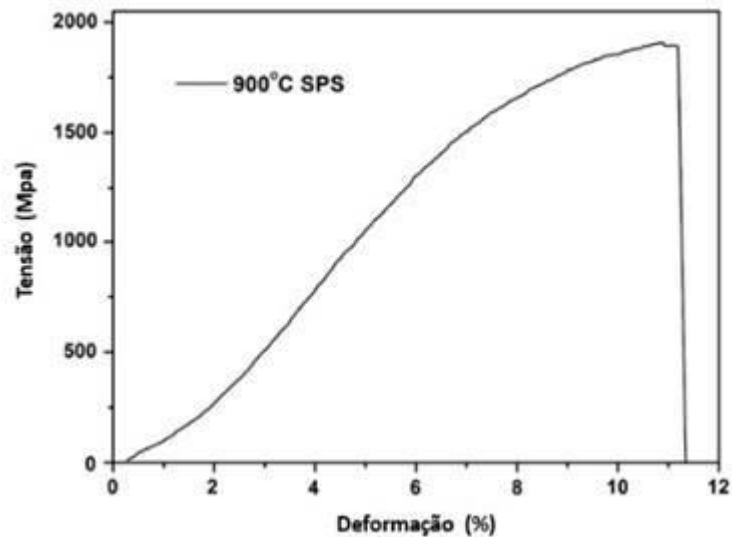
O estudo de Ji et al.,(2013) sintetizou por mecanosíntese seguida de sinterização por sparking plasma uma variação da liga de Cantor formada por CoCrFeNiAl. Nesse estudo, os pós elementares foram misturados e moídos em um moinho planetário de bolas por 650h a 250 rpm, sob atmosfera de argônio, com razão massa de bolas para pó de 15:1 com heptano como agente controlador do processo. A sinterização por plasma ocorreu a 900°C por 10 minutos, sob pressão uniaxial de 50Mpa em atmosfera de argônio, sendo resfriada até a temperatura de 600°C em 5 min e posteriormente resfriada livremente até a temperatura ambiente. A caracterização do material envolveu DRX, DTA e Dureza Vickers, as superfícies de fratura resultantes foram analisadas por MEV. No material consolidado, as fases CCC e CFC coexistiram, figura 13, conferindo excelentes propriedades mecânicas, como dureza Vickers de 625 HV e resistência à compressão de 1907 MPa, figura 14. (JI ET AL.,2013)

Figura 13 - Padrões de difração de raios X para 60h de moagem, após tratamento térmico a 900°C e após sinterização a 900°C



Fonte: Adaptado de Ji et al. (2013)

Figura 14 - Curva tensão x deformação a temperatura ambiente da amostra sinterizada por SPS a 900° da LAE CoCrFeNiAl

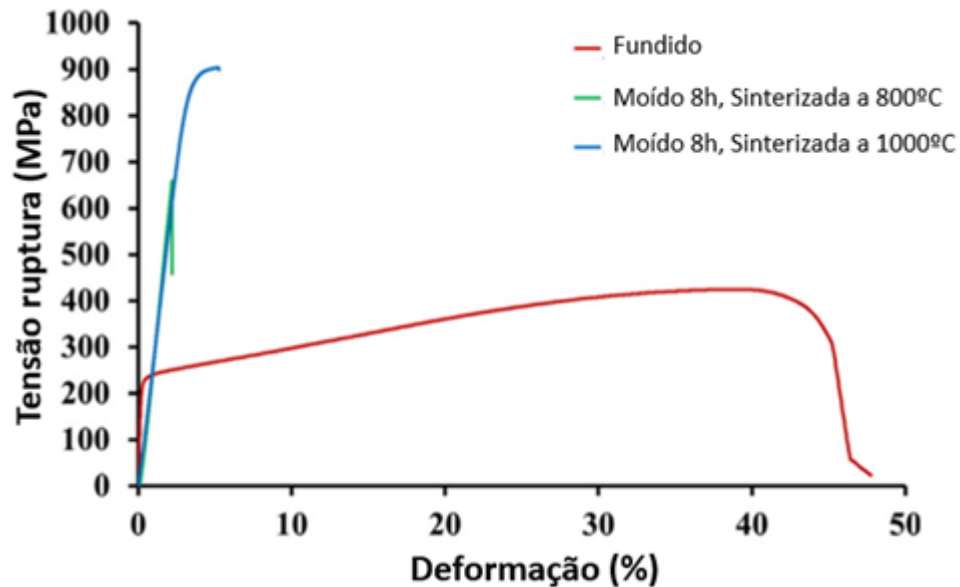


Fonte: Adaptado de Ji et al. (2013)

Filip Průša et.al., (2018), compararam as propriedades mecânicas da liga de Cantor sintetizadas por fusão por indução e por mecanosíntese seguida de sinterização. O pó foi preparado por mecanosíntese durante 8h com BPR (*ball to powder weight ratio* em inglês, razão massa esfera pó)15:1 foi utilizada atmosfera de argônio e com n-heptano como agente controlador de processo. A sinterização

ocorreu nas temperaturas de 800 e 1000°C com taxa de aquecimento de 200°C/min com pressão de 48 Mpa. A caracterização envolveu MEV, MO, DTA para o pó, XRF, XRD, microdureza e ensaio de tração. Os métodos de preparação empregados tiveram um impacto significativo na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga. Em comparação, Figura 15, a liga fundida apresentou propriedades mecânicas inferiores, a resistência à tração foi de 442 MPa, enquanto a amostra moída/sinterizada a 1000°C atingiu 892 MPa, já a condição sinterizada a 800°C apresentou uma resistência à tração levemente inferior, de 685 Mpa.

Figura 15 - Ensaio de tensão x deformação para a liga CoCrFeNiMn, realizados a temperatura ambiente

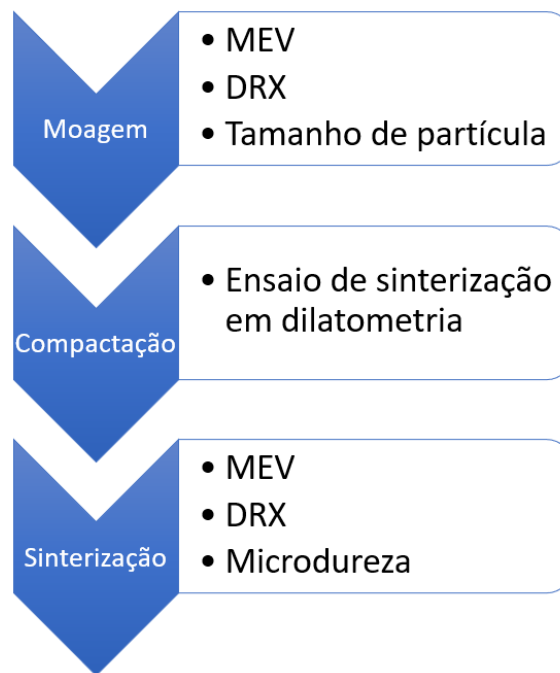


Fonte: Adaptado de Průša et al. (2018)

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais incluídos neste trabalho favorecem a síntese de uma liga de alta entropia, realizada através do método de sinterização convencional, seguida pela caracterização da amostra sinterizada. A figura 16 apresenta um fluxograma detalhado da metodologia empregada.

Figura 16 - Fluxograma dos procedimentos experimentais



Fonte: Autor

##### 4.1. SÍNTESE

Para a confecção da amostra, foram utilizados pós metálicos de elevada pureza. Os elementos constituintes da liga foram: Fe (99,5%), Cr (99,8%), Mn (99,3%), Co (99,8%) e Ni (99,9%).

Tabela 2 - Propriedades dos elementos utilizados na liga

Elemento	N. atômico (Z)	Raio Atômico (pm)	Ponto fusão (°C)	Ponto ebulição (°C)	Massa atômica (g / mol)	Densidade (g / cm <sup>3</sup> )	Estrutura Cristalina
Cr	24	124,9	2180	2944	52,00	7,19	CCC
Mn	25	127,6	1246	2061	54,93	7,21	CCC
Fe	26	124,1	1811	3134	55,85	7,88	CCC
Co	27	125,1	1768	3200	58,93	8,84	HC
Ni	28	124,59	1728	3186	58,69	8,91	CFC

Fonte: Autor

## 4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a sintetização eficiente da liga de alta entropia estudada, os elementos foram pesados em uma balança de alta precisão, de modo a obter proporção equiatômica. Para a obtenção do material analisado foi necessário a realização do cálculo estequiométrico, sendo disposto no tópico adiante.

### 4.2.1. Cálculo estequiométrico

Os pós metálicos foram previamente pesados, tendo como base uma estequiometria equimolar. Consequentemente, como tratam-se de 5 elementos para a formação da liga, foi considerado 20% de cada um deles proporcionalmente para obtenção exata dos elementos descritos acima. Equacionando as informações obtemos:

$$\begin{aligned} CrMnFeCoNi = 1 \text{ mol} \rightarrow (Cr)_{20}(Mn)_{20}(Fe)_{20}(Co)_{20}(Ni)_{20} = 1 \text{ mol} \\ [M_{Cr} * (0,2)] + [M_{Mn} * (0,2)] + [M_{Fe} * (0,2)] + [M_{Co} * (0,2)] + [M_{Ni} * (0,2)] = 1 \text{ mol} \end{aligned} \quad (7)$$

Logo para efetuar o cálculo da equação 7 acima, utiliza-se a massa molar de cada um dos elementos metálicos, conforme apresentado na tabela 1.

$$\begin{aligned} [52 * (0,2)] + [54,93 * (0,2)] + [55,85 * (0,2)] + [58,93 * (0,2)] + [58,69 * (0,2)] = 1 \text{ mol} \\ 10,398 + 10,986 + 11,168 + 11,786 + 11,738 = 1 \text{ mol} \\ 56,076 \text{ g} = 1 \text{ mol} \end{aligned}$$

Para esse trabalho foram necessários aproximadamente 10g de material, assim a quantidade em mol de liga fabricada foi:

$$\begin{aligned} 56,076 \text{ g} &= 1 \text{ mol} \\ 10 \text{ g} &= x \text{ mol} \\ x &= 0,1783 \text{ mol} \end{aligned}$$

Após a obtenção do valor molar, encontra-se a massa necessária de cada elemento precursor, obtendo a estequiometria desejada do seguinte modo:

$$\begin{aligned} (0,2 * 0,1783) * (MM_{elemento}) = 10 \text{ g} \\ Cr = 1,854\text{g} \quad Mn = 1,958\text{g} \quad Fe = 1,991\text{g} \quad Co = 2,101\text{g} \quad Ni = 2,092\text{g} \end{aligned}$$

### 4.2.2. Moagem e compactação

A moagem ocorreu utilizando um moinho Spex 8000M, com atmosfera inerte de Argônio para evitar oxidação. Foi utilizado jarro e esferas de aço inoxidável, com BPR 10:1, em três bateladas. O material foi moído em intervalos de 1 hora com pausas de 15 minutos. O tempo de moagem foi definido em 15h, pois segundo André et al., (2024), nesse tempo de moagem tem-se exclusivamente estrutura CFC. Ao final da

moagem foi realizada a análise de DRX. As amostras foram compactadas em uma matriz cilíndrica de aproximadamente 10mm, utilizando pressão de 700 MPA por 5 minutos.

#### **4.2.3. Tamanho de partícula**

Para a análise do tamanho de partículas, foi utilizado o equipamento CILAS 1190, disponível no LabMAT, que opera com a técnica de difração a laser. Essa técnica se baseia no desvio da luz ao passar por partículas dispersas: partículas maiores desviam a luz em ângulos menores, enquanto partículas menores causam desvios em ângulos maiores (ESHEL ET AL., 2004).

Os padrões de difração são captados por detectores e interpretados com base nas teorias de Mie e Fraunhofer, levando em conta o índice de refração do material e do líquido dispersante. Para garantir que as partículas fossem analisadas separadamente, a amostra foi dispersa em água. O equipamento mede a intensidade da luz difratada em vários ângulos e, com esses dados, calcula a distribuição do tamanho das partículas (ESHEL ET AL., 2004).

Os resultados são apresentados por meio de gráficos de frequência e acumulados, com indicadores como D10, D50 e D90. Esses valores mostram, respectivamente, os diâmetros abaixo dos quais estão 10%, 50% e 90% das partículas, permitindo uma avaliação detalhada da granulometria da amostra.

#### **4.2.4. Sinterização**

Para a definição de temperatura de sinterização da amostra, houve a necessidade de retirar uma alíquota para ensaio de sinterização em dilatômetro. O ensaio se baseia nas mudanças de comprimento da amostra durante um aquecimento controlado. As curvas do ensaio de sinterização são utilizadas para a determinação de coeficientes de dilatação térmica linear, temperatura de sinterização, estágios de sinterização, transformações de fase, temperaturas de decomposição, dentre outros.

Foi utilizado o equipamento NETZSCH DIL 402 C e duas curvas foram obtidas, a primeira nos deu a temperatura de sinterização e a segunda o tempo mínimo. Os parâmetros para a primeira curva foram varredura até 1300°C, com taxa de 4°C/min. E na segunda, varredura até 1200°C, com taxa de 10°C/min. Com isso foi determinado que a temperatura de sinterização (onde ocorreu a contração da amostra), e que em

até 3h de ensaio (tempo limite do equipamento) a sinterização ainda não havia se completado, sendo necessário um período mais longo de processo.

A sinterização em forno tubular consiste no aquecimento de pós metálicos até uma temperatura abaixo do ponto de fusão, promovendo a união das partículas por difusão atômica. O forno tubular possui um tubo refratário por onde passa a amostra, permitindo controle preciso de temperatura e atmosfera. O processo envolve a purga da atmosfera, aquecimento controlado, manutenção em patamar térmico e resfriamento sob atmosfera protegida, evitando oxidação e garantindo melhor qualidade do material sinterizado. O processo ocorreu em 1200°C, em atmosfera de mistura gasosa de Ar e H<sub>2</sub> (95/5%) em tempos variados de 5, 10 e 15h. As amostras de formato cilíndrico, tanto para o ensaio de sinterização em dilatômetro quanto para a sinterização possuíam 10 mm de diâmetro e foram compactadas até atingirem pressão de 700 MPa.

### 4.3. CARACTERIZAÇÕES

#### 4.3.1. DRX

A técnica de difração de raio X é utilizada devido à sua elevada precisão para caracterização estrutural. Logo é possível obter a identificação das fases cristalinas existentes em uma amostra, além de verificar a possível presença de materiais amorfos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino, os átomos dispersam os raios X de forma coerente. Se as ondas espalhadas estiverem em fase (condição de Bragg), ocorre interferência construtiva, gerando picos de difração característicos. A lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) relaciona o ângulo de difração ( $\theta$ ), o espaçamento entre planos cristalinos ( $d$ ) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos raios X (CULLITY, STOCK 2014).

Neste trabalho as análises de DRX foram realizadas para a amostra submetida a 15 horas de moagem e posteriormente submetida a 5h, 10h e 15h de sinterização. As análises foram feitas no equipamento Miniflex, Rigaku (Linden-UFSC), utilizando radiação de cobre com comprimento de onda de 1,5406 nm, cobrindo uma faixa angular,  $2\theta$ , de 30° a 90°, com passe de 0,02°/s. Após a coleta dos resultados, os difratogramas foram analisados para identificação das fases presentes utilizando padrões disponíveis no banco de dados Inorganic Crystal structure database (ICSD, 1995).

#### **4.3.2. MEV-EDS**

Para a caracterização morfológica e composicional das amostras, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a um sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS). Este conjunto permite a análise topográfica de superfícies e a identificação dos elementos químicos presentes. As amostras selecionadas para caracterização foram preparadas e polidas com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , em seguida foram limpas com álcool e secas ao ar.

Para a caracterização química, utilizou-se a técnica de EDS. Os espectros foram obtidos em pontos específicos e em áreas maiores para mapeamento, possibilitando determinar a presença dos elementos e suas distribuições no conjunto. Os dados obtidos foram analisados, fornecendo espectros e mapas composicionais para determinação de homogeneidade da composição e notar a presença de possíveis contaminantes. Foram utilizados os equipamentos JCM-7000, Jeol, da UFSC-Blumenau e o TESCAN Vega3 com microsonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) modelo OXFORD do LabMat-UFSC

#### **4.3.3. Microdureza**

O teste de microdureza Vickers tem como finalidade avaliar a capacidade de um material em resistir a deformações plásticas localizadas. Para isso, aplica-se uma carga específica sobre a superfície da amostra, utilizando um penetrador com geometria piramidal feito de diamante. O ensaio de microdureza foi realizado no equipamento modelo DHTMS-1000, fabricado pela DGD.

Para a caracterização da amostra, foi necessário alinhá-la de forma perpendicular ao penetrador. Após ajuste do ponto de medição, aplicou-se carga de 0,2 N durante 10 segundos para realizar a indentação. Com isso, a partir de força aplicada e área resultante da impressão foi possível determinar o valor da dureza do material.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS

Na Tabela 3, são apresentados os principais critérios termodinâmicos calculados para a liga CrMnFeCoNi. Entre eles temos a entropia de mistura ( $\Delta S_{mix}$ ), entalpia de mistura ( $\Delta H_{mix}$ ), parâmetro delta ( $\delta$ ), VEC, já citados na seção 3.2. Critérios termodinâmicos para formação da LAE.

Tabela 3 - Critérios termodinâmicos para a liga CrMnFeCoNi

<b>PF (°C)</b>	1527
<b>MM (g/mol)</b>	56,08
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	8,06
<b>Cp (J/(mol*K))</b>	25,13
<b><math>\Delta H_{mix}</math> (kJ/mol)</b>	-4,16
<b><math>\Delta S_{mix}</math> (J/(mol*K))</b>	13,38
<b><math>\delta</math> (%)</b>	3,27
<b>VEC</b>	8

Fonte: Autor

De forma geral, os parâmetros analisados indicam que a formação de solução sólida entre os elementos é termodinamicamente viável, com boa miscibilidade e potencial para desenvolvimento de microestruturas estáveis. O valor da entalpia de mistura ( $\Delta H_{mix}$ ) obtido foi de -4,16 kJ/mol, ligeiramente fora do intervalo ideal estabelecido entre -15 e -5 kJ/mol (ZHANG ET AL., 2017; TAKEUCHI ET AL., 2013).

No entanto, por ainda apresentar valor negativo, indica que há interações atrativas entre os átomos, o que favorece a miscibilidade e contribui para a formação de soluções sólidas, ainda que com menor tendência à ordenação ou formação de compostos intermetálicos.

A entropia configuracional ( $\Delta S_{conf}$ ) foi de 13,38 J/mol·K, correspondendo a aproximadamente 1,61R, respeitando o critério mínimo (CANTOR ET AL., 2004; YEH ET AL., 2004; MURTY ET AL., 2019). Sugerindo uma elevada desordem configuracional, fator que termodinamicamente favorece a estabilidade de soluções sólidas multicomponentes, dificultando a separação de fases.

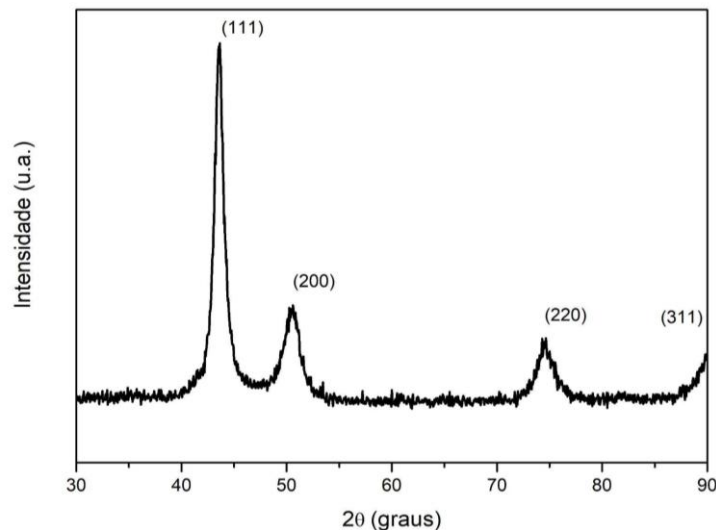
A diferença de raio atômico ( $\delta$ ) foi de 3,27%, inferior ao limite de 4%, indicando que os átomos possuem tamanhos semelhantes, o que facilita sua substituição mútua na rede cristalina e reforça a estabilidade da solução sólida (MURTY ET AL., 2019). Por fim, o VEC foi de 8,00, exatamente no limite superior da faixa recomendada (6,87–8,00) para coexistência das fases cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo

centrado (CCC) (ZHANG ET AL., 2008; GUO ET AL., 2011). Isso indica uma tendência predominante à formação de fase CFC, embora ainda seja possível a presença de fase CCC.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DA LIGA EM PÓ

A figura 17 apresenta o difratograma para a liga moída, posteriormente usada para a dilatométrica e sinterização. O valor do VEC calculado para essa liga foi igual a 8, o que indica a possibilidade de coexistência de fases com estruturas cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC) (GUO, LIU, 2011;ZHANG ET AL., 2016). No entanto, o difratograma obtido após 15 horas de moagem mostra apenas picos característicos da estrutura CFC, evidenciando que, sob essas condições de processamento, essa fase se mostrou mais estável termodinamicamente. A ausência de sinais de fase CCC pode estar associada à energia fornecida durante a moagem, que favoreceu a estabilização da estrutura CFC, possivelmente devido à sua menor energia de superfície e maior empacotamento atômico.

Figura 17 - Difratograma para a liga CrMnFeCoNi moída por 15h



Fonte: Autor

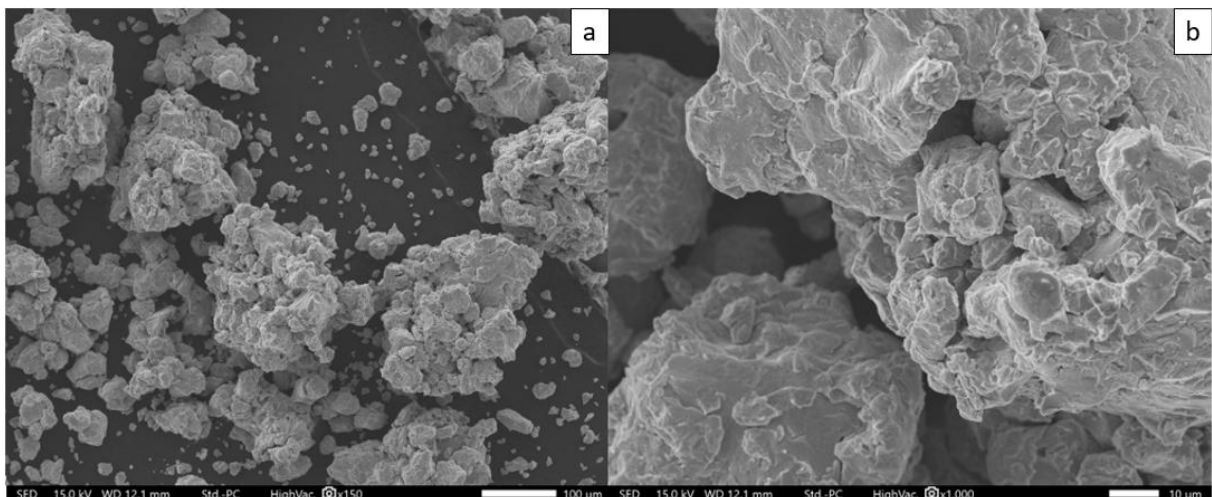
A ausência de picos secundários relevantes indica que não houve formação de outras fases cristalinas detectáveis por DRX, mantendo-se a fase CFC predominante. As posições dos picos, próximos aos ângulos 43°, 50°, 74° e 90° referente aos planos (111), (200), (220) e (311), é similar ao encontrado por André et al., (2024). No entanto, o leve alargamento dos picos, quando comparado a materiais não moídos, indica

aumento da microdeformação interna, efeitos típicos de mecanosíntese de alta energia.

Esse leve alargamento dos picos também pode estar relacionado à redução no tamanho dos cristalitos, o que é comum em materiais submetidos à mecanosíntese intensiva. A combinação entre redução de tamanho de grão e aumento da densidade de defeitos cristalinos, como discordâncias e vacâncias, pode influenciar significativamente o comportamento térmico da liga durante a sinterização, aumentando sua reatividade e promovendo uma difusão mais eficiente. Assim, a estrutura CFC observada, associada à alta densidade de defeitos induzida pelo processo de moagem, tende a afetar o processo de densificação (por conta do encruamento do material), aspecto que será avaliado nas próximas etapas deste trabalho por meio de análises dilatométricas e microestruturais.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 18, revelam uma superfície composta por partículas com morfologia predominantemente irregular. As partículas apresentam formas angulosas e contornos não uniformes, características típicas de materiais obtidos por moagem mecânica. A superfície das partículas é notadamente rugosa, o que resulta em uma alta área específica. Além disso, observa-se a presença de aglomerações, com partículas menores aderidas às maiores.

Figura 18 - Micrografia da liga CrMnFeCoNi moída por 15h 150x (a) e 1000x (b)

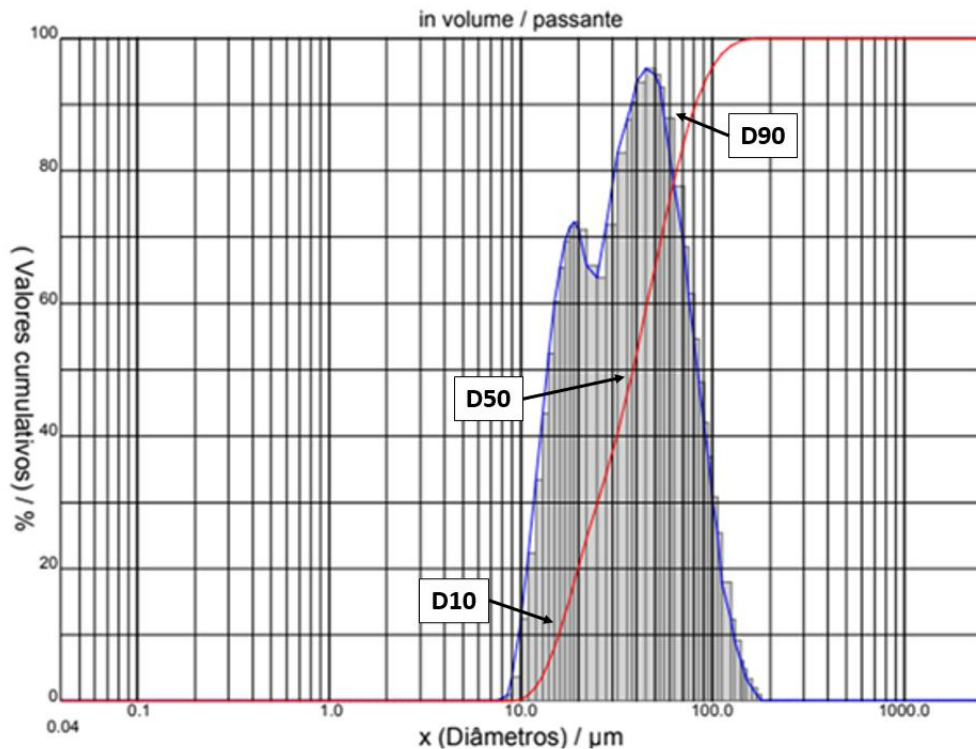


Fonte: Autor

O tamanho de partículas foi determinado, utilizando o método de difração a laser. A distribuição apresentada pela figura 19 revela um comportamento bimodal, com dois picos principais de frequência, sugerindo a presença de ao menos duas

faixas distintas de tamanhos de partículas predominantes na amostra estando a maioria das partículas concentrada no intervalo entre 10  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 19 - Distribuição granulométrica para a liga em pó



Fonte: Autor

A distribuição dos tamanhos de partícula indica que 10% das partículas possuem tamanho igual ou inferior 15,76  $\mu\text{m}$  (D10), 50% são menores que 38,41  $\mu\text{m}$  (D50) e 90% são inferiores a 81,85  $\mu\text{m}$  (D90). O diâmetro médio foi de 44,29  $\mu\text{m}$ , valor próximo ao D50, o que indica uma distribuição relativamente simétrica em torno da mediana.

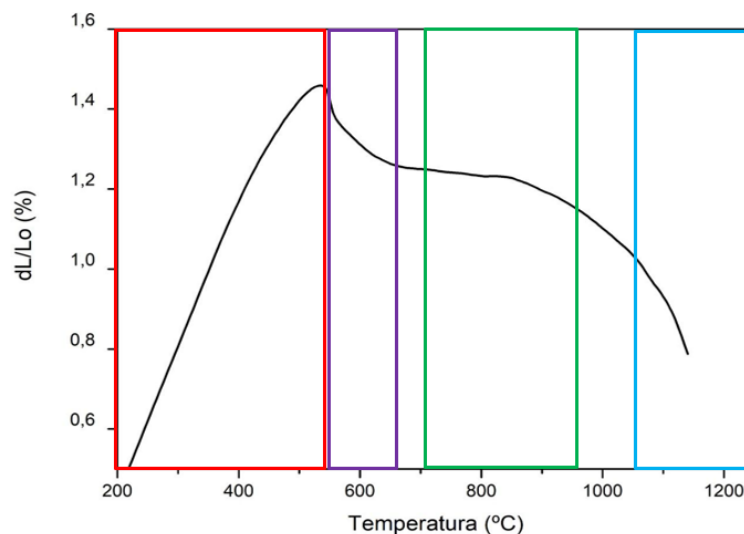
Associando as imagens de MEV e a distribuição de partículas, o reduzido tamanho dessas é um fator que influencia significativamente o comportamento durante a sinterização. Pois, partículas menores possuem maior área superficial específica, o que favorece a difusão atômica nas interfaces e, conseqüentemente, acelera o processo de sinterização. Podendo resultar em uma maior densificação do material a temperaturas mais baixas ou em tempos reduzidos de processamento térmico. Porém, em contra partida as partículas pequenas perdem muita energia por conta do atrito, o que dificulta a densificação durante a compactação Além disso, a distribuição granulométrica mais fina tende a reduzir a porosidade residual e melhorar

a coesão entre as partículas, contribuindo para a obtenção de microestruturas mais homogêneas e propriedades mecânicas superiores no material sinterizado. Portanto, a presença predominante de partículas entre 10  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ , com uma fração significativa abaixo de 40  $\mu\text{m}$ , é favorável ao desempenho do material em processos de compactação e sinterização.

### 5.3. SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO

O gráfico da liga CrMnFeCoNi, figura 20, revela o comportamento dimensional da amostra durante o aquecimento até aproximadamente 1100  $^{\circ}\text{C}$ . Inicialmente, a amostra apresenta uma expansão térmica progressiva e quase linear, atingindo uma variação máxima de aproximadamente 1,5% por volta de 550  $^{\circ}\text{C}$ . Entre 550  $^{\circ}\text{C}$  e 650  $^{\circ}\text{C}$ , a curva mostra uma redução na inclinação, sugerindo possíveis transformações estruturais internas, como recristalização ou alívio de tensões.

Figura 20 - Variação de comprimento em função da temperatura



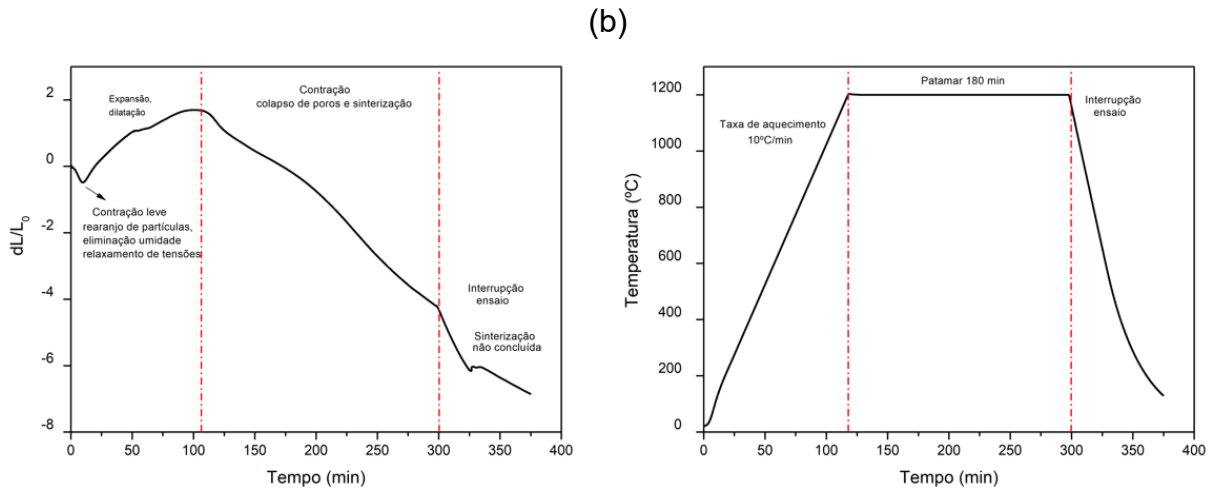
Fonte: Autor

Na faixa entre 700  $^{\circ}\text{C}$  e 950  $^{\circ}\text{C}$ , a taxa de expansão se estabiliza, o que indica que a estrutura da liga permanece estável nesse intervalo. No entanto, acima de 1100  $^{\circ}\text{C}$ , ocorre uma contração abrupta e intensa, chegando a cerca de -0,75%, o que pode estar relacionado ao início do processo de sinterização.

Nas figuras 21a e 21b, são apresentados os gráficos de para determinação do tempo da sinterização. Porém este ensaio ocorreu até 300 minutos, quando foi interrompido devido a limitações do equipamento que só pode permanecer em um

patamar por até 3h (180 min). Nos primeiros minutos, observa-se uma leve contração. Em seguida, a amostra passa a se expandir de forma contínua, atingindo aproximadamente +1,8% de variação dimensional por volta de 115 minutos, o que corresponde a uma temperatura estimada em torno de 1200 °C.

Figura 21 - Variação da espessura em função do tempo(a) e temperatura pelo tempo



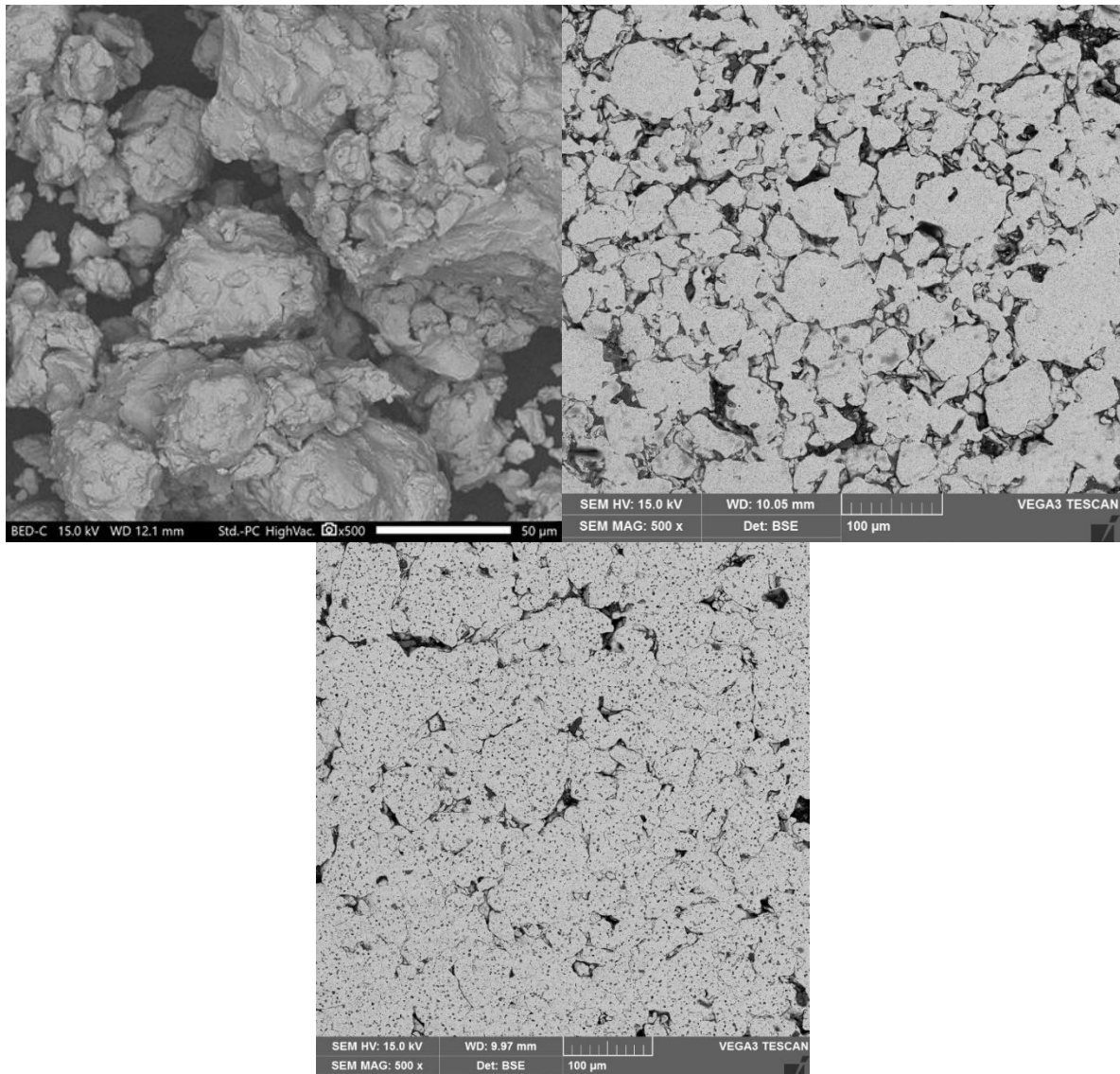
Fonte: Autor

Após o pico de expansão, mesmo com a temperatura constante, a amostra passa a sofrer uma contração progressiva e contínua, indicando que, a partir dessa faixa de temperatura, começam a ocorrer transformações estruturais internas significativas. Essa contração pode estar relacionada a fenômenos como colapso de poros internos, início da fusão parcial de fases de menor ponto de fusão e, principalmente, a sinterização.

Como o ensaio foi interrompido aos 300 minutos, não foi possível registrar o final da sinterização. Pois até 350 min, ainda não era possível observar volume constante da amostra, indicativo do final da sinterização.

A figura 22 traz a evolução dos estágios desde o pó (a), passando pelas duas etapas de sinterização obtidas pelo ensaio de dilatométrica (b) e (c). As imagens foram obtidas por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados e aumento de 500x.

Figura 22 - Etapas de sinterização da amostra



Fonte: Autor

O pó, figura 22a, apresenta morfologia irregular, com a presença de bordas angulosas e superfícies rugosas provenientes do processo de moagem mecânica. O tamanho das partículas varia entre 150 e 230  $\mu\text{m}$ . Importante ressaltar que as irregularidade e rugosidade do particulado favorecem a sinterização, tendo como princípio o aumento da área de contato superficial entre os particulados, possibilitando a formação de pescoços na etapa inicial do processo.

A segunda imagem, 22b, revela uma microestrutura típica de um estágio inicial de sinterização (primeira curva). Os contornos das partículas estão bem definidos, sugerindo que ainda não houve coalescência significativa entre elas. Observa-se uma porosidade pronunciada entre as partículas, que permanecem relativamente isoladas

umas das outras. Além disso, há poucos sinais de porosidade intragranular, indicando que o processo de densificação ainda está limitado principalmente às interfaces externas. A escassez de pescoços (necks) entre as partículas reforça a interpretação de que a difusão entre elas ainda é incipiente. Assim, essa amostra representa uma fase inicial do processo de sinterização, com predominância de porosidade aberta e baixa compactação estrutural.

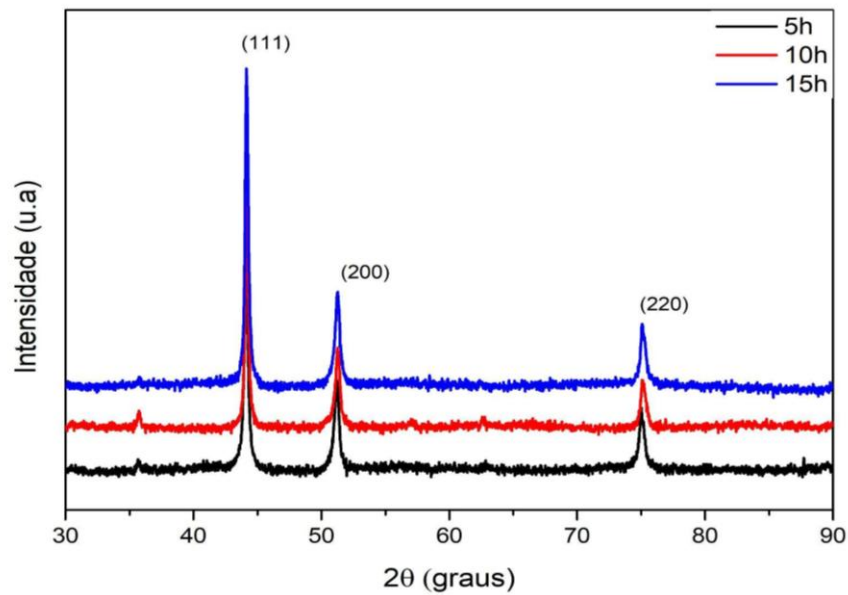
Já a figura 22c, apresenta características indicativas de um estágio mais avançado de sinterização (segunda curva). As partículas mostram contornos menos definidos, com evidentes sinais de coalescência e formação de pescoços (necks) entre elas, sugerindo que a difusão já ocorreu de forma significativa. Há uma redução perceptível dos espaços entre partículas e uma maior homogeneização da microestrutura. Além disso, observa-se a presença de pequenos poros escuros distribuídos no interior das partículas, característicos da porosidade intragranular que surge à medida que o processo de densificação progride. Esses aspectos indicam que a amostra já passou por uma etapa importante de união entre as partículas, com a diminuição da porosidade aberta e a transição para um estado microestrutural mais compacto e consolidado.

## 5.4. CARACTERIZAÇÃO DA LIGA SINTERIZADA

### 5.4.1. DRX

A análise dos padrões de difração para as três condições de sinterização, apresentados na figura 23, revela que os principais picos de difração estão localizados nas posições características de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com exceção de um pico de baixa intensidade próximo a  $35^\circ$  referente a fita utilizada para fixação da amostra. Os demais picos, mais intensos, observados nas posições  $2\theta$  próximas de  $43^\circ$ ,  $51^\circ$  e  $75^\circ$  e correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (111), (200) e (220). Essa mesma estrutura foi reportada em diferentes trabalhos da literatura que sintetizaram a mesma liga por diferentes rotas de processamento, como mecanosíntese (ANDRÉ ET AL., 2024), fusão a arco (POFFO ET AL., 2024), conformação por spray (SOUSA ET AL., 2020) e HPT (*high pressure torsion* - torção sobre pressão), (KILMAMETOV ET AL., 2019), indicando que essa fase é termodinamicamente estável e recorrente, independentemente da rota de síntese empregada.

Figura 23 - Difratograma da amostra sinterizada



Fonte: Autor

Comparando os difratogramas obtidos para os diferentes tempos de sinterização (5h, 10h e 15h), observa-se que não há variações significativas nas intensidades relativas dos picos nem no alargamento das suas bases. Isso indica que o aumento do tempo de sinterização não provocou alterações perceptíveis na cristalinidade, no tamanho médio dos cristalitos ou na presença de tensões internas detectáveis por DRX.

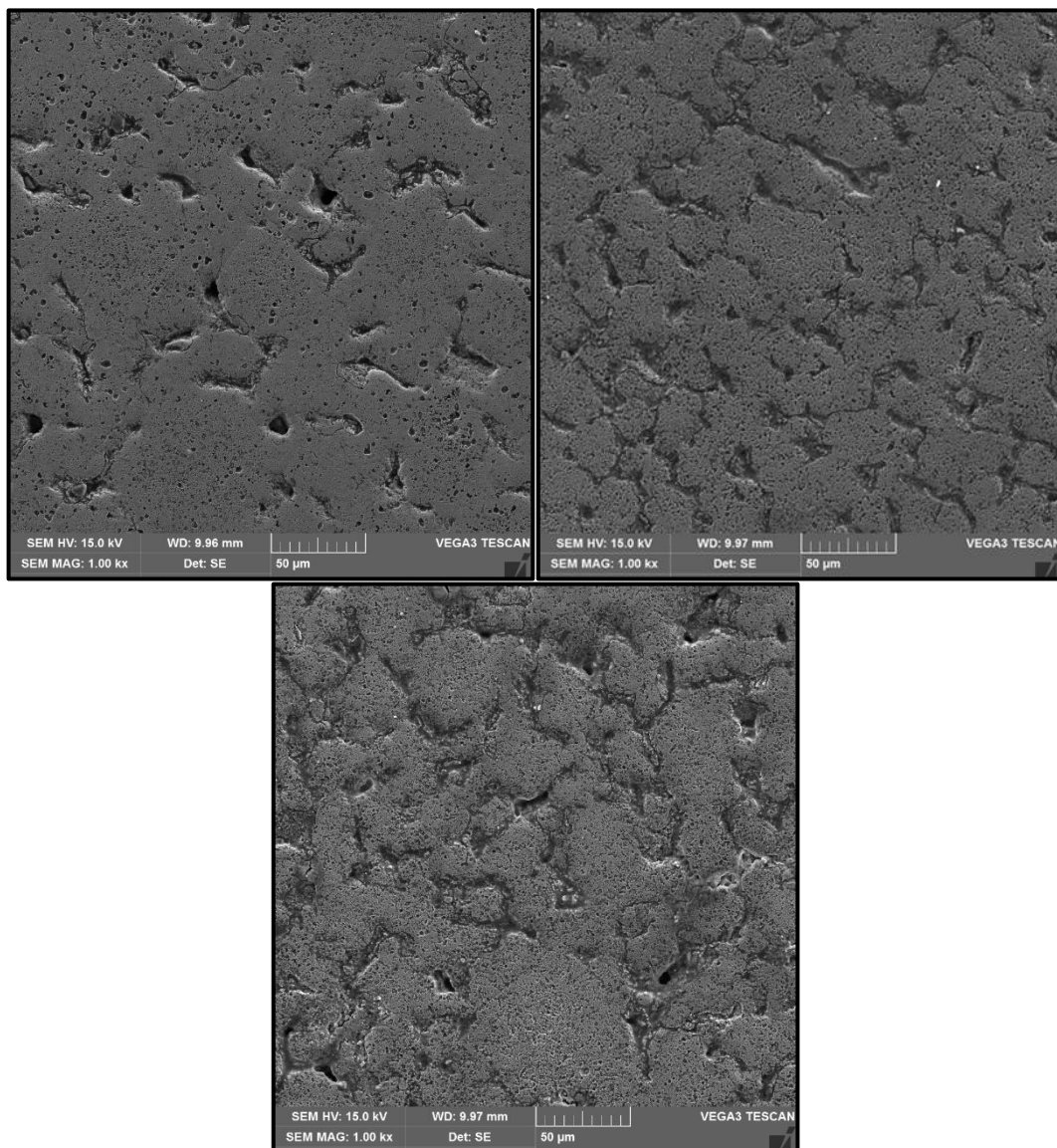
Além disso, a ausência de novos picos ou mudanças na posição dos já existentes sugere que a fase cristalina principal permanece estável durante todo o intervalo de sinterização estudado. Esse comportamento pode indicar que o tempo de 5h já é suficiente para atingir uma configuração estrutural estável sob as condições experimentais utilizadas, e que os tempos adicionais não promovem transformações estruturais relevantes detectáveis por difração de raios X.

#### 5.4.2. MEV-EDS

As micrografias obtidas por MEV são apresentadas na figura 24, mostrando a evolução microestrutural das amostras sinterizadas nos diferentes tempos. Com base nas imagens, observa-se uma progressiva transformação estrutural com o aumento do tempo de sinterização, principalmente no que se refere à morfologia e distribuição da porosidade. Na amostra sinterizada por 5 horas, verifica-se uma quantidade

significativa de porosidade interparticular, ou seja, poros localizados entre as partículas individuais do que antes era o pó. Esses poros são de tamanhos variados, muitos com morfologia irregular, e refletem o estágio inicial do processo, no qual a difusão superficial ainda é limitada.

Figura 24 - Comparação da microestrutura em função do tempo de sinterização 5h (a), 10h (b), 15h(c)



Fonte: Autor

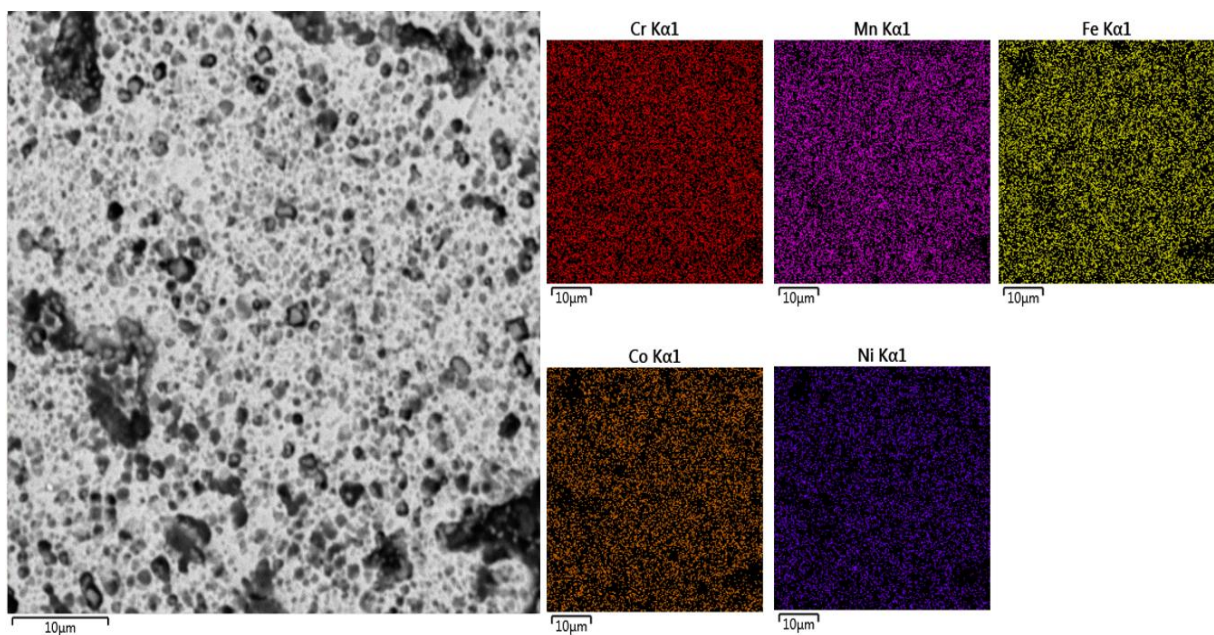
Com o aumento do tempo de sinterização para 10 horas, ocorre uma redução significativa da porosidade interparticular. Entretanto, começa a surgir uma porosidade mais distribuída no interior das regiões coalescidas — a chamada porosidade intraparticular. Essa porosidade geralmente é associada a regiões que antes eram

múltiplas partículas e que, com a sinterização, passaram a formar uma estrutura aparentemente unificada, mas ainda retendo poros internos residuais.

Entretanto, ao comparar as amostras sinterizadas por 10 e 15 horas, não se observam diferenças microestruturais significativas. A densificação aparenta ter atingido um patamar estável, com baixa porosidade interparticular e quantidade igual de poros intraparticulares. Isso sugere que a sinterização já atingiu um estágio próximo do seu limite efetivo após 10 horas, e que a extensão para 15 horas não promove ganhos adicionais relevantes na eliminação de porosidade ou no avanço da coalescência entre partículas.

A Figura 25 apresenta os mapas de distribuição elementar obtidos por EDS para a amostra sinterizada por 10 horas. Optou-se por exibir apenas essa condição, uma vez que os resultados obtidos para as amostras sinterizadas por 5 e 15 horas mostraram distribuições elementares semelhantes e igualmente homogêneas. A Tabela 4 exibe as concentrações em massa obtidas em três regiões distintas da amostra de 10 horas, além do valor médio global, permitindo a comparação com a composição teórica da liga.

Figura 25 - Mapa EDS para a distribuição de elementos da amostra sinterizada por 10h



Fonte: Autor

Tabela 4 - Composição percentual dos elementos para cada tempo de sinterização

	Teórico	5h	10h	15h
<b>Cr (%)</b>	19,0	17,8	17,0	16,4
<b>Mn (%)</b>	20,0	15,4	16,2	14,7
<b>Fe (%)</b>	20,0	19,1	17,3	16,5
<b>Co (%)</b>	21,0	18,1	15,5	14,7
<b>Ni (%)</b>	21,0	18,6	15,8	14,6
<b>Total (%)</b>	100	89,0	81,8	76,9

Fonte: Autor

Os mapas indicam uma distribuição bastante uniforme dos elementos ao longo da superfície analisada. Nenhum dos elementos mostra regiões com concentração localizada ou enriquecimento, o que sugere uma boa homogeneização química da liga. Essa uniformidade é típica de materiais sólidos com estrutura monofásica, ao menos dentro da resolução espacial da técnica.

A presença consistente dos cinco elementos principais por toda a imagem reforça a eficiência do processo de síntese utilizado para a obtenção da liga. Não há indicativos da formação de precipitados ricos em um determinado elemento. Porém temos a ocorrência de áreas escuras nas regiões porosas da amostra.

A análise global apresenta uma tendência de redução da soma total das concentrações dos elementos detectados por EDS à medida que o tempo de sinterização aumenta, passando de 89,0% na amostra de 5 horas para 81,8% em 10 horas e 76,9% em 15 horas. Essa diminuição está associada à presença de porosidades na amostra, que foram parcialmente preenchidas por resíduos provenientes do processo de lixamento e polimento. Apesar da limpeza realizada após a preparação metalográfica, esses resíduos não foram completamente removidos, o que comprometeu a detecção precisa dos elementos constituintes da liga nas análises por EDS.

#### 5.4.3. Microdureza

A análise dos valores de dureza em função do tempo de sinterização, apresentada na tabela 5, revela uma tendência de diminuição progressiva da dureza média com o aumento do tempo de tratamento térmico. Para o tempo de 5 horas, a dureza média foi de aproximadamente 214,67 HV, enquanto para 10 horas foi de 197,53 HV, e para 15 horas, 180,07 HV. Esse comportamento pode ser atribuído a modificações microestruturais promovidas pela sinterização, especialmente no que diz respeito à difusão atômica, coalescência de partículas e crescimento de grão.

A amostra sinterizada por 5 horas apresentou a maior média de dureza, de aproximadamente 214,67 HV. No entanto, esse valor veio acompanhado de um desvio padrão elevado (48,89%), indicando grande dispersão entre os dados. Essa variabilidade pode estar relacionada à presença significativa de porosidade e à heterogeneidade microestrutural, fatores que afetam diretamente a resposta do material ao ensaio de dureza. A diferença acentuada entre os valores máximo (266 HV) e mínimo (105 HV) reforça essa observação, evidenciando regiões com diferentes níveis de densificação e resistência mecânica.

Tabela 5 - Microdureza em função do tempo de sinterização

Medição	5h (HV)	10h (HV)	15h (HV)
1	179	158	264
2	223	112	148
3	241	189	180
4	228	250	139
5	241	164	156
6	105	222	115
7	264	209	161
8	117	186	160
9	156	182	150
10	209	280	147
11	198	243	234
12	263	132	202
13	266	203	220
14	238	269	256
15	220	189	171
<b>Média</b>	214	197	180
<b>Máx/Mín</b>	266/105	280/112	264/115
<b>Desvio</b>	48,89	49,72	36,79
<b>FS (mín/méd)</b>	0,42	0,57	0,64

Fonte: Autor

Com o aumento do tempo de sinterização para 10 horas, observou-se uma leve redução da dureza média para 197,53 HV, ainda com um desvio padrão elevado (49,72 HV). Apesar da maior difusão atômica e do crescimento das ligações entre partículas, a estrutura final continuou apresentando variações locais de densificação. É importante destacar que esta condição apresentou o maior valor individual de dureza (280 HV), sugerindo que algumas regiões foram mais eficientemente sinterizadas, embora a uniformidade global ainda não tenha sido plenamente alcançada.

Por outro lado, a amostra sinterizada por 15 horas apresentou a menor média de dureza (180,07 HV), porém com o menor desvio padrão entre as três condições (36,79 HV). Esse resultado indica uma microestrutura mais homogênea e uma melhor distribuição das propriedades mecânicas. O prolongamento do tempo de sinterização favoreceu o crescimento de grão e a coalescência entre partículas, promovendo uma maior estabilidade estrutural. A redução da dureza média pode ser atribuída ao crescimento de grão e ao alívio de tensões internas, efeitos comuns em tratamentos mais longos. Ainda assim, essa condição pode ser vantajosa em aplicações que exigem comportamento mecânico previsível e uniforme, mesmo que em detrimento da dureza máxima.

Comparando os resultados obtidos neste estudo com dados da literatura, observa-se que as amostras sinterizadas apresentaram valores que superam ou se aproximam dos encontrados em outras rotas de processamento. O trabalho de Cirino (2023) que utilizou a técnica de fusão por arco (*arc melting*) reportou uma dureza média de 183 HV com desvio padrão de 7,6 HV, valor comparável à amostra sinterizada por 15 horas. Já o estudo de Sousa (2019), empregando conformação por spray (*spray forming*), obteve dureza inferior, de 157 HV, com menor variação (desvio padrão de 3 HV). Esses dados indicam que o processo de sinterização utilizado neste trabalho, mesmo com maior variabilidade nos tempos mais curtos, pode alcançar ou até superar os níveis de dureza obtidos por métodos consolidados na literatura, especialmente quando otimizados os parâmetros de tempo e temperatura. Além disso, destaca-se que metalurgia do pó permite maior controle sobre a microestrutura, o que pode ser vantajoso dependendo da aplicação desejada.

A avaliação das densidades em função do tempo de sinterização revela um comportamento não linear, com um valor máximo de densificação observado após 10 horas de tratamento térmico, atingindo  $6,077 \text{ g/cm}^3$ . Em contrapartida, os valores obtidos para 5 e 15 horas foram, respectivamente,  $5,579 \text{ g/cm}^3$  e  $5,354 \text{ g/cm}^3$ . Esses dados indicam que o aumento do tempo de sinterização não resulta, necessariamente, em um ganho progressivo de densidade, sugerindo a presença de fenômenos competitivos durante o processo.

Nesse contexto, destaca-se o papel do efeito Kirkendall, que está associado à formação de poros decorrente das diferentes taxas de difusão dos elementos constituintes de uma liga. Quando átomos de um determinado elemento difundem-se mais rapidamente para fora de uma região do que os átomos de outro elemento

conseguem ocupar, ocorre o acúmulo de vacâncias, que podem coalescer e originar poros internos (GUO ET AL., 2023; DUDINA ET AL., 2023).

Nos primeiros estágios da sinterização, como no intervalo de 5 horas, a mobilidade atômica ainda é limitada, o que pode dificultar a eliminação completa da porosidade inicial. No entanto, a atuação do efeito Kirkendall já pode contribuir para a nucleação de poros, ainda que a densidade aparente se mantenha relativamente elevada. Após 10 horas, observa-se uma densidade máxima, o que sugere um equilíbrio momentâneo entre os mecanismos de difusão e os efeitos negativos associados à formação de poros. A redução da densidade observada em 15 horas, por sua vez, aponta para uma intensificação do efeito Kirkendall, com crescimento e interconexão de poros, superando os ganhos estruturais advindos da difusão prolongada. Assim, tempos excessivos de sinterização podem comprometer a integridade microestrutural, promovendo a diminuição da densidade final do material (GUO ET AL., 2023; DUDINA ET AL., 2023).

## 6. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas ao longo do trabalho é possível concluir que a síntese da liga de alta entropia CrMnFeCoNi por sinterização convencional demonstrou ser uma rota viável para a obtenção de um material com características estruturais coerentes com as observadas em ligas produzidas por métodos consolidados, como a fusão por arco voltaico. A análise das microestruturas obtidas em diferentes tempos de sinterização evidenciou mudanças significativas, com evolução dos necks de ligação entre as partículas, redução gradativa da porosidade interparticular e melhoria da homogeneidade das propriedades mecânicas do material, demonstrando os efeitos típicos da sinterização.

A caracterização por DRX evidenciou a formação de uma única fase CFC para o material moído, precursor para a sinterização. E após a sinterização, a mesma fase foi mantida em todas as condições estudadas reforçando a estabilidade da liga mesmo em condições longas de sinterização.

Os ensaios de MEV-EDS, realizados nas amostras sinterizadas, corroboram essa estabilidade estrutural ao revelar uma microestrutura uniforme, sem evidências de precipitação de fases secundárias ou segregações visíveis. As análises químicas por mapeamento indicaram uma distribuição homogênea dos elementos constituintes ao longo da matriz, confirmando a manutenção da solução sólida multielementar e a ausência de regiões enriquecidas ou empobrecidas em determinados elementos, mesmo após 15 horas de sinterização.

A avaliação da cinética de formação de fases demonstrou a estabilidade termodinâmica da liga durante o processo. Esses resultados indicam que o material é estrutural e quimicamente estável mesmo sob tratamentos térmicos prolongados, o que é um indicativo positivo para sua aplicação em ambientes de alta temperatura ou em processos de fabricação que envolvam longos tempos de exposição térmica.

Os ensaios de microdureza mostraram correlação direta entre o tempo de sinterização e a dureza obtida. A análise mostra que o aumento do tempo de sinterização reduz progressivamente a dureza média, indicando crescimento de grão e redução de tensões internas. No entanto, a maior estabilidade e menor variabilidade obtidas com 15h de sinterização podem ser vantajosas em aplicações onde a consistência do material é mais crítica do que a dureza máxima. Portanto, a escolha do tempo de sinterização deve considerar o compromisso entre propriedades

mecânicas e estabilidade estrutural. Quando comparados a outros métodos de síntese descritos na literatura, como fusão por arco e conformação por spray, os resultados obtidos por sinterização se mostram competitivos, atingindo durezas iguais ou superiores, o que evidencia o potencial dessa rota como alternativa viável e eficiente para a produção de ligas com bom desempenho mecânico.

Esses resultados destacam a eficácia da sinterização convencional na preservação da estrutura desejada da liga CrMnFeCoNi, reforçando seu potencial como uma alternativa viável e controlada para a produção de ligas de alta entropia. Além disso, abre caminho para estudos futuros que explorem diferentes parâmetros de sinterização, como variação de temperatura e atmosfera, visando aprofundar o entendimento sobre os mecanismos de estabilidade de fase nesse sistema.

## REFERÊNCIAS

- AKHTAR, Shagil; SAAD, Mohammad; MISBAH, Mohd Rasikh; SATI, Manish Chandra. Recent Advancements in Powder Metallurgy: a review. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 5, n. 9, p. 18649-18655, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.210>.
- ANDRÉ, F. M. ; ARAUJO, A. F. ; CUNHA, D. F. ; HAYASHI, C. M. ; NETO, J. B. R. ; MESQUITA, A. L. M. ; TEIXEIRA, C. S. ; LOPES, L. U. ; FAITA, F. L. ; POFFO, C. M. . Structural, Thermal, and Magnetic Properties of Nanostructured High-entropy Alloy CrMnFeCoNi. **High Entropy Alloys & Materials**, v. 3, p. 1-10, 2024.
- ANGELO, P. C. and SABRAMANIAN, R., **Powder Metallurgy: Science, technology and applications**, PHI, 2008
- CAMPARI, Enrico Gianfranco; CASAGRANDE, Angelo; COLOMBINI, Elena; GUALTIERI, Magdalena Lassinantti; VERONESI, Paolo. The Effect of Zr Addition on Melting Temperature, Microstructure, Recrystallization and Mechanical Properties of a Cantor High Entropy Alloy. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 20, p. 5994, 12 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14205994>.
- CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro de. **Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica**. 2005. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- CANTOR, B.; CHANG, I.T.H.; KNIGHT, P.; VINCENT, A.J.B.. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 375-377, p. 213-218, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- CHAWLA, Vikas; PRAKASH, S.; SIDHU, B. S.. State of the Art: applications of mechanically alloyed nanomaterials.:a review. **Materials And Manufacturing Processes**, [S.L.], v. 22, n. 4, p. 469-473, 29 mar. 2007. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10426910701235900>.
- CIRINO, Caio Cesar Antunes. **Análise da adição do Carbetto de Silício na Liga de Alta Entropia FeMnCrCoNi produzida por fusão a arco voltaico**. 2023. 67 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Emt, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2023.
- CUI, Chen; WU, Meiping; MIAO, Xiaojin; ZHAO, Zishuo; GONG, Yuling. Microstructure and corrosion behavior of CeO<sub>2</sub>/FeCoNiCrMo high-entropy alloy coating prepared by laser cladding. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 890, p. 161826, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161826>.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R.. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. United States Of America: Pearson, 2014.
- DUDINA, Dina V.; KVASHNIN, Vyacheslav I.; MATVIENKO, Alexander A.; SIDELNIKOV, Anatoly A.; GAVRILOV, Alexander I.; UKHINA, Arina V.; JORGE, Alberto Moreira; GEORGARAKIS, Konstantinos. Towards a Better Understanding of the Interaction of Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub> Metallic Glass with Aluminum: growth of intermetallics and formation of kirkendall porosity during sintering. **Chemistry**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 138-150, 15 jan. 2023. MDPI. <http://dx.doi.org/10.3390/chemistry5010011>.

ESHEL, G.; LEVY, G. J.; MINGELGRIN, U.; SINGER, M. J.. Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. **Soil Science Society Of America Journal**, [S.L.], v. 68, n. 3, p. 736-743, maio 2004. Wiley.

<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2004.7360>

EVANS, Alexander; MARCHI, Christopher San; MORTENSEN, Andreas. **Metal Matrix Composites in Industry: an introduction and a survey**. Usa: Springer, 2003. 434 p.

FREITAS, Caio Chausse de. **Processamento semissólido de ligas de alta entropia: microestrutura, morfologia, reologia e comportamento mecânico de ligas do sistema CoCrCuFeNi**. 2021. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, 2021.

GAO, Michael C.YEH, J. W., LIAW, P. K., Zhang, Y.. **High-Entropy Alloys: fundamentals and applications**. Suíça: Springer, 2016. 524 p

GERMAN, Randall. **Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles**. Uk: Elsevier, 2014. 328 p.

GONÇALVES, Caroline Nazaré. **Estudo da evolução microestrutural e das propriedades mecânicas da liga de alta entropia CrMnFeCoNi submetida a processos termomecânicos**. 2023. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

GUO, Hucheng; RAO, Mei; ZHANG, Jian; WANG, Xuefei; LUO, Guoqiang; SHEN, Qiang. Electromigration-enhanced Kirkendall effect of Cu/Ti direct diffusion welding by sparking plasma sintering. **Journal Of Materials Processing Technology**, [S.L.], v. 315, p. 117933, jun. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.117933>.

GUO S, NG C, LU J, LIU CT. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. **Journal of Applied Physics**. [S.L.], v. 109, 2011; AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>

GUO, Sheng; LIU, C.T.. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase. **Progress In Natural Science: Materials International**, [S.L.], v. 21, n. 6, p. 433-446, dez. 2011. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0071\(12\)60080-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0071(12)60080-x).

HE, Feng; WANG, Zhijun; WU, Qingfeng; LI, Junjie; WANG, Jincheng; LIU, C.T.. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 126, p. 15-19, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.008>.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum, 1995, FIZ Karlsruhe

JI, Wei; FU, Zhengyi; WANG, Weimin; WANG, Hao; ZHANG, Jinyong; WANG, Yucheng; ZHANG, Fan. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. **Journal Of Alloys And Compounds**,

[S.L.], v. 589, p. 61-66, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.146>.

JIANG, Jipeng; LI, Shibo; HU, Shujun; ZHANG, Jing; YU, Wenbo; ZHOU, Yang. Comparison of high Cr white iron composites reinforced with directly added TiC and in situ formed TiC<sub>x</sub>. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 3140-3148, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.059>.

KILMAMETOV, A.; KULAGIN, R.; MAZILKIN, A.; SEILS, S.; BOLL, T.; HEILMAIER, M.; HAHN, H.. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 158, p. 29-33, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.031>.

KIMINAMI, Claudio Shyinti; CASTRO, Walman Benício de; OLIVEIRA, Marcelo Falcão de. **Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos**. São Paulo: Blucher, 2018.

KOVALCHENKO, M. S.; HREBENOK, T. P.; BRODNIKOVSKII, N. P.; ROGOZINSKAYA, A. A.. Features of Brittle Material Powder Compaction During Pressing. *Powder Metallurgy And Metal Ceramics*, [S.L.], v. 55, n. 5-6, p. 259-269, set. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-016-9801-4>.

KRAPIVKA, M. O.; MYSLYVCHENKO, O. M.; KARPETS, M. V.. Base Alloy Concept in the Development of High-Entropy Materials. **Powder Metallurgy And Metal Ceramics**, [S.L.], v. 56, n. 9-10, p. 589-598, jan. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-018-9932-x>.

MIRACLE, D.B.; SENKOV, O.N.. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, [S.L.], v. 122, p. 448-511, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.

MIRACLE, Daniel; MILLER, Jonathan; SENKOV, Oleg; WOODWARD, Christopher; UCHIC, Michael; TILEY, Jaimie. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. **Entropy**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 494-525, 10 jan. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/e16010494>.

MURTY, B.s.; YEH, J.W.; RANGANATHAN, S.; BHATTACHARJEE, P.P.. **High-Entropy Alloys**. USA: Elsevier, 2019.

OTTO, F.; DLOUHÝ, A.; SOMSEN, Ch.; BEI, H.; EGGELER, G.; GEORGE, E.P.. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Acta Materialia**, [S.L.], v. 61, n. 15, p. 5743-5755, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>.

PENG, Y.B.; ZHANG, W.; LI, T.C.; ZHANG, M.y.; WANG, L.; SONG, Y.; HU, S.H.; HU, Y.. Microstructures and mechanical properties of FeCoCrNi high entropy alloy/WC reinforcing particles composite coatings prepared by laser cladding and plasma cladding. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [S.L.], v. 84, p. 105044, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105044>.

POFFO, C. M. ; ARAUJO, A. F. ; CUNHA, D. F. ; CIRINO, C. C. A. ; RODRIGUES NETO, J. B. ; HAYASHI, C. . **Microstructure and Mechanical characterization of SiC-reinforced CrMnFeCoNi high entropy alloy**. In: XXII B-MRS Meeting, 2024,

Santos. Proceedings of the XXII B-MRS Meeting. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2024. v. 1. p. 1330.

PRŮŠA, Filip; IENKOVÁ, Alexandra; KUČERA, Vojtěch; ČAPEK, Jaroslav; VOJTĚCH, Dalibor. Properties of a high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 734, p. 341-352, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.014>.

RODRIGUES, Daniel. **Metalurgia do pó: produtos sinterizados e manufatura aditiva**. São Paulo: Blucher, 2024. 206 p.

SAMAL, Prasan K.; NEWKIRK, Joseph W.. ASM Handbook, Volume 7: **Powder Metallurgy**. [S. L.]: Asm International, 2015.

SOUSA, Gustavo Henrique. **Caracterização microestrutural e mecânica da liga de alta entropia CrMnFeCoNi conformada por laminação**. 2019. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

SOUSA, G.H.; ZEPON, G.; MAZZER, E.M.. Microstructure evolution and strengthening by cold rolling of CrMnFeCoNi high-entropy alloy processed by spray forming. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 793, p. 139814, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2020.139814>.

SURYANARAYANA, C.. Mechanical alloying and milling. **Progress In Materials Science**, [S.L.], v. 46, n. 1-2, p. 1-184, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6425(99)00010-9).

TAKEUCHI, Akira; AMIYA, Kenji; WADA, Takeshi; YUBUTA, Kunio; ZHANG, Wei; MAKINO, Akihiro. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys. **Entropy**, [S.L.], v. 15, n. 9, p. 3810-3821, 12 set. 2013. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/e15093810>.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R.. **An Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute Of Materials, 1993. ]

VALVERDE, Jose Manuel; CASTELLANOS, Antonio. Compaction of fine powders: from fluidized agglomerates to primary particles. **Granular Matter**, [S.L.], v. 9, n. 1-2, p. 19-24, 5 ago. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10035-006-0022-2>.

VAN NGUYEN, Chung; SISTLA, Sree Koundinya; VAN KEMPEN, Stanley; GIANG, Ngoc Anh; BEZOLD, Alexander; BROECKMANN, Christoph; LANGE, Friederike. A comparative study of different sintering models for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal Of The Ceramic Society Of Japan**, [S.L.], v. 124, n. 4, p. 301-312, 2016. Ceramic Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.15257>.

VARALAKSHMI, S.; KAMARAJ, M.; MURTY, B.s.. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 460, n. 1-2, p. 253-257, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>.

YEH, J.-W.; CHEN, S.-K.; LIN, S.-J.; GAN, J.-Y.; CHIN, T.-S.; SHUN, T.-T.; TSAU, C.-H.; CHANG, S.-Y.. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal

Elements: novel alloy design concepts and outcomes. **Advanced Engineering Materials**, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 299-303, maio 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200300567>.

YEH, Jien-Wei. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. **Jom**, [S.L.], v. 65, n. 12, p. 1759-1771, 4 out. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>.

YEH, Jien-Wei. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys. **Jom**, [S.L.], v. 67, n. 10, p. 2254-2261, 19 ago. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-015-1583-5>.

ZHANG, Y.; ZHOU, Y. J.; LIN, J. P.; CHEN, G. L.; LIAW, P. K.. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. **Advanced Engineering Materials**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 534-538, jun. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200700240>.

ZHANG Q, LIN D, DENG B, XU X, NIAN Q, JIN S, LEEDY KD, LI H, CHENG GJ. Flyweight, Superelastic, Electrically Conductive, and Flame-Retardant 3D Multi-Nanolayer Graphene/Ceramic Metamaterial. **Adv Mater**. 2017 Jul;29(28). doi: 10.1002/adma.201605506. Epub 2017 May 29. PMID: 28556473.

ZHANG Y, KOCH CC, MA SG, ZHANG H, PAN Y. **Fabrication routes**. In: High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications. 2016. p. 151–79.