

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

Agnes Letícia de Souza Trindade

**Síntese e Caracterização da Liga Nanoestruturada de Alta Entropia TiCoMoNbFe  
obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia**

Blumenau

2023

Agnes Letícia de Souza Trindade

**Síntese e Caracterização da Liga Nanoestruturada de Alta Entropia TiCoMoNbFe  
obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em  
Engenharia de Materiais da Coordenadoria Especial de  
Engenharia de Materiais da Universidade Federal de  
Santa Catarina como requisito para a obtenção do título  
de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Michel Poffo

Coorientador: Daniel Fonseca da Cunha

Blumenau

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Trindade, Agnes Leticia de Souza  
Síntese e Caracterização da Liga Nanoestruturada de Alta Entropia TiCoMoNbFe obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia / Agnes Leticia de Souza Trindade ; orientador, Cláudio Michel Poffo, coorientador, Daniel Fonseca da Cunha, 2023.  
96 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Ligas de Alta Entropia.  
3. Moagem Mecânica. 4. Ligas Nanoestruturadas. 5. Estrutura  
Cristalina. I. Poffo, Cláudio Michel. II. Cunha, Daniel  
Fonseca da . III. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

**Síntese e Caracterização da Liga Nanoestruturada de Alta Entropia TiCoMoNbFe  
obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheira de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Blumenau, 19 de junho de 2023.

---

Acadêmico:

Agnes Letícia de Souza Trindade

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Cláudio Michel Poffo

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

---

Eng. de Materiais: Catarina Meiko Hayashi

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Nara Rubiano da Silva

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho à minha família, em especial mulheres fortes que sempre me inspiraram, minha mãe a minha avó, Nara e Madalena. Dedico também ao meu irmão, Arthur e amigos!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente toda a minha família por todo apoio, carinho e esforço para que fosse possível me conduzir até aqui. Agradeço à minha mãe e avó, mulheres guerreiras que sempre me ensinaram a ser forte e ter coragem para seguir com os meus sonhos, sem elas esse trabalho não poderia ser concluído. Obrigada, mãe, por me mostrar que mulheres também podem ser engenheiras cientistas fortes!

Agradeço a Deus por me dar saúde e energia para conseguir conduzir esta pesquisa, me guiando nos caminhos corretos. Os agradecimentos se estendem ao meu orientador, Professor Dr. Cláudio Michel Poffo, pela oportunidade, confiança e comprometimento durante a confecção deste trabalho, e toda a graduação que sempre esteve presente para prestar auxílio quando necessário. Sem seu conhecimento e apoio, este trabalho não seria concluído. Meu imenso agradecimento! Obrigada!

Obrigada aos integrantes do grupo de pesquisa GESMAT, os estudantes de pós-graduação Felipe Martina, Catarina e Athos, e aos outros alunos de graduação Pablo e Jean por toda ajuda na produção da pesquisa. Também ao meu coorientador Daniel Fonseca da Cunha que me auxiliou a conduzir este trabalho com clareza e comprometimento.

Não seria possível concluir este ciclo sem agradecer a todos os meus amigos que passaram por este processo da minha graduação, todos vocês foram essenciais proporcionando momentos agradáveis e confortáveis.

Agradeço também à Universidade Federal de Santa Catarina, campus Blumenau e Florianópolis, por abrirem as suas portas, fornecerem e zelarem por um ensino de qualidade.

Gratidão!

## RESUMO

Ligas metálicas são utilizadas pelos seres humanos desde a antiguidade, evoluindo em conjunto com a humanidade até os dias atuais atravessando diversas eras como, idade do Bronze, Ferro. Apesar da vasta variedade de ligas existentes, ainda há a demanda de materiais com propriedades mais específicas e superiores. Diante deste cenário, nos anos 2000 iniciou-se uma nova proposta, as ligas de alta entropia. Composto por 5 a 13 elementos diferentes em proporções atômicas variando entre 5-35% e apresenta entropia configuracional maior que 12,4 J/mol.K. O presente trabalho de conclusão de curso buscou sintetizar uma liga de alta entropia composta por Titânio (Ti), Cobalto (Co), Molibdênio (Mo), Nióbio (Nb) e Ferro (Fe) em proporções equiatômicas. Este material foi submetido ao processo de moagem mecânica de alta energia (Mechanical Alloying) pelo período total de 12 horas, entre os intervalos foi aplicado o ensaio de Difratometria de Raio X (DRX) de modo a conhecer as fases presentes na liga e como o padrão se altera com o aumento do tempo de moagem. A fim de calcular a difusividade térmica, o ensaio de Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (Photoacoustic Absorption Spectroscopy - PAS) foi executado. Realizou-se também o ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para avaliar a estabilidade térmica da liga de alta entropia. O ensaio de PAS foi realizado nos intervalos de 0, 1, 2, 4 e 6 horas de moagem, demonstrando um padrão de redução da difusividade térmica com o aumento do tempo de moagem. O ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi aplicado nos intervalos de 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas de moagem, indicando comportamentos distintos, sendo endotérmico nas primeiras horas de moagem e exotérmico a partir da quarta hora. Difratometria de Raio X (DRX) foi aplicada em 6 e 12 horas de moagem, indicando a formação de uma liga de alta entropia com uma fase primária cúbica de corpo centrado (CCC) e uma secundária cúbica de fase centrada (CFC), evidenciando traços de uma estrutura desorganizada.

**Palavras-chave:** Liga de Alta Entropia, Ligas Metálicas, Moagem Mecânica de Alta Energia, Estrutura Cristalina, Difusividade Térmica.

## ABSTRACT

Metal alloys have been used by humans since ancient times, evolving alongside humanity to the present day, spanning different eras such as the Bronze Age and Iron Age. Despite the wide variety of existing alloys, there is still a demand for materials with more specific and superior properties. In this scenario, a new proposal emerged in the 2000s: high entropy alloys. This type of alloy is typically composed of 5 to 13 different elements in atomic proportions ranging from 5-35% and exhibits configurational entropy greater than  $12.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . This undergraduate thesis aimed to synthesize a high entropy alloy composed of Titanium (Ti), Cobalt (Co), Molybdenum (Mo), Niobium (Nb), and Iron (Fe) in equiatomic proportions, characterizing some properties. This material underwent a total of 12 hours of high-energy mechanical alloying, and during intervals, X-ray Diffraction (XRD) analysis was performed to identify the phases present in the alloy and how the pattern changes with increasing milling time. In order to calculate thermal diffusivity, Photoacoustic Absorption Spectroscopy (PAS) was conducted. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was also performed to evaluate the thermal stability of the high entropy alloy. PAS analysis was carried out at intervals of 0, 1, 2, 4, and 6 hours of milling, demonstrating a pattern of decreasing thermal diffusivity with increasing milling time. DSC analysis was conducted at intervals of 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, and 12 hours of milling, indicating distinct behaviors, with endothermic behavior in the initial hours of milling and exothermic behavior starting from the fourth hour. X-ray Diffraction (XRD) was performed at 6 and 12 hours of milling, indicating the formation of a high entropy alloy with a primary body-centered cubic (BCC) phase and a secondary face-centered cubic (FCC) phase, revealing traces of a disorganized structure.

**Keywords:** High Entropy Alloy, Metallic Alloys, High Energy Mechanical Grinding, Crystal Structure, Thermal Diffusivity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação de soluções sólidas substitucionais e intersticial .....	22
<b>Figura 2.</b> Comparativo de pesquisas de Ligas de Alta Entropia com Ligas metálicas padrão .....	24
<b>Figura 3.</b> Ligas com cinco elementos principais em (A) diferentes fases e (B) fase única em solução sólida. ....	25
<b>Figura 4.</b> Efeito da Distorção Severa na rede.....	27
<b>Figura 5.</b> Variação de energia potencial durante a difusão de uma Liga de Alta Entropia e um elemento puro (Energia vs Caminho Difusional).....	28
<b>Figura 6.</b> Variação da dureza de uma liga AlCoCrCuFe com a adição de alumínio.....	29
<b>Figura 7.</b> Valor de entalpia de mistura versus diferença de tamanho atômico para algumas ligas de alta entropia.....	32
<b>Figura 8.</b> Diagrama formação de fases com base na diferença de raio atômico e parâmetro $\Omega$ .....	33
<b>Figura 9.</b> Padrões de difração de raios X de ligas: Al <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Cr <sub>25</sub> Fe <sub>25</sub> , b Al <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> , c Al <sub>10</sub> Co <sub>30</sub> Cr <sub>20</sub> Fe <sub>35</sub> Ni <sub>5</sub> , d Al <sub>15</sub> Co <sub>30</sub> Cr <sub>15</sub> Fe <sub>40</sub> Ni <sub>5</sub> .....	35
<b>Figura 10.</b> Estruturas cristalinas básicas. (CCC, CFC e HC) .....	36
<b>Figura 11.</b> Propriedades refratárias de ligas de alta entropia comparada a superligas convencionais. ....	37
<b>Figura 12.</b> Ilustração bidimensional de um sólido nanocristalino, em que a parte preta representa os componentes cristalinos e a parte branca representa o componente interfacial. ....	40
<b>Figura 13.</b> Modelo representativo de possíveis colisões envolvidas no processo de moagem: Colisão envolvendo esfera + pó + parede e envolvendo esfera + pó + esfera.....	46
<b>Figura 14.</b> Colisão entre esfera, partícula e parede do recipiente de moagem. ....	50
<b>Figura 15.</b> Funcionamento de um moinho de bolas convencional .....	51
<b>Figura 16.</b> Representação do esquema de um moinho planetário. ....	52
<b>Figura 17.</b> Representação do processo via conformação por spray .....	53
<b>Figura 18.</b> Fluxograma da metodologia experimental empregada na liga .....	55
<b>Figura 19.</b> Materiais precursores: Ferro (Fe), Cobalto (Co), Titânio (Ti), Nióbio (Nb) e Molibdênio (Mo).....	56
<b>Figura 20.</b> (a) Moinho SPEX 8000M aberto com o jarro pronto para moagem; (b) Jarro preparado para moagem. ....	58
<b>Figura 21.</b> Aparelho utilizado na pesquisa .....	62
<b>Figura 22.</b> Pastilha conformada por prensagem para realizar ensaio PAS.....	63
<b>Figura 23.</b> DSC 2010 utilizado na pesquisa. ....	64
<b>Figura 24.</b> DRX para o material submetido a 6 horas de moagem .....	65
<b>Figura 25.</b> Padrão experimental e padrão para os elementos puros. ....	67
<b>Figura 26.</b> DRX para o material submetido a 12 horas de moagem .....	68
<b>Figura 27.</b> Padrão de DRX para 6 e 12 horas de moagem. ....	69
<b>Figura 28.</b> Refinamento para amostra com 6 horas de moagem. ....	70
<b>Figura 29.</b> Refinamento para amostra com 12 horas.....	71
<b>Figura 30.</b> Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 0 h de moagem .....	76
<b>Figura 31.</b> Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 1 h de moagem .....	76
<b>Figura 32.</b> Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 2 h de moagem .....	77
<b>Figura 33.</b> Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 4 h de moagem .....	77
<b>Figura 34.</b> Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 6 h de moagem .....	78
<b>Figura 35.</b> Perfil de difusividade pelo tempo de moagem para a liga de alta entropia. ....	80
<b>Figura 36.</b> Região de coeficiente linear $f - 1$ para amostra de 0h de moagem.....	82
<b>Figura 37.</b> Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 0 h de moagem. ....	82
<b>Figura 38.</b> Região de coeficiente linear $f - 1$ para amostra de 1 h de moagem.....	83
<b>Figura 39.</b> Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 1 h de moagem. ....	83
<b>Figura 40.</b> Região de coeficiente linear $f - 1$ para amostra de 2 h de moagem.....	84
<b>Figura 41.</b> Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 2 h de moagem. ....	84
<b>Figura 42.</b> Região de coeficiente linear $f - 1$ para amostra de 4 h de moagem.....	85
<b>Figura 43.</b> Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 4 h de moagem. ....	85

<b>Figura 44.</b> Região de coeficiente linear $f - 1$ para amostra de 6 h de moagem.....	86
<b>Figura 45.</b> Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 6 h de moagem. ....	86
<b>Figura 46.</b> Calorimetria diferencial de varredura para liga TiCoMoNbFe.....	88
<b>Figura 47.</b> Curvas DSC para as primeiras horas de moagem.....	89
<b>Figura 48.</b> Padrão das curvas DSC para as últimas amostragens.....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Entropia configuracional em função do número de elementos do sistema.....	26
<b>Tabela 2.</b> Composições químicas gerais e composição de fase das ligas estudadas obtidas por meio de análise de raios-X.....	35
<b>Tabela 3.</b> Principais características dos elementos puros da Liga TiCoMoNbFe .....	41
<b>Tabela 4.</b> Massa dos elementos precursores individualmente para a formação da liga. ....	58
<b>Tabela 5.</b> Espessuras das amostras para o ensaio PAS, juntamente com o tempo de moagem.....	63
<b>Tabela 6.</b> Cartões base da liga TiCoMoNbFe .....	66
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros de rede teóricos e refinados pelo Método Rietveld .....	72
<b>Tabela 8.</b> Resultados das % estruturais considerando 6 e 12 horas de moagem .....	72
<b>Tabela 9.</b> Resultados para identificação da taxa de cristalinidade .....	73
<b>Tabela 10.</b> Valor de FWHM para o primeiro pico de DRX .....	74
<b>Tabela 11.</b> Tamanho médio de cristalito para a liga TiCoMoNbFe referente aos diferentes tipos de moagem.....	74
<b>Tabela 12.</b> Difusividade térmica da liga de alta entropia em função do tempo de moagem. ....	78
<b>Tabela 13.</b> Range de pontos utilizado nas análises.....	81
<b>Tabela 14.</b> Flexão termoelástica obtidas. ....	87

## LISTA DE EQUAÇÕES

$$(1) \quad \Delta S_{conf} = K_B \cdot \ln w$$

$$(2) \quad w = \sum X_i \ln X_i$$

$$(3) \quad \Delta S_{conf} = -R \sum X_i \ln X_i$$

$$(4) \quad \Delta S_{conf} = R \cdot \ln(n)$$

$$(5) \quad P + F = C + 1$$

$$(6) \quad \delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i \cdot \left(\frac{1 - d_i}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot d_i}\right)^2}$$

$$(7) \quad \Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1; i \neq j}^n \Delta H_{ij} C_i C_j$$

$$(8) \quad \Omega = \frac{T_m \Delta S}{|\Delta H_{mix}|}$$

$$(9) \quad T_m = \sum_{i=1}^n X_i (T_i)$$

$$(10) \quad BPR = \frac{Mesferas}{Mpó}$$

$$(11) \quad \text{TiCoMoNbFe} = 1 \text{ mol}$$

$$(12) \quad n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

$$(13) \quad \text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\text{Área total do picos}}{\text{Área total da curva}}$$

$$(14) \quad \text{Componente Interfacial}(\%) = 100 - \text{Cristalinidade}(\%)$$

$$(15) \quad D = \frac{0,91 * \lambda}{FWHM * \cos(\theta)}$$

$$(16) \quad \alpha = \pi \left(\frac{Ls}{a}\right)^2$$

$$(17) \quad Y = P1 + a * tg\left(\frac{1}{P2 \sqrt{\frac{nX}{P3}}}\right)$$

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

$\Omega$  - Estabilidade da liga  
 $\Sigma$  - Somatorio  
 $\Phi_{ph}$  - Fase do sinal  
 $\mu\text{m}$  – Micrometro ( $10^{-6}\text{m}$ )  
 $\lambda$  – Comprimento de Onda  
 $\Delta S_{conf}$  – Entropia Configuracional  
 $\Delta H_{mix}$  – Entalpia de Mistura  
 $\delta$  - Diferença de raio atômico  
 $\pi$  – Pi (3,1415)  
 $\alpha$  - Difusividade térmica  
 $X_i$  – Fração Molar  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina  
u.a. – Unidades Arbitrárias  
Ti - Titânio  
R – Constante Universal dos Gases  
PAS – Espectroscopia Fotoacústica  
°C – Graus Celsius  
Ni – Níquel  
Nb – Nióbio  
 $N_A$  – Número de Avogrado  
mW – Miliwatts  
Mo – Molibdênio  
Mn – Manganês  
MET – Microscópio Eletrnico de Transmissão  
MA – Mechanical Alloying  
 $K_B$  – Constante de Boltmann  
Ls – Espessura  
LAE – Liga de Alta Entropia  
K – Kelvin  
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database  
Hz – Hertz  
HC – Hexagonal Compacta

GSAS – General Structure Analysis System

FWHM – *Full Width at Half Maximum*

Fe – Ferro

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

DRX - Difração de Raio X

Cr – Cromo

Co – Cobalto

CFC – Cúbica de Face Centrado

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

BPR – *Ball to Powder Ratio*

ACP – Agente Controlador de Processo

$\alpha$  – Coeficiente Angular

Å – Angstrom

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.1.1 <i>Objetivos Específicos.....</i>	20
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>21</b>
3.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE LIGAS METÁLICAS .....	21
3.2 LIGAS METÁLICAS E INTERMETÁLICOS .....	21
3.2.1 <i>Soluções Substitucional e Intersticial.....</i>	22
3.3 SURGIMENTO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA .....	23
3.4 LIGAS DE ALTA ENTROPIA.....	24
3.4.1 <i>Definição das Ligas de Alta Entropia .....</i>	24
3.5 CARACTERÍSTICAS DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA .....	27
3.5.1 <i>Efeito da Distorção Severa de Rede.....</i>	27
3.5.2 <i>Efeito da Difusão Lenta.....</i>	28
3.5.3 <i>Efeito Coquetel (“Cocktail”) .....</i>	29
3.5.4 <i>Efeito da Alta Entropia.....</i>	30
3.6 PARÂMETROS PARA FORMAÇÃO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA .....	30
<b>3.6.1 Diferença de Tamanho Atômico (<math>\delta</math>).....</b>	<b>30</b>
<b>3.6.2 Entalpia de Mistura (<math>\Delta H_{mix}</math>) .....</b>	<b>31</b>
3.6.3 <i>Relação entre diferença de raio atômico e entalpia de mistura.....</i>	32
3.6.4 <i>Parâmetro <math>\Omega</math>.....</i>	33
3.7 LIGAS DE ALTA ENTROPIA SIMILARES A TiNbMoCoFe .....	34
3.8 ESTRUTURAS CRISTALINAS DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA.....	36
3.8.1 <i>Cristais Cúbicos .....</i>	38
3.8.2 <i>Cristais Hexagonais .....</i>	39
3.9 LIGAS NANOESTRUTURADAS .....	39

3.10 ELEMENTOS PUROS .....	41
3.10.1 Ferro.....	41
3.10.2 Titânio.....	42
3.10.3 Nióbio .....	43
3.10.4 Molibdênio.....	43
3.10.5 Cobalto .....	44
3.11 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA .....	44
3.11.1 Moagem Mecânica .....	44
3.11.2 Conformação por spray.....	52
3.11.3 Fusão a arco.....	53
<b>3.11.4 Sinterização .....</b>	<b>54</b>
<b>3.11.5 Fusão a Laser .....</b>	<b>54</b>
<b>4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>55</b>
4.1 MATERIAIS .....	55
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	56
4.2.1 Cálculo do BPR e Esqueométrico .....	56
4.3 PROCESSO DE SÍNTESE.....	58
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES .....	59
4.4.1 Difração de raio X.....	59
4.4.2 Método de Rietveld.....	61
4.4.3 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.....	62
4.4.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	64
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	65
5.2 MÉTODO RIETVELD.....	69
5.2.1 Refinamento estrutural .....	69
5.2.2 Taxa de Cristalinidade .....	72

5.2.3 <i>Tamanho médio de cristalito</i> .....	74
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA (PAS) .....	75
5.3.1 <i>Termalização intra banda não radioativa</i> .....	75
5.3.2 <i>Flexão termoelástica</i> .....	80
5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	88
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>91</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>93</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de materiais metálicos, bem como sua evolução, está diretamente ligada ao desenvolvimento da sociedade humana. A produção da primeira liga metálica remonta a milhares de anos atrás, chegando à antiguidade, com civilizações como os sumérios, egípcios e chineses. A partir da Revolução Industrial, houve uma crescente demanda por novos materiais metálicos que pudessem atender às necessidades da sociedade. Essa demanda impulsionou avanços significativos na tecnologia de fabricação de ligas metálicas, resultando em materiais metalúrgicos utilizados até os dias atuais nos setores industriais, como o aço, ferro fundido, bronze entre outras combinações. (CONGRESSP, 2018)

No entanto, à medida que a ciência dos materiais avançou e as técnicas de pesquisa se tornaram mais sofisticadas, necessidades de materiais com melhores propriedades foram criadas, emergindo o conceito de ligas de alta entropia, também conhecidas como ligas multicomponentes.

O estudo e a produção de ligas de alta entropia têm despertado grande interesse na comunidade científica e industrial nos últimos anos. Tais ligas, conhecidas também como LAEs, têm como base criar uma estrutura desordenada, em que a presença de múltiplos elementos em proporções equimolares ou não dificulta a formação de fases intermetálicas indesejáveis, promovendo uma distribuição homogênea dos átomos e resultando em materiais com propriedades superiores às ligas convencionais.

Apesar do conceito de ligas de alta entropia ter sido idealizado há muito tempo, foi somente no início do século XXI que o termo "alta entropia" foi introduzido na literatura científica para descrever um novo grupo de materiais. A primeira liga foi desenvolvida em 2004 por Yeh, que produziram uma liga de cinco elementos à base de ferro, cromo, cobalto, níquel e manganês. Essa descoberta abriu as portas para pesquisas adicionais nesse campo emergente e estimulou o interesse em explorar as propriedades e aplicações das ligas de alta entropia. (YEH *et al.*, 2004)

Desde então, muitos estudos têm sido produzidos a fim de compreender melhor as propriedades e o comportamento desse grupo de ligas. Variando as combinações de elementos, bem como o processamento das mesmas. Até o ano de 2015, o número de pesquisas sobre o tema era de 371 artigos acadêmicos publicados. (GAO *et al.*, 2016)

A classe de ligas metálicas de alta entropia tem como objetivo desenvolver materiais com novas propriedades, que contemplem alta resistência mecânica, dureza, estabilidade térmica, resistência à corrosão e propriedades magnéticas. Essas ligas devem ser compostas por no

mínimo 5 elementos em proporções atômicas variando entre 5-35% e apresentar entropia configuracional maior que 12,4 J/mol.K. (GAO *et al.*, 2016)

Elas podem apresentar estruturas cristalinas simples, que podem variar conforme a composição química da liga, o método de síntese e produção. É essencial compreender esses fatores para controlar a formação cristalina, bem como otimizar esse tipo de material.

Os diferentes elementos presentes neste modelo de liga se distribuem de forma aleatória nos sítios cristalinos, resultando em uma estrutura cristalina com baixa ordenação com uma solução sólida contínua. Alguns exemplos dessas estruturas incluem: estrutura cúbica de face centrada (CFC), estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e estrutura hexagonal compacta (HC). (YEH *et al.*, 2004)

Ligas de alta entropia com titânio em sua composição vem ganhando grande espaço dentro da área de Ciência dos Materiais. Estas ligas apresentam características únicas devido a estabilidade de fases e, resistência á oxidação o que as tornam boas candidatas a aplicações em Biomateriais (TORRENTO, 2022)

No entanto, as pesquisas com titânio estão em estágio iniciais e continuam sendo um vasto campo a ser explorador na área acadêmica. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo contribuir para a análise de ligas de alta entropia com titânio.

O presente estudo sintetizou uma liga de alta entropia composta pelos elementos: titânio (Ti), cobalto (Co), molibdênio (Mo), nióbio (Nb) e ferro (Fe) em proporções equiatômicas, utilizando a técnica de moagem mecânica. Essas ligas foram caracterizadas para compreender suas propriedades estruturais e térmicas, por meio das técnicas de difratometria de raio X, espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar uma liga de alta entropia TiCoMoNbFe a partir da técnica de moagem mecânica, caracterizando suas propriedades estruturais e térmicas.

#### **2.1.1 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos do presente trabalho estão citados abaixo:

- Sintetizar a liga de alta entropia TiCoMoNbFe pela técnica de moagem mecânica, por meio de um moinho de alta energia;
- Analisar estabilidade térmica através de medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a cada 2 horas de moagem;
- Analisar a difusividade térmica da liga através de ensaios de Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS), a cada 2 horas de moagem;
- Caracterizar a liga processada via técnica de DRX, para entendimento das estruturas cristalinas;
- Utilizar o método de Rietveld a fim de obter os parâmetros estruturais refinados;
- Calcular os tamanhos de cristalito da fase de Alta Entropia;
- Observar a estabilidade estrutural da fase de Alta Entropia.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE LIGAS METÁLICAS

O desenvolvimento da humanidade está diretamente ligado as evoluções das habilidades humanas de manipular os materiais disponibilizados pela natureza. Os primeiros seres humanos tiveram acesso a apenas um número muito limitado de materiais, como: pedra, madeira, argila, peles, e assim por diante. Com o tempo técnicas foram desenvolvidas para a produção de materiais que tinham propriedades superiores àquelas dos materiais naturais; esses novos materiais incluíam as cerâmicas e vários metais. (CALLISTER, 2010)

O uso de ligas metálicas conta com uma longa história que remonta aos tempos antigos, sendo caracterizado por meio da Idade dos Metais que durou dos anos de 5 mil a.C até 4 mil a.C. Tal era contemplou a Idade do Cobre (3500 a.C até 1200 a.C), Idade do Bronze (3000 a.C até 700 a.C), Idade do Ferro (1200 a.C até 1000 a.C) e Idade do Aço (após os anos 1400). (NAVARRO, 2006)

A produção de materiais metálicos com características específicas de desempenho e propriedades mecânicas foi uma necessidade. Partindo da grande inovação tecnológica exigida, a pesquisa voltada a ligas metálicas aumentou totalizando em torno de 30 ligas metálicas com composição de um a dois elementos no último século. (GAO *et al.*, 2016)

Com o tempo, as ligas metálicas foram sendo utilizadas em uma ampla gama de aplicações, desde estruturas de construção e engenharia até dispositivos médicos e eletrônicos. Hoje, existem milhares de ligas metálicas diferentes disponíveis, cada uma com suas próprias características de desempenho e propriedades mecânicas. (CONGRESSP, 2018)

#### 3.2 LIGAS METÁLICAS E INTERMETÁLICOS

As ligas metálicas são materiais que contêm dois ou mais elementos metálicos, que são introduzidos em proporções específicas para produzir propriedades desejáveis, como maior resistência mecânica, resistência à corrosão e outras propriedades. Essas ligas podem ser classificadas em dois tipos principais: soluções sólidas e compostos intermetálicos. (CALLISTER, 2018)

As soluções sólidas são ligas em que dois ou mais elementos metálicos são misturados em proporções que produzem uma solução homogênea. Nesse tipo de liga, os átomos dos elementos de liga interagem de modo a formar uma estrutura, produzindo um material com

propriedades mecânicas e químicas únicas. Exemplos de soluções sólidas incluem aços, latões, ligas de alumínio e ligas de alta entropia.

Já os compostos intermetálicos são materiais que consistem na combinação de dois ou mais elementos metálicos, formando uma estrutura com propriedades distintas das dos elementos individuais, eles podem apresentar diversas estruturas cristalinas, como cúbica, tetragonal, hexagonal, entre outras, dependendo da composição dos elementos e das condições de formação. São frequentemente encontrados em ligas metálicas, onde desempenham um papel importante na determinação das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do material. (REED, 2009)

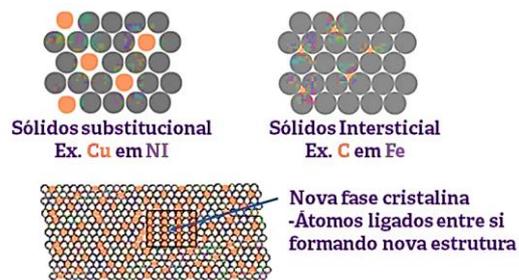
### 3.2.1 Soluções Substitucional e Intersticial

As soluções sólidas podem ser classificadas em soluções substitucionais e soluções intersticiais, dependendo de como os átomos de liga são incorporados na matriz cristalina do metal de base. Na solução substitucional, os átomos de liga substituem os átomos do metal de base na rede cristalina, enquanto mantêm a estrutura cristalina básica. Essa substituição pode ocorrer se os átomos de liga tiverem raios atômicos diferindo entre si em até aproximadamente 15 % de volume. (CALLISTER, 2018)

Já na solução intersticial, os átomos de liga são pequenos demais para substituir completamente os átomos do metal de base, portanto, eles se encaixam nos interstícios (espaços vazios) na matriz cristalina do metal de base. Isso pode resultar em um aumento significativo na dureza e na resistência da liga. Um exemplo comum de solução intersticial é o aço-carbono, em que o carbono é pequeno demais para substituir os átomos de ferro, portanto, ocupa os espaços intersticiais na matriz cristalina do ferro. (CALLISTER, 2018)

Na Figura 1 é possível analisar uma representação gráfica de como os átomos se organizam.

**Figura 1.** Representação de soluções sólidas substitucionais e intersticial



*Tipos de ligação química em ligas*

Fonte: (SANTANA, 2023)

### 3.3 SURGIMENTO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA

As ligas de alta entropia (LAE s) são um tipo relativamente novo de ligas metálicas, que foram descobertas na década de 2000. Elas são compostas por pelo menos cinco elementos metálicos, o que resulta em uma estrutura de cristal única, comumente referida como "caos de elementos". Esse tipo de liga tem atraído muita atenção nos últimos anos, devido às suas propriedades únicas e promissoras. (GAO *et al.*, 2016)

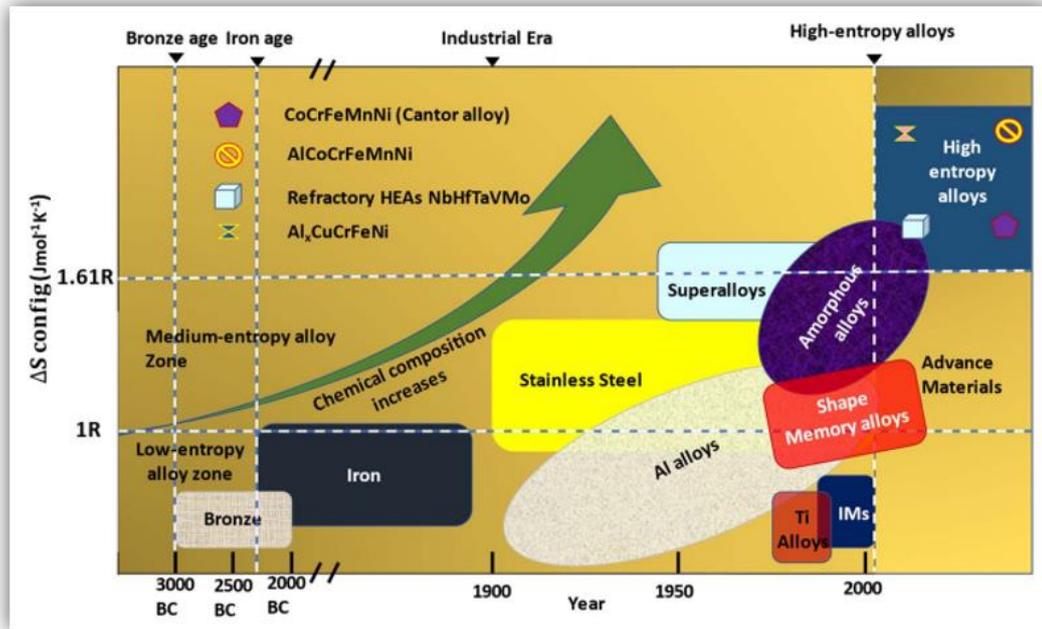
As LAE s foram descobertas pela primeira vez em 2004, quando um grupo de pesquisadores liderados pelo professor Jien-Wei Yeh da Universidade Nacional de Tsing Hua, em Taiwan, produziu uma liga de AlCoCrCuFeNi. Eles descobriram que essa liga exibia alta resistência mecânica e excelente resistência à corrosão, o que despertou o interesse em estudar mais sobre as LAE s. (YEH *et al.*, 2004)

Desde então, muitas outras combinações de elementos foram exploradas para criar ligas de alta entropia, incluindo elementos refratários, como molibdênio e tungstênio, bem como elementos de terras raras, como lantânio e cério. As LEAs se mostram promissoras em aplicações de alta temperatura, como em turbinas de gás e em aeronaves, devido à sua resistência a altas temperaturas e à oxidação. (GAO *et al.*, 2016)

A pesquisa em LAE s continua a avançar, com cientistas explorando novas combinações de elementos e otimizando as propriedades dessas ligas para aplicações práticas em diversas áreas da engenharia. (MIRACLE *et al.*, 2017)

Na Figura 2, é demonstrado o crescimento de pesquisas relacionadas ao tema de Ligas de Alta Entropia. Conforme os humanos evoluíram no desenvolvimento de materiais, nota-se que a complexidade relacionada à entropia de configuração dos materiais foi evoluindo juntamente com a humanidade, com o desenvolvimento de ligas complexas com diversos elementos de liga adicionados para alcançar determinadas propriedades desejadas para a aplicação pretendida. Isso culminou no desenvolvimento de ligas de alta entropia, alcançando até o momento o maior nível de entropia configuracional.

**Figura 2.** Comparativo de pesquisas de Ligas de Alta Entropia com Ligas metálicas padrão.



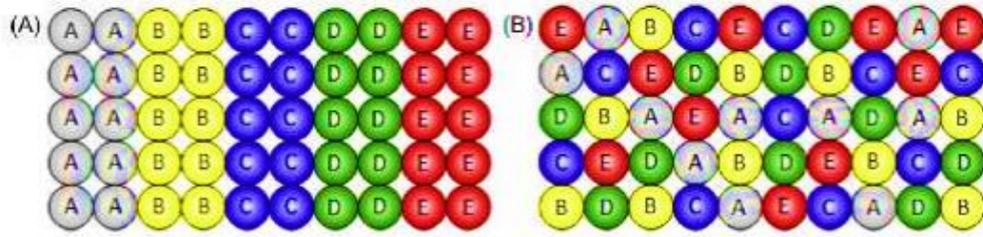
Fonte: (KUMAR *et al.*, 2022)

### 3.4 LIGAS DE ALTA ENTROPIA

#### 3.4.1 Definição das Ligas de Alta Entropia

Gao (2016) informa que as ligas de alta entropia são definidas com base na complexidade da composição da liga, que deve envolver no mínimo cinco elementos distintos variando a composição entre 5 e 35%. No entanto, é importante destacar que a quantidade de elementos presente na liga não é o único fator determinante para classificar uma liga como LAE s. Com base em Otto (2013), para uma liga ser considerada uma Liga de Alta Entropia, deve apresentar uma única fase em solução sólida, ou seja, os elementos devem estar distribuídos de maneira homogênea e aleatória, sem que haja a formação de fases segregadas ou heterogêneas (Figura 3).

**Figura 3.** Ligas com cinco elementos principais em (A) diferentes fases e (B) fase única em solução sólida.



Fonte: (MURTY et al., 2014)

Para definir inicialmente uma Liga de Alta Entropia, deve-se entender o conceito de entropia de configuração, considerando os elementos da liga em estados puros. A Equação 1, representa a entropia de configuração estando relacionada com o ordenamento dos átomos do sistema. (GAO *et al.*, 2016)

A Equação 1, que descreve a entropia de configuração, é dada por:

$$\Delta S_{conf} = K_B \cdot \ln(w) \quad (1)$$

Onde,

$\Delta S_{conf}$ , entropia de configuração;

$K_B$ , constante de Boltzmann ( $1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg/Ks}^2$ );

$w$ , número de arranjos possíveis dos átomos na rede cristalina.

O valor de  $w$  pode ser calculado a partir da Equação 2.

$$w = \sum X_i \ln X_i \quad (2)$$

Onde:

$X_i$ , fração molar de cada elemento presente na liga.

A entropia de configuração é uma medida da desordem estrutural do sistema, ou seja, quanto mais aleatória for a distribuição dos átomos, maior será a entropia de configuração. Esse conceito é de extrema importância para as LAE s, pois a entropia configuracional resultante da distribuição aleatória dos elementos na rede cristalina é uma das principais características que confere a liga suas propriedades únicas.

A entropia de configuração em termos molares pode ser obtida multiplicando a constante de Boltzmann ( $k$ ) pela constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$  átomos/mol), sendo descrita em termos da constante universal dos gases ( $R=8,311/\text{mol.K}$ ) resulta-se em:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum X_i \ln X_i \quad (3)$$

Em casos de ligas com misturas equimolares a entropia configuracional do sistema pode ser descrita pela Equação 4.

$$\Delta S_{conf} = R \cdot \ln(n) \quad (4)$$

Onde:

$n$  , número de elementos que constituem o sistema.

A adição de mais elementos em uma LAE s além de 13 elementos gera um aumento muito pequeno na entropia de configuração e pode gerar uma piora das propriedades mecânicas e físicas da liga. Isso ocorre devido ao aumento nos números de elementos que pode ocasionar uma maior formação de fases secundárias ou não metálicas, o que pode prejudicar a uniformidade da liga. O aumento no número de elementos pode tornar a liga mais difícil de ser processada, podendo aumentar o custo de produção. Portanto, 13 elementos é considerado o número máximo de elementos na produção de uma Liga de Alta Entropia. (MURTY *et al.*, 2014)

Na Tabela 1, são apresentados os valores de entropia de configuração para misturas equimolares de 1 a 13 elementos em termos de constante dos gases ideais.

**Tabela 1.** Entropia configuracional em função do número de número de elementos do sistema.

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	2,57
		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

Fonte: (YEH, 2015)

Para ser considerado uma liga de baixa entropia, a liga deve apresentar uma  $\Delta S_{conf}$  menor que  $0,69R$ , de média entropia entre  $0,69R$  e  $1,61R$  e de alta entropia quando  $\Delta S_{conf}$  for maior que  $1,61R$ . (YEH, 2015)

### 3.5 CARACTERÍSTICAS DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA

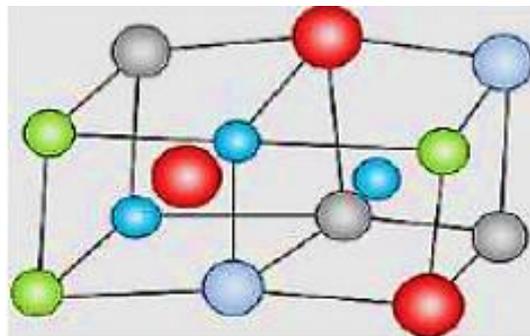
A mistura de diversos elementos químicos no sistema resulta em efeitos nas redes cristalinas da liga. Neste capítulo será abordado sobre os efeitos principais causados em ligas de alta entropia, sendo eles: efeito da distorção de rede cristalina, efeito da alta entropia de mistura, efeito da difusão lenta e efeito coquetel. (YEH, 2006)

#### 3.5.1 Efeito da Distorção Severa de Rede

Devido aos tamanhos diferentes dos átomos constituintes presentes na liga resulta em uma deformação acentuada da rede cristalina e em um aumento na entropia configuracional. A distorção gera uma diminuição na estabilidade termodinâmica, entretanto pode contribuir para melhor algumas propriedades mecânicas, como a dureza e resistência tração. (HE *et al.*, 2018)

Na Figura 4, pode-se verificar uma demonstração da distorção severa causada pela diferença de raios atômicos.

**Figura 4.** Efeito da Distorção Severa na rede



Fonte: (PICKERING, 2003)

Devido à distorção severa da rede, os átomos em LAE s não se encontram nos locais de rede ideais, o que pode resultar em um aumento na densidade de defeitos, como lacunas e discordâncias. Esses defeitos podem levar a um aumento na resistência à deformação e à fratura, contribuindo para a melhoria das propriedades mecânicas. (MURTY *et al.*, 2014)

No entanto, a distorção severa da rede também pode levar a um aumento na instabilidade térmica e a uma maior suscetibilidade à segregação de elementos. Portanto, é importante considerar cuidadosamente a escolha dos elementos constituintes e suas proporções para equilibrar as propriedades desejadas e minimizar os efeitos negativos da distorção severa da rede. (HE *et al.*, 2018)

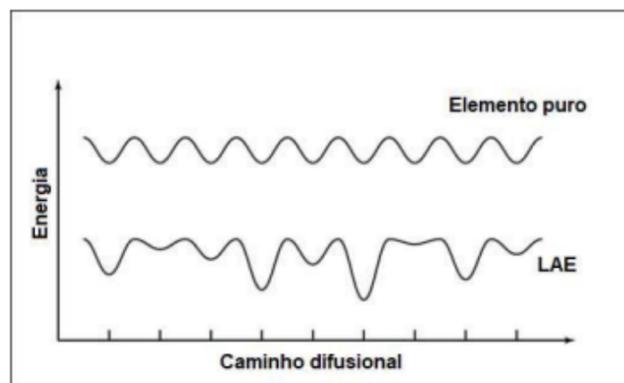
### 3.5.2 Efeito da Difusão Lenta

O efeito da difusão lenta é um fenômeno que ocorre em materiais com alta entropia configuracional, como as LAEs e as superligas. Devido presença de múltiplos elementos em proporção similares causa uma distorção na rede cristalina do material dificultando o movimento dos átomos e íons, gerando o aumento do tempo para gerar a formação de uma fase. (GAO et al., 2016)

Tal efeito pode resultar na alteração das propriedades, como resistência a altas temperaturas e estabilidade estrutural, contribuindo para formações de nanoestruturas. (YEH, 2013)

A cinética lenta da difusão atômica está diretamente relacionada á distorção da rede cristalina da liga de alta entropia. Na Figura 5 é possível notar a variação de energia potencial de uma liga de alta entropia e um elemento puro, nota-se que a energia possui um caminho difusional padrão ligado a estrutura regular da rede, já a liga de alta entropia possui uma variação da energia, ligado a distorção de rede gerada pela diferença de tamanho atômico. Tal distorção limita o movimento atômico, que resulta na redução da difusividade térmica da LAE s. (PICKERING *et al.*, 2016)

**Figura 5.** Variação de energia potencial durante a difusão de uma Liga de Alta Entropia e um elemento puro (Energia vs Caminho Difusional).



Fonte: (PICKERING *et al.*, 2016)

A redução pode se tornar vantajosa em determinadas aplicações, podendo ser aplicado como barreira térmica. (GAO *et al.*, 2016)

### 3.5.3 Efeito Coquetel (“*Cocktail*”)

O "Efeito Coquetel" (ou "Cocktail effect" em inglês) foi descoberto por Yeh em 2004, durante a síntese de uma liga composta por cinco elementos que apresentou uma combinação única de propriedades mecânicas superiores às ligas convencionais. Desde então, tem sido estudado e explorado em diversas pesquisas sobre ligas de alta entropia. (YEH *et al.*, 2004)

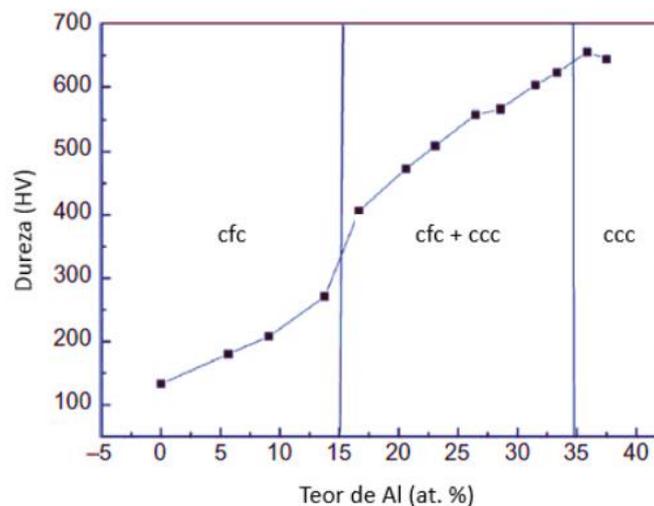
O termo "coquetel" foi dado devido a mistura dos elementos em proporções iguais podendo ser comparada à mistura de ingredientes em um coquetel. (YEH, 2015)

No cenário de LAEs, a tendência de se formar uma fase homogênea, pode se desviar do padrão conforme os elementos de liga, podendo ocorrer a geração de uma fase secundária. No qual, em quesitos de propriedades o sistema seguirá o padrão de se orientar pela fase principal formada com base na morfologia e distribuição dos grãos formados. (MARQUES, 2016)

O efeito atua de forma nanométrica, através dos compósitos multielementares indo até em a escala micrométrica, por meio do efeito das multifases. (CONGRESSP ABM WEEK, 2018)

O efeito coquetel, pode ser exemplificado pelo aumento do teor de alumínio em uma liga de alta entropia AlCoCrCuFe, onde se tem a transformação da estrutura CFC para CCC quando um valor crítico é atingido, representado pela Figura 6. (MURTY *et al.*, 2014)

**Figura 6.** Variação da dureza de uma liga AlCoCrCuFe com a adição de alumínio



Fonte: (MURTY *et al.*, 2014)

### 3.5.4 Efeito da Alta Entropia

O efeito da alta entropia configuracional é uma das principais características das ligas de alta entropia que dita a formação de estruturas cristalinas simples. (GAO *et al.*, 2016)

Devido alta energia do sistema, favorece a formação de uma solução sólida entre os componentes, o que tende a prevenir a formação de compostos intermetálicos e fases elementares no sistema. Estudos indicam que conforme há o aumento de energia do sistema, como por exemplo o aumento de temperatura, maior será a fração da fase homogênea nas LAE s. (MIRACLE *et al.*, 2017)

### 3.6 PARÂMETROS PARA FORMAÇÃO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA

Fatores termodinâmicos são cruciais para que ocorra de fato a geração de uma liga homogênea. Para a formação de fases em uma liga de alta entropia, a previsão pode ser realizada com base nos estudos de Gibbs, especificamente a regra das misturas. Representada pela Equação 5.

$$P + F = C + 1 \quad (5)$$

Sendo:

$P$  = Número máximo de fases em equilíbrio;

$F$  = Número de graus de liberdade

$C$  = Número de elementos do sistema.

Com base na regra das fases, Cantor (2004) descobriram que o número de fases encontradas em uma LAE é significativamente menor do que o número esperado, de acordo com a equação 5. Essa constatação sugere que a elevada entropia configuracional do sistema promove a formação de fases em solução sólida e torna as fases macroestruturais fundamentais. Nos tópicos a seguir serão apresentados os parâmetros para a formação da uma liga de alta entropia. (YEH, 2013)

#### 3.6.1 Diferença de Tamanho Atômico ( $\delta$ )

A diferença de tamanho atômico ( $\delta$ ) é um parâmetro na formação de ligas de alta

entropia (LAE s). Essa diferença é calculada pela diferença percentual entre os raios atômicos dos elementos presentes na liga. (GAO *et al.*, 2016)

Seguindo o padrão de Hume-Rothery, citado no trabalho de Silva em 2019, dita:

*“A diferença entre o tamanho dos raios atômicos dos elementos não pode ser superior a 15% em relação ao outro. Em casos em que a diferença do raio atômicos exceder os 15% a solubilidade da liga será baixa, dificultando a formação de uma solução sólida.”*

A diferença de raio atômico pode ser calculado por meio da Equação 6. (SILVA, 2019)

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i \cdot \left(\frac{1 - d_i}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot d_i}\right)^2} \quad (6)$$

Sendo:

$X_i$  = Concentração do elemento

$d_i$  = Diâmetro atômico do elemento

A presença de átomos diferentes na rede pode causar uma distorção na estrutura cristalina, dependendo das diferenças de tamanho dos átomos envolvidos considerando a afirmação de Hume-Rothery. Isso ocorre porque a incorporação de átomos de tamanhos diferentes pode resultar em um ajuste forçado da rede, levando a uma distorção da estrutura cristalina. (YEH *et al.*, 2004)

Essa distorção é um dos fatores que distinguem uma liga metálica comum de uma LAE . A presença de vários elementos diferentes na liga considerando o limite proposto por Hume Rothert cria desordem na estrutura cristalina, o que pode levar a uma maior estabilidade termodinâmica. (YEH *et al.*, 2004)

### 3.6.2 Entalpia de Mistura ( $\Delta H_{mix}$ )

A entalpia de mistura é a medida da energia envolvida na mistura de diferentes elementos em uma liga metálica, podendo ser representado pela Equação 7. (SILVA, 2019)

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^n \Delta H_{ij} C_i C_j \quad (7)$$

Sendo,

$C_i C_j$ , Frações atômicas do composto binário.

$\Delta H_{ij}$ , Entalpia de mistura de um composto binário  $i, j$  em proporções equiatômicas.

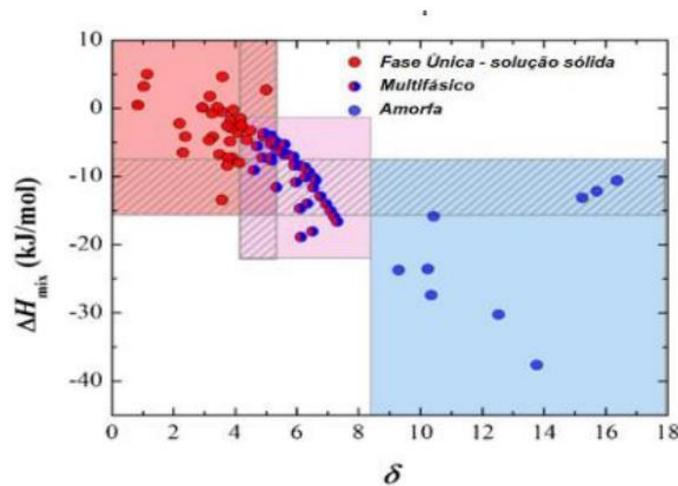
### 3.6.3 Relação entre diferença de raio atômico e entalpia de mistura

A relação entre a diferença de raio atômico e a entalpia de mistura pode ser descrita pela teoria de Hume-Rothery. (SILVA, 2019)

Quando os átomos apresentam tamanhos semelhantes, eles podem se misturar de forma mais homogênea e a energia de interação entre eles é minimizada, favorecendo a formação de uma solução sólida, com isso a entalpia de mistura é reduzida resultando em uma liga com um sistema estável. (Yeh *et al.*, 2004)

Na Figura 7, observa-se que as ligas de alta entropia tendem a formar soluções sólidas quando a liga apresenta uma baixa entalpia de mistura e uma baixa divergência atômica. (ZHANG *et al.*, 2008)

**Figura 7.** Valor de entalpia de mistura versus diferença de tamanho atômico para algumas ligas de alta entropia



Fonte: (MARQUES, 2019)

O diagrama indica que de modo geral há formação de uma única fase sólida quando a entalpia de mistura se encontra na faixa dos 0 a -15 a 10 kJ/mol e a diferença de raio atômico 0 a 4,5. Indicando que para formação de uma fase única é necessária uma baixa variação de tamanho atômicos, com uma alta entalpia de mistura. (MARQUES, 2019)

### 3.6.4 Parâmetro $\Omega$

O parâmetro  $\Omega$  é uma grandeza física utilizada no estudo do estado sólido para descrever a estrutura cristalina de materiais, é definido pelas Equações 8 e 9. (GAO *et al.*, 2016)

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S}{|\Delta H_{mix}|} \quad (8)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n X_i(T_i) \quad (9)$$

Onde,

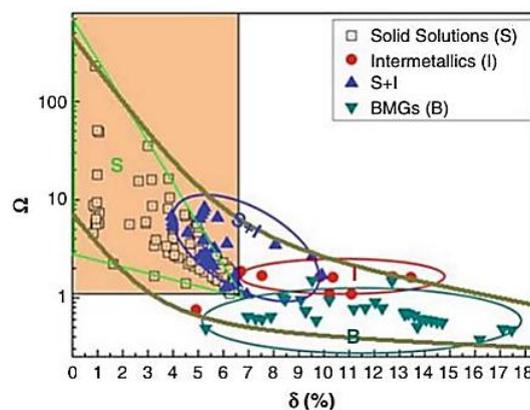
$T_m$ , Temperatura média de fusão da liga

$T_i$ , Temperatura de fusão de cada elemento

Pode variar com a temperatura e com a pressão, o que pode levar a alterações nas propriedades do material. Além disso, materiais com diferentes estruturas cristalinas podem apresentar valores distintos de  $\Omega$ , mesmo que tenham a mesma composição química. (CULITY *et al.*, 2001)

Figura 8, relaciona o parâmetro  $\Omega$  com a diferença de tamanho atômico, indicando a formação de uma solução sólida na faixa de  $\Omega \geq 1,1$  e  $\delta \leq 6,6\%$ , apontando outro critério para formações de soluções sólidas. (SILVA, 2019).

**Figura 8.** Diagrama formação de fases com base na diferença de raio atômico e parâmetro  $\Omega$ .



Fonte: (GAO *et al.*, 2016)

### 3.7 LIGAS DE ALTA ENTROPIA SIMILARES A TiNbMoCoFe

Ligas de alta entropia com composição similar a TiNbMoCoFe são bastante estudadas devido às suas propriedades únicas. Alguns exemplos de ligas de alta entropia similares incluem: TiNbCrVNiAl, TiNbMoCrNiFe, TiNbMoCrNiAl, TiNbMoCrNiCoFeAl, entre outras.

Algumas pesquisas realizadas indicam a análise na melhora das propriedades mecânicas com combinações semelhantes a liga de alta entropia base estudada neste trabalho. Por exemplo, a liga TiNbCrVNiAl tratado por meio da técnica de laser DED (*Directed Energy Deposition*), depositada no mesmo material recozido a fim de aumentar a dureza superficial do mesmo. Este estudo realizado na Universidade Nacional de Changwon, na Coreia do Sul indicou um tamanho de grão fino na faixa de 1-35  $\mu\text{m}$  chegando a uma dureza de aproximadamente 900 HV, tal liga indicou também a identificação de uma alta difusividade térmica. (JEONG, 2022)

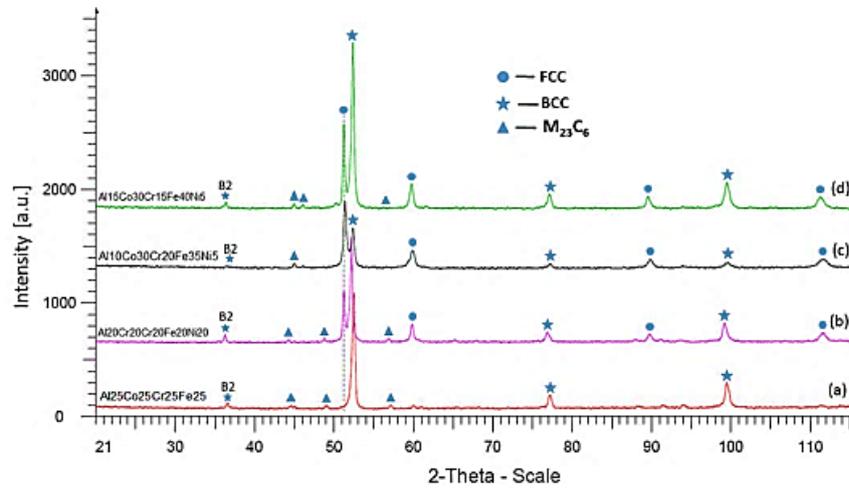
Outro estudo realizado por Camila Boldrini (2021) explorou a correlação entre a composição da liga, a estabilidade do filme passivo e a corrosão de uma liga de alta entropia. A combinação de elementos como cobalto (Co), alumínio (Al), titânio (Ti), molibdênio (Mo) e cromo (Cr) apresentam ótimas características eficazes para aumentar a resistência a corrosão de ligas de alta entropia.

Estudos com forno a arco em liga de alta entropia com os elementos tântalo (Ta), nióbio (Nb), molibdênio (Mo), cromo (Cr), titânio (Ti) e alumínio (Al) indicam resistência á oxidação, bem como ótimas propriedades mecânicas específicas devido ao alto ponto de fusão presumido e baixas densidades. (COHEN, 1978)

Alguns estudos na área também buscaram identificar o efeito de cada elemento no sistema, combinações AlCoCrFe em proporções equiatômicas com uma matriz composta por uma alta concentração de alumínio (Al), cobalto (Co) e ferro (Fe), nos quais apresentam grãos esféricos (50-200 nm) que são enriquecidos devido a adição do cromo, apresentando uma estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), prevê que a adição de Níquel levou a formação de fases plásticas CCC, sendo este responsáveis pela diminuição da resistência com aumento da ductilidade. (ROGAL *et al.*, 2019)

Nas Figura 9 e Tabela 2, é possível analisar resultados obtido no ensaio de DRX da pesquisa. Conforme se alterou a composição dos elementos puros, as fases formadas foram diretamente impactadas indicando alteração na propriedade dos materiais formados, evidenciado por meio dos picos de maior incidência.

**Figura 9.** Padrões de difração de raios X de ligas: Al25Co25Cr25Fe25, b Al20Co20Cr20Fe20Ni20, c Al10Co30Cr20Fe35Ni5, d Al15Co30Cr15Fe40Ni5



Fonte: (ROGAL *et al.*, 2019)

**Tabela 2.** Composições químicas gerais e composição de fase das ligas estudadas obtidas por meio de análise de raios-X

Liga	Composição Química (at%)					Composição das fases (vol%)
	Fe	Ni	Cr	Al	Co	
<b>Al25Co25Cr25Fe25</b>	25,9	-	24,3	26,1	23,7	97,2% CCC, 2,8% carbonetos
<b>Al20Co20Cr20Fe20Ni20</b>	19,8	21,1	20,5	19,4	19,2	73% CCC, 24% CFC, 3% carbonetos
<b>Al10Co30Cr20Fe35Ni5</b>	36,2	5,0	20,4	10,1	28,3	29,8% CCC, 67,9% CFC, 2,3% Carbonetos
<b>Al15Co30Cr15Fe40Ni5</b>	41,1	4,8	15,4	14,7	24,0	59% CCC, 37,9% CFC, 3,1% carbonetos

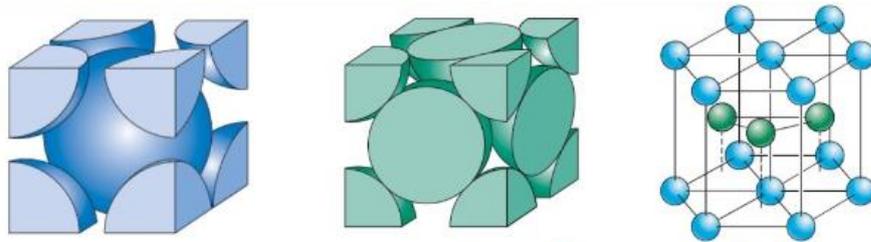
Fonte: (ROGAL *et al.*, 2019)

Por fim, outra pesquisa interessante com ligas similares segue o trabalho realizado por Jhuliene (2022) que buscou desenvolver duas ligas de alta entropia para área biomédica. As ligas estudadas foram TiZrNbTaMo/Mn, em seus estudos ambas foram processadas via fusão á arco que correspondeu as previsões teóricas da pesquisa, indicando a formação de uma solução sólida estrutural cristalina simples, predominantemente CCC. Entretanto, após os tratamentos, a liga TiZrNbTaMo apresentou a precipitação de outras fases, indicando a necessidade de um refinamento das previsões abinitio com mais dados para abranger tais modificações. O desenvolvimento da liga TiZrNbTaMn, com baixo módulo de elasticidade, alta microdureza, boa resistência à corrosão e adequada biocompatibilidade, contribuindo para os estudos de biomateriais biocompatíveis e com potencial para ser aplicado a área ortopédica.

### 3.8 ESTRUTURAS CRISTALINAS DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA

As ligas de alta entropia (LAEs) podem apresentar uma variedade de estruturas cristalinas, que podem ser descritas em termos de sua simetria e dimensionalidade. Algumas das estruturas cristalinas encontradas em LAEs incluem: CFC (cúbica de faces centradas), CCC (cúbica de corpo centrado), HC (Hexagonal compactado). Representados na Figura 10.

**Figura 10.** Estruturas cristalinas básicas. (CCC, CFC e HC)



Fonte:(ALTOE, 2020)

A escolha da estrutura cristalina pode afetar significativamente as propriedades da liga do material. Algumas ligas de alta entropia foram relatadas com a estrutura cristalina com a presença da componente interfacial, o que remete que elas não possuem uma estrutura ordenada. Em vez disso, os átomos da liga são dispostos aleatoriamente, resultando em uma estrutura nanocristalina sem longo alcance. (YEH *et al.*, 2004)

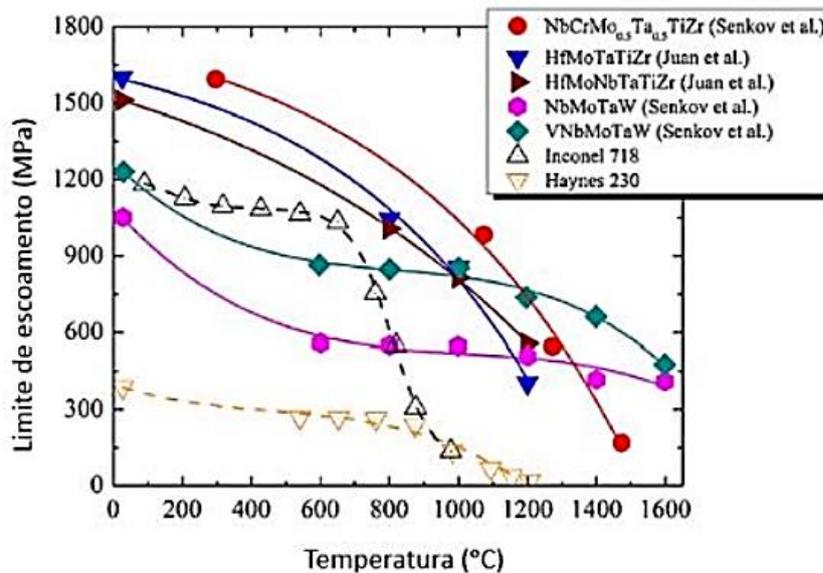
Em temperatura ambiente, o limite de resistência de ligas de alta entropia pode variar de 300MPa em estruturas cúbicas de face centrada, como a liga CoCrCuFeNiTix (sendo "x" um elemento adicional não especificado presente na liga) que pode chegar até 3000MPa em

estruturas CCC, como o sistema AlCoCrFeNi. As estruturas CCC possuem limites de resistência muito elevados, entretanto com plasticidade limitada. Já as ligas com estruturas CFC (cúbica de face centrada) são menos resistência e mais dúcteis, então a combinação CCC e CFC pode proporcionar propriedades otimizadas. (ZHANG *et al.*, 2004).

A Figura 11, compara ligas de alta entropia monofásicas de estrutura CCC com superligas refratárias convencionais. Em temperaturas ambientes o Inconel 718 possui resistência comparável às ligas de alta entropia, entretanto a partir de 600°C apresenta uma queda significativa enquanto a liga de alta entropia refratária consegue manter ótimas propriedades até 1200°C. (YE *et al.*, 2016).

A troca de elementos pesados como o tungstênio (W) e tântalo (Ta), por elementos leves como o cromo, titânio e alumínio diminui significativamente a densidade das ligas. Sistemas como a liga CrNbTiVZr apresentam uma microdureza em vickers de 3,29 a 4,72 com a densidade de 6,52 a 6,57 g/cm<sup>3</sup>, tais propriedades são atribuídas devido a presença da estrutura CCC desordenada em solução sólida (YE *et al.*, 2016).

**Figura 11.** Propriedades refratárias de ligas de alta entropia comparada a superligas convencionais.



Fonte: (YE *et al.*, 2016)

Sendo as estruturas cristalinas formadas na liga final um dos fatores determinantes para as propriedades que o sistema irá apresentar. Nesta seção será abordado brevemente sobre as principais estruturas cristalinas na área de ligas de alta entropia, sendo estas: CFC, CCC e HC.

### 3.8.1 Cristais Cúbicos

As estruturas cúbicas cristalinas são as mais comuns no estudo de ligas metálicas. Conforme a posição que os átomos ocupam na estrutura cúbica, a mesma pode ser classificada em cúbica simples (CS), cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC). Neste tópico iremos abordar mais a fundo as estruturas cristalinas CCC e CFC. (CALLISTER, 2018)

#### 3.8.1.1 CCC (*Cúbica de corpo centrado*)

Segundo Callister (2018) neste modelo estrutural os átomos (ou íons) são organizados em uma rede cúbica, com um átomo no centro do cubo e átomos adicionais nos cantos do cubo. Essa configuração resulta em um total de oito átomos de canto e um átomo no centro. Essa configuração resulta em uma eficiência de empacotamento de 0,68, o que significa que cerca de 68% do volume da célula unitária é ocupado pelos átomos. (CALLISTER, 2018)

Algumas pesquisas indicam a formação da estrutura CCC em ligas de alta entropia com composição específicas. O estudo de Zhang (2017) apresentou a formação de uma liga CCC composta por FeCoCrNiMn, a presença do manganês foi considerada crucial para a formação deste tipo de estrutura, juntamente com o alto número de elementos e a mistura de elementos de diferentes tamanhos atômicos.

Outros estudos também relataram a formação da estrutura CCC em ligas de alta entropia com diferentes composições, como TiZrNbHfTa, FeCoCrNiCu e FeCoCrNiPdPt. A formação da estrutura CCC nessas ligas foi atribuída a vários fatores, incluindo o tamanho atômico dos elementos, entalpia de mistura e efeitos de configuração de alta entropia. (ZHANG *et al.*, 2017)

#### 3.8.1.2 CFC (*Cúbica de faces centradas*)

Caracterizada pela presença de átomos (ou íons) nos vértices de um cubo e, adicionalmente, em cada uma das faces do cubo. Isso resulta em um total de quatro átomos nos vértices e um átomo em cada uma das seis faces, totalizando um total de 14 átomos por célula unitária. A eficiência de empacotamento dessa estrutura é de aproximadamente 0,74, o que significa que cerca de 74% do volume da célula unitária é ocupado pelos átomos. (CALLISTER, 2018)

As ligas de alta entropia com estrutura cristalina CFC têm sido amplamente estudadas

devido às suas propriedades mecânicas e de alta temperatura. Tais ligas podem ser formadas pela adição de elementos de liga com diferentes tamanhos atômicos e eletronegatividade. Possuindo um fator de empacotamento igual a 0,74. (ZHANG *et al.*, 2017)

### 3.8.2 Cristais Hexagonais

#### 3.8.2.1 HC (*Hexagonal compacta*)

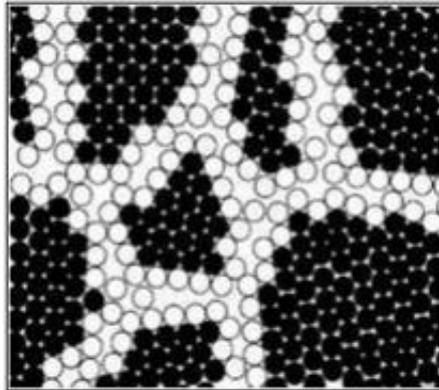
A estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) é uma das sete estruturas cristalinas básicas encontradas em materiais sólidos. É formada por dois hexágonos sobrepostos e um plano intermediário de 3 átomos, existindo 6 átomos nos vértices e um outro no centro. Podendo ser representado na Figura 10. Este tipo de estrutura pode ser encontrado nos elementos como berílio, berquílio, lítio, cobalto. O fator de empacotamento igual a 0,74. (CALLISTER, 2018)

Embora a grande maioria das ligas de alta entropia apresente estruturas cristalinas cúbicas, algumas ligas de alta entropia foram classificadas como HC. Este modelo de estrutura, proporciona resistência mecânica e estabilidade térmica em comparação com as estruturas cristalinas cúbicas. Entretanto, para que se formem, é um processo complexo, sendo necessário a adição de elementos específicos para estabilizar a estrutura HC. (ZHANG *et al.*, 2017)

### 3.9 LIGAS NANOESTRUTURADAS

Os materiais nanoestruturados são obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de modo que o número de átomos situados nos centros dos defeitos seja similar ao número de átomos na rede cristalina. A Figura 12 demonstra uma representação bidimensional de um material nanoestruturado. (BORGES, 2015)

**Figura 12.** Ilustração bidimensional de um sólido nanocristalino, em que a parte preta representa os componentes cristalinos e a parte branca representa o componente interfacial.



Fonte: (BORGES, 2015)

Ligas nanoestruturadas são materiais com estruturas cristalinas com dimensões típicas, na escala de 1 a 100 nanômetros, que possuem em sua estrutura uma parte composta pela componente interfacial gerada a partir a inserção dos defeitos, e a fase cristalina. Estes tipos de ligas podem ser produzidos por meio de diversas técnicas, como a moagem de alta energia, deposição de vapor físico, sputtering, pulsed laser deposition, entre outras. Essas técnicas permitem controlar o tamanho de grão, a distribuição de tamanho de grão, a composição química e a microestrutura das ligas. (MA *et al.*, 2016)

Diversos defeitos são encontrados neste modelo de ligas, como: lacunas, contorno de grão, tensões, deformação e falha de empilhamento. Tais defeitos estão relacionados ao método de produção empregada na liga. (BORGES, 2015)

As propriedades mecânicas das ligas nanoestruturadas são influenciadas pelo tamanho de grão, que pode aumentar a resistência deformação plástica e corrosão. Além disso, o defeito de interfaces entre os grãos pode levar a um aumento na difusividade e na reatividade químicas. (BORGES, 2019)

Ligas de alta entropia e ligas nanoestruturadas são áreas de pesquisa que podem ser combinadas. Devido aos grãos extremamente pequenos das ligas nanoestruturadas, confere propriedades mecânicas e elétricas excepcionais. Entretanto, a liga de alta entropia apresenta uma grande variedade de elementos, que a lhes confere uma alta entropia configuracional e propriedades mecânicas e térmicas únicas.

As combinações das duas áreas podem levar ao desenvolvimento de novos materiais, algumas pesquisas recentes já exploram essa combinação. Como a produção de ligas nanoestruturadas de alta entropia por meio da técnica de moagem mecânica seguida para

sinterização por *spark plasma* que indicou favorecimento ao aumento na resistência mecânica e na ductilidade. (ZHANG *et al.*, 2017)

### 3.10 ELEMENTOS PUROS

Nesta seção será abordado sobre dos elementos puros usados na confecção da liga TiCoMoNbFe. Na Tabela 3, está presente algumas características dos elementos puros da liga estudada em questão. (NOVAIS, 2023)

**Tabela 3.** Principais características dos elementos puros da Liga TiCoMoNbFe

	<b>Titânio (Ti)</b>	<b>Cobalto (Co)</b>	<b>Molibdênio (Mo)</b>	<b>Nióbio (Nb)</b>	<b>Ferro (Fe)</b>
<b>Número Atômico</b>	22	27	42	41	26
<b>Densidade g/cm<sup>3</sup></b>	4,23	8,9	10,22	8,57	7,87
<b>Massa Atômica (u)</b>	47,87	58,93	95,95	92,91	55,84
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	1668	1495	2623	2468	1535
<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>	3287	2870	4639	4.927	2862
<b>Localização na Tabela periódica</b>	Grupo 4 e no 4º período	Grupo 9 e 4º período	Grupo 6 e período 5	Grupo 5 e no 5º período	Grupo 8, 4º período
<b>Estrutura Cristalina</b>	CCC	CFC	CCC	CCC	CCC

Fonte: Autora

#### 3.10.1 Ferro

O ferro é um metal dúctil, maleável e cinza-prateado que oxida rapidamente quando exposto ao ar úmido, formando uma camada de óxido marrom avermelhado conhecida como ferrugem. É magnético, podendo variar conforme a sua estrutura cristalina e da presença de outros elementos, sendo muito conhecido por ser um dos principais componentes do aço.

O elemento ferro puro pode ter diferentes efeitos em uma liga metálica, dependendo de sua concentração e interação com outros elementos presentes na liga. Alguns dos efeitos comuns

do ferro puro em uma liga metálica incluem:

- Aumento da resistência mecânica: Devido às suas características de endurecimento por solução sólida, o ferro se dissolve na matriz metálica e causa um aumento na força de ligação entre os átomos; (REED, 2009)
- Melhora da tenacidade: Devido à capacidade do ferro de formar estruturas cristalinas fortes e resilientes; (REED, 2009)
- Aumento da resistência á corrosão: O ferro tem propriedades intrínsecas de resistência à corrosão, como a formação de uma camada protetora de óxido, que pode proteger a liga contra a corrosão; (REED, 2009)
- Influência nas propriedades magnéticas: Por ser um material ferromagnético, a adição de ferro puro a uma liga metálica pode afetar suas propriedades magnéticas. (REED, 2009)

### 3.10.2 Titânio

O titânio é um metal de transição conhecido por ter excelente propriedade mecânicas, resistência á corrosão e baixa densidade. Pode ser encontrado com as estruturas cristalinas hexagonal compacta (HC) na chamada de fase alfa ( $\alpha$ ) ou cúbica de corpo centrado na fase beta ( $\beta$ ), além da mistura das duas grades  $\alpha$  e  $\beta$ . O titânio puro apresenta-se como CCC abaixo de 882 °C. Ao ser usado como elemento puro em liga metálicas, o titânio pode trazer diversas características e efeitos significativos, entre eles incluem:

- Resistência: Alta resistência específica, tornando-o adequado para aplicações em que a força e o peso são considerados;
- Leveza: Metal leve, com uma densidade relativamente baixa. Essa característica o torna atraente em aplicações onde a redução de peso é almejada;
- Resistência á corrosão: Possui uma excelente resistência à corrosão, especialmente em ambientes agressivos, como ambientes marinhos ou químicos; (NASCIMENTO, 2021)
- Biocompatibilidade: Amplamente utilizado em aplicações biomédicas, como implantes e dispositivos médicos, devido à sua excelente biocompatibilidade. Ele apresenta uma baixa reatividade com o corpo humano e é bem tolerado pelos tecidos; (NASCIMENTO, 2021)
- Baixa condutividade térmica e elétrica: Possui uma condutividade térmica e

elétrica relativamente baixa em comparação com outros metais. (Kumar *et al.*, 2022)

### 3.10.3 Nióbio

Elemento químico nióbio apresenta as características da Tabela 3, com uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Sendo um metal de transição do grupo 5, o elemento puro possui algumas características incluem: (GSCHNEIDNER *et al.*, 2003)

- Alto ponto de fusão: Com o ponto de fusão a cerca de 2456°C, torna-o capaz de resistir a altas temperaturas sem derreter;
- Baixa densidade: O nióbio tem uma densidade relativamente baixa, o que o torna mais leve em comparação com outros metais de alta resistência, como o aço;
- Resistência á corrosão: Altamente resistente à corrosão, o que o torna adequado para aplicações em ambientes agressivos, como a indústria química e petroquímica;
- Supercondutividade: O nióbio exibe propriedades supercondutoras a temperaturas muito baixas, tornando-o útil em aplicações relacionadas à eletricidade e magnetismo;
- Baixo coeficiente de expansão térmica: possui um coeficiente de expansão térmica relativamente baixo, o que o torna adequado para aplicações em que a estabilidade dimensional é importante.

### 3.10.4 Molibdênio

Molibdênio é um elemento químico de número atômico 42, também sendo um metal de transição, possui as seguintes características, sendo: (COTTON *et al.*, 1972)

- Alto ponto de fusão: Tem um ponto de fusão extremamente alto, cerca de 2.623°C, adequado para aplicações de alta temperatura;
- Alta densidade: Possui uma densidade de aproximadamente 10,22 g/cm<sup>3</sup>, o que o torna um metal pesado e denso;
- Resistência mecânica: Detêm uma alta resistência mecânica, especialmente em altas temperaturas. Isso o torna útil em aplicações que exigem força e rigidez, como componentes de motores e turbinas;

- Condutividade térmica e elétrica: Tem uma boa condutividade térmica e elétrica, embora não seja tão elevada como a de outros metais, como o cobre ou a prata;
- Resistência à corrosão: Altamente resistente à corrosão e oxidação em ambientes comuns. No entanto, pode ser afetado em altas temperaturas em presença de certos gases ou compostos químicos agressivos.

### 3.10.5 Cobalto

A temperatura ambiente a estrutura cristalina do cobalto é hexagonal compacta, porém a 417 °C o cobalto sofre transformação alotrópica, tornando-se cúbica de face centrada (CFC), porém a transformação inversa (formação da fase hexagonal abaixo de 417 °C) é lenta. Seguindo as características apresentadas na Tabela 3, o titânio apresenta as seguintes características: (CALLISTER, 2018)

- Cor e Aparência: O cobalto puro possui uma cor prateada brilhante e um brilho metálico;
- Dureza: É um metal relativamente duro e resistente;
- Propriedades Magnéticas: Conhecido por ser um material ferromagnético, significa que ele exibe propriedades magnéticas fortes, podendo ser magnetizado e atrair outros materiais ferromagnéticos;
- Boa Resistência à Oxidação; Alta Temperatura de Fusão: Tem uma temperatura de fusão relativamente alta, cerca de 1495 graus Celsius. Isso o torna útil em aplicações de alta temperatura, como em ligas para turbinas e motores de avião.

## 3.11 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA

### 3.11.1 Moagem Mecânica

A moagem mecânica, também conhecida como moagem de alta energia, é um processo que envolve constantes soldas a frio de um material no estado de pó, onde o material é fragmentado devido a choques mecânicos e ressoldados seguidamente. É usado para produzir materiais em formato de pós finos, amplamente utilizado na produção de ligas metálicas, materiais cerâmicos, materiais compósitos e nanopartículas. (SURYANARAYANA, 2001)

É uma técnica eficaz para produzir compósitos nanoestruturados pela mistura e moagem

de pós precursores. No processo, o material de partida é colocado em um recipiente de moagem juntamente com bolas de moagem, que podem ser feitas de diferentes materiais, como aço inoxidável, cerâmica ou carboneto de tungstênio. O recipiente é então submetido a movimentos de rotação e vibração, que geram uma alta energia de impacto nas partículas, resultando em deformação, fratura e redução do tamanho das partículas. (SURYANARAYANA, 2001)

O processo demonstra uma capacidade de sintetizar ligas tanto em equilíbrio como fora de equilíbrio a partir de elementos puros em formato de pó. É conhecido por induzir mudanças estruturais nos materiais, como a formação de defeitos cristalinos, aumento da área de superfície, alteração da distribuição de tamanho de grão e mistura íntima de diferentes componentes em ligas. Essas mudanças podem levar a propriedades mecânicas, químicas e físicas diferentes das do material original. (CAMPOS, 2005)

A técnica é um processo de síntese complexo, que envolve pelo menos dez variáveis, sendo elas: tipo de moinho, tipo de cilindro, velocidade de moagem, tempo de moagem, meio de moagem, relação BPR, grau de preenchimento do cilindro, atmosfera de moagem, agentes de controle do processo e temperatura de moagem. E para determinação dos resultados requer uma vasta análise computacional além do conhecimento na área química e física. (POFFO, 2010)

A moagem mecânica é amplamente utilizada na produção de materiais avançados com propriedades melhoradas, como ligas de alta entropia, nanocompósitos, materiais magnéticos e catalisadores. Além disso, a moagem mecânica também é empregada na síntese de novos materiais, na modificação de materiais existentes e na obtenção de partículas de tamanho nanométrico. (ZHANG *et al.*, 2019 e MA *et al.*, 2016)

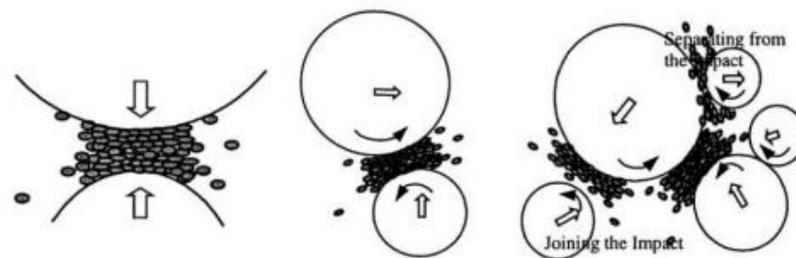
#### *3.11.1.1. Moagem mecânica de alta energia*

O termo "moagem de alta energia" pode designar diversos processos, como a elaboração mecânica de ligas quando envolve a mistura de pós elementares, moagem convencional ou cominuição/amortização mecânica quando envolve elementos compostos ou puros. (KOCK, 1998)

Nesse caso, a moagem mecânica de alta energia consiste em um processo de redução de tamanho de materiais por meio da colisão entre partículas em um meio de moagem, como bolas de aço ou vasilhas cerâmicas, em um moinho de alta energia. Apesar da importância do atrito mecânico no sistema, o principal mecanismo está relacionado à colisão das esferas com o pó sendo processado.

A moagem mecânica de alta energia é amplamente utilizada na produção de materiais avançados, como ligas metálicas nanocristalinas, cerâmicas nanoestruturadas e materiais compósitos. A Figura 13 representa um esquema representativo de possíveis colisões dos pós sob moagem, nas quais as partículas passam pelo ciclo de deformação, fragmentação e ressoldagem a frio das partículas até que o pó alcance um estado de equilíbrio com características desejadas. (SURYANARAYANA, 2001)

**Figura 13.** Modelo representativo de possíveis colisões envolvidas no processo de moagem: Colisão envolvendo esfera + pó + parede e envolvendo esfera + pó + esfera.



Fonte: (ZHANG, 2004)

O processo de moagem mecânica de alta energia passa por 4 estágios, sendo estes descritos a seguir:

**I – Estágio inicial:** No primeiro estágio, as forças de impacto geram cisalhamento nas partículas dos pós, resultando na formação de defeitos. Neste momento, ocorre o início da formação da componente interfacial. Tais defeitos armazenam energia e, portanto, há um aumento na energia livre de Gibbs dos elementos químicos. As deformações plásticas das partículas dos pós durante a moagem resultam na formação de partículas de formato achatado, reduzindo significativamente o tamanho das partículas. (BORGES, 2019)

**II – Segundo estágio:** Nesta etapa, as partículas são soldadas a frio e quebradas, resultando na formação de pós finos. Por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura, é possível indicar a formação de um compósito. Análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e difração de raios-X mostram que esses materiais são formados por cristalitos de dimensões nanométricas, separados por regiões interfaciais. (ANDRÉ, 2022)

**III – Terceiro estágio:** Na terceira fase, ocorre o equilíbrio entre os processos de soldagem a frio e fratura. Além disso, há o alcance de tamanhos fixos de partículas. No entanto, ocorre um aumento de defeitos até que a energia livre de Gibbs atinja uma saturação. (ANDRÉ, 2022)

**IV – Quarto estágio:** Na última etapa, a natureza dos estados físicos tem o objetivo de

buscar a menor energia, ou seja, a menor energia livre de Gibbs. Portanto, ao buscar o equilíbrio de energia, é necessário um tempo maior de moagem para que uma reação de estado sólido seja observada, resultando na formação de novos compostos ou mudança de fases cristalográficas. (BORGES, 2019)

#### *3.11.1.1.1 Variáveis do processamento por moagem de alta energia*

A técnica de moagem de alta energia para efetuar o processamento de pós envolve a otimização de algumas variáveis de processo para que se alcance a fase, dispersão ou microestrutura desejada. Portanto, os componentes que envolvem o processo de moagem mecânica são os materiais de partida, o moinho e as variáveis do processo. Tais variáveis são interdependentes, de forma que podem trabalhar de forma simultânea e o efeito de cada uma durante o desenvolvimento do processo é influenciado pelos demais. (SURYANARAYANA, 2001)

Alguns parâmetros que influenciam nas características finais dos pós são: recipiente de moagem, velocidade de processo, tempo de processamento, meio de moagem, razão entre a massa de bola/massa de pó, atmosfera do processo, temperatura, agente de controle e tipo de moinho. (ZHANG *et al.*, 2019).

- *Velocidade de moagem*

A velocidade de moagem depende das propriedades do material de partida, do modelo de moinho utilizado e do objetivo que se deseja obter com a moagem. É o principal parâmetro que influencia a taxa de colisão entre as partículas de moagem e o material de partida, sendo necessário encontrar um equilíbrio entre a taxa de redução de tamanho desejada e a manutenção da qualidade do material. (SURYANARAYANA, 2001)

A velocidade de moagem pode variar durante o processo, sendo possível utilizar diferentes velocidades em estágios distintos da moagem a fim de otimizar os resultados. Por exemplo, uma baixa velocidade inicial pode ser usada para promover a homogeneização dos pós, enquanto uma alta velocidade no meio do processo pode ser aplicada para reduzir o tamanho das partículas.

É importante ressaltar que uma alta velocidade pode resultar em um número maior de colisões e impactos, levando a uma redução mais rápida do tamanho das partículas. No entanto, uma velocidade muito alta pode resultar em um desgaste excessivo dos corpos de moagem e do

equipamento, além do aumento da temperatura do processo. (SONI, 2001)

- *Temperatura de moagem*

A temperatura de moagem é um parâmetro importante a ser considerado, pois pode ter influência significativa nas propriedades finais do material. A moagem de alta energia, em particular, pode gerar um aumento significativo na temperatura devido ao intenso atrito entre as partículas de moagem e o material de partida. Esse aumento de temperatura pode afetar a estrutura cristalina do material, causando recristalização, promovendo reações químicas indesejadas ou alterando as propriedades mecânicas do material final. (CAMPOS, 2005)

Em alguns casos, é indicado manter a temperatura de moagem baixa para evitar esses efeitos indesejados, como a amorfização resultante do aumento da energia livre da fase cristalina, devido ao aumento dos contornos de grão e defeitos cristalinos.

- *Tempo de moagem*

O tempo de moagem refere-se à duração total do processo de moagem, desde o início até o fim. O tempo tem um impacto direto no tamanho e na distribuição das partículas resultantes, onde um tempo de moagem maior resulta em um tamanho médio menor das partículas. É importante encontrar um equilíbrio, pois um tempo de moagem excessivamente longo pode causar aglomeração, deformação excessiva das partículas e aumento da temperatura.

Além do tamanho das partículas, o tempo de moagem também pode afetar outras propriedades do material, como a morfologia das partículas, a estrutura cristalina, a composição química superficial e as propriedades mecânicas. Em alguns casos, um tempo de moagem mais longo pode promover a formação de ligas homogêneas ou ativar reações químicas desejadas. (CAMPOS, 2005)

- *Razão entre massas de esferas e material (BPR)*

A razão entre as massas das esferas de moagem e o material de partida, também conhecida como BPR (do inglês "*Ball to Powder Ratio*"), é um parâmetro importante na moagem mecânica. Essa relação determina a proporção entre a massa das esferas de moagem e a massa do material que está sendo moído.

A escolha adequada do BPR é crucial e afeta diretamente o desempenho da moagem, o

tamanho das partículas resultantes e a eficiência do processo. Um BPR alto resulta em uma maior taxa de colisão entre as esferas e o material, levando a uma moagem mais eficiente e a uma redução mais rápida do tamanho das partículas.

No entanto, é importante encontrar um equilíbrio, pois um BPR muito alto pode levar a uma aglomeração excessiva das partículas e aumentar o risco de contaminação do material pelas esferas de moagem. Além disso, um BPR muito alto também pode aumentar o desgaste das esferas e do equipamento de moagem. (YOUSSEF *et al.*, 2015)

Os valores de BPR utilizados variam de 1:1 até 220:1, sendo os mais comuns encontrados em moinhos vibratórios em torno de 10:1 e em moinhos de alta capacidade em torno de 50:1. É importante ressaltar que esses valores podem variar dependendo do tipo de material, do equipamento de moagem utilizado e das características desejadas do produto final. (SILVA, 2019)

- *Agente controlador de processo (ACP)*

O ACP (Agente Controlador de Processo) pode ser classificado como um lubrificante utilizado para controlar a quantidade de soldagens a frio que ocorrem durante a moagem. Essas soldagens resultam das constantes deformações que as partículas sofrem devido aos impactos entre os corpos de moagem e o material. O ACP tem uma grande influência na redução da contaminação que pode ocorrer durante o processo de moagem, pois a lubrificação diminui o desgaste entre os corpos de moagem e o recipiente utilizado para a moagem. (SILVA, 2019)

Durante o processo de moagem, o agente se decompõe e interage com o material particulado, formando compostos que se incorporam na forma de inclusões no interior das partículas. (SONI, 2001)

### *3.11.1.2. Tipos de colisões durante o processo de moagem mecânica de alta energia*

No processo de moagem mecânica de alta energia ocorre dois tipos de colisões, sendo estes: colisão entre dois corpos de moagem e colisão entre os corpos de moagem e a parede do jarro de moagem. As colisões são definidas pela velocidade e pelo ângulo de incidência das colisões. (OLIVEIRA, 2014)

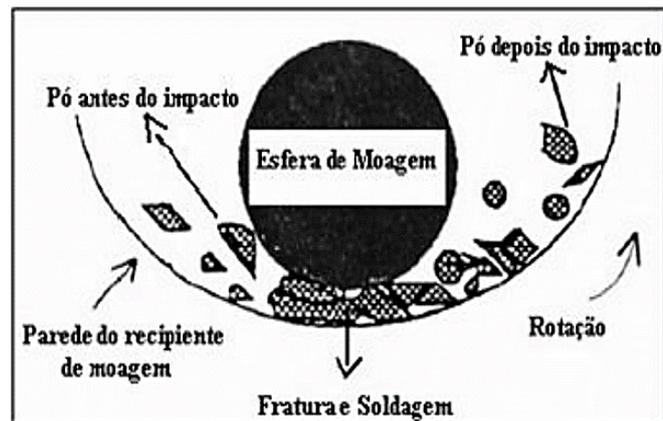
A colisão entre dois corpos de moagem é um aspecto fundamental no processo de moagem mecânica. No processo, os corpos de moagem, que podem ter formatos esféricos,

cilíndricos, colidem entre si e com o material de partida, resultando em impactos e aplicando força mecânica sobre as partículas. (SURYANARAYANA, 2001)

Tais colisões são responsáveis por fragmentar as partículas, promovendo a redução do tamanho das mesmas. A energia cinética derivada dos corpos de moagem devido ao movimento rotacional ou vibracional exercido pelo moinho faz com que, quando ocorre a colisão, haja transferência de energia entre os corpos de moagem, resultando em deformação, fratura e redução do tamanho. (BORGES, 2019)

A colisão entre os corpos de moagem e a parede de moagem, se dá quando um corpo colide com a parede do recipiente de moagem pode haver uma pequena quantidade de pós entre este tipo de choque, envolve principalmente a fricção destes pós, como mostra a Figura 14.

**Figura 14.** Colisão entre esfera, partícula e parede do recipiente de moagem.



Fonte: (OLIVEIRA, 2014)

A colisão com a parede do jarro também pode causar o desgaste dos corpos de moagem e das próprias paredes do jarro ao longo do tempo. Esse desgaste pode afetar a eficiência da moagem e a qualidade dos materiais produzidos. Essas colisões podem ter efeitos significativos no processo de moagem. Quando os corpos de moagem colidem com a parede do jarro, ocorrem transferências de energia e momentânea. Essa transferência de energia pode resultar em impactos mais intensos e forças de compressão adicionais sobre as partículas do material de partida.

Para minimizar o impacto da colisão entre os corpos de moagem e a parede do jarro, algumas estratégias podem ser adotadas. Isso inclui o uso de revestimentos de materiais resistentes ao desgaste nas paredes do jarro, a seleção adequada do tamanho e formato dos corpos de moagem, além do controle da velocidade de rotação do jarro. (SURYANARAYANA, 2001)

### 3.11.1.2. Tipos de Moinho

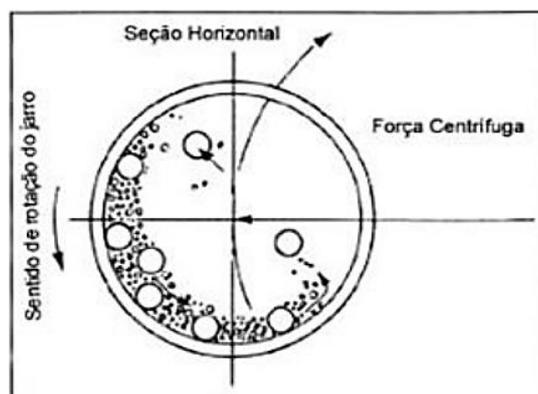
Para o processo de moagem mecânica, há no mercado diversos tipos de moinhos que podem ser utilizados, sendo que cada um possui características específicas em termos de capacidade volumétrica e velocidade de operação. Nesta seção, serão descritos brevemente os principais modelos, que incluem o moinho vibratório de bolas, o moinho planetário e o moinho atritor.

- *Moinho de Bolas Convencional e Moinhos de Bolas de Alta Energia*

O mecanismo deste modelo de moinho gira horizontalmente em torno de seu eixo de rotação. Os pós e as esferas de moagem são arrastados pela parede do recipiente e, quando atingem uma certa altura, caem devido à ação da gravidade e deslizam umas sobre as outras. A combinação desses movimentos induz colisões frontais e de fricção entre as partículas. Os moinhos de bolas com diâmetro do recipiente de moagem pequeno são de baixa energia ou moinhos de bolas convencionais. Para torná-los de alta energia, o diâmetro do recipiente de moagem deve ter no mínimo 4 metros. As bolas de moagem que caem de uma altura elevada atingem alta velocidade na queda e, assim, as colisões são de alta energia. (SURYANARAYANA, 2001)

Na Figura 15 é apresentado o esquema de funcionamento de um moinho de bolas utilizado para a mistura de pós. Esses moinhos operam em baixas velocidades, homogeneizando o material por meio do cisalhamento e do impacto, o que resulta na redução do tamanho das partículas. (SURYANARAYANA, 2001)

**Figura 15.** Funcionamento de um moinho de bolas convencional

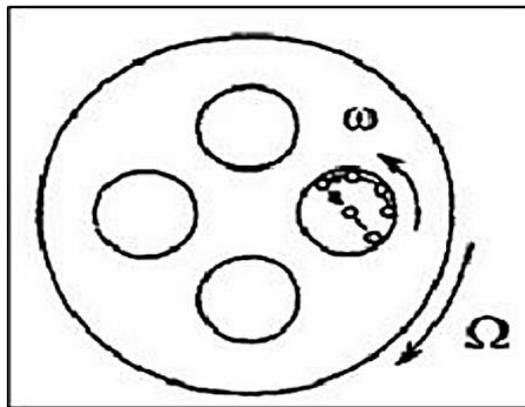


Fonte: (SURYANARAYANA, 2001)

- *Moinho planetário*

O moinho planetário é composto por um recipiente que gira em uma velocidade de rotação, enquanto uma bandeja gira no sentido oposto. Quando a razão entre as velocidades é pequena, o regime pode ser considerado caótico, pois as esferas colidem com as paredes do recipiente e retornam, predominando os choques de impacto frontal no sistema. A Figura 16 ilustra o funcionamento de um moinho planetário. (OLIVEIRA, 2014)

**Figura 16.** Representação do esquema de um moinho planetário.



Fonte: (OLIVEIRA, 2014)

- *Moinho Atritor*

O moinho atritor difere dos outros modelos, pois possui um recipiente estático durante a moagem, enquanto um eixo com vários agitadores movimenta as esferas e o pó. Esses agitadores giram em uma velocidade de rotação de 100 a 1000 rpm. Os choques entre as esferas e o pó causam cisalhamento e fricção de forma frontal. (OLIVEIRA, 2014)

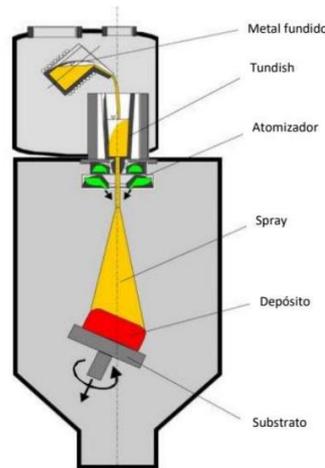
O tamanho e a densidade das esferas de moagem têm influência na eficiência da moagem. Quanto maior for o diâmetro das esferas no interior do jarro de moagem, maior será a energia de impacto transferida entre as partículas do pó. (SURYANARAYANA, 2001)

### 3.11.2 Conformação por spray

A conformação por spray, também conhecida como “*spray forming*”, é um processo de fabricação utilizado para produzir peças metálicas com características especiais, como microestrutura refinada e propriedades mecânicas melhoradas. Nesse processo, um material metálico é fundido e atomizado em pequenas gotas através de um processo de pulverização com

gás inerte. (CUI *et al.*, 2005)

**Figura 17.** Representação do processo via conformação por spray



Fonte: (CUI *et al.*, 2005)

### 3.11.3 Fusão a arco

A fusão a arco é um processo de fabricação utilizado para fundir materiais metálicos através do uso de um arco elétrico. Durante a fusão a arco, a corrente elétrica passa pelo eletrodo e gera um arco elétrico que aquece o material até atingir o ponto de fusão. A temperatura elevada faz com que o material derreta e forme uma poça de fusão. À medida que o arco elétrico é movido ao longo da peça de trabalho, a poça de fusão solidifica-se, criando uma junta. Devido a alta temperatura gerada com o arco elétrico a maioria dos elementos ultrapassam seus pontos de fusão podendo chegar até 2000°C, fornecendo uma mistura homogênea da liga. No entanto, a deve-se ter cautela para não ultrapassar a temperatura de ebulição dos materiais, evitando que haja perda de massa, o que pode gerar descontrole composicional da liga. (SILVA, 2019)

Para a realização da técnica, existem dois tipos de forno: o forno de arco direto e o forno de arco indireto. No modelo de arco direto, há a presença de um eletrodo localizado acima do material, que pode ser movido para frente e para trás. A temperatura nesse tipo de forno pode chegar até a temperatura de ebulição do eletrodo, como, por exemplo, eletrodos à base de carbono que alcançam uma temperatura de 4197°C. Já o forno de arco indireto utiliza dois a três eletrodos posicionados nas laterais da amostra. No entanto, esse modelo não é amplamente utilizado devido ao alto custo associado ao maquinário.

### **3.11.4 Sinterização**

Consiste em um processo de fabricação que envolve a compactação e aquecimento de materiais em pó para formar objetos sólidos, geralmente cerâmicos ou metálicos. Esse processo é utilizado para produzir peças com propriedades específicas, como resistência, dureza, condutividade elétrica ou térmica. O processo de sinterização envolve várias etapas. Inicialmente, os materiais em pó são misturados em uma proporção desejada e compactados para formar uma peça pré-sinterizada, também conhecida como compacto verde. A compactação pode ser feita por prensagem, extrusão ou outros métodos de conformação. Em seguida, o compacto verde é submetido a altas temperaturas, abaixo do ponto de fusão dos materiais, em um forno de sinterização. Durante o aquecimento, ocorre um processo de difusão atômica, no qual as partículas do material se fundem parcialmente, resultando em uma consolidação dos grãos e na formação de ligações entre eles. (NEWKIRK, 2015)

À medida que a temperatura aumenta, ocorre uma redução da porosidade do material, ocorrendo a densificação e o encolhimento das peças. No entanto, o material não atinge o ponto de fusão completo, evitando a formação de uma massa líquida. O controle cuidadoso da temperatura é fundamental durante o processo de sinterização para evitar distorções ou defeitos nas peças. (NEWKIRK, 2015)

### **3.11.5 Fusão a Laser**

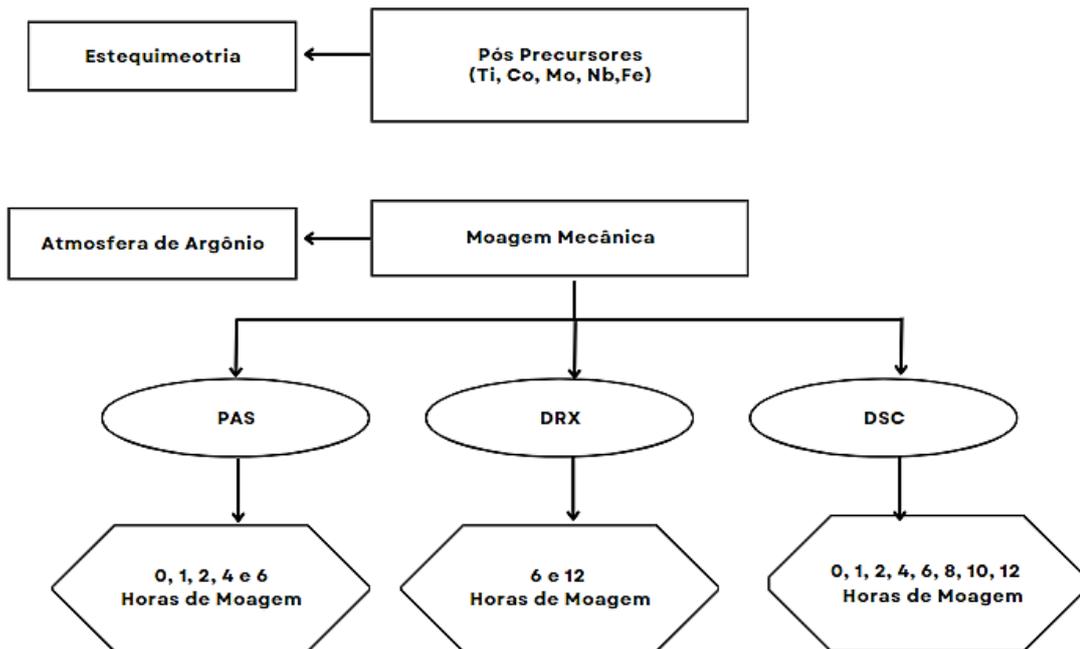
A fusão a laser, é um processo de união de materiais que utiliza a energia do laser para fundir as superfícies de contato e formar uma junção sólida. O processo de fusão a laser envolve o uso de um feixe de laser de alta intensidade que é direcionado para a região de junção entre as peças a serem unidas. O feixe de laser aquece rapidamente as superfícies, elevando a temperatura a um ponto em que ocorre a fusão do material. Em seguida, a junção solidifica, formando uma ligação forte entre as peças. (SMITH, 2022)

A fusão a laser oferece diversas vantagens em relação a outros métodos de soldagem. Uma das principais vantagens é a alta precisão e controle do processo. O feixe de laser pode ser focalizado em uma área muito pequena, permitindo soldagens de alta precisão e juntas de qualidade superior. Além disso, a soldagem a laser é um processo rápido, eficiente e não requer o uso de materiais de adição, como em alguns processos de soldagem por arco. (SMITH, 2022)

#### 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As metodologias empregadas no presente trabalho têm como foco a síntese da liga de alta entropia processada via moagem mecânica de alta energia e caracterizações do material formado. Na Figura 18, apresenta-se toda a prática seguida para a constituição da pesquisa.

**Figura 18.** Fluxograma da metodologia experimental empregada na liga



Fonte: (Autora)

#### 4.1 MATERIAIS

A liga TiCoMoNbFe é resultado dos materiais precursores de alto grau de pureza, adquiridos comercialmente da Alfa Aesar. Os elementos são: Titânio (Ti, 99,5%), Cobalto (Co, 99,8%), Molibdênio (Mo, 99,95%), Nióbio (Nb, 99,8%) e Ferro (Fe, 99,5%), que são apresentados na Figura 19. Todos os reagentes pertencem ao grupo de pesquisa GESMAT (Grupo de Estudo e Síntese de Materiais) da UFSC Blumenau, coordenado e orientado pelo Professor Dr. Cláudio Michel Poffo. Na Figura 19, consta os elementos precursores utilizados na preparação da liga.

**Figura 19.** Materiais precursores: Ferro (Fe), Cobalto (Co), Titânio (Ti), Nióbio (Nb) e Molibdênio (Mo)



Fonte: Autora

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação da liga TiCoMoNbFe em proporção equiatômica, cada elemento foi pesado em uma balança de alta precisão de ( $\pm 0,0001$  g), da marca Bioprecisa modelo FA-2104N. O cálculo estequiométrico aferido para elaboração da pesquisa, está apresentando no tópico a seguir.

### 4.2.1 Cálculo do BPR e Esqueométrico

Levando em consideração as esferas como corpos de moagem, é calculada a razão de massas. A razão mássica entre as esferas de moagem e o material a ser processado (BPR) é representada pela Equação 10.

$$BPR = \frac{Mesferas}{Mpó} \quad (10)$$

Em que,

*Mesferas*, massa total das esferas utilizadas para realizar a moagem.

*Mpó*, massa total do pó a ser processado.

Na síntese da liga TiCoMoNbFe, foi utilizado um BPR de 7:1, em que a massa das esferas utilizadas foi de 42,9081 g. Para atingir um BPR de 7:1, foi utilizada a Equação 10 da

seguinte forma, seguindo o padrão de preparo apresentando no trabalho de André (2022):

$$7 = \frac{42,9081 \text{ g}}{M_{pó}}$$

Chegando ao valor de massa de pó necessária para atingir a proporção de 7:1, igual a 6,1297 g. Com base no valor da massa molar de cada elemento presente na liga, apresentados na Tabela 3, e levando em consideração que a liga deve apresentar uma estequiometria equimolar, ou seja, cada elemento contendo 20%, chegamos na Equação 11:



$$MM_{Ti} \cdot \left(\frac{20}{100}\right) + MM_{Co} \cdot \left(\frac{20}{100}\right) + MM_{Mo} \cdot \left(\frac{20}{100}\right) + MM_{Nb} \cdot \left(\frac{10}{100}\right) + MM_{Fe} \cdot \left(\frac{20}{100}\right) = 1 \text{ mol}$$

Considerando as unidades para massa molar em g/mol:

$$47,87 \cdot \left(\frac{20}{100}\right) + 58,93 \cdot \left(\frac{20}{100}\right) + 95,95 \cdot \left(\frac{20}{100}\right) + 92,91 \cdot \left(\frac{20}{100}\right) + 55,84 \cdot \left(\frac{20}{100}\right) = 1 \text{ mol}$$

$$9,574 + 11,786 + 19,19 + 18,582 + 11,168 = 1 \text{ mol}$$

$$70,245 \text{ g} = 1 \text{ mol}$$

Fazendo a relação de proporcionalidade para obter o valor molar e chegar na massa de 6,1297 g, logo:

$$70,3 = 1 \text{ mol}$$

$$6,1297 = x \text{ mol}$$

$$x = 0,0871 \text{ mol}$$

Com o valor molar, é possível encontrar a massa necessária de cada elemento precursor para chegar a estequiometria desejada do seguinte modo:

$$(0,20 * 0,0871 \text{ mol}) * (47,87 + 58,93 + 95,95 + 92,91 + 55,84) \text{ g/mol} = 6,1215 \text{ g}$$

Onde cada termo representa os elementos precursores da liga TiCoMoNbFe, e o 0,20 a fração molar de cada elemento. Assim, a massa necessária de cada elemento é apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4.** Massa dos elementos precursores individualmente para a formação da liga.

Elemento	Ti	Co	Mo	Nb	Fe
Massa (g)	0,8338	1,026	1,671	1,618	0,9727

Fonte: Autora

#### 4.3 PROCESSO DE SÍNTESE

Ao separar as massas dos elementos precursores na proporção correta para a formação de uma liga equiatômicas, deu-se início ao processo de moagem mecânica de alta energia no moinho vibratório, modelo SPEX 8000M (Figura 20 (a)). Para efetivação do processo, o material foi adicionado em um jarro de moagem, preenchido com argônio para evitar contaminação da liga por meio da oxidação e lacrado como apresenta a Figura 20 (b), jarro preparado para moagem.

**Figura 20.** (a) Moinho SPEX 8000M aberto com o jarro pronto para moagem; (b) Jarro preparado para moagem.



Fonte: Autora

Para preparação da moagem efetiva, foi realizado uma mistura. Nesse sentido, o moinho foi ligado e operou por 5 minutos sem a presença dos corpos de moagem, a fim de garantir que os pós precursores fossem uniformemente misturados. Após a pré-moagem, o jarro foi aberto, os corpos de moagem (esferas) foram adicionados e o jarro foi preenchido novamente com argônio e fechado. Em seguida, o jarro foi engatado no moinho para iniciar o processo de moagem efetiva.

Todo o processo de moagem, totalizando 12 horas de moagem efetiva, contou com pausas para análises e controle do processo. Para o controle do processo, a moagem foi interrompida a cada 30 minutos, com um intervalo de 5 minutos para resfriar o sistema e evitar o aquecimento do jarro e dos materiais precursores.

Já para as análises, inicialmente houve a primeira pausa na moagem em 1 hora para a realização das caracterizações dos ensaios DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e PAS (Espectroscopia de Absorção de Fótons). Posteriormente, as pausas foram realizadas a cada 2 horas de moagem, seguindo o padrão de interrupção para análise a cada 2 horas. Isso resultou nas seguintes 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas de moagem.

Entre as interrupções para as caracterizações, antes de retornar ao moinho de alta energia, o jarro sempre foi preenchido com argônio. Após a execução de todos os ensaios na amostra, os passos de pré-moagem e preparação eram repetidos para garantir a reprodutibilidade no processamento da liga.

## 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

### 4.4.1 Difração de raio X

Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica amplamente utilizada para analisar a estrutura cristalina de materiais. É considerada uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, semicristalinos e amorfos, com aplicações em diversas áreas do conhecimento.

No ensaio de DRX, um feixe de raios-X é direcionado para a amostra, que difratados pelos átomos presentes na estrutura cristalina. Ao medir os ângulos de difração dos raios-X difratados, é possível obter informações sobre a disposição dos átomos na amostra e identificar as fases cristalinas presentes.

A lei de Bragg é uma relação fundamental utilizada para descrever a difração de raios X em uma rede cristalina. A lei estabelece uma relação entre os ângulos de incidência do raios, e o espaçamento entre os planos cristalinos e o ângulo de difração, tal lei é dada pela seguinte

expressão: (LUKIN, 2023)

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (12)$$

Em que,

$n$ , é a ordem da reflexão (número inteiro);

$\lambda$ , comprimento de onda do raio X incidente;

$d$ , espaçamento entre os planos cristalinos

$\theta$ , ângulo de difração.

A partir da Equação 12 é possível determinar o ângulo de difração ( $\theta$ ) para uma dada ordem de reflexão e comprimento de onda do raio X. Portanto, se o ângulo de difração e o comprimento de onda é possível obter o espaçamento entre os planos cristalinos.

Para realizar o ensaio, é utilizado um difratômetro, que é um equipamento capaz de medir os ângulos de difração dos raios-X. A amostra é preparada de maneira apropriada, geralmente na forma de um pó fino ou de uma película, é colocada no difratômetro. O feixe de raios-X incide na amostra, e o detector registra os padrões de difração resultantes. (BORGES, 2019)

A partir dos padrões de difração obtidos, é possível determinar a posição dos picos de difração, que estão relacionados aos planos cristalinos presentes na amostra. Esses padrões de difração fornecem informações valiosas sobre a estrutura cristalina, permitindo a identificação de fases cristalinas, a distinção entre estados cristalinos e amorfos, a análise estrutural, a análise qualitativa e quantitativa de fases, a identificação de soluções sólidas, a determinação de parâmetros de rede, a investigação de isomorfismo e polimorfismo, a caracterização de orientação preferencial, o acompanhamento de reações de estado sólido e estudos de materiais sob diferentes condições de temperatura e pressão. (BORGES, 2019)

Em resumo, o ensaio de DRX desempenha um papel crucial na caracterização estrutural de materiais e é uma ferramenta fundamental para o estudo e compreensão de propriedades físicas e químicas dos materiais cristalinos, semicristalinos e amorfos.

As medidas de DRX foram aplicadas às amostras de 6 e 12 horas de moagem, realizadas no equipamento da marca Rigaku modelo MiniFlex600, utilizando a radiação do cobre, que possui um comprimento de onda  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ , com uma faixa angular variando de 5 a 100° para  $2\theta$ . Os procedimentos de caracterização por meio do DRX foram realizados no laboratório Linden, pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A partir das análises realizadas, foram obtidos os difratogramas a fim de identificar as fases cristalinas por meio da comparação com padrões difratométricos do banco de dados do programa FindIt, que também pode ser encontrado no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Cada difratograma foi refinado através do Método de Rietveld com o apoio do programa General Analysis System (GSAS). (ICSD, 1995)

#### 4.4.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica avançada de análise de difração de raio-X utilizada para determinar a estrutura cristalina de materiais. Foi desenvolvido pelo cientista Hugo Rietveld na década de 1960 e tem sido amplamente utilizado desde então. A ideia básica desse método consiste em refinar um difratograma de DRX medido experimentalmente usando o método dos mínimos quadrados. A partir disso, utilizam-se os dados cristalográficos de uma estrutura cristalina semelhante à estrutura da substância cujo difratograma de DRX foi medido. Esse método leva em consideração tanto os picos de difração quanto a distribuição de intensidades em toda a faixa de ângulos de difração. O processo de refinamento começa com a escolha de um modelo estrutural inicial, que descreve a disposição dos átomos na rede cristalina. Posteriormente, os parâmetros do modelo são ajustados para minimizar a diferença entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo. (BORGES, 2019)

Os parâmetros da estrutura cristalina são suas coordenadas (X, Y e Z), que representam a posição dos átomos na célula unitária; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a, b e c) que representam os lados da célula unitária e seus respectivos ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). Muitas outras informações em relação à estrutura atômica podem ser obtidas por meio desse método. No entanto, para fins de pesquisa, os parâmetros globais analisados estão relacionados à radiação de fundo e a alguns parâmetros de correções, deslocamento e absorção de radiação pela amostra. (SILVA, 2018)

O refinamento é realizado por meio de um algoritmo iterativo, que ajusta os parâmetros do modelo repetidamente até que uma convergência satisfatória seja alcançada. Durante o processo de refinamento, também são considerados fatores de correção, como correções de absorção, efeitos instrumentais e outros fatores que possam influenciar os dados experimentais. (RIETVELD, 1969)

Ao final do refinamento, são obtidos os parâmetros estruturais refinados, como posições atômicas, ocupações, parâmetros de rede e informações sobre o tamanho e a forma dos cristalitos na amostra. Essas informações são utilizadas para determinar a estrutura cristalina da amostra,

identificar as fases presentes e obter dados quantitativos sobre a composição e a quantidade relativa de cada fase. (RIETVELD, 1969)

O método de Rietveld é particularmente útil para materiais com estruturas cristalinas complexas, como materiais policristalinos, materiais com defeitos estruturais ou materiais com uma distribuição não uniforme de átomos. Ele permite obter informações detalhadas sobre a estrutura cristalina, como a posição dos átomos. (RIETVELD, 1969)

Para a execução do método na pesquisa, foi utilizado o programa *General Structure Analysis System* (GSAS). Para o refinamento através do programa, foi necessário o uso do difratograma experimental das amostras, das condições das medidas de DRX com 6 e 12 horas de moagem e dos dados cristalográficos da fase indexada retirados da biblioteca de dados do programa *Findlt*.

#### 4.4.3 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

A Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (Photoacoustic Absorption Spectroscopy - PAS) consiste em uma técnica baseada no efeito fototérmico que permite obter propriedades da liga metálica, como a difusividade térmica. A técnica baseada no fenômeno fotoacústico originado a partir de um feixe eletromagnético pulsado, que incide sobre a amostra, gerando ondas acústicas ou efeitos termoelásticos na superfície do mesmo. A Figura 21 apresenta o aparelho utilizado na pesquisa que fica localizado no Laboratório de Microscopia e Análises Estruturais (LMAE), na Universidade Federal de Santa Catarina, campus Blumenau.

**Figura 21.** Aparelho utilizado na pesquisa



Fonte: Autora

Quando ocorre a absorção da radiação incidente pela liga, há uma variação na

pressão do gás contido entre a amostra e o microfone da célula, que é detectada e convertida em um sinal elétrico apresentado na tela do computador, como ilustrado na Figura 21. A partir desses dados, é possível obter as curvas de amplitude e fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação do *chopper*. No regime empregado, a difusividade térmica pode ser interpretada por meio de quatro mecanismos geradores de calor: termalização intrabanda não radiativa (difusão térmica), recombinação não radiativa no volume, recombinação não radiativa na superfície e flexão termoelástica.

O equipamento utilizado conta com uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) de 250 W alimentada por uma fonte Bentham 605, uma barreira de água para eliminação da radiação infravermelha do feixe incidente, um *chopper* Perkin–Elmer modelo 197, lentes, um microfone de eletreto e um computador com software de leitura de sinal amplificado que acompanha o amplificador 5105.

O ensaio foi realizado para as amostras correspondentes a 0, 1, 2, 4 e 6 horas de moagem. Devido a problemas técnicos com o aparelho, não foi possível prosseguir com as medidas até as 12 horas totais de moagem conforme planejado na pesquisa. Para preparar a amostra para a realização do ensaio, o material na forma de pó após a moagem foi compactado em uma prensa hidráulica, mantendo uma carga aplicada de 8000 kgf, formando pastilhas circulares com espessuras apresentadas na Tabela 5 e exemplificada na Figura 22.

Posteriormente, as amostras foram fixadas em frente ao microfone com o auxílio de graxa de silicone. O intervalo de frequência de modulação utilizado foi de 10 a 270 Hz.

**Tabela 5.** Espessuras das amostras para o ensaio PAS, juntamente com o tempo de moagem

Tempo de Moagem (h)	0	1	2	4	6
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	520	398	316	539	396

Fonte: Autora

**Figura 22.** Pastilha conformada por prensagem para realizar ensaio PAS



Fonte: Autora

Para obtenção dos valores de difusividade, são utilizados dois métodos de análise, sendo

estes a termalização intra banda não radiativa e a flexão termoelástica. Ambos utilizam análise de dados obtidos a partir dos resultados do ensaio PAS.

#### 4.4.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) baseia-se em uma caracterização termoanalítica que mensura as propriedades térmicas dos materiais. Consiste em medir a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do material em 1°C, com base em um material de referência. O ensaio é realizado utilizando um forno localizado no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia (LTE).

O forno aquece com energia térmica em taxa constante, com o objetivo principal de analisar estabilidade térmica do material, com base na mudança de energia do sistema. Na pesquisa, o objetivo foi avaliar a estabilidade térmica da liga estudada. A faixa de temperatura à qual a liga foi submetida variou de 40 a 530 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e fluxo de nitrogênio. O equipamento DSC utilizado é da marca TA Instruments e utiliza painéis herméticos de alumínio, conforme mostrado na Figura 23.

A curva resultante do ensaio de DSC mostra a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a célula de referência em função da temperatura. Com base nessas informações, é possível obter dados sobre transições térmicas, como fusão, cristalização, transições vítreas, reações exotérmicas e endotérmicas, bem como determinar propriedades termodinâmicas, como entalpia, capacidade calorífica e temperatura de transição.

**Figura 23.** DSC 2010 utilizado na pesquisa.



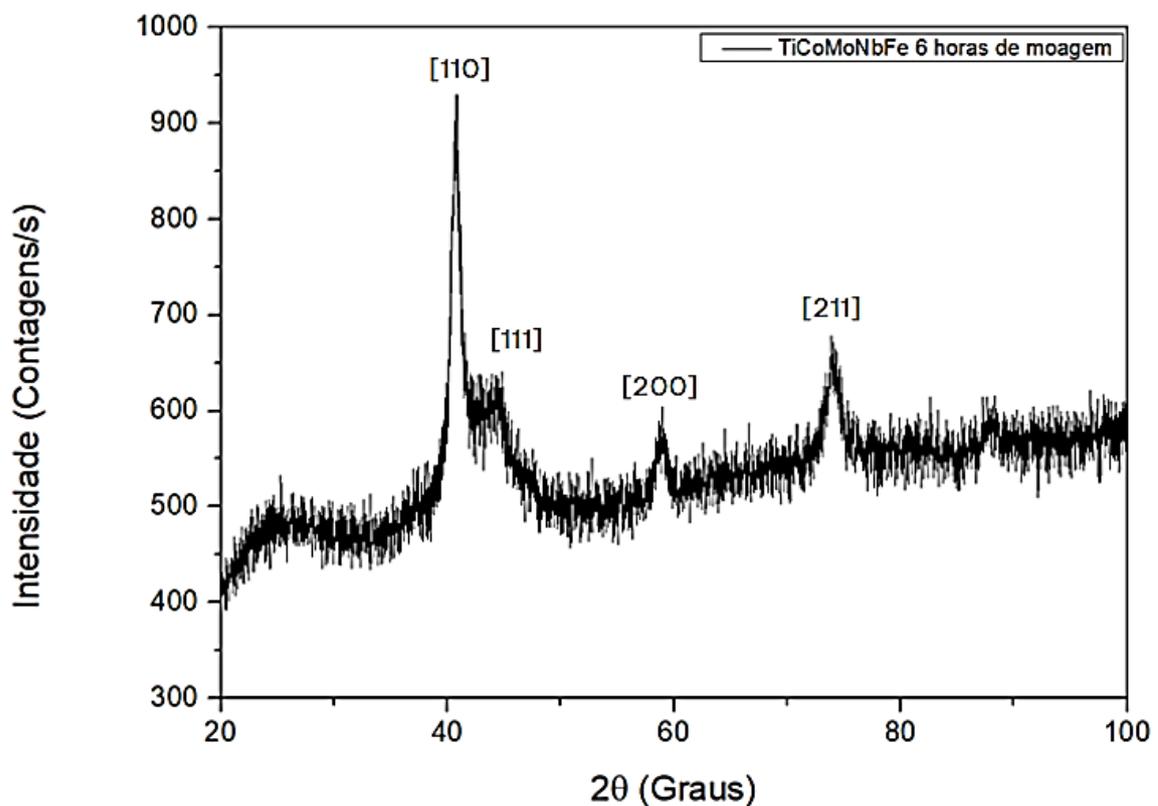
Fonte: Autora

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após 6 horas de moagem mecânica de alta energia, o material foi submetido ao ensaio de Difração de Raios X, buscando avaliar se houve a formação de uma fase cristalina sólida para a liga em questão. A Figura 24, mostra o resultado obtido no ensaio.

**Figura 24.** DRX para o material submetido a 6 horas de moagem



Fonte: Autora

A Figura 24, apresenta planos cristalográficos [110], [200] e [211] evidenciados nos picos de aproximadamente 40, 60 e 80 graus, o que descreve uma curva com pontos de difrações com definições agradáveis, indicando a formação de uma fase cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (CCC). Segundo Gao (2016) indica a formação de uma liga de alta entropia TiCoMoNbFe devido a formação de picos estáveis. O difratograma apresenta ruídos, que provem da componente interfacial, indicando a possível formação de um material nanoestruturado, evidenciado por meio do alargamentos dos picos de difração. (POFFO, 2023)

A Tabela 6 apresenta, os cartões ICSD bem como os seus respectivos elementos que

foram comparados ao difratograma da liga estudada, a fim de compreender os picos apresentados.

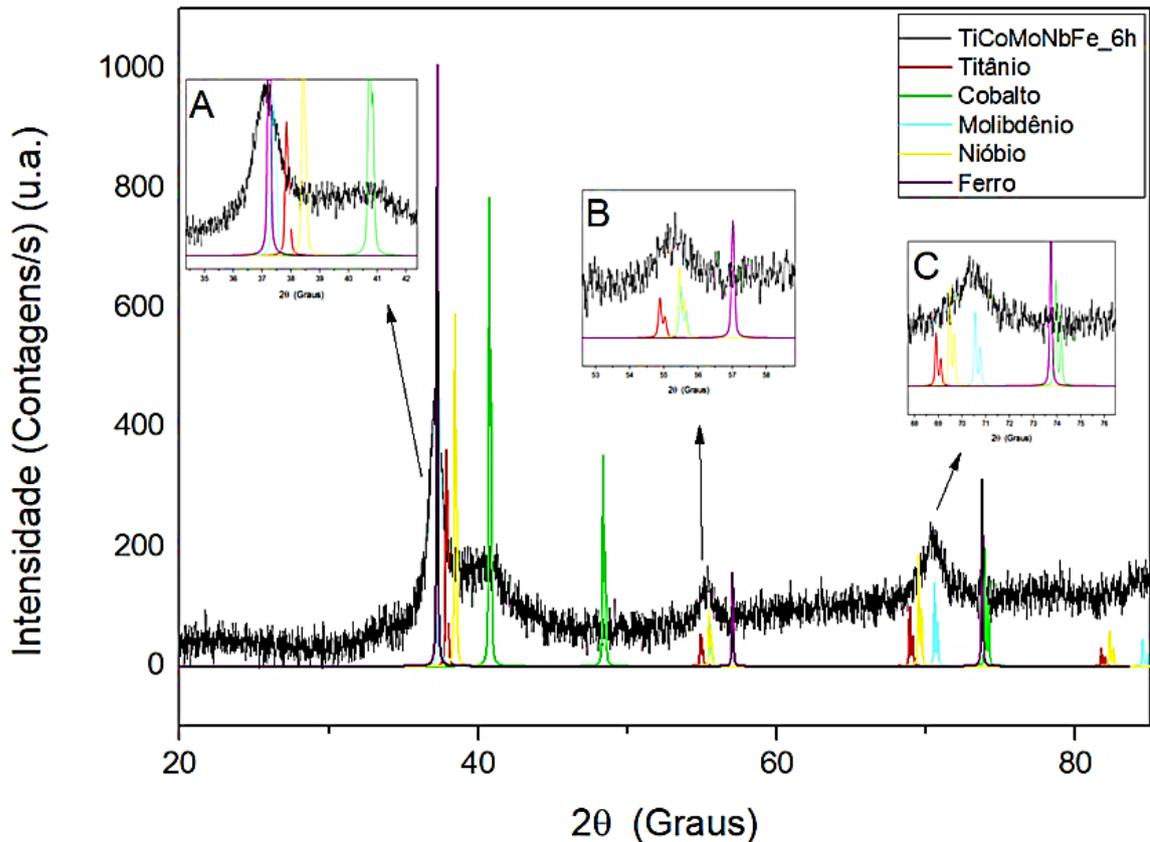
**Tabela 6.** Cartões base da liga TiCoMoNbFe

<b>Elementos</b>	<b>Cartões ICSD</b>	<b>Estrutura cristalina</b>	<b>Parâmetro a</b>	<b>Parâmetro a (ajustado)</b>
<b>Ti</b>	44391	CCC	3,3111	3,13
<b>Co</b>	41507	CFC	3,42	3,55
<b>Mo</b>	52267	CCC	3,1474	3,13
<b>Nb</b>	76011	CCC	3,3112	3,13
<b>Fe</b>	44863	CCC	2,9315	3,13

Fonte: Autora

Com base nas análises dos picos apresentados nos cartões ICSD das estruturas cristalinas cúbicas de corpo centrado, nota-se uma coerência com o padrão de difratometria. No entanto, é notável a presença de uma segunda fase cúbica de face centrada representada pelo pico do difratograma do elemento Cobalto, no plano [111]. A Figura 25 permite analisar os picos dos elementos puros comparados ao difratograma da amostra moída por 6 horas, apresentando similaridades nos picos, após ajuste do parâmetro a.

**Figura 25.** Padrão experimental e padrão para os elementos puros.

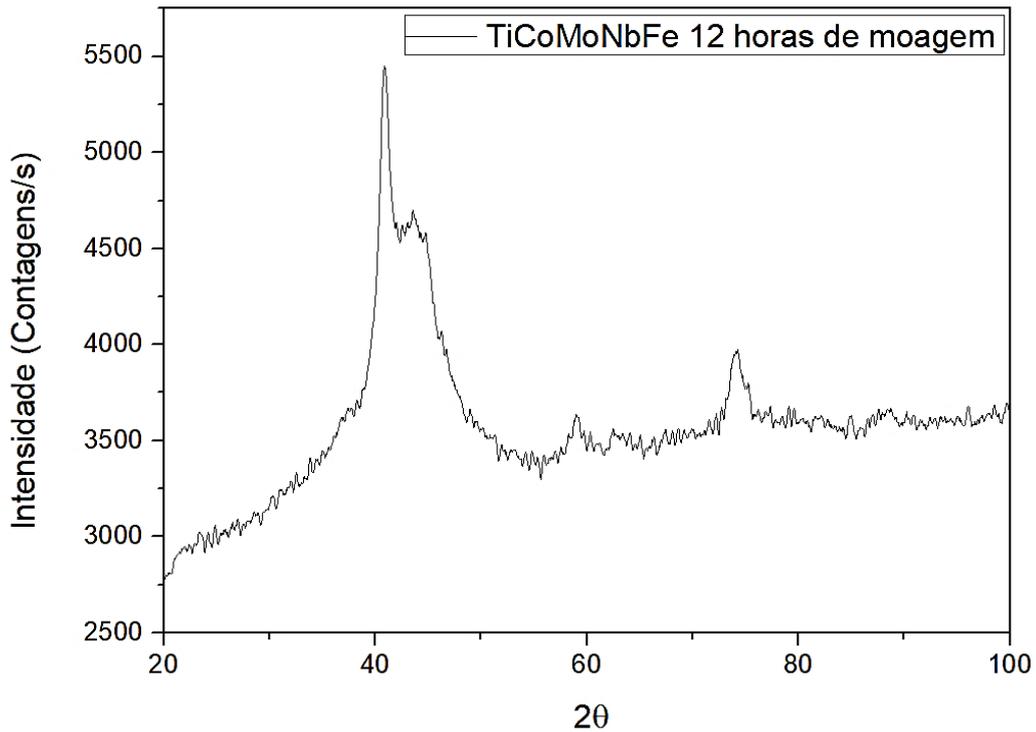


Fonte: Autora

Ao ampliar o primeiro pico de difração na região A, os picos dos elementos puros ajustados se assemelham ao pico obtido no ensaio. O pico referente à liga é o resultado da soma dos picos da fase cristalina dos elementos puros. Notam-se picos referentes aos elementos titânio, molibdênio, nióbio e ferro. Ao lado, encontra-se um segundo pico referente à segunda fase da liga, indicada pelo pico do elemento cobalto. Isso indica uma solubilização incompleta deste elemento na fase de alta entropia. (ANDRÉ, 2022)

Nas regiões B e C, apresentam-se os picos secundários dos elementos puros, indicando a soma dos picos de menor intensidade dos elementos. Na região C, nota-se que os elementos ferro e cobalto se encontram em uma posição semelhante, próximo ao terceiro pico da fase majoritária. Buscando compreender o comportamento do material ao ser submetido a um tempo maior de moagem, a Figura 26 apresenta o difratograma do material moído por 12 horas.

**Figura 26.** DRX para o material submetido a 12 horas de moagem

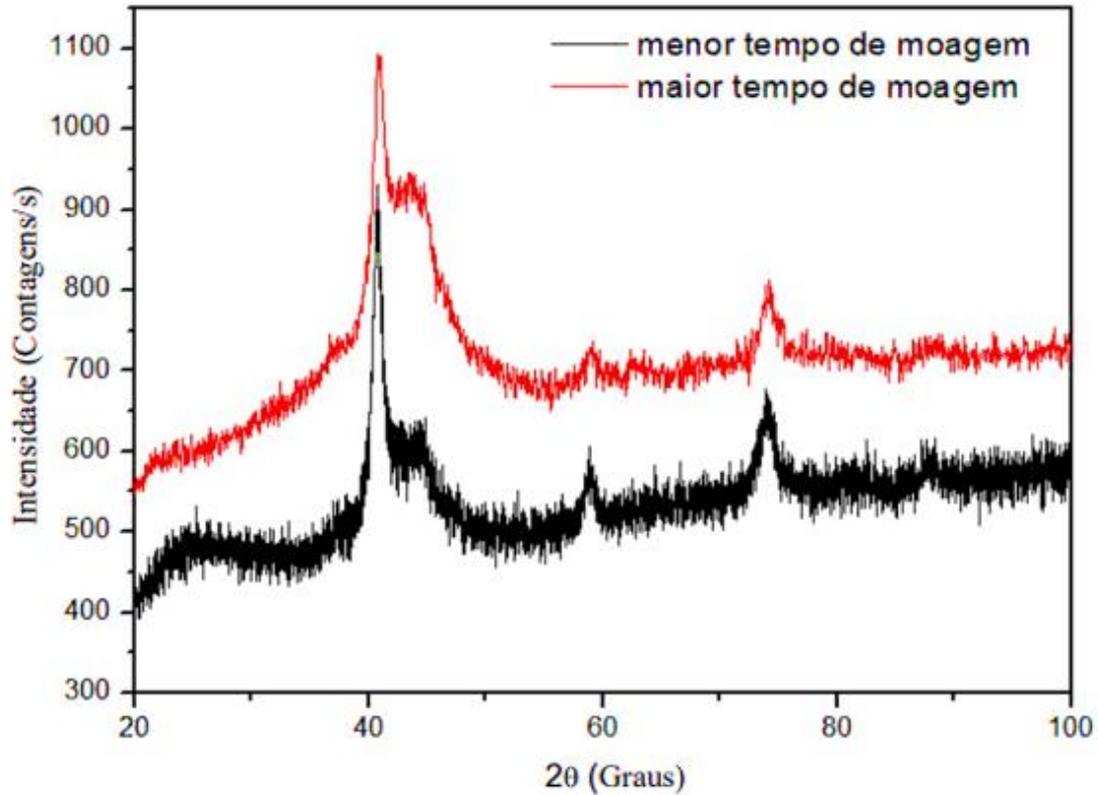


Fonte: Autora

Por meio do resultado obtido no ensaio de DRX de 12 horas, foi possível constatar que a segunda fase sofreu uma maior solubilização, pois seus picos foram de menor evidência. Entretanto, os picos ainda se mantêm visíveis, indicando uma solubilização incompleta. Portanto, a liga apresenta em uma estrutura com uma fase maioritariamente CCC, seguida por uma fase secundária não totalmente solubilizada CFC referente ao elemento CO.

Na Figura 27, apresenta-se um comparativo das curvas do difratograma em 6 e 12 horas de moagem. Nota-se que a intensidade no resultado de 12 horas é maior. Uma das possibilidades para tais diferenças seja alguma variação no equipamento utilizado, implicando uma divisão em 5 vezes para que se pudesse aplicar uma comparação visual para a realização das imagens comparativas dos ensaios, representado na Figura 27.

**Figura 27.** Padrão de DRX para 6 e 12 horas de moagem.



Fonte: Autora

A comparação das curvas de DRX indica que os picos permaneceram na mesma região, indicando a estabilidade da fase primária CCC. Entretanto, para 12 horas de moagem, a intensidade da segunda fase é reduzida, tal redução pode-se levar a compreender que deve ao efeito dos defeitos cristalinos gerados no processo de moagem mecânica de alta energia. (YEH, 2013)

Com a maior incidência de defeitos, como contorno de grãos, discordâncias, entre outros, em maior quantidade no material, resulta na diminuição da intensidade dos picos de difração, devido à diminuição da reflexão dos raios X incididos sobre o material.

## 5.2 MÉTODO RIETVELD

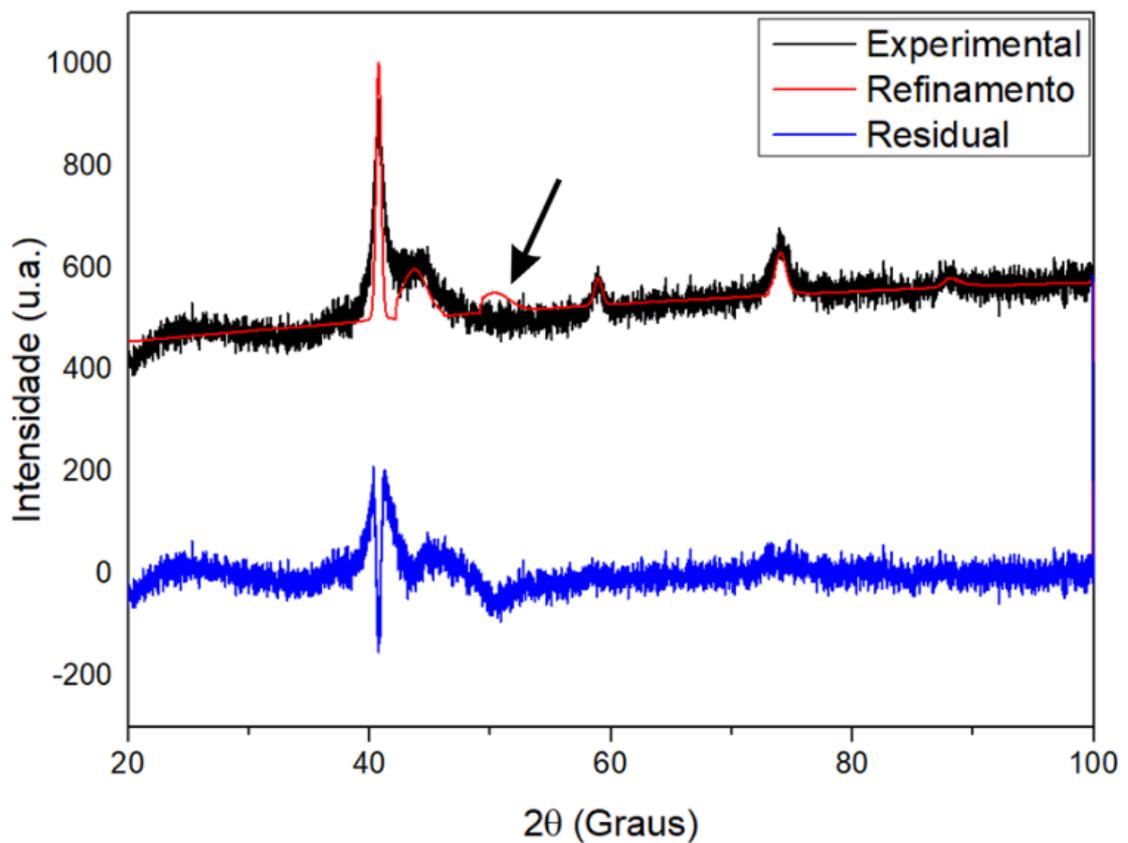
### 5.2.1 Refinamento estrutural

Para a aplicação do refinamento estrutural, foi utilizado o programa GSAS-EXPGUI. Para ajustar o *background*, foi aplicada uma função polinomial de Chebyshev com 6 termos. Para realizar o refinamento, foram utilizados dois cartões ICSD modificados. O primeiro cartão ICSD

n° 44863 refere-se ao elemento ferro na forma CCC, com a adição dos elementos titânio, cobalto, molibdênio e nióbio. Deve-se observar que, cristalograficamente, a modificação considerou uma ocupação de 20% para cada elemento.

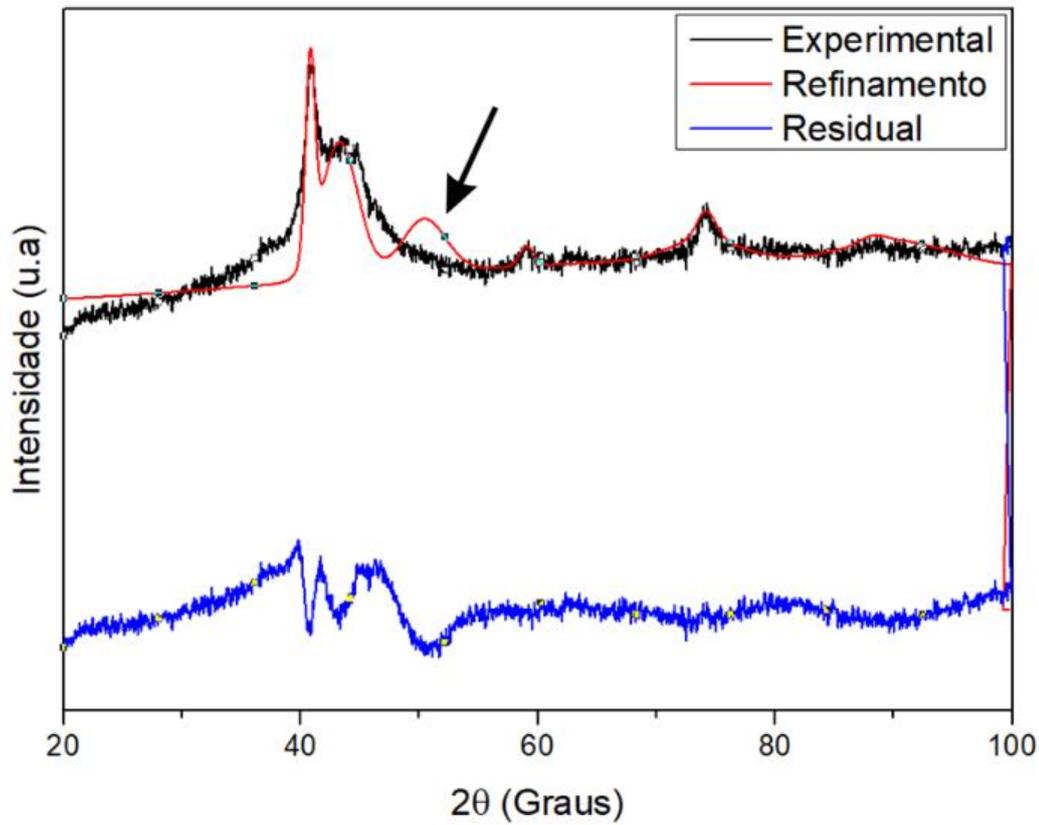
O segundo cartão utilizado refere-se à segunda fase cristalográfica CFC e compreende o cartão ICSD n° 41507 do elemento cobalto considerando os mesmos ajustes do cartão da fase majoritária. Os resultados dos refinamentos para 6 e 12 horas estão apresentados nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

**Figura 28.** Refinamento para amostra com 6 horas de moagem.



Fonte: Autora

**Figura 29.** Refinamento para amostra com 12 horas



Fonte: Autora

A qualidade do refinamento estrutural foi verificada pelo indicador  $CHI^2$ , fornecido pelo programa a cada variável adicionada ao refinamento. O padrão de qualidade do indicador  $CHI^2$  é considerado ideal quando atinge o menor valor possível. Os valores obtidos para o refinamento da amostra moída por 6 horas foram de 1,597, e para 12 horas foi de 3,817. Refinamentos com valores de  $CHI^2$  até 5 são considerados bons, indicando que os refinamentos realizados estão dentro do padrão indicado. (SALES, 2015)

Nota-se que nos dois refinamentos há um novo pico formado na curva de refinamento, quando comparado à curva experimental (evidenciado por meio da seta indicativa). Este pico gerado no refinamento foi analisado buscando compreender a sua origem, podendo ser caracterizado como um pico de ruído do ensaio ou como um pico referente à segunda fase da estrutura cristalina do material. Realizando um tratamento de ruído nas curvas experimentais por meio da técnica *Smooth* no programa *OriginPro 9*, percebeu-se que o pico foi reduzido, no entanto, manteve-se presente, por ser, possivelmente e, um possível pico relacionado à estrutura CFC do material. Os resultados estão apresentados nas Figuras 28 e 29.

Na Tabela 7, são apresentados os valores dos parâmetros de rede para as amostras

obtidas a partir dos refinamentos.

**Tabela 7.** Parâmetros de rede teóricos e refinados pelo Método Rietveld

Parâmetros	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
<b>ICSD (modificado) 44863</b>	3,130	3,130	3,130	30,660
<b>6h</b>	3,137	3,137	3,137	30,870
<b>12h</b>	3,132	3,132	3,132	30,723

Fonte: Autora

Conforme os resultados obtidos, alterações ocorreram nos parâmetros de rede do material em relação ao valor teórico, o que resulta na alteração do volume da célula unitária do mesmo. Tais mudanças podem estar relacionadas ao efeito da distorção de rede resultante dos diferentes tamanhos atômicos dos elementos presentes no material. (GRANDI, 1999)

Conforme há o aumento do tempo de moagem, os parâmetros de rede do material sofrem variação. No entanto, a diferença é pequena, da ordem de 10-13 Å, indicando uma boa estabilidade estrutural da liga. (ANDRÉ, 2022)

A partir do refinamento também foi possível identificar o percentual das fases da amostra considerando o tempo de 6 e 12 horas de moagem. Na Tabela 8 encontra-se os valores recebidos nos resultados do refinamento.

**Tabela 8.** Resultados das % estruturais considerando 6 e 12 horas de moagem

	<b>6 horas</b>	<b>12 horas</b>
<b>%CCC</b>	52	56
<b>%CFC</b>	48	44

Fonte: Autora

Conforme os valores obtidos, conforme houve aumento no tempo de moagem, maior foi a solubilização da fase secundária.

### 5.2.2 Taxa de Cristalinidade

Para o cálculo da cristalinidade da liga, foram utilizadas as curvas de DRX da amostra de 6 h e 12 h. Foi traçada uma curva *baseline* aplicando o cálculo de *Multi Peak Fit* no programa

*OriginPro9*. A partir das áreas calculadas dos picos e sobre a *baseline* do difratograma, os resultados foram aplicados na Equação 13 para identificação da percentagem cristalina da amostra. A partir do cálculo da cristalinidade, também foi possível obter os resultados da percentagem de componente interfacial da amostra por meio da Equação 14. Na Tabela 9, é possível analisar todos os resultados obtidos.

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\text{Área total do picos}}{\text{Área total da curva}} \quad (13)$$

$$\text{Componente Interfacial}(\%) = 100 - \text{Cristalinidade}(\%) \quad (14)$$

**Tabela 9.** Resultados para identificação da taxa de cristalinidade

<b>Cálculos</b>	<b>6h</b>	<b>12h</b>
<b>Área Total da Curva (GrausxContagens/s)</b>	11512,40	66826,16
<b>Área Total dos Picos (GrausxContagens/s)</b>	3034,64984	18127,69
<b>Cristalinidade (%)</b>	26	27
<b>Componente interfacial (%)</b>	74	73

Fonte: Autora

Nota-se que, com o aumento do tempo de moagem, a cristalinidade da amostra aumenta, enquanto a percentagem de componente interfacial da mesma diminui. A medida que o tempo de moagem aumenta, a amostra tende a se tornar mais cristalina. Entretanto, dado a baixa variação da cristalinidade pode-se considerar que não houve variação, sendo necessários realização de mais ensaios de DRX para afirmar o aumento de cristalinidade na liga.

Conforme o tempo de moagem aumenta, há a presença de maior energia no sistema o que indica maior temperatura e maiores choques entre as partículas. Tal cenário pode indicar uma maior quebra das estruturas cristalinas existentes, resultando em um rearranjo atômico e, conseqüentemente, em um aumento da cristalinidade. Enquanto, a quantidade de componentes interfacial do material tende a diminuir.

As propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e entre outras funcionais dependem da estrutura cristalina e da presença da componente interfacial na amostra, considerando um

material nanocristalino. Portanto, compreender e controlar a cristalinidade é essencial para otimizar as propriedades do material de acordo com sua aplicação específica. (YEH *et al.*, 2004)

### 5.2.3 Tamanho médio de cristalito

Para o cálculo do tamanho médio de cristalito, foi aplicada a técnica de alargamento dos picos de difração medidos na máxima largura a meia altura, conhecida como FWHM (Full Width at Half Maximum). A Tabela 10 apresenta os valores de FWHM para cada ângulo de difração, os quais foram ajustados por meio da função Lorentziana para o primeiro pico de difração da liga de alta entropia nas amostras de 6 e 12 horas de moagem. (ANDRÉ, 2022)

**Tabela 10.** Valor de FWHM para o primeiro pico de DRX

6 horas de moagem		12 horas de moagem	
2θ (Graus)	FWHM	2θ (Graus)	FWHM
40,74	0,986	40,87	1,088

Fonte: Autora

Para identificar o tamanho médio do cristalito, é necessário aplicar a Equação 15, conhecida como a equação de Sherrer. Os resultados dos valores do tamanho dos cristalitos estão apresentados na Tabela 11. (ANDRÉ, 2022)

$$D = \frac{0,91 * \lambda}{FWHM * \cos(\theta)} \quad (15)$$

**Tabela 11.** Tamanho médio de cristalito para a liga TiCoMoNbFe referente aos diferentes tipos de moagem

6 horas de moagem		12 horas de moagem	
Tamanho de cristalito (nm)		Tamanho de cristalito (nm)	
	9		8

Fonte: Autora

Nota-se que o tamanho do cristalito reduziu conforme o aumento do tempo de moagem da liga. Esse resultado era esperado devido à maior transferência de energia mecânica durante o processo de moagem, o que tende a reduzir o tamanho das partículas de pó e, conseqüentemente,

o tamanho do cristalito. No entanto, considerando os tempos de moagem analisados, a taxa de diminuição é baixa, o que indica uma alta estabilidade estrutural na liga. Mesmo com uma cristalinidade relativamente baixa, devido à alta entropia associada à liga, a estrutura se mantém estável. (ANDRÉ, 2022)

### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA (PAS)

A seguir serão apresentados os resultados do ensaio PAS para as amostras de 6 e 12 horas de moagem, utilizando os dois mecanismos de difusão térmica que estão presentes na liga TiCoMoNbFe.

#### 5.3.1 Termalização intra banda não radioativa

Por meio dos resultados obtidos no ensaio PAS, sendo os valores de frequência “f” (Hz), sinal “s” (mW) e a fase do sinal “Φ” (radianos), é possível linearizar o gráfico para tratamento dos dados obtidos. No regime inicial, em baixas frequências de modulação da luz é possível identificar o mecanismo de termalização intra banda não radioativa.

No tratamento de dados é utilizado  $\sqrt{f}$  versus  $\ln(s)$  e  $\sqrt{f}$  versus  $\Phi$  (em radianos), as curvas formadas, utiliza-se a região onde o coeficiente angular é o mesmo para as duas curvas, pois nesta região ocorre o mecanismo tratado. Por meio da Equação 16 é possível encontrar a difusividade térmica do material, através do valor do coeficiente angular. (ANDRÉ, 2022)

$$\alpha = \pi \left( \frac{Ls}{a} \right)^2 \quad (16)$$

Onde,

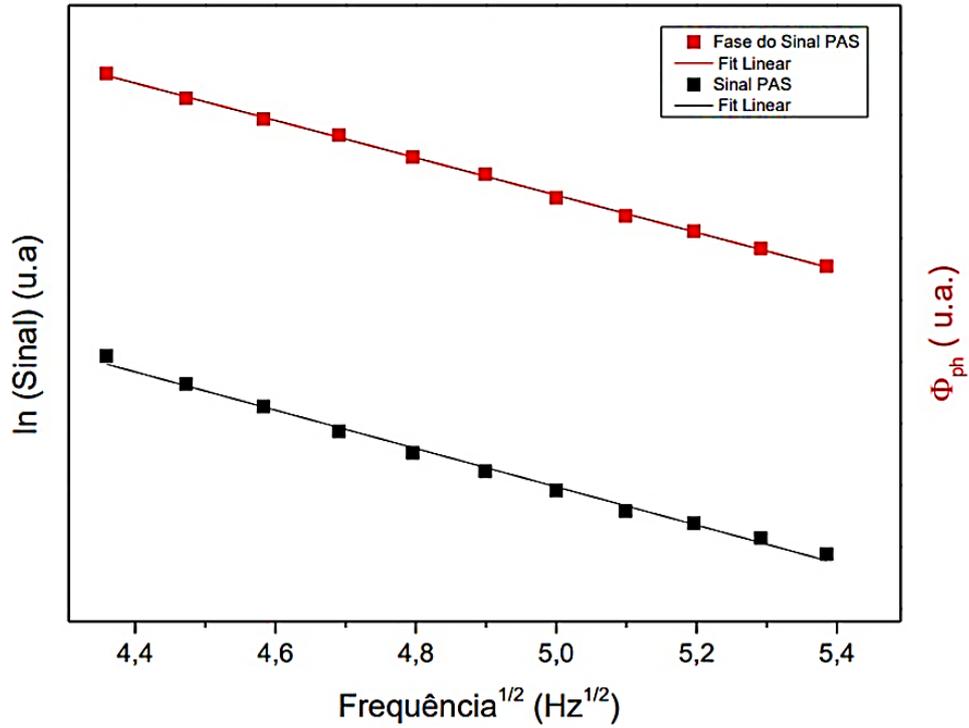
$\alpha$ , é a difusividade térmica do material;

$Ls$ , espessura da amostra;

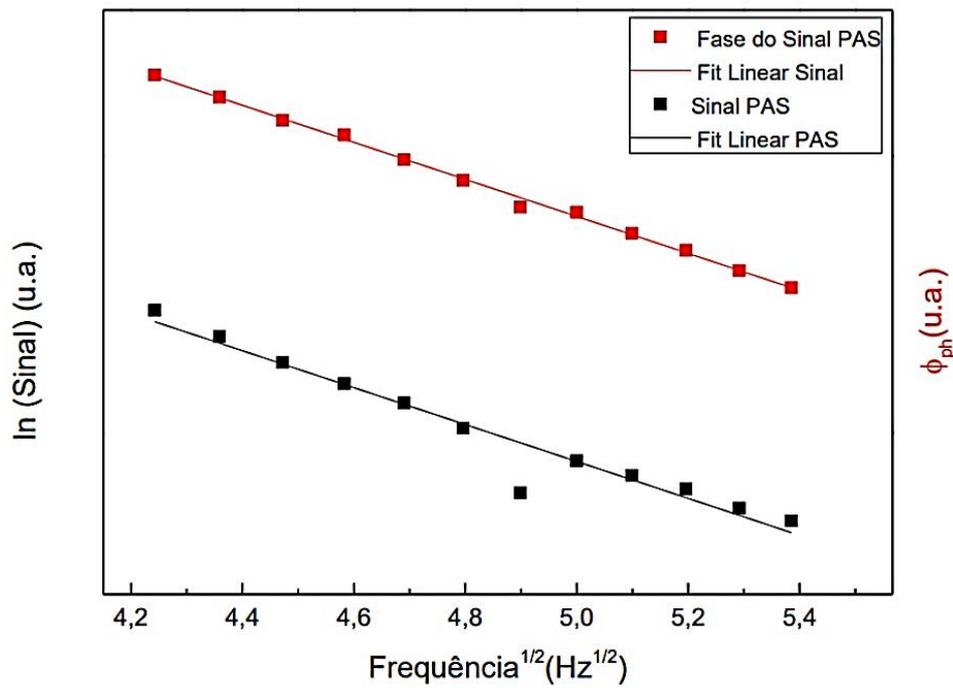
$a$ , coeficiente angular da curva.

As Figuras 30 até 34, representam as regiões onde as curvas apresentam o mesmo coeficiente angular para as amostras de 0 ,1 ,2 ,4 e 6 horas. No eixo horizontal das figuras tem-se a frequência, e no eixo vertical á esquerda o sinal fotoacústico em unidades arbitrárias, já no eixo vertical á direita a fase do sinal fotoacústico também em unidades arbitrárias.

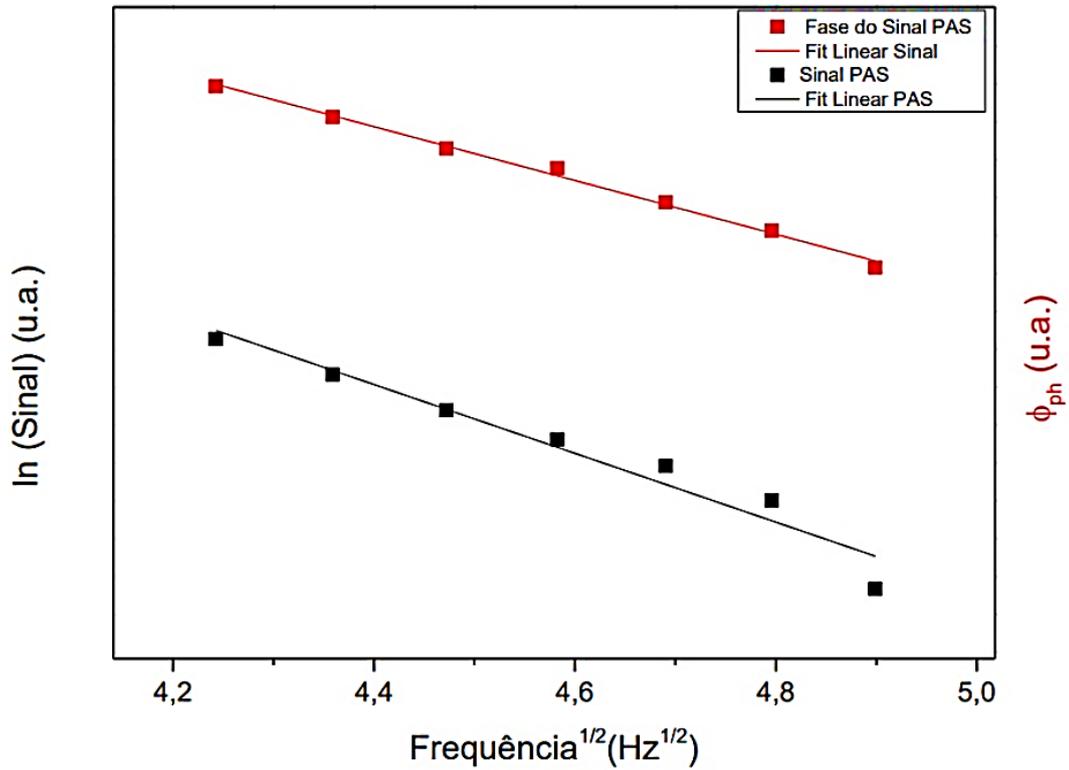
**Figura 30.** Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 0 h de moagem



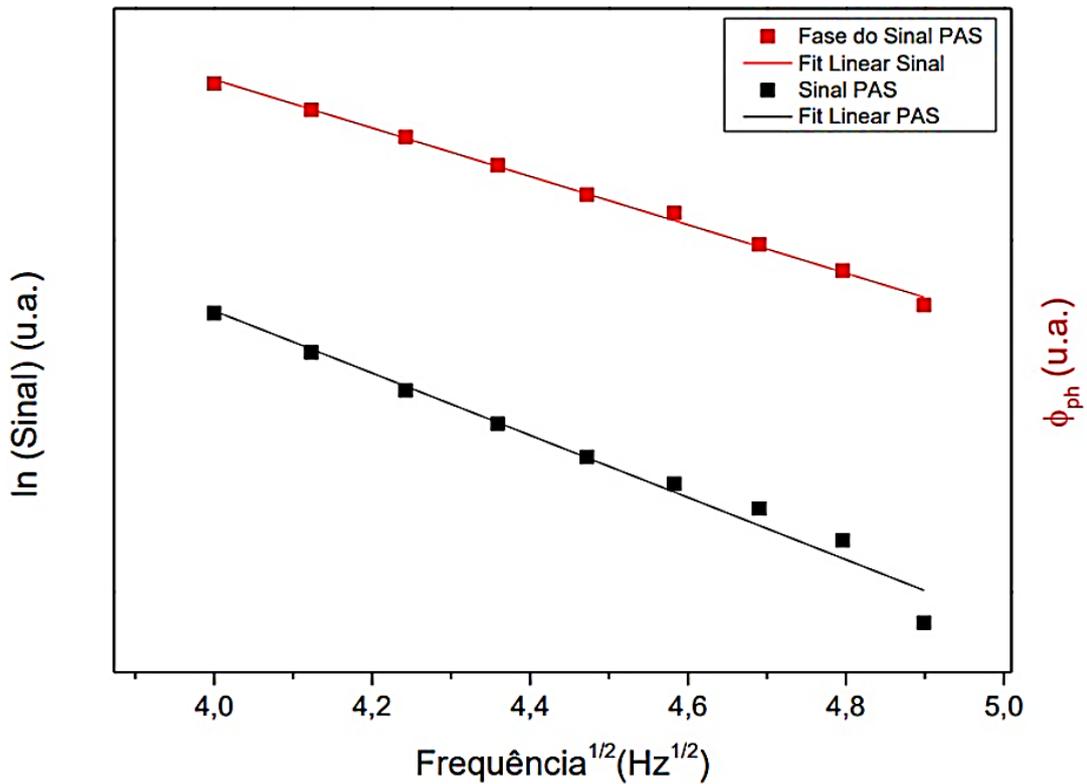
**Figura 31.** Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 1 h de moagem



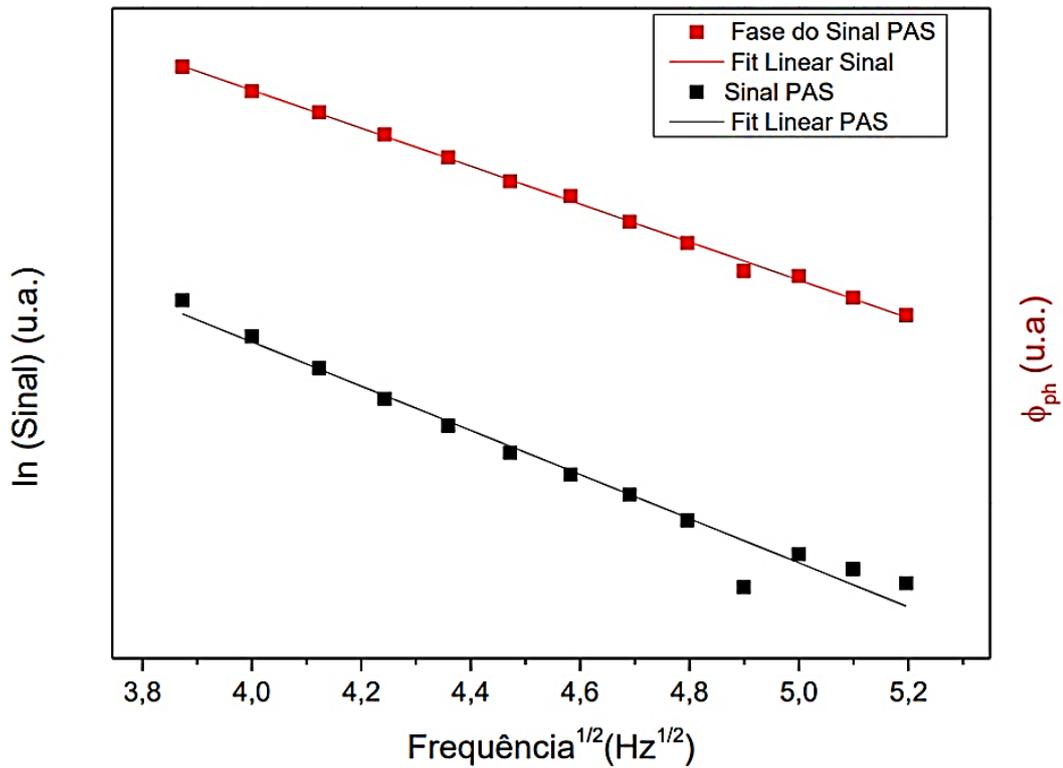
**Figura 32.** Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 2 h de moagem



**Figura 33.** Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 4 h de moagem



**Figura 34.** Amplitude e fase do sinal fotoacústico para amostra de 6 h de moagem



Fonte: Autora

Com base na Equação 16, obtêm-se os valores da difusividade térmica do material, com o coeficiente angular obtido por meio do ajuste linear e a espessura da amostra apresentada na Tabela 12. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Difusividade térmica da liga de alta entropia em função do tempo de moagem.

Moagem (h)	0	1	2	4	6
Coe. Ang. (a)	-0,30053	-0,333995	-0,327635	-0,31533	-0,31861
Difusividade (cm <sup>2</sup> /s)	0,09405	0,04461	0,02922	0,09179	0,04853
Espessura (cm)	0,052	0,0398	0,0316	0,0539	0,0396

Fonte: Autora

Com base nos resultados apresentados, nota-se que a difusividade térmica do material apresenta uma taxa de redução até a segunda hora de moagem, seguida de um aumento na quarta hora e um decaimento na sexta hora de moagem. Os resultados referentes à redução da difusividade térmica do material conforme o aumento do tempo de moagem são esperados, pois

o efeito da difusividade térmica está diretamente relacionado à movimentação de fônons na estrutura do material. Conforme o material é moído por um maior tempo, forma-se gradativamente a estrutura cristalina sólida. A fase cristalina apresenta em sua estrutura contornos de grãos que atuam como barreiras, impedindo o movimento dos fônons e reduzindo a difusividade térmica da liga. (SENKOV, 2011).

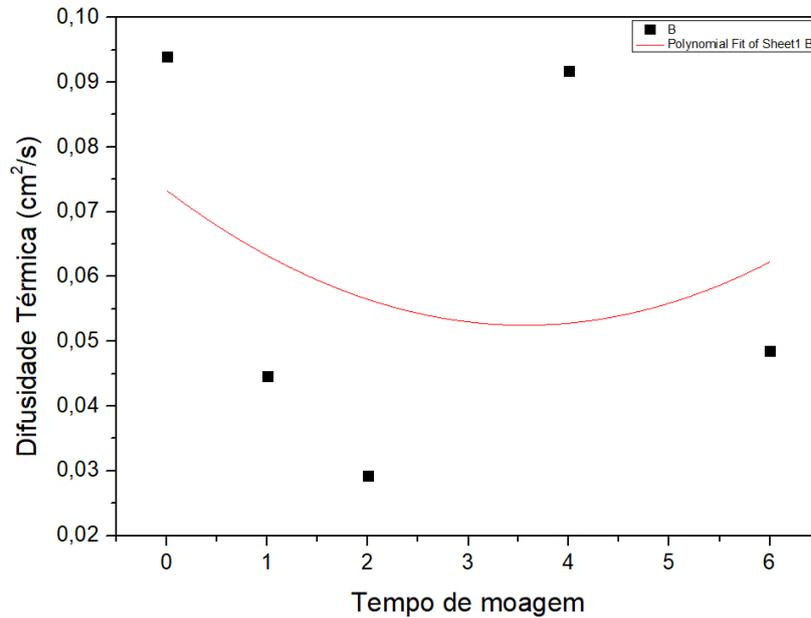
O aumento ou diminuição da difusividade térmica durante o processo de moagem pode ser influenciado por diversos fatores, como a redução do tamanho médio das partículas, modificação da estrutura cristalina e mudanças nas propriedades físicas e térmicas do material. Durante o processo de moagem, o material em pó é submetido a forças de impacto e compressão, resultando na introdução de deformação plástica nas partículas, o que gera a formação de defeitos cristalinos, como discordâncias e contornos de grãos. (POFFO, 2010)

Esses defeitos facilitam a transferência de calor entre as partículas, aumentando a difusividade térmica. Portanto, na moagem de quatro horas, o aumento da difusividade térmica indica que o material estudado passou pelo processo de geração de defeitos cristalinos na interface do material. Em seguida, ocorre o decaimento da difusividade térmica na sexta hora de moagem, indicando que o material passou por um processo de criação de estrutura cristalina nas primeiras horas de moagem. (BORGES, 2019)

No difratograma de raios-X (DRX) da amostra moída por 6 horas, observa-se a formação de uma estrutura cristalina CCC como fase majoritária, juntamente com uma segunda fase CFC. Isso indica que o material passou pelo processo de formação de estruturas cristalinas durante a moagem mecânica de alta energia. Indica-se também que o aumento dos defeitos no material é representado pelos difratogramas das amostras moídas por 6 e 12 horas, em que a estrutura majoritária é mantida, porém com uma maior concentração de defeitos na estrutura, caracterizado pela redução da intensidade e maior largura dos picos de difração.

Para analisar a difusividade térmica, foi traçado uma curva polinomial de segundo grau, que apresentou um coeficiente de determinação R de 0,85, indicando um ajuste considerável aos parâmetros experimentais representados na Figura 35.

**Figura 35.** Perfil de difusividade pelo tempo de moagem para a liga de alta entropia.



Fonte: Autora

Analisando os valores apresentando em relação ao coeficiente angular e o tempo de moagem, nota-se que o valor mais alto é obtido nos valores de 0 e 4 horas de moagem, e os menores valores encontrados em 1,2 e 6 horas de moagem. A curva representa a variação do valor da difusividade térmica durante o processo de moagem, evidenciando a padrão de decaimento no valor até 2 horas e posteriormente em 4 horas o aumento do valor, seguindo para um padrão de decaimento novamente. Devido a problemas técnicos com o equipamento não foi possível realizar medições para todos os ciclos de moagem que o material presenciou.

Importante destacar que, para afirmar a estabilidade da difusividade térmica do material para um maior tempo de moagem, são necessárias análises mais complexas com um maior número de resultados de ensaios de PAS e DRX, os quais não foram possíveis de serem realizados até a confecção final do trabalho.

### 5.3.2 Flexão termoelástica

O método de flexão termoelástica é encontrado para as maiores frequências de modulação da luz. Para identificar a difusividade térmica por meio desse método, é necessário gerar um gráfico de frequência versus o sinal em escala logarítmica e encontrar a região da curva que possui um coeficiente angular igual a -1, ou seja,  $f^{-1}$ . Após identificar a região plota-se o

gráfico da frequência versus a fase (em radianos) utilizando a região  $f^{-1}$ , através da Equação 17, encontra-se o valor da difusidade térmica. (ANDRÉ, 2022)

$$Y = P1 + a * \operatorname{tg} \left( \frac{1}{P2 \sqrt{\frac{nX}{P3}} 1} \right) \quad (17)$$

Onde,

P1, valor fixo igual a 1

P2, espessura da amostra

P3, valor da difusividade térmica encontrado pelo mecanismo de termalização intra banda não radioativa.

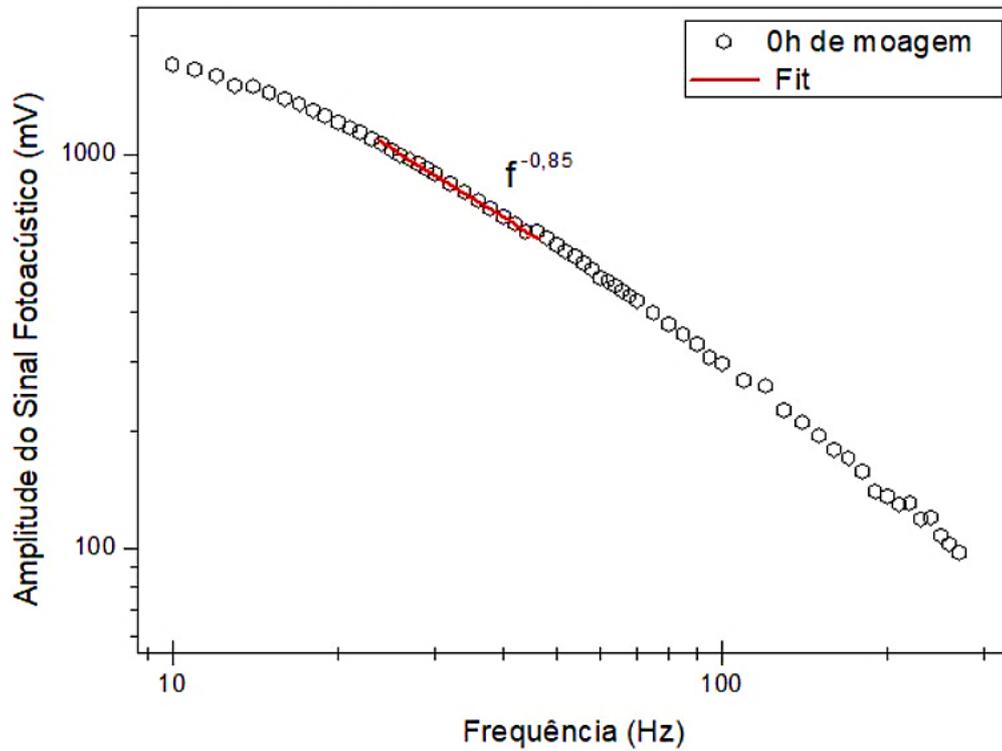
As Figuras 36 a 45, apresenta-se as curvas traçadas para as amostras 0, 1, 2, 4 e 6 horas de moagem, apresentando respectivamente a região  $f^{-1}$  da amostra, seguida da região onde ocorre a flexão termoelástica. Considerando a quantidade de dados com base na Tabela 13.

**Tabela 13.** Range de pontos utilizado nas análises

<b>Amostra (h)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
<b>Pontos Analisados</b>	30-40	25-35	24-40	25-40	12-40

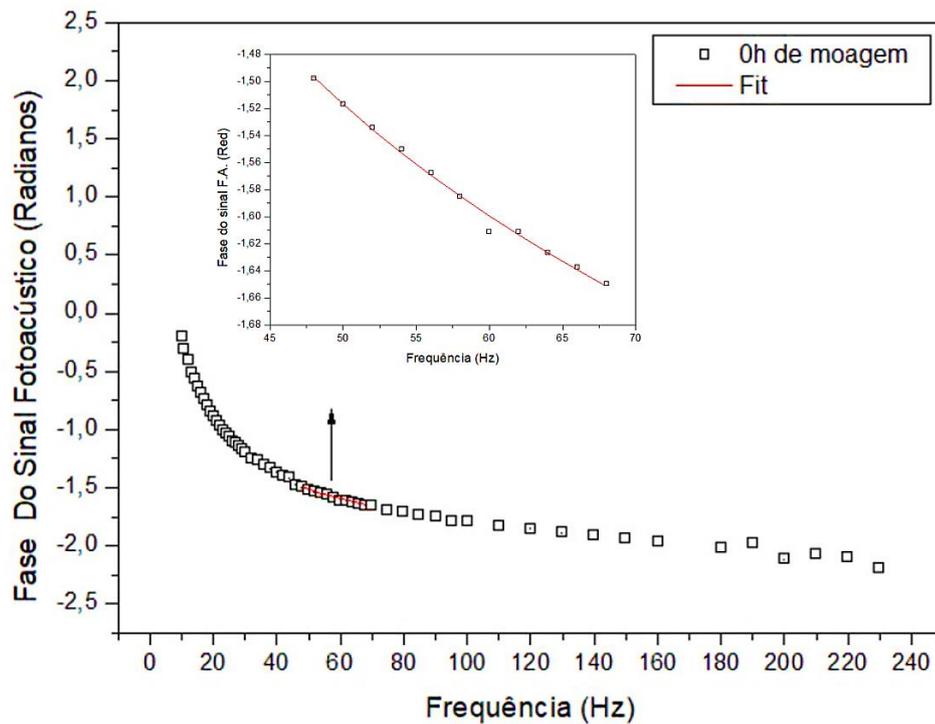
Fonte: Autora

**Figura 36.** Região de coeficiente linear  $f^{-1}$  para amostra de 0h de moagem.



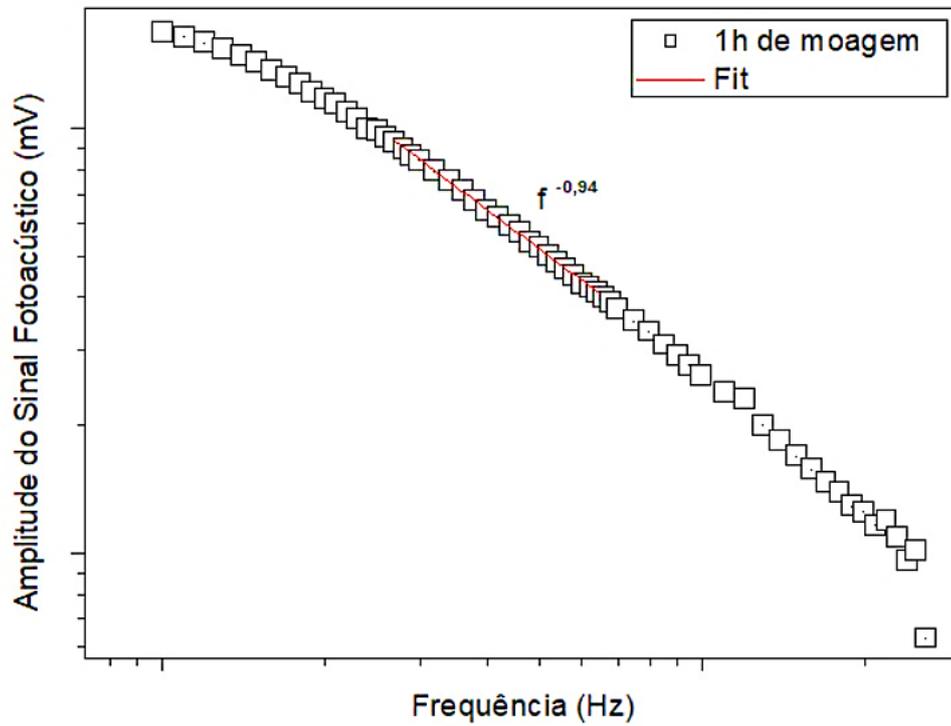
Fonte: Autora

**Figura 37.** Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 0 h de moagem.



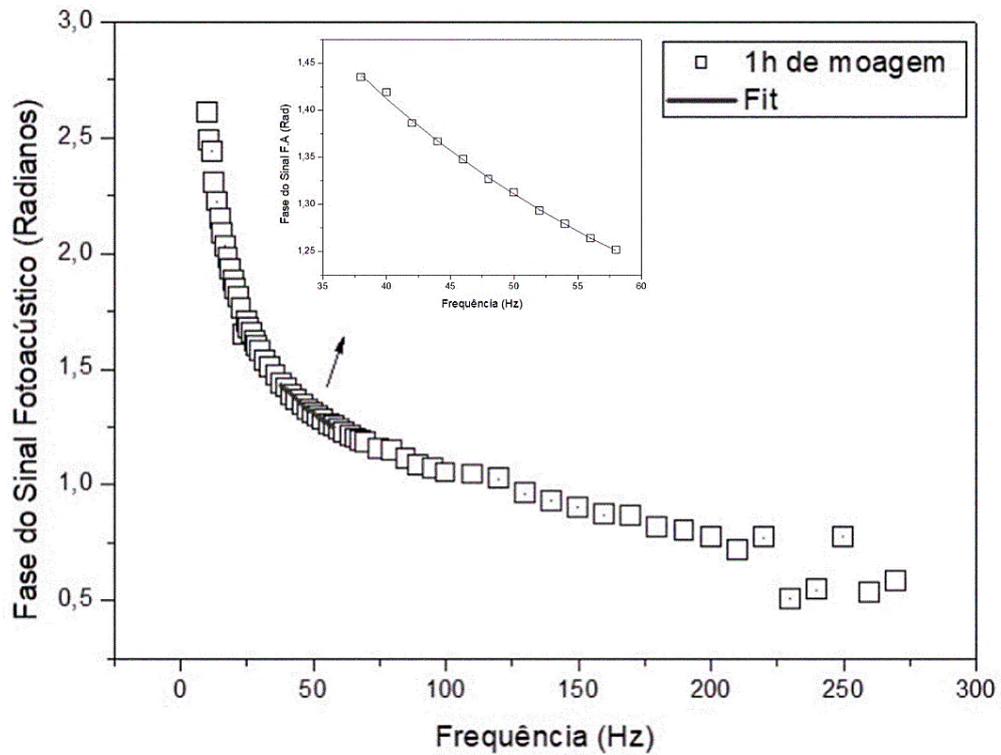
Fonte: Autora

**Figura 38.** Região de coeficiente linear  $f^{-1}$  para amostra de 1 h de moagem



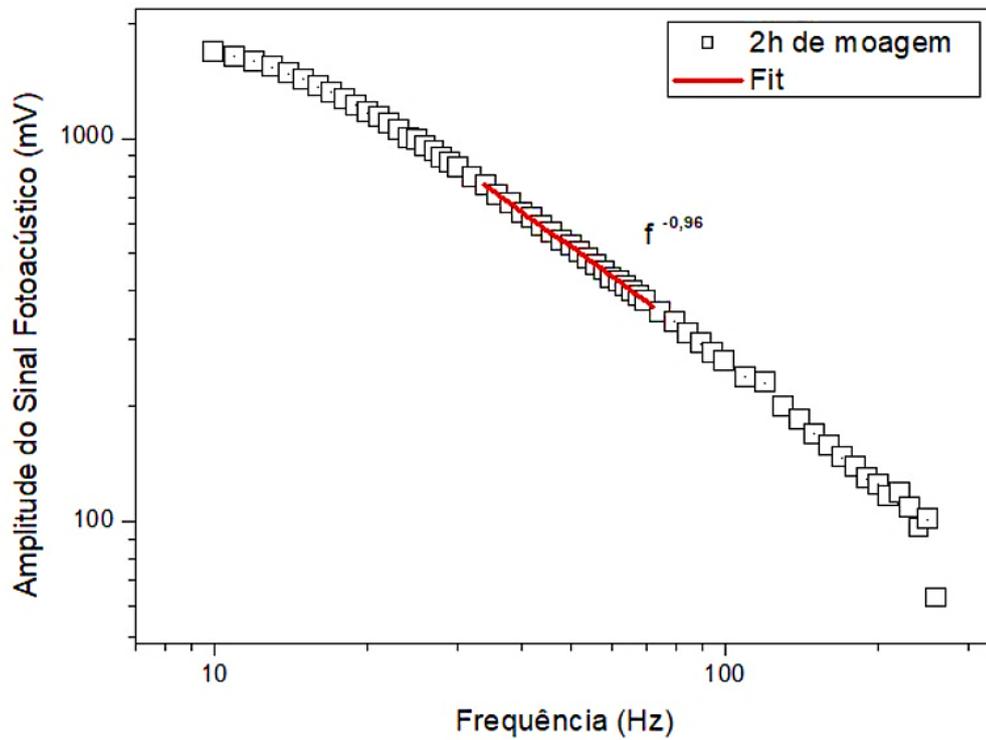
Fonte: Autora

**Figura 39.** Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 1 h de moagem.



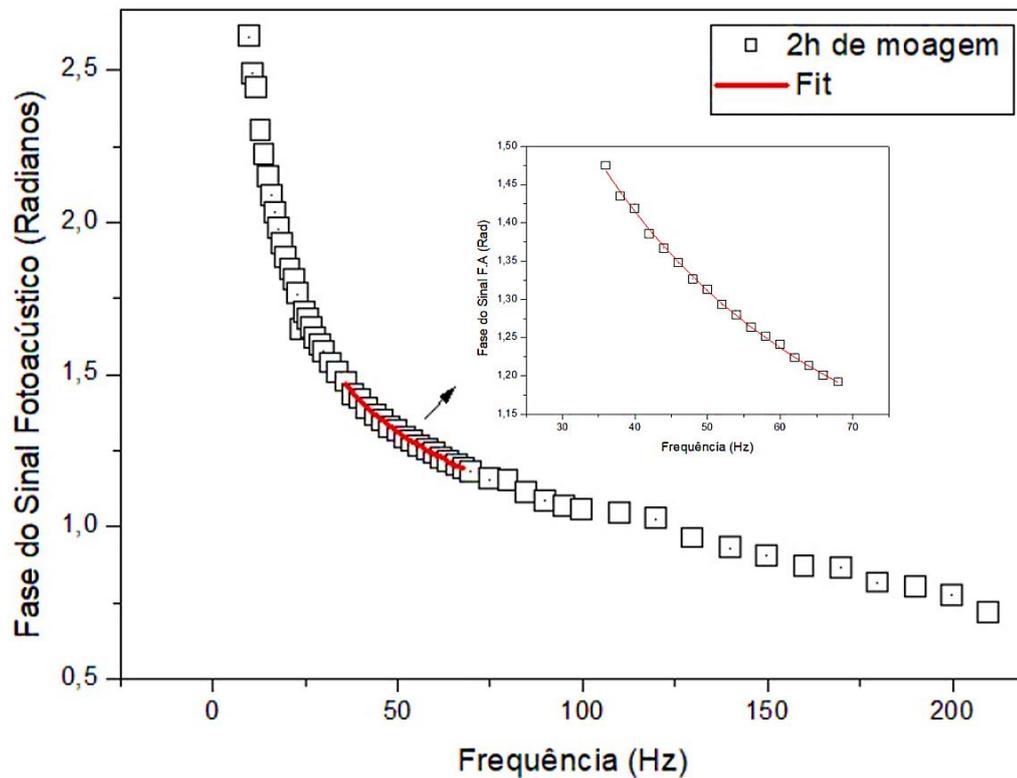
Fonte: Autora

**Figura 40.** Região de coeficiente linear  $f^{-1}$  para amostra de 2 h de moagem



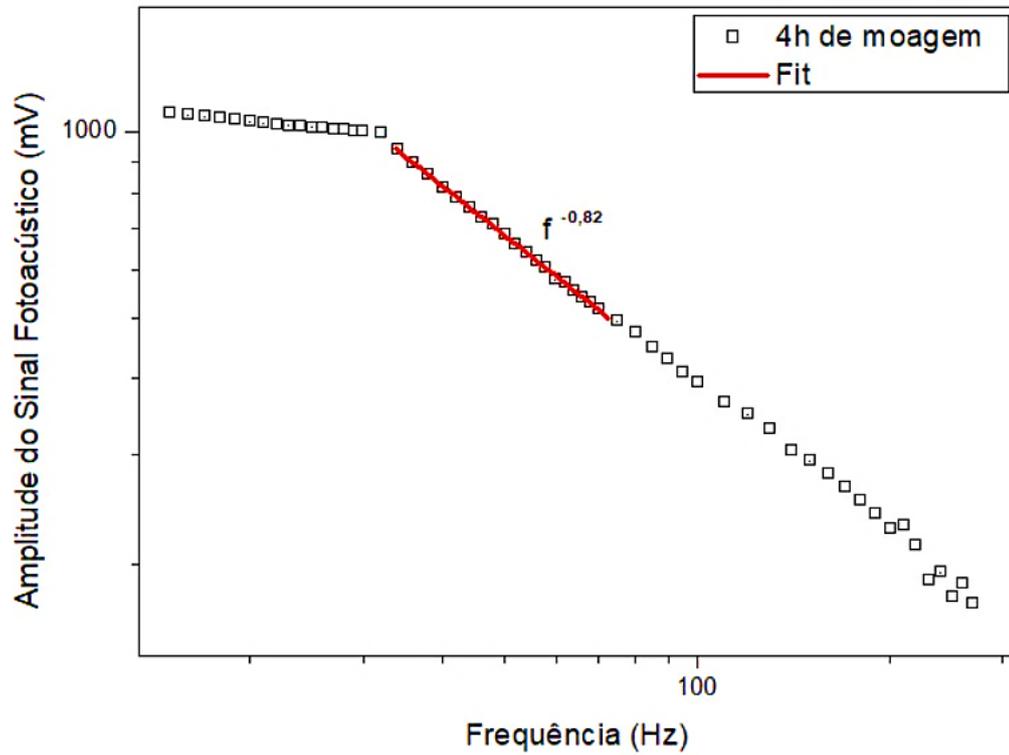
Fonte: Autora

**Figura 41.** Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 2 h de moagem.



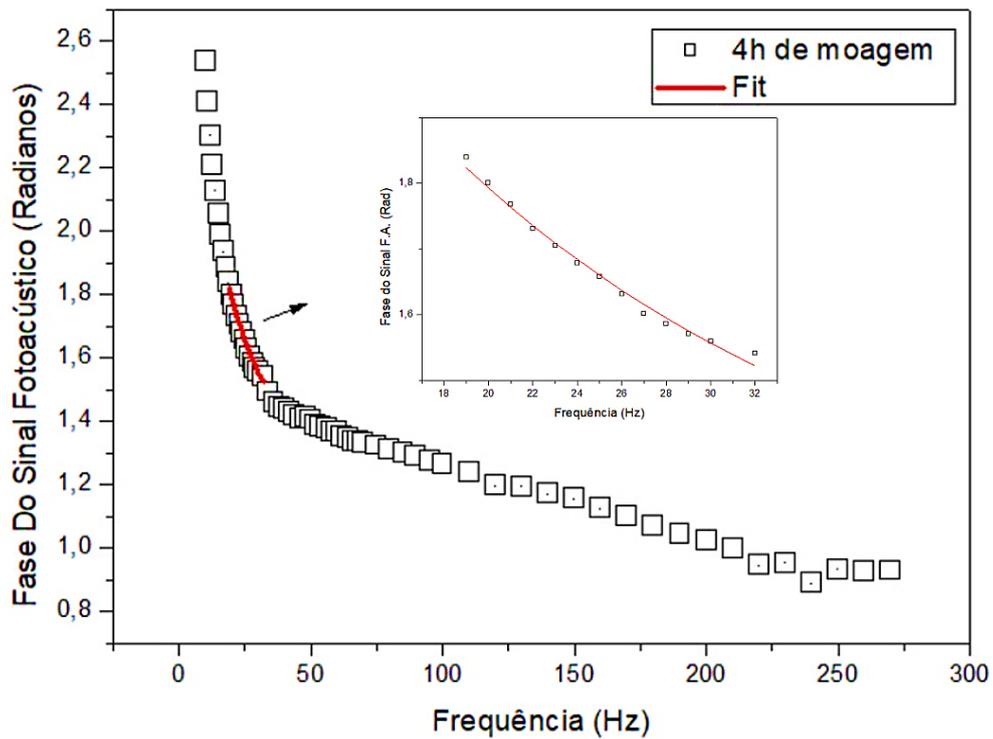
Fonte: Autora

**Figura 42.** Região de coeficiente linear  $f^{-1}$  para amostra de 4 h de moagem



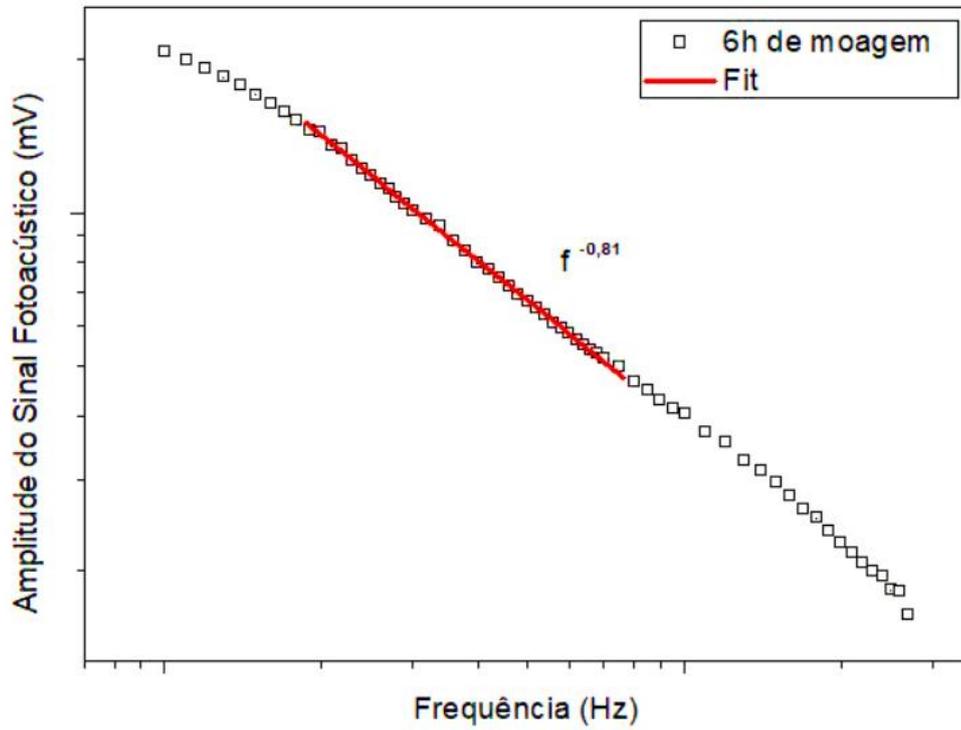
Fonte: Autora

**Figura 43.** Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 4 h de moagem.



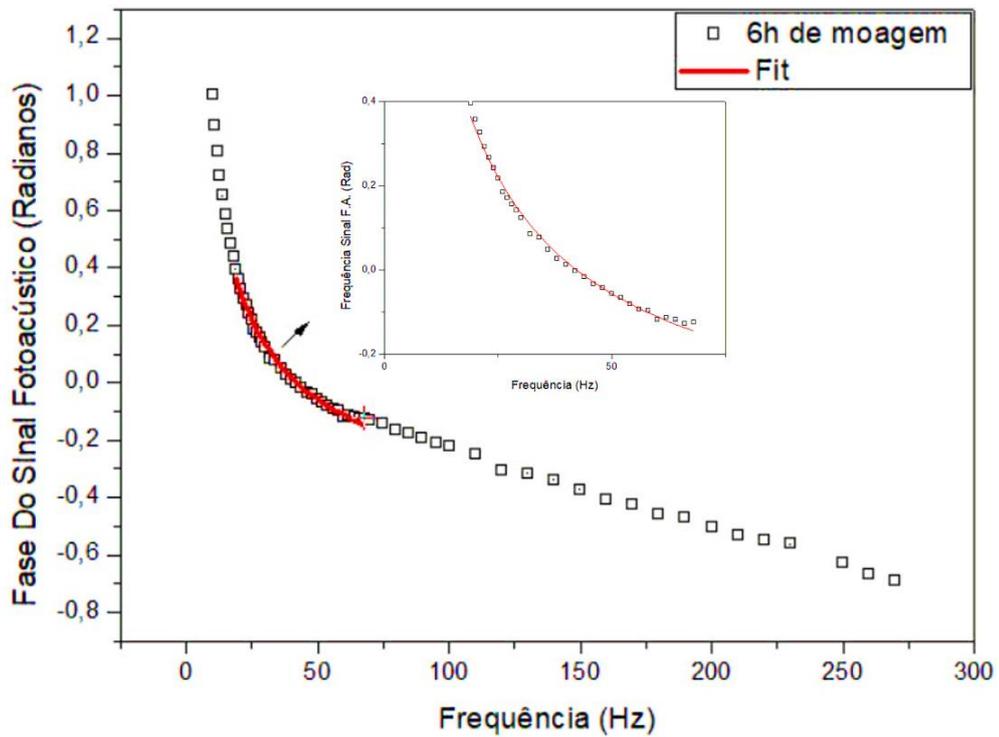
Fonte: Autora

**Figura 44.** Região de coeficiente linear  $f^{-1}$  para amostra de 6 h de moagem



Fonte: Autora

**Figura 45.** Região onde ocorre flexão termoelástica para amostra de 6 h de moagem.



Fonte: Autora

Com base nas curvas apresentadas, é possível observar que o mecanismo de flexão termoelástica está presente para as amostras apresentadas, baseado no *fit* traçado sobre os pontos nas regiões descritas de  $f^{-1}$  onde estes pontos experimentais coincidem com a linha de *fit* traçada. Os valores de difusividade térmica encontrados no mecanismo de flexão termoelástica estão apresentados na Tabela 14:

**Tabela 14.** Flexão termoelástica obtidas.

<b>Amostras (h)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
<b>Difusividade térmica (cm<sup>2</sup>/s)</b>	0,09711	0,04666	0,03012	0,08454	0,03022

Fonte: Autora

No mecanismo de termalização intrabanda não radiativa, a difusividade da liga foi reduzida até a segunda hora de moagem, tendo um pico elevado na quarta hora, seguido por uma redução. Isso indica que, à medida que a difusividade térmica diminui, uma fase cristalina é formada devido aos choques originados pela moagem mecânica. Quando o pico é atingido, indica a formação da fase cristalina. Com a continuação da moagem, os choques gerados indicam que o material formou uma fase, estabilizou-se e desmoronou a fase, gerando uma nova.

A formação de uma fase em um material afeta diretamente a difusividade térmica. Considerando que a difusividade térmica é uma propriedade relacionada à velocidade de aquecimento de um material, quando ocorre a formação de uma nova fase durante o processo de moagem, pode haver um aumento ou diminuição na difusividade térmica. Um aumento na difusividade térmica indica a formação de uma nova fase, o que pode ocorrer quando a nova fase possui uma estrutura cristalina mais ordenada, com menos defeitos e obstáculos para o movimento dos fônons. Uma estrutura cristalina mais regular permite uma transferência de calor mais eficiente, resultando em uma maior difusividade térmica. (TOULOUKIAN, 1970)

Por outro lado, a formação de uma nova fase também pode levar a uma diminuição na difusividade térmica. Isso ocorre quando a nova fase possui uma estrutura cristalina com maior densidade de obstáculos, como interfaces de grãos, defeitos cristalinos ou inclusões. Esses obstáculos dificultam a transferência de calor, resultando em uma diminuição na difusividade térmica. É importante ressaltar que a influência da formação de fase na difusividade térmica depende das características específicas do material, das condições do processo de formação da fase e das interações térmicas entre as diferentes fases presentes. (BORGES, 2019)

Nota-se que os valores para a difusividade térmica foram semelhantes quando medidos

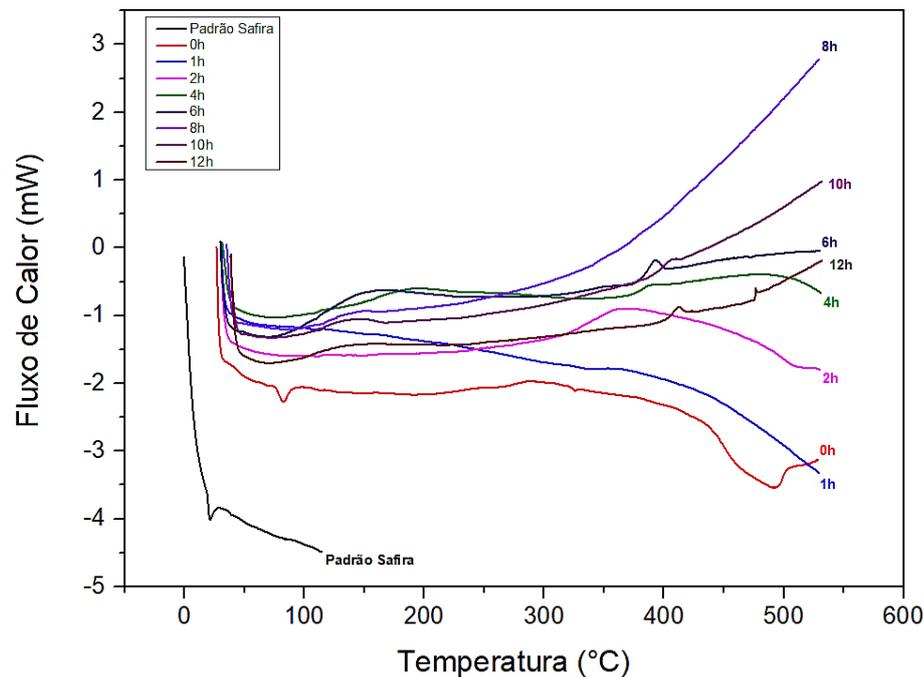
por meio de dois mecanismos diferentes, apresentando uma pequena variação percentual. Essa diferença entre os valores obtidos pelos diferentes mecanismos está relacionada à precisão das medidas realizadas pelo equipamento.

Considerando os resultados obtidos de difusividade por meio dos métodos analisados, considera-se os valores obtidos pela análise de flexão termoelástica, devido ao maior número de pontos observados. Observou-se que os padrões mantêm as características de transformação de fase até a sexta hora de moagem, sendo necessário realizar análises adicionais para caracterizar o valor da difusividade térmica da liga formada

#### 5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os resultados do comportamento térmico para amostras com diferentes tempos de moagem em uma faixa de temperatura que variou de 40-530 °C, está apresentado na Figura 46.

**Figura 46.** Calorimetria diferencial de varredura para liga TiCoMoNbFe

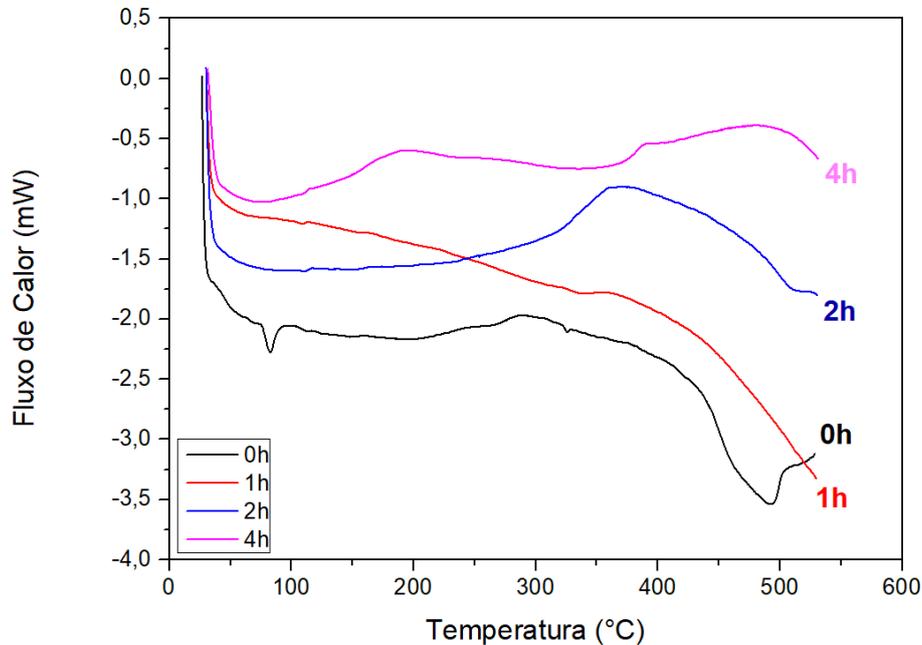


Fonte: Autora

Tomando a linha preta como linha Padrão Safira, que representa a medida com a panela de alumínio vazia utilizada para o ensaio, nota-se que a grande maioria das amostras apresentam padrão comparativo. Entretanto, percebe-se que a curva muda de comportamento exatamente quando há uma mudança no comportamento da difusividade.

Na figura 47, apresenta-se as curvas para as amostras moídas de 0, 1, 2 e 4 horas de moagem. As curvas apresentam um padrão diferente, mas todas com final decaindo.

**Figura 47.** Curvas DSC para as primeiras horas de moagem



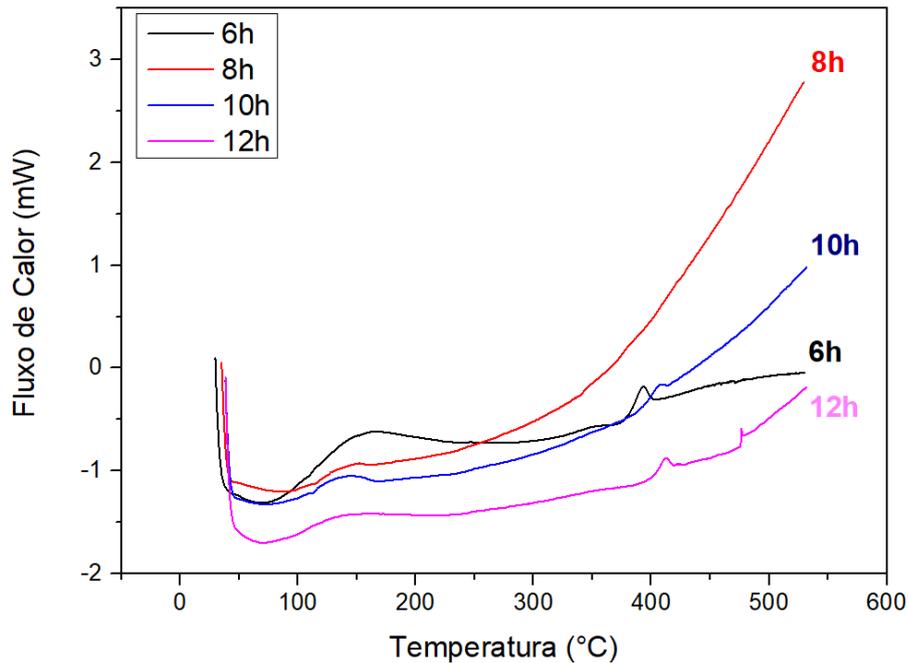
Fonte: Autora

Uma curva decrescente no ensaio de DSC indica absorção de energia ao longo do tempo. Considerando que o ensaio de calorimetria diferencial de varredura é uma técnica utilizada para estudar as propriedades térmicas, como mudanças de fases, transições térmicas, decomposição, entre outras análises. No caso dessas curvas, pode indicar a mudança de fases. Na alteração de fases, o material tende a liberar ou absorver energia. Considerando a curva decrescente, indica-se uma mudança de fase endotérmica no material nas primeiras horas de moagem (MIRACLE *et al.*, 2017).

Comparando os resultados obtidos nos ensaios de PAS e DSC para as primeiras horas de moagem, constata-se que o material passou por um processo de formação de fase cristalina, além de ter sofrido uma mudança. A despadronização das curvas indica que a liga estudada é um material que apresenta uma estrutura extremamente desorganizada.

Dando continuidade a análise, a Figura 48, apresenta as curvas referentes às últimas medições de moagem, sendo respectivamente as amostras moídas por 6, 8, 10 e 12 horas.

**Figura 48.** Padrão das curvas DSC para as últimas amostragens



Fonte: Autora

Na Figura 48, as curvas apresentadas têm comportamento diferente, indicando curvas com tendência crescente, o que sugere mudanças de fase exotérmicas, com liberação de calor. As curvas de 12 e 6 horas apresentam um pico que pode indicar que, nesses períodos, o material sofreu cristalização da fase, indicando possivelmente uma transição do estado amorfo para o cristalino. Isso é corroborado pelas amostras de DRX de 6 e 12 horas, que confirmam a formação de duas fases, bem como a presença de uma fase secundária. A estrutura, apesar de conter uma fase majoritariamente CCC, apresenta uma segunda fase CFC, indicando que o material formado possui uma estrutura desorganizada. A liga também pode ter passado pelo processo de precipitação ou envelhecimento durante o resfriamento, o que é detectado por meio das mudanças na curva de DSC, como picos exotérmicos relacionados à formação de fases precipitadas ou rearranjos microestruturais. (ZHANG *et al.*, 2004)

Os resultados também indicam que o material apresenta um comportamento anômalo de calor específico, uma vez que a alta energia pode ser atribuída a uma resposta incomum de calor específico da liga TiCoMoNbFe, em comparação com outros materiais. Isso é evidenciado pelas curvas com variações acentuadas de calor específico em função da temperatura ao longo do tempo de moagem. Considerando os resultados de um material desorganizado, para obter melhores resultados e interpretações mais precisas, a realização de maiores medições de DRX, PAS ou Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) poderia contribuir para o entendimento

mais completo dos eventos ocorridos ao longo do tempo de moagem.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi sintetizada uma liga de alta entropia à base de TiCoMoNbFe em proporções equiatômicas, por meio de moagem mecânica de alta energia em um moinho do tipo vibratório. O material foi caracterizado por meio de ensaios de DRX, PAS e DSC, e refinado utilizando o método Rietveld. A partir da aplicação e das análises realizadas, observou-se que em 6 horas de moagem, a liga cristalizou em uma fase majoritária CCC, com a presença de uma segunda fase secundária CFC. Em 12 horas de moagem, a fase majoritária se mantém estável, diminuindo a segunda fase CFC.

Com o aumento do tempo de moagem, há um aumento da cristalinidade da liga, reduzindo a percentagem de componente interfacial do material. Isso indica a possível formação de uma liga nanoestruturada estável, onde a baixa variação do tamanho médio de cristalito e do parâmetro de rede do material implica na formação de um material estável.

A difusividade da liga apresentou um decréscimo até a segunda hora de moagem, seguido por um pico elevado na quarta hora e, posteriormente, um decréscimo na sexta hora. Indica possíveis alterações de fase na rede cristalina do material durante o desenvolvimento de defeitos, possivelmente ligada à formação da fase cristalina nas primeiras horas de moagem. Para o entendimento do comportamento do material em todos os ciclos de moagem, seriam necessários mais testes. Entretanto, foi impossibilitado devido a problemas no equipamento.

Os resultados obtidos por meio dos ensaios do DSC indicam que a liga formada não apresenta estabilidade térmica, mostrando-se como um material com uma estrutura com muitos defeitos. Observou-se um padrão exotérmico nas primeiras horas de moagem (0, 1, 2 e 4 horas), seguido por um padrão endotérmico nas horas finais (6, 8, 10 e 12 horas de moagem), possivelmente referente à formação de fases cristalinas do material.

De acordo com as pesquisas realizadas e do conhecimento atual, não há trabalhos publicados sobre essa liga fabricada por nenhum método na literatura. Portanto, trata-se de um material novo que pode trazer diversas contribuições para as pesquisas na área acadêmica de engenharia de materiais, especialmente no campo de ligas de alta entropia.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que a liga produzida é um novo material a ser estudado, sugere-se o desenvolvimento de trabalhos futuros com as seguintes considerações:

- Aplicar medidas mais frequentes dos ensaios de DRX, DSC e PAS para avaliar com maior precisão a evolução estrutural da liga ao longo do tempo;
- Realizar análises microscópicas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para obter imagens de alta resolução da microestrutura da liga;
- Explorar diferentes proporções dos elementos presentes na liga para estudar o efeito da variação da composição na estrutura e propriedades;
- Investigar o uso de elementos comumente utilizados em bioligas de alta entropia, como zircônio ou vanádio, e comparar os resultados com a liga atualmente estudada;
- Realizar a síntese da liga utilizando diferentes razões de BPR (*Ball-to-Powder Ratio*) para avaliar o efeito dessa variável no processo de moagem mecânica e nas propriedades resultantes;
- Calcular o calor específico da liga por meio do ensaio de DSC, o que permitirá obter o valor da condutividade térmica do material;
- Explorar outras técnicas de processamento além da moagem mecânica de alta energia para sintetizar a liga, como a metalurgia do pó convencional ou a fusão a arco, a fim de comparar os resultados e investigar a influência do método de síntese nas propriedades da liga;
- Realizar ensaios para avaliar as propriedades magnéticas da liga, como a magnetização e a coercividade, caso seja relevante para as aplicações desejadas;
- Realizar testes mecânicos, como ensaios de tração e dureza, para investigar as propriedades mecânicas da liga e compreender sua resistência e tenacidade;

Essas sugestões podem contribuir para uma melhor compreensão da liga de alta entropia, sua estrutura, propriedades e possíveis aplicações futuras. É importante ressaltar que cada sugestão deve ser adaptada aos objetivos e recursos disponíveis para o estudo em questão.

## REFERÊNCIAS

- ALTOE, G., Aula 10 – **Estruturas Cristalinas Cúbicas de Face Centrada, Corpo Centrado e Hexagonal Compacta**. 29 de Outubro de 2020. Disponível em: link do vídeo. <https://www.youtube.com/watch?v=dC-tdrhKAAw>. Acesso: 12 de Maio de 2023
- ANDRÉ, F. M. (2022). **Síntese e Caracterização da Liga de Alta Entropia CrMnFeCoNi Obtida Através de Moagem Mecânica de Alta Energia**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação, Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Blumenau.
- BORGES, Z. V. (2015). **Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga nanoestruturada SnSe2 produzida por mechanical alloying**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus.
- BORGES, Z. V. (2019). **Efeito de altas pressões na estrutura de camadas do composto nanoestruturado SnSe2**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis.
- CALLISTER Jr., W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). **Materials science and engineering: an introduction**. John Wiley & Sons.
- CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro. **ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE NANOMATERIAIS PRODUZIDOS POR SÍNTESE MECÂNICA**. 2005. 192 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, [S.l.], 2005.
- CANTOR, Brian et al. **Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys**. 2004. 218 f. Tese (Doutorado) - Curso de Department Of Materials, Department Of Materials, Oxford University, Parks Road, Oxford Ox1 3Ph, Uk, Londres, 2004.
- COHEN, Morris. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2. ed. Canada: Addison -Wesley Company Inc., 1978. 569 p. file:///C:/Users/le\_18/Downloads/B.D.CULLITY-ElementsofX-RAYDIFFRACTION-SECONDEDITION.pdf
- CONGRESSP ABM WEEK, 73., 2018, Rio de Janeiro. **HISTÓRICO E PROCESSAMENTO DAS LIGAS METÁLICAS DE ALTA ENTROPIA**. Rio de Janeiro: Abm, 2018. 9 p.
- COTTON, F. Albert; WELCH, Robert A.; WILKISON, Geoffrey. **Advanced Inorganic Chemistry: a comprehensive text**. London . Sydney . Toronto: 30, 1972. 1171 p.
- CUI, C; U. Fritsching, A. Schulz, R. Tinscher, K. Bauckhage, P. Mayr, **Spray forming of homogeneous 100Cr6 bearing steel billets**, Journal of Materials Processing Technology 168(3) (2005) 496-504.
- GAO, Michael C. et al. **High-Entropy Alloys: fundamentals and applications**. Albaby: Springer, 2016. 524 p.

GRANDI, T. A.; Estudo de materiais nanocristalinos: **Cinética de formação da liga Ni<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub> utilizando Níquel nanocristalino**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1999.

GSCHEIDNER, K. A.; BUNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K.. **Handbook in the physics and chemistry of Rare Earths**. 33. ed. : Elsevier, 2003. 670 p.

HE, Quanfeng; YANG, Toung; SUHANE, Amit. **On Lattice Distortion in High Entropy Alloys**. 2018. 8 f. Monografia (Doutorado) - Curso de Mechanical Engineering, Department Of Mechanical Engineering, Citu University Of Hong Kong, Hong Kong.

JEONG, Ho-In; LEE, Choon-Man; KIM, Dong-Hyeon. **Manufacturing of Ti-Nb-Cr-V-Ni-Al Refractory High-Entropy Alloys Using Direct Energy Deposition**. 2022. 13 f. Tese (Doutorado) - Curso de Mechanical Engineering, Department Of Mechanical Engineering, Changwon National University, Changwon, 2022.

KUMAR, Akshay; SINGH, Alok; SUHANE, Amit. **Mechanically alloyed high entropy alloys: existing challenges and opportunities**. 3400: Department Of Mechanical Engineering, Maulana Azad National Institute Of Technology, 2022. 3400 p.

KUMAR, Akshay; SINGH, Alok; SUHANE, Amit. **A critical review on mechanically alloyed high entropy alloys: processing challenges and properties**. 2021. 32 f. Monografia (Especialização) - Curso de Mechanical Engineering, Department Of Mechanical Engineering, G, Maulana Azad National Institute Of Technology, Bhopal, 2022.

LUKIN, K. **Lei de Bragg e Difração**. < <https://www.if.ufrgs.br/tex/fis01101/home.html>>. Acesso 20 de Maio de 2023.

MA, E., & Liu, X. (2016). **Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications**. Elsevier.

MARQUES, S.C.S.D.S. **Síntese e caracterização de ligas de elevada entropia configuracional (HEAs) não equiatômicas**. Monografia, Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio De Janeiro (2016).

MATTOS, L. Y. (2017). **Simulação termodinâmica de ligas de alta entropia à base de TiZrNb**. Rio de Janeiro, Projeto de Graduação, Curso de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestrado em Mineralogia e Petrologia-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 1996.

MIRACLE, D. B., & Senkov, O. N. (2017). **A critical review of high entropy alloys and related concepts**. *Acta Materialia*, 122, 448-511.

MURTY, B.S.Y; RANGANATHAN, J. W. **A Brief History of Alloys and Birth of High Entropy Alloys., High Entropy Alloys**. Boston: Butterworth-Heinemann (2014) 1-12.

NASCIMENTO, C. B., Donatus, U., Ríos, C. T., Oliveira, M. C. L., & Antunes, R. A. (2021). **A review on corrosion of high entropy alloys: Exploring the interplay between corrosion properties, alloy composition, passive film stability and materials selection**. Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Av. Dos

Estados, 09210-580, Santo André, SP, Brasil. Brunel University London, Brunel Centre for Advanced Solidification Technology, Uxbridge, Middlesex UB8 3PH, England.

NAVARRO, R. F. (2006). **A Evolução dos Materiais. Parte 1: da Pré-história ao Início da Era Moderna.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.1, 1, 01-11. ISSN 1809-8797

NEWKIRK, Joseph W. et al. **Powder Metallurgy.** Ohio: Asm International, 2015. 871 p.

NOVAIS, Stéfano Araújo. "**Ferro (Fe)**"; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/ferro.htm>. Acesso em 15 de março de 2023.

OLIVEIRA, T. P. (2014). **Efeito da moagem de alta energia na densificação e microestrutura do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Natal.

OTTO, F., Dlouhý, A., Somsen, C., Bei, H., Eggeler, G., & George, E. P. (2013). **The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy.** Acta Materialia, 61(15), 5743-5755.

PICKERING, E.J. N.G. Jones, **High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects,** International Materials Reviews 61(3) (2016) 183-202.

POFFO, Claudio Michel. **Evolução estrutural e térmica do Silício policristalino submetido à moagem mecânica.** 2010. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

POFFO, Claudio Michel. **Cristalografia e Difractometria de Raios X.** Florianópolis: Ppt, 2023. 139 slides, color. <<https://docs.google.com/presentation/d/1osNwA4zvDGUFnmvn-vOW0PvXhAO2PWed/edit#slide=id.p4>>. Acesso em maio de 2023

REED H., R. E., Abbaschian, R., & Reed-Hill, R. E. (2009). **Physical Metallurgy Principles.** Cengage Learning.

RIETVELD, H. M. (1969). **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** Journal of Applied Crystallography, 2(2), 65-71.

ROGAL, Ł., Szklarz, Z., Bobrowski, P., Kalita, D., Garzeł, G., Tarasek, A., Kot, M., & Szlezzynger, M. (2019). **Microstructure and Mechanical Properties of Al-Co-Cr-Fe-Ni Base High Entropy Alloys Obtained Using Powder Metallurgy.** Metals and Materials International, 25, 930-945. doi:10.1007/s12540-019-00365-3

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

SANTANA G. P. **O que são ligas metálicas.** Disponível em: <https://clubedaquimica.com/2021/10/13/o-que-sao-ligas-metalicas/>. Acesso em: 2 mar. 2023.

SILVA, Francisco Iran Sousa da. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Fe-Mn-Si**

**COMEFEITO MEMORIA DE FORMA OBTIDAS POR MOAGEM MECÂNICA DE ALTA ENERGIA.** 2018. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciencia de Materiais, Universidade Federal do Ceara', Fortaleza, 2018

SILVA, João Paulo Marques da. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE ALTA ENTROPIA CoCrCuFeNi POR MOAGEM MECÂNICA.** 2019. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

SMITH, J. D., & Johnson, A. B. (2022). **Laser Welding Techniques: A Comparative Analysis of Diode, CO<sub>2</sub>, and Fiber Lasers.** *Welding Technology Journal*, 45(2), 78-92

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

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

TORRENTO, J. E. (2022). **Desenvolvimento de novas ligas de alta entropia à base de TiZrNbTaMo/Mn para potencial aplicação biomédica.** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru, SP.

TOULOUKIAN, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y., and Klemens, P.G. (1970). *Thermal Diffusivity: Metallic Elements and Alloys.* IFI/Plenum, New York.

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

YEH, J.-W. **Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys,** *Jom* 67(10) (2015) 2254-2261

YEH, J.W. **Recent progress in high entropy alloys.,** *Annales de Chimie Science des Materiaux* v. 31 (2006) 633-648.

YEH, J.-W., Chen, S.-C., Chang, S.-T., & Huang, T.-C. (2004). **Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes.** *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299-303.

YOUSSEF, K. M., Zaddach, A. J., Niu, C., Irving, D. L., & Koch, C. C. (2015). **A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures.** *Materials Research Letters*, 3(2), 95-99.

ZHANG, D.L. 2004. *Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling.*

ZHANG, S., Tao, F., Tong, W., & Lu, L. (2019). **Mechanical alloying: a novel technique to synthesize nanocrystalline materials.** *Metals*, 9(5), 532. doi: 10.3390/met9050532.

ZHANG, Y., & Zhou, Y. J. (2017). **High-entropy alloys with face-centered cubic structure in metallic systems.** *Progress in Materials Science*, 88, 1-51