



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Microestrutura e propriedades dos compósitos WC-  
10%CrMnFeCoNi preparados por moagem de alta energia e  
sinterização SPS**

PÂMALA SAMARA VIEIRA

Orientador:

Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi

Dezembro de 2024

Natal – RN

PÂMALA SAMARA VIEIRA

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS WC-  
10%CrMnFeCoNi PREPARADOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E  
SINTERIZAÇÃO SPS

Dissertação apresentada ao curso Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi

Coorientador: Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes

NATAL

2024

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Vieira, Pâmala Samara.

Microestrutura e propriedades dos compósitos WC-10%CrMnFeCoNi preparados por moagem de alta energia e sinterização SPS / Pâmala Samara Vieira. - 2024.

80 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi.

Coorientação: Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes.

1. Ligas de alta entropia - Dissertação. 2. CrMnFeCoNi - Dissertação. 3. Metalurgia do pó - Dissertação. 4. Moagem de alta energia - Dissertação. 5. Sinterização por pulso de plasma - Dissertação. I. Mashhadikarimi, Meysam. II. Gomes, Uilame Umbelino. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

Elaborado por Raimundo Muniz de Oliveira - CRB-15/429

PÂMALA SAMARA VIEIRA

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS WC-  
10%CrMnFeCoNi PREPARADOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E  
SINTERIZAÇÃO SPS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 30/12/24

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Meysam Mashhadikarimi

Orientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE – UFRN

Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes

Coorientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE – UFRN

Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva

Membro interno

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE – UFRN

Prof. Dr. Marcello Filgueira

Membro externo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

*Com muito carinho e gratidão, dedico este trabalho à minha mãe, Ceiça, fonte de força, amor e inspiração.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Meysam Mashhadikarimi, pelo direcionamento, dedicação e compreensão ao longo desta jornada.

Ao Prof. Marcello Filgueira, que não mediu esforços para me ajudar seja pessoalmente ou a distância. Sou profundamente grata por toda a orientação e apoio. Obrigada por ter me dado a oportunidade de conhecer e trabalhar na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

Ao Prof. Uilame Umbelino pelo apoio e disponibilização da estrutura do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME/UFRN).

Ao Prof. Nicolau Apoena por disponibilizar em diversos momentos o Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica e Caracterização de Materiais (LIME/UFRN) para realização desta pesquisa.

À minha família, em especial meus pais, Manoel e Ceíça, meu amor eterno e gratidão profunda.

À minha irmã, Sâmara, por ser um exemplo de força, coragem e determinação. Você é uma inspiração constante.

Ao meu irmão Samir e meu sobrinho João Miguel, pelo apoio incondicional.

Às minhas avós, Rita de Paiva e Francisca Marta, e aos meus avôs, José Pereira e Claudemiro Fernandes, (in memoriam), expresso o meu eterno amor.

Ao meu grupo, Thalita Queiroz e Anderson Marques, por todos os bons momentos que compartilhamos durante essa jornada. Agradeço a cada um de vocês pelo apoio, pela ajuda constante e pela motivação, especialmente nos momentos mais desafiadores.

Ao Group for Especial Materials (GEMA/UENF), em especial Renan Guimarães e Romário Machado, pela colaboração, paciência e disponibilidade durante todo o período que estive em Campos dos Goytacazes.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT/UFRN), Carla Laize e Igor Zumba, por todo o apoio durante toda minha trajetória acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPgCEM) e à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pelo suporte fundamental a este projeto.

## RESUMO

As ligas metálicas, tradicionalmente, apresentam uma matriz principal, com adições de elementos secundários para melhorar suas propriedades. No entanto, as ligas de alta entropia (LAE) desafiam esse paradigma ao utilizar múltiplos elementos principais, criando uma solução sólida simples, o que resulta em características e propriedades excelentes. Pesquisas têm explorado o potencial das ligas de alta entropia como substitutas do ligante cobalto (Co) no metal duro de carbeto de tungstênio (WC). Nessa perspectiva, este trabalho teve como objetivo estudar a liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) e seu uso como substituta para o ligante convencional no metal duro obtidos por moagem de alta energia (MAE) e sinterização via SPS. As análises foram realizadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios-X (DRX). As propriedades mecânicas foram avaliadas através da dureza Vickers. A MAE, realizada por 10, 20 e 30 horas, mostrou-se eficaz na formação da LAE, promovendo deformação, fraturas e soldagem a frio das partículas. Após 30 horas de moagem, a fase CFC da liga foi predominante, com uma amorfização das fases secundárias. No compósito WC-10%CrMnFeCoNi, a MAE influenciou a morfologia e o tamanho das partículas, resultando em boa dispersão das fases e alta incorporação da liga nas partículas de WC, mesmo com apenas 10 minutos de mistura. A análise por DRX revelou as fases WC e LAE, sem indicações de reações químicas ou impurezas. A sinterização a resultou em microestruturas quase uniformes, com boa dispersão das partículas de WC na matriz ligante e baixa porosidade. O compósito com LAE moída por 30 horas mostrou melhor homogeneização e dispersão das fases, o que favoreceu a sinterização e reduziu a porosidade em comparação com as outras amostras. A análise de EDS confirmou esses resultados. Os valores de dureza das amostras variaram, sendo 1786,9 HV1 (10 horas), 1643 HV1 (20 horas) e 1864 HV1 (30 horas). O melhor resultado foi observado para o compósito produzido com a LAE moída por 30 horas, pois apresentou maior homogeneização e menor porosidade, como consequência um aumento na dureza.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia; CrMnFeCoNi; Metalurgia do pó; Moagem de alta energia; Sinterização por pulso de plasma.

## ABSTRACT

Metal alloys traditionally have one main matrix, with additions of secondary elements to improve their properties. However, high entropy alloys (HAE) challenge this paradigm by using multiple main elements, creating a simple solid solution, which results in excellent characteristics and properties. Research has explored the potential of high entropy alloys as substitutes for the cobalt (Co) ligand in tungsten carbide (WC) carbide. With this in mind, the aim of this work was to study the high entropy alloy (CrMnFeCoNi) and its use as a substitute for the conventional binder in hard metal obtained by high-energy milling (HEM) and sintering via SPS. The analyses were carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD). The mechanical properties were assessed using Vickers hardness. HEM, carried out for 10, 20 and 30 hours, proved to be effective in forming HAE, promoting deformation, fractures and cold welding of the particles. After 30 hours of milling, the FCC phase of the alloy was predominant, with amorphization of the secondary phases. In the WC-10%CrMnFeCoNi composite, HEM influenced the morphology and size of the particles, resulting in good dispersion of the phases and high incorporation of the alloy into the WC particles, even after only 10 minutes of mixing. XRD analysis revealed the WC and HAE phases, with no indication of chemical reactions or impurities. Sintering resulted in almost uniform microstructures, with good dispersion of the WC particles in the binder matrix and low porosity. The composite with HAE milled for 30 hours showed better homogenization and dispersion of the phases, which favoured sintering and reduced porosity compared to the other samples. EDS analysis confirmed these results. The hardness values of the samples varied, with 1786.9 HV1 (10 hours), 1643 HV1 (20 hours) and 1864 HV1 (30 hours). The best result was observed for the composite produced with HAE ground for 30 hours, as it showed greater homogenization and less porosity, resulting in an increase in hardness.

Keywords: High-entropy alloys; CrMnFeCoNi; Powder metallurgy; High-energy ball milling; Spark plasma sintering.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Classificação das microestruturas de carboneto cimentado.....	21
Figura 2.	Microestrutura característica de um carboneto cimentado WC-Co analisada por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	22
Figura 3.	Exemplos de aplicações do metal duro (WC).....	23
Figura 4.	Imagens de MEV do metal duro (WC-CrMnFeCoNi) em que a região cinzenta clara é a fase WC e a região cinzenta escura é a fase rica na liga (CrMnFeCoNi) (a) material moído e (b) material sinterizado.....	26
Figura 5.	Esquema representativo do processamento por MP.....	27
Figura 6.	Tipos de moinhos para moagem de alta energia: (A) Moinho de bolas, (B) Moinho planetário, (C) Moinho vibratório, (D) Atritor, (E) Moinho de pinos e (F) Moinho de rolos.....	29
Figura 7.	Esquema representativo do processo de compactação.....	30
Figura 8.	Esquema representativo dos estágios de sinterização em fase sólida.....	32
Figura 9.	Esquema representativo dos estágios de sinterização em fase líquida.....	33
Figura 10.	Configuração da amostra na matriz de compactação (a) e da matriz na prensa de sinterização (b).....	34
Figura 11.	Corrente pulsada fluindo através das partículas.....	35
Figura 12.	Fluxograma das atividades desenvolvidas no procedimento experimental.....	38
Figura 13.	Informação dos pós precursores: Micrografias e seus respectivos EDS do (a) cromo, (b) manganês, (c) ferro, (d) cobalto, (e) níquel e (f) carbeto de tungstênio e (g) padrão de DRX dos pós elementares.....	39
Figura 14.	Spark Plasma Sintering (SPS).....	42
Figura 15.	Matriz cilíndrica de grafite para o SPS.....	43
Figura 16.	Micrografia dos pós elementares para a formação da liga de alta entropia CrMnFeCoNi.....	47

Figura 17.	Micrografias eletrônicas de varredura da liga CrMnFeCoNi moídas em 10 h (a-b), 20 h (c-d) e 30 h (e-f).....	49
Figura 18.	Mapeamento de EDS da liga CrMnFeCoNi moídas em 10 h (a-c), 20 h (d-f) e 30 h (g-i).....	51
Figura 19.	Padrões de DRX da liga CrMnFeCoNi após a MAE, moídos por 10, 20 e 30 horas.....	53
Figura 20.	Tendência do tamanho dos cristalitos e da microdeformação da liga CrMnFeCoNi após a MAE, moídos por 10, 20 e 30 horas.....	55
Figura 21.	Micrografias eletrônicas de varredura dos pós compósitos WC-10%CrMnFeCoNi com ligante moído por 10, 20 e 30 horas.....	57
Figura 22.	Mapeamento de EDS dos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas.....	59
Figura 23.	Padrões de DRX dos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas.....	61
Figura 24.	Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas sinterizados via SPS.....	63
Figura 25.	Mapeamento de EDS dos compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas sinterizados via SPS.....	65
Figura 26.	Evolução da Dureza Vickers do compósito de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas sinterizados via SPS.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais características do WC.....	24
Tabela 2.	Massa em gramas dos pós de partida.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cr – Cromo  
Mn – Manganês  
Fe – Ferro  
Co – Cobalto  
Ni – Níquel  
WC – Carbetto de tungstênio  
C – Carbono  
WC/Co – Metal duro  
Al – Alumínio  
NbC – Carbetto de nióbio  
LAE – Liga de alta entropia  
CFC – Cúbica de face centrada  
MAE – Moagem de alta energia  
MP – Metalurgia do pó  
LAE – Liga de alta entropia  
DRX – Difração de Raios-x  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva  
SPS – Sinterização por pulso de plasma (Spark Plasma Sintering)  
°C – Grau Celsius  
mm – milímetro  
h – Horas  
HV – Dureza Vickers  
ISO – International Organization for Standardization  
LCEM – Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais  
LIME – Laboratório Institucional de Microscopia e Metrologia  
LMCME – Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais  
UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
LMAV – Laboratório de Materiais Avançados  
UENF – Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro  
PPgCEM – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Carbeto de tungstênio (WC)</b> .....	<b>21</b>
2.1.1	Fase dura .....	23
2.1.2	Fase ligante .....	24
2.1.3	Liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) como fase ligante .....	25
<b>2.2</b>	<b>Metalurgia do pó (MP)</b> .....	<b>27</b>
2.2.1	Moagem de alta energia (MAE) .....	28
2.2.2	Compactação .....	30
2.2.3	Sinterização .....	31
2.2.3.1	<i>Sinterização em fase sólida</i> .....	31
2.2.3.2	<i>Sinterização em fase líquida</i> .....	32
<b>2.2</b>	<b>Sinterização por pulso de plasma (SPS)</b> .....	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
<b>3.2</b>	<b>Materiais de partida</b> .....	<b>38</b>
<b>3.3</b>	<b>Preparação das misturas</b> .....	<b>40</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização das misturas</b> .....	<b>41</b>
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.3.2	Difração de Raios-X (DRX).....	41
<b>3.5</b>	<b>Sinterização por pulso de plasma (Spark Plasma Sintering – SPS)</b> .....	<b>42</b>
<b>3.6</b>	<b>Preparação metalográfica das amostras sinterizadas</b> .....	<b>43</b>
<b>3.7</b>	<b>Dureza Vickers</b> .....	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>4.2</b>	<b>Efeito da moagem de alta energia na formação, morfologia, dispersão das fases e na estrutura cristalina da liga de alta entropia CrMnFeCoNi</b> .....	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Efeito da moagem de alta energia na formação, morfologia, dispersão das fases dos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi</b> .....	<b>55</b>
<b>4.4</b>	<b>Estudo da microestrutura dos corpos de prova de metal duro (WC-10%CrMnFeCoNi) sinterizados por SPS</b> .....	<b>62</b>

4.5	Efeito do processo de sinterização do metal duro (WC-10%CrMnFeCoNi) na dureza Vickers .....	66
5	CONCLUSÕES .....	69
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
	REFERÊNCIAS.....	72

---

# Capítulo 1:

## *Introdução*

---

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas tradicionais, geralmente, apresentam uma matriz principal, acompanhada de pequenas adições de elementos secundários, que são incorporados na matriz com propósito de aprimorar suas propriedades, formando uma família de ligas baseada em um elemento principal. Por exemplo, o aço tem como base o Fe, enquanto as ligas de alumínio têm o Al como elemento principal (Tsai; Yeh, 2014). Essa abordagem é amplamente empregada devido ao fato de os metais puros apresentarem raramente elevado desempenho mecânico (Zhang et al., 2013). A disseminação do conceito de ligas com múltiplos elementos se deu de forma tardia, pois, com base nas informações fornecidas pelos diagramas de fases, acreditava-se que a adição de elementos de liga poderia resultar na formação de compostos intermetálicos complexos multifásicos (Lu et al., 2020).

Diferentemente das ligas tradicionais, as ligas de alta entropia (LAEs) desafiam o paradigma convencional ao aproveitar os benefícios da alta entropia configuracional, que foi demonstrado pela primeira vez quando o pesquisador Yeh, constatou que as ligas com multicomponentes possuem alta entropia configuracional, que favorece a redução da energia livre de Gibbs, facilitando a formação de uma solução sólida simples em vez de uma estrutura complexa (Lu et al., 2020; Yeh et al., 2004). Nesse contexto, a presença de múltiplos elementos principais não acarreta apenas mudança na composição, mas também exerce influência sobre a entropia configuracional, energia livre, seleção de fases e na estabilidade (Tung et al., 2007). Dessa maneira, a desordem estrutural das LAEs, tanto em níveis macro quanto microscópicos, resulta em características e propriedades favoráveis. Essas características não são encontradas em outros materiais, o que as torna atrativas para várias aplicações, como em ferramentas, moldes, matrizes, peças mecânicas e peças de fornos, que exigem alta resistência, estabilidade térmica e resistência ao desgaste e à oxidação (Lu et al., 2020; Tung et al., 2007; Rao et al., 2021; Salishchev et al., 2014; Tunes et al., 2023; Praveen et al., 2018; Rong et al., 2022).

A liga multicomponente CrMnFeCoNi foi inicialmente reconhecida como um dos primeiros materiais a definir o conceito de LAE (Cantor et al., 2004) e continua sendo o foco de várias pesquisas atualmente (Rogachev et al., 2019; Miracle; Senkov, 2017). O grande interesse por materiais com base nessa composição deve-se às suas

inúmeras propriedades, tais como alta resistência à fratura (excedendo 200 MPa·m<sup>1/2</sup>), especialmente em temperaturas criogênicas (Zhang et al., 2015) excelente combinação de resistência e ductilidade (Rogachev et al., 2019; Otto et al., 2013; Kilmametov et al., 2019), além de exibir superplasticidade (Shahmir et al., 2017; Joo et al., 2017) e elevada dureza (Rogachev et al., 2019; Průša et al., 2018). Embora a liga seja composta pelos precursores Co (FCC), Cr (BCC), Fe (BCC), Mn (BCC) e Ni (FCC) com diferentes redes cristalográficas, ela forma apenas uma solução sólida simples do tipo FCC, exibindo um alto grau de estabilidade termodinâmica (Otto et al., 2013.; Průša et al., 2018).

Recentemente, vários estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de utilizar as ligas de alta entropia como ligantes substitutos do metal duro (Velo et al., 2018). Essas pesquisas mostraram resultados promissores quando comparados com os ligantes metálicos convencionais, uma vez que houve melhoria na resistência à corrosão e a oxidação, além de alta dureza e tenacidade (Chen et al., 2014).

Os metais duros, também chamados de carbeto cementados, são materiais compósitos sinterizados que apresentam resistência ao desgaste, tenacidade à fratura e alta dureza. Eles são amplamente utilizados na indústria metalúrgica para a confecção de moldes e matrizes, componentes para as indústrias automotiva, naval e aeroespacial e, principalmente, para a produção de ferramentas de corte, sua principal aplicação (Tsuda, 2016). Esses materiais são compostos por uma fase dura de carbeto (como WC, NbC, TiC) e uma fase ligante metálica. Suas propriedades mecânicas dependem da composição química, da microestrutura, da quantidade da fase ligante e do tamanho de grão (Chiaverini, 1998; Tsuda, 2016).

O cobalto é amplamente utilizado como ligante em metais duros devido à sua excelente molhabilidade com o carbeto durante a sinterização. No entanto, esse metal não é abundante na terra, o que dificulta a sua obtenção e eleva o seu valor como produto final (Lee et al., 2015). Além disso, ele é suscetível a corrosão e possui uma resistência baixa a altas temperaturas (Fernandes; Senos, 2011). Dessa forma, em virtude desses problemas, pesquisadores têm buscado novos ligantes que possam substituir parcial ou totalmente o Co nos metais duros (Tavares, 2002).

Diversos estudos têm explorado o potencial das ligas de alta entropia como substitutas do ligante de cobalto no metal duro. Por exemplo, Velo e colaboradores (2018) investigaram a aplicação de uma liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) como

alternativa para o ligante convencional na densificação do carбето cementado. Seus resultados revelaram a formação da fase h-carбето  $(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{W}_3\text{C}$ , cujas propriedades intrigantes incluem um módulo de elasticidade de 462 GPa, superior ao do diamante (aproximadamente 444 GPa) e ao do metal duro (WC), que é de 421 GPa. Esses resultados sugerem que essa liga pode ser uma alternativa promissora para o ligante convencional.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo principal estudar a liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) e seu uso como substituta para o ligante convencional, o cobalto (Co), no metal duro de carбето de tungstênio (WC). Avaliando suas características microestruturais, morfológicas e mecânicas. E como objetivos específicos, buscou-se:

1. Investigar o efeito da moagem de alta energia na mistura dos pós, suas modificações morfológicas, reatividade, síntese do pó da liga alta entropia e contaminação durante o processo;
2. Verificar influência do percentual da liga CrMnFeCoNi (10%) na morfologia do compósito WC-CrMnFeCoNi;
3. Estudar o efeito da variável de composição (10%CrMnFeCoNi) e os tempos de moagem (10, 20 e 30 horas) na estrutura cristalina;
4. Estudar o efeito da liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) como ligante no comportamento de sinterização do metal duro;
5. Analisar o efeito do teor de 10%CrMnFeCoNi e tempo de moagem no comportamento mecânico do compósito.

---

## **Capítulo 2:** ***Revisão da literatura***

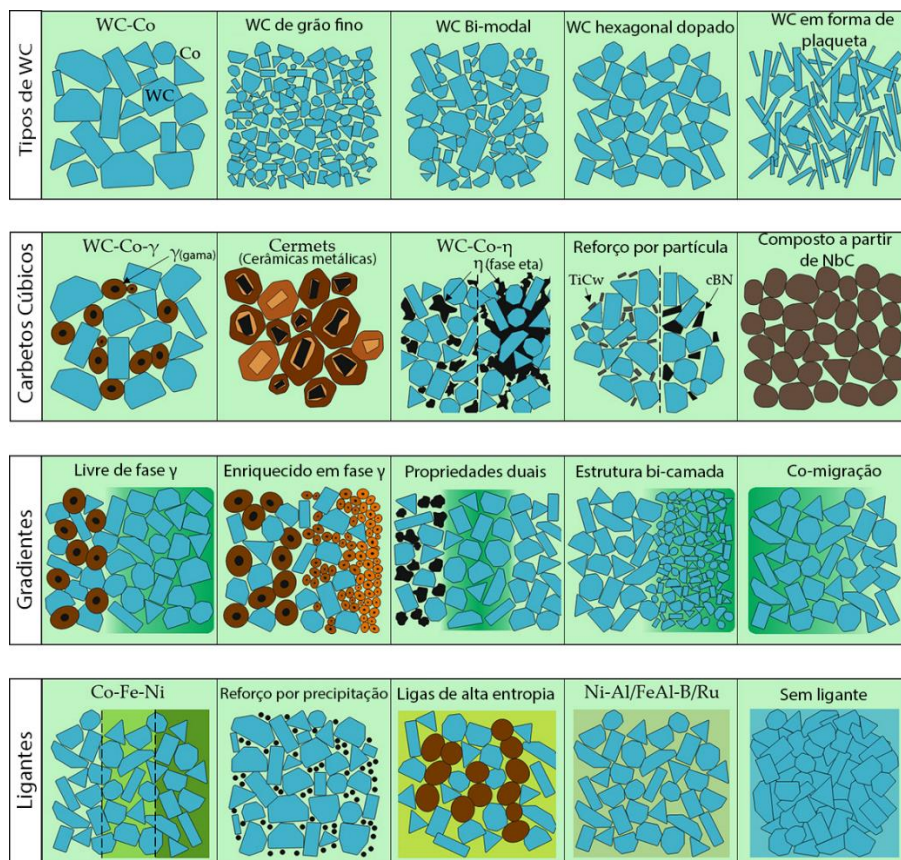
---

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Carbeto de tungstênio (WC)

Os metais duros ou carbonetos cementados são caracterizados como materiais compósitos constituídos por uma fase dura dispersa em uma matriz ligante de metal dúctil minoritária (Prakash, 2014). Existe uma ampla variedade de combinações entre fases duras, ligantes metálicos e parâmetros de processamento que permitem a obtenção de materiais com diferentes microestruturas e propriedades. No trabalho de García e colaboradores (2019) foram apresentadas as microestruturas mais relevantes de carbonetos cementados (Figura 1), sendo subdivididos em quatro grupos principais com base na microestrutura e composição química. Tais grupos são morfologia e química do carbeto de tungstênio, carbonetos cúbicos, carbonetos cementados com gradientes funcionais, e pelas características do ligante empregado.

Figura 1. Classificação das microestruturas de carboneto cimentado.

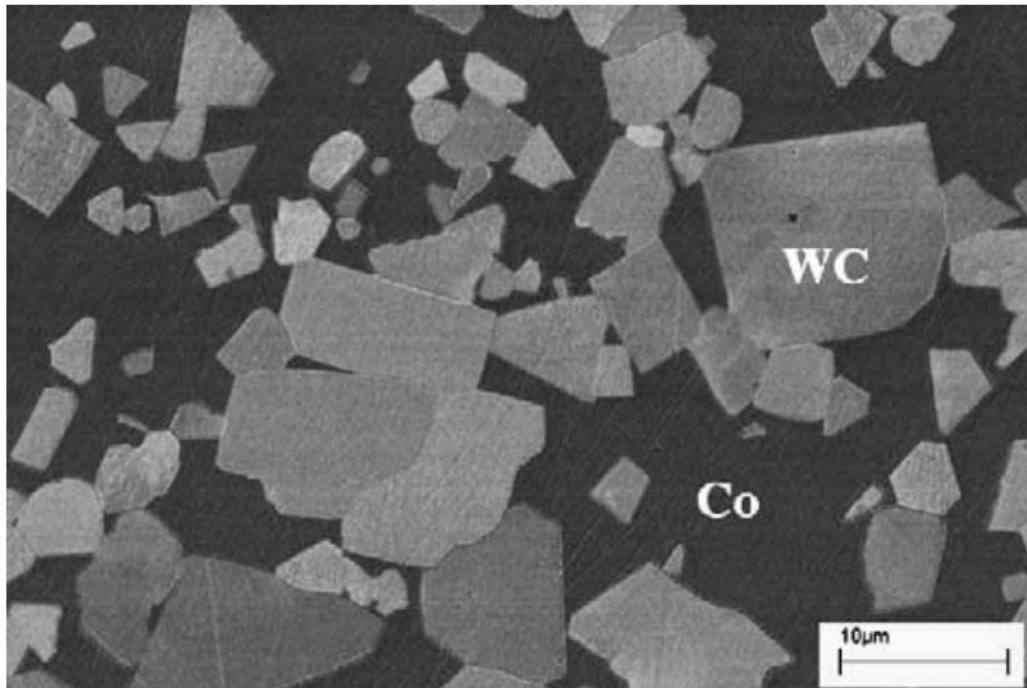


Fonte: Adaptado de Garcia et al. (2019).

Tais grupos são morfologia e química do carbeto de tungstênio, carbeto cúbico, carbeto cementado com gradientes funcionais, e pelas características do ligante empregado. Dessa forma, a categorização dessas microestruturas do carboneto cimentado é essencial para compreender suas propriedades e aplicações. Ao passo que, essa categorização permite a seleção de materiais adequada para aplicações específicas, como ferramentas de corte e componentes mecânicos.

Tradicionalmente o metal duro convencional é composto pelo carbeto de tungstênio (WC) e o ligante cobalto (Co), apresentando uma microestrutura com duas fases facilmente identificáveis (Figura 2) (Andrén, 2001). Neste material, a fase dura promove elevada resistência mecânica, enquanto a fase ligante proporciona ao material tenacidade e plasticidade (German, 1994). A partir disso, terá a combinação das propriedades dos seus constituintes.

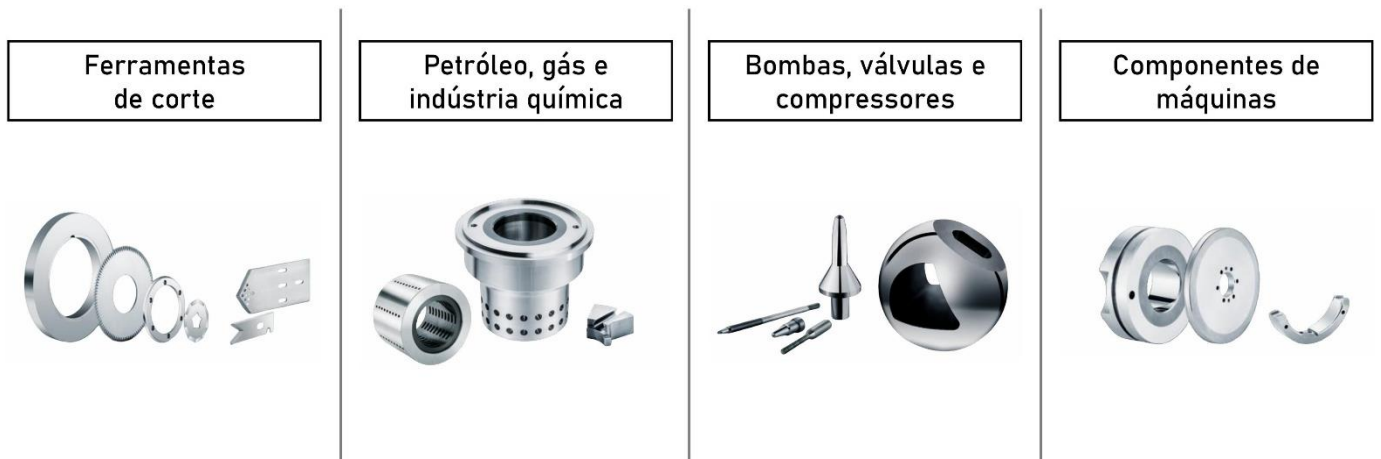
Figura 2. Microestrutura característica de um carboneto cimentado WC-Co analisada por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).



Fonte: Hugosson; Engqvist (2003).

A variedade de propriedades dos metais duros conduziu esse material para uma ampla gama de aplicações industriais, permitindo que esse material seja incluído na categoria dos materiais estruturais. Sendo largamente empregados na indústria metalúrgica, como em ferramentas de corte para usinagem, na confecção de moldes e matrizes, componentes para as indústrias automotiva, naval e aeroespacial, além de ser utilizado na indústria de mineração e na construção civil (Rodrigues, 2006; Tavares, 2022). A seguir são mostradas figuras que exemplificam as diversas aplicações deste material.

Figura 3. Exemplos de aplicações do metal duro (WC).



Fonte: Durit Metal Duro (2021).

### 2.1.1 Fase dura

Mais de 98% dos metais duros produzidos possuem o carbeto de tungstênio (Tavares, 2022). É considerado um material cerâmico e refratário, composto pela junção de carbono e tungstênio, com uma estrutura cristalina hexagonal compacta (Raimundo, 2016). Este material possui características exclusivas que o tornam amplamente utilizado em aplicações industriais. As principais propriedades do WC estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais características do WC.

<b>WC</b>	
Peso atômico	195,9 g/mol
Temperatura de fusão	2800 °C
Densidade	15,5 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de expansão térmica	4,9 ppm/°C
Condutividade térmica	42 W/(m°C)
Resistividade elétrica	17 μΩ.cm
Modulo de elasticidade	540 GPa

Fonte: Adaptado de German (1994).

De acordo com Tavares (2022) outros carbeto podem ser empregados na produção de metal duro, tais como os carbeto de zircônio (ZrC), titânio (TiC), vanádio (VC), háfnio (HfC), tântalo (TaC) e nióbio (NbC), os quais apresentam maior dureza quando comparados com o carbeto de tungstênio, no entanto, esses materiais apresentam uma resistência limitada, sendo mais frágeis do que o carbeto de tungstênio, por esse motivo o WC ainda é o mais utilizado e estudado.

### 2.1.2 Fase ligante

O metal cobalto tem sido a escolha tradicional como ligante na produção de metal, desde a primeira comercialização (WC-6%Co) pela Krupp Hartmetall em 1926 (Rosa et al., 2020). Isso se deve às boas propriedades mecânicas do composto WC-Co, uma vez que o Co apresenta boa molhabilidade e solubilidade com o WC, favorecendo a uma maior densificação do material sinterizado, resultando em produtos com excelente resistência e ductilidade (Lourenço; Gomes, 2023).

No entanto, a utilização de Co como ligante em carbonetos cimentados apresenta um conjunto de limitações, devido à escassez de oferta e ao alto preço de mercado predominante de pó de cobalto, e não utilização em condições severas por sua baixa resistência a temperatura. Além disso, dependendo da sua forma ou como se apresenta, é considerado uma substância que pode ser prejudicial à saúde (Dong

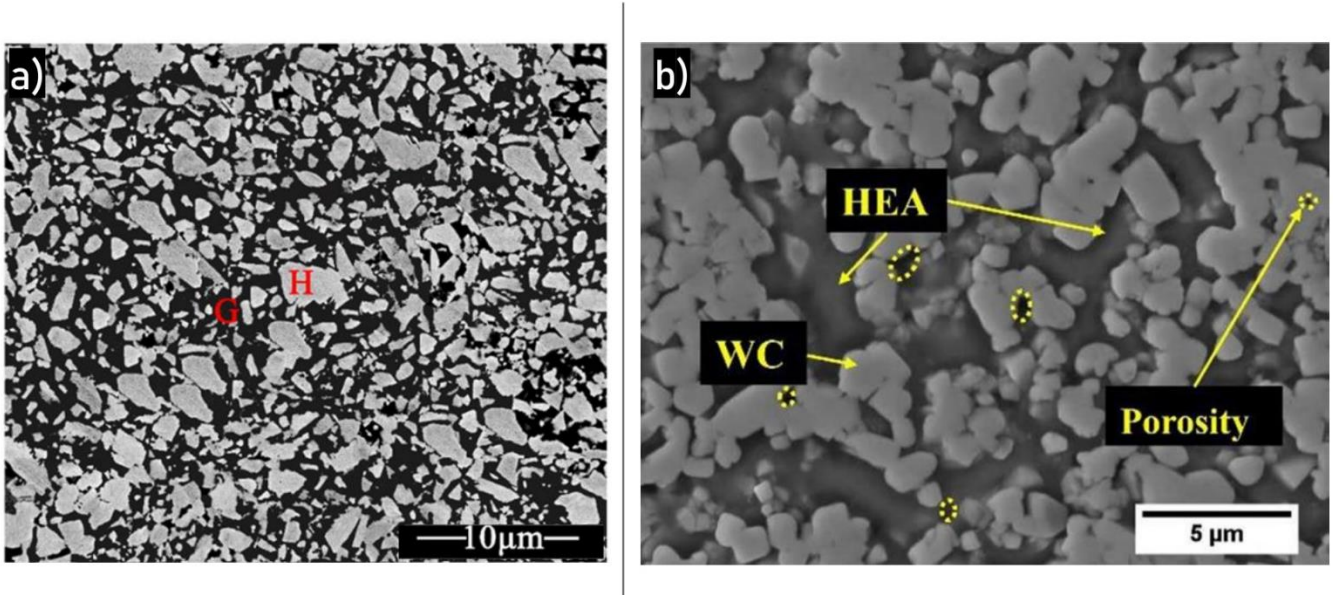
et al., 2020; Lucas, 2022; Sauni et al., 2017; Fernandes; Seno, 2011). Nesse sentido, percebeu-se a necessidade de materiais produzidos com WC com características aprimoradas, o que resultou na busca por melhores ligantes (Ninawe et al., 2024). Por este motivo, diversas pesquisas têm buscado novas opções de ligantes que possam substituir o Co no metal duro (Lourenço, 2023). Tais como o Ni (Min et al., 2022), NiFe (Cramer et al., 2020), FeNiCo (Chang; Chang; Huang, 2015) e de alta entropia (Li et al., 2023; Cantor; Kim; Warren, 2022).

### 2.1.3 Liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) como fase ligante

As ligas de alta entropia (LAEs) têm sido reconhecidas como uma nova classe de materiais, constituídas por uma variedade de elementos multiprincipais, que apresentam um grande potencial para alcançar excelentes propriedades mecânicas e funcionais, devido às suas estruturas únicas e propriedades (Rong et al., 2022), como por exemplo, uma boa combinação de resistência e ductilidade (Zhang, et al., 2013), elevada dureza (Lu et al., 2020), resistência à corrosão (Tung et al., 2007), além de apresentar estabilidade em altas temperatura (Zhang et al., 2013).

Entre as ligas de alta entropia, a composta por CrMnFeCoNi se destaca devido à sua plasticidade e tenacidade, baixo ponto de fusão, excelentes propriedades mecânicas e estabilidade de fase, além de apresentar um grande potencial para uso como ligante em materiais de alta temperatura (Ninawe et al., 2024). O trabalho de Liang e colaboradores (2023) investigou o efeito da adição de 10% em peso da liga CrMnFeCoNi no WC, obtido por moagem mecânica e sinterização por pressão de gás, observando-se um resultado de dureza, cerca de 1562 HV. No estudo de Ninawe e colaboradores (2024), também foi demonstrada a obtenção do WC com a liga CrMnFeCoNi, sinterizada em uma prensa quente a 1300 °C, alcançando uma densidade relativa superior a 96%. A amostra apresentou dureza considerável, de  $1850 \pm 29$  HV, e alta resistência à compressão, de  $3550 \pm 435$  MPa. Os valores de dureza são comparáveis aos valores obtidos das amostras de WC-10%Co sinterizada a 1410 °C, onde apresentou uma dureza de 1458 HV (Dong et al., 2020) e na amostra WC-10%Co prensada a quente a 1500 °C que apresentou uma dureza de 1910 HV (Zhou; Xiao; Yuan, 2016). As microestruturas das amostras obtidas em ambos os trabalhos estão demonstradas na Figura 4.

Figura 4. Imagens de MEV do metal duro (WC-CrMnFeCoNi) em que a região cinzenta clara é a fase WC e a região cinzenta escura é a fase rica na liga (CrMnFeCoNi) (a) material moído e (b) material sinterizado.



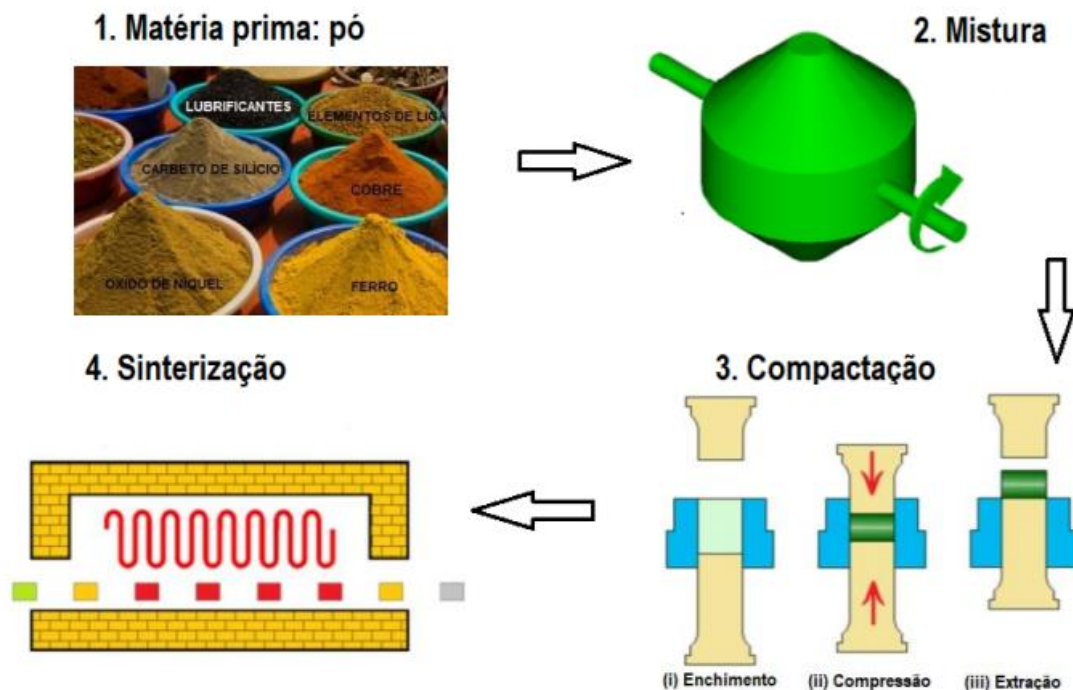
Fonte: Adaptado de Liang et al. (2023) e Ninawe et al. (2024).

Os processos mais utilizados na produção da liga CrMnFeCoNi consistem na fusão a arco ou por indução, seguida de tratamento termomecânico (Coury; Kaufman; Clarke, 2019; Joseph et al., 2020; Bhattacharjee et al., 2014). Métodos alternativos, como o spray de plasma e o revestimento a laser, também são empregados (Xing et al., 2023). Contudo, como a liga apresenta multicomponentes, com elementos apresentando pontos de fusão distintos, é inevitável que alguns componentes de menor ponto de fusão se volatilizem durante o processo de aquecimento, resultando em uma diferença entre a composição real da nominal. Além disso, os métodos convencionais de fusão são limitados à produção de ligas com grãos de dimensões micrométricas, devido às taxas de resfriamento insuficientes. Então, para obtenção de grãos de tamanho menor se faz necessário procedimentos adicionais, resultando em um aumento nos custos de produção e na complexidade de processamento (Lu et al., 2020; Laurent-Brocq et al., 2019). Nessa perspectiva, a metalurgia do pó mostra-se como uma rota viável e promissora para a obtenção dessas ligas (Suryanarayana, 2001; Laurent-Brocq et al., 2019).

## 2.2 Metalurgia do pó (MP)

A metalurgia do pó pode ser caracterizada como um método econômico para fabricar ferramentas e componentes a partir de pós metálicos, cerâmicos ou compósitos. Dessa forma, essa técnica tem-se mostrado uma abordagem eficaz para a formação de metais com um alto ponto de fusão, carbonetos cimentados, óxidos metálicos e em estruturas de rede ou quase-rede, sem a necessidade de processos de fusão e fundição (El-Eskandarany, 2015). Nesse contexto, esta rota de processamento é considerada única, uma vez que permite que ocorra uma reação no estado sólido, possibilitando a produção de ligas e compósitos pelas técnicas tradicionais (Silva, 2022). O processamento de fabricação por meio da MP segue algumas etapas, tais como seleção e produção da matéria-prima em pó; mistura ou moagem dos pós; compactação; e por fim, a sinterização (Figura 5).

Figura 5. Esquema representativo do processamento por MP.



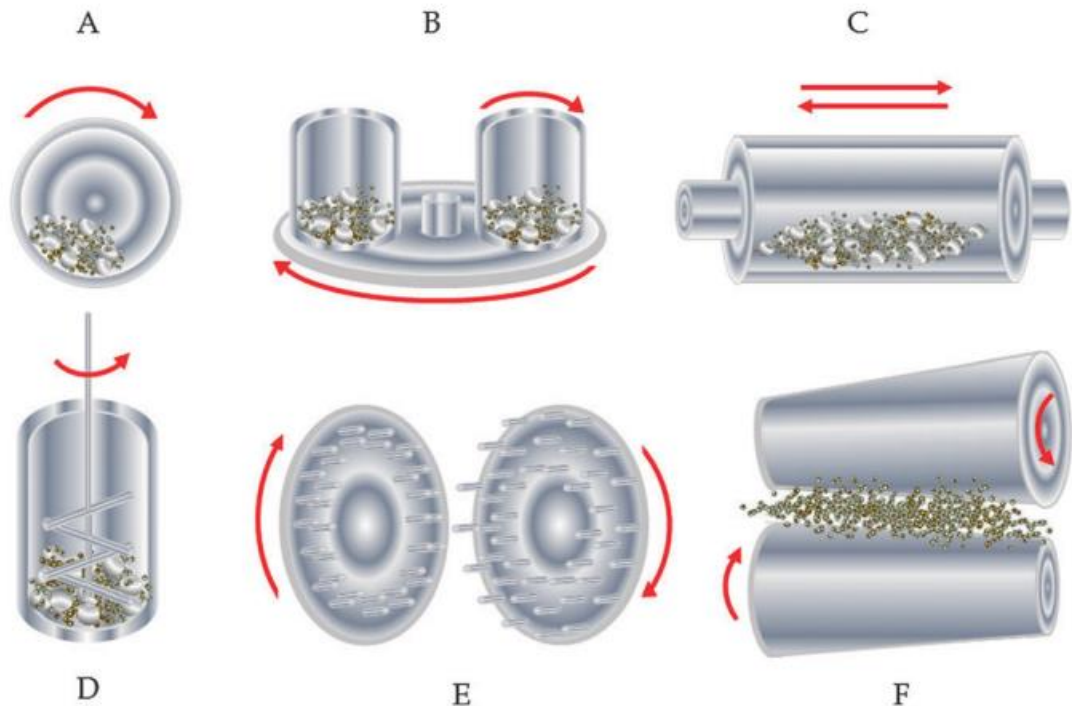
Fonte: Lima (2018).

### 2.2.1 Moagem de alta energia (MAE)

Na metalurgia do pó, a moagem tem como objetivo a diminuição de materiais relativamente grosseiros para materiais mais finos. Os pós de partida, que são geralmente os comerciais, têm uma variação de tamanho de partícula de 1 a 200 micrômetros. Com a redução do tamanho das partículas, bem como a homogeneização dos componentes promovidos pela moagem, esses tamanhos de partículas podem alcançar dimensões inferiores a 50 microns, levando os processos posteriores a uma microestrutura sinterizada uniforme (El-Eskandarany, 2015; Fang; Koopman, 2014; Suryanarayana, 2001). No entanto, existem vários tipos de moinhos de bolas que podem ser agrupados ou classificados de acordo com a sua velocidade de rotação. Assim, as propriedades dos materiais moídos, como o grau de desordem ou amorfização, distribuição do tamanho das partículas, e a estequiometria final, são influenciadas pelas condições de moagem. Dessa forma, quanto mais rigoroso for o controle e a monitorização dessas condições, melhor será a qualidade do produto obtido (El-Eskandarany, 2015; Baláz et al., 2013).

O processo de moagem de alta energia ganha destaque como um método que promove a deformação plástica e reduz tempos de processamento. Uma vez que, o objetivo principal é introduzir uma grande quantidade de energia no sistema em tratamento, fazendo com que ocorra o acúmulo dessa energia promovendo a geração de defeitos nas partículas, re-soldagem e fratura dos pós componentes em um ambiente altamente energético (Suryanarayana, 2001). A Figura 6 mostra diferentes tipos de moagem de alta energia. Estes equipamentos diferem em termos de eficiência de moagem e capacidade de material (Baláz et al., 2013).

Figura 6. Tipos de moinhos para moagem de alta energia: (A) Moinho de bolas, (B) Moinho planetário, (C) Moinho vibratório, (D) Atritor, (E) Moinho de pinos e (F) Moinho de rolos.



Fonte: Baláz et al. (2013).

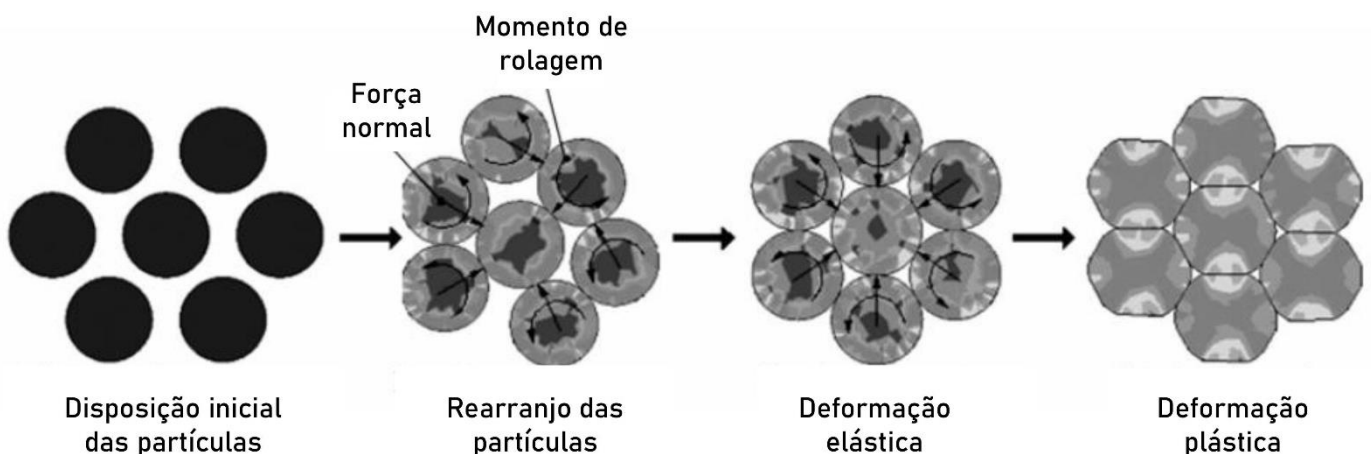
Neste método tem-se a utilização dos materiais na forma de pó juntamente com as esferas de moagem, fabricadas de carbeto de tungstênio, aço ou outro material de elevada dureza, inseridos em recipientes de moagem, em movimento energético. Durante a moagem, o processo de homogeneização, refinamento e dispersão do material é intensificado devido às repetidas colisões entre as esferas de moagem, pós e recipiente (Fang; Koopman, 2014; Lourenço, 2023; Tavares, 2022). Com isso, a alta deformação é introduzida nas partículas moídas, ocasionando defeitos cristalinos, como discordâncias, falha de empilhamento, vazios e contornos de grão. A introdução desses defeitos e o refinamento da microestrutura promove uma redução nas distâncias de difusão, conseqüentemente tem-se um aumento na difusividade dos elementos do material, permitindo a obtenção de pós com elevada sinterabilidade (Silva, 2017).

### 2.2.2 Compactação

Outra etapa da metalurgia do pó é a de compactação, com ela é possível obter um compacto verde com dimensões próximas às finais e resistência necessária para o manuseio posterior, proporcionando que a sinterização seja efetuada com mais sucesso (Chiaverini, 1992). Dentre as técnicas de compactação, as mais utilizadas são prensagem unidirecional, prensagem isostática a frio, extrusão e moldagem por injeção de pó. No entanto, a prensagem convencional por matriz se destaca devido seu baixo custo, por isso é a mais aplicada pela indústria (Silva, 2017).

No processo de compactação, o pó é inserido na matriz com geometria final desejada, então uma força é transmitida através do movimento do pistão, provocando um movimento relativo das partículas e um rearranjo, ocasionando um maior empacotamento e conseqüentemente tem-se uma redução na porosidade (Tavares, 2022). As etapas da compactação são escorregamento e rearranjo das partículas, posteriormente tem-se deformações elásticas locais e fraturas das partículas nos pontos de contato. Seguido de mais um rearranjo e escorregamento das partículas. As altas pressões de compactação, promove uma compressão elástica em todo compacto. Por fim, a ejeção do compacto da matriz, onde tensões residuais elásticas são relaxadas (Gomes, 1995) (Figura 7).

Figura 7. Esquema representativo do processo de compactação.



Fonte: Adaptado de Lee, Lee e Kim (2009).

### 2.2.3 Sinterização

A sinterização ocupa uma das etapas mais importantes no processamento de materiais através da metalurgia do pó, pois, é mediante esta etapa que o compacto de partículas instáveis transforma-se em um material mecanicamente mais resistente e adquire suas propriedades finais. É o fenômeno responsável pela densificação do material (Silva; Júnior, 1998).

A sinterização descreve o processo, no qual um agregado de pó ou compactado vem à adquirir uma estrutura sólida coerente por meio de processos de transportes de matéria em escala atômica (Gomes, 1995). Nessa perspectiva, esse processo resulta na eliminação de porosidade, aglomeração de partículas, redução de volume e aumento do tamanho dos grãos (Costa, 2004).

De acordo com o tipo de sistema e a fase, no qual o sistema sinteriza, destacam-se dois tipos de sinterização: em fase sólida e com fase líquida. A sinterização em fase sólida ocorre quando o pó compactado é densificado abaixo do ponto de fusão do sistema. A sinterização com fase líquida ocorre acima da temperatura de fusão de um dos componentes do sistema (Gomes, 1995; Costa, 2004).

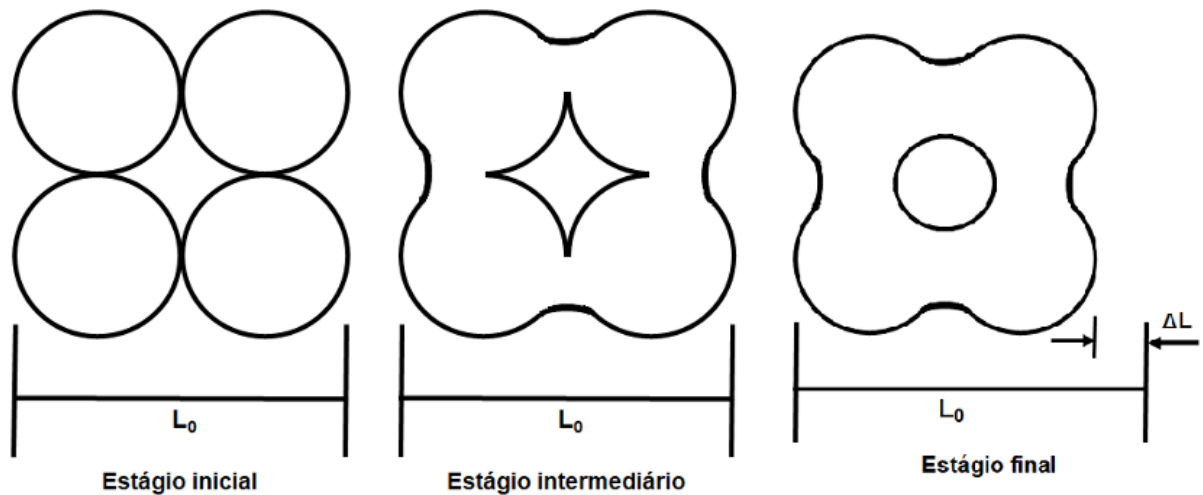
#### 2.2.3.1 Sinterização em fase sólida

A sinterização em fase sólida ocorre abaixo da temperatura de fusão dos componentes do sistema. Esse processo é subdividido em três estágios, denominados em estágio inicial, intermediário e final (Lenel, 1980).

O estágio inicial é caracterizado pela contração do corpo combinado com formação e crescimento de pescoços, que unem-se e conferem rigidez ao sistema, tornando-os mais densos ao ponto onde começam a se interferir, em decorrência do transporte de massas entre elas. Dessa forma, ocorre a remoção dos poros em virtude do empacotamento das partículas (Gomes, 1995; Lenel, 1980). No estágio intermediário ocorre a densificação do compacto através da redução dos diâmetros dos poros interligados (Gomes, 1995; Costa, 2004). No estágio final, ocorre nos contornos dos grãos o isolamento dos poros e progressivamente da porosidade, através da difusão das vacâncias com uma leve densificação da estrutura (Gomes,

1995; Costa, 2004). A Figura 8 exemplifica a sequência de estágios de sinterização em fase sólida.

Figura 8. Esquema representativo dos estágios de sinterização em fase sólida.



Fonte: Gomes (1995).

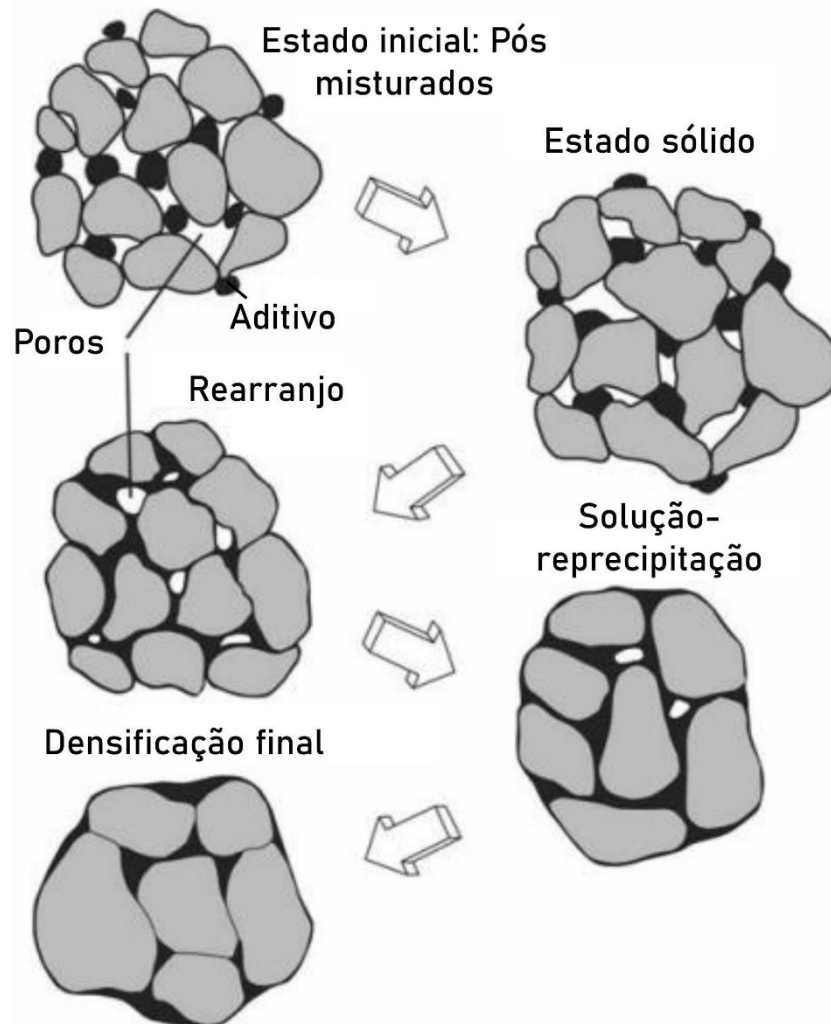
### 2.2.3.2 Sinterização em fase líquida

A sinterização em fase sólida cuja diferença básica da sinterização por fase sólida é a formação de uma fase líquida durante o processo de sinterização. Logo, nesse caso, o sistema é composto por dois ou mais componentes, sendo um deles possui um ponto de fusão inferior ao componente principal da mistura. Dessa forma, a fase líquida é responsável pela densificação do sistema. Na sinterização por fase líquida, do ponto de vista microestrutural, têm sido subdivididos em três estágios: estágio de rearranjo, estágio de solução, processo de solução/precipitação e processo final (Gomes, 1995; Lenel, 1980).

O estágio de rearranjo é o primeiro estágio do processo, o qual é marcado pelo espalhamento do líquido nas partículas sólidas, provocando um rearranjo dessas partículas do sistema, e conseqüentemente, a densificação da estrutura. Nesse sentido, o rearranjo ocorre por ação da força capilar exercida pelo líquido (Gomes, 1995; Costa, 2004). O segundo estágio, o processo de solução/precipitação, ocorre pelas fases sólidas que são dissolvidas no líquido e precipitam-se na região de

contato. Este processo também contribui para a densificação do sistema (Gomes, 1995). E por fim, o estágio final, que ocorre somente se a estrutura ainda não estiver completamente densificada. Dessa forma, é caracterizado pela solda das partículas sólidas, crescimento de pescoços entre as partes sólidas que estão em contato e contorno de grão, fazendo com que haja o fechamento absoluto dos poros e a contração da estrutura (Gomes, 1995; German, 1985; German; Suri; Park, 2009). A Figura 9 ilustra um esquema representativo dos três estágios de sinterização em fase líquida.

Figura 9. Esquema representativo dos estágios de sinterização em fase líquida.



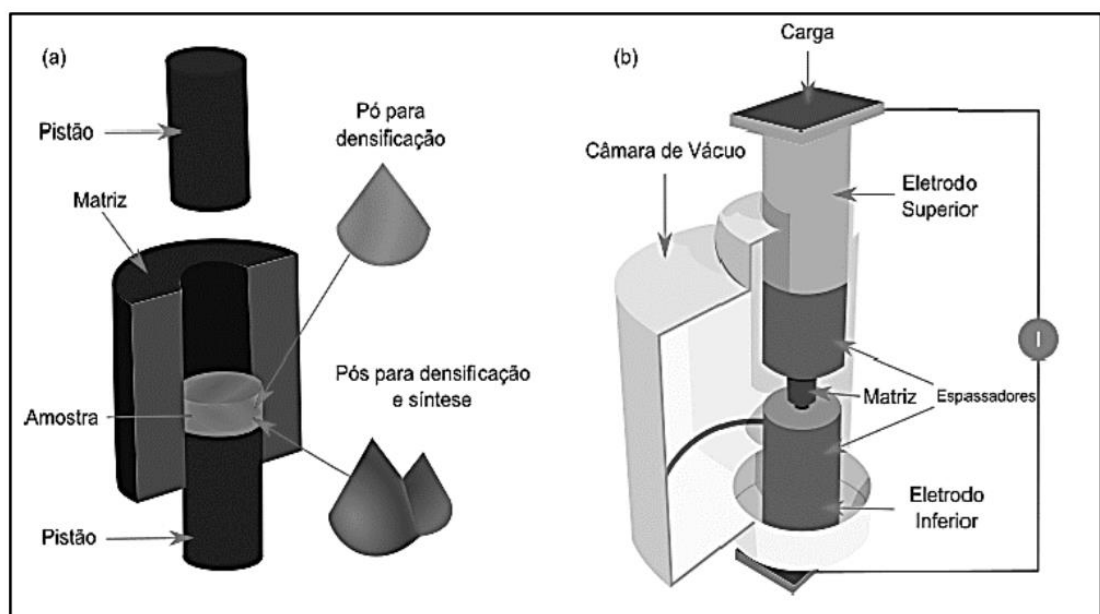
Fonte: Adaptado de German, Suri e Park (2009).

## 2.2 Sinterização por pulso de plasma (SPS)

O método de sinterização por pulso de plasma tem sido muito empregado na metalurgia do pó para a fabricação de novos materiais a partir de uma ampla variedade de pós (Lourenço, 2023). Neste processo de consolidação de pós, tem-se a aplicação, de maneira simultânea, de corrente contínua pulsada e de pressão uniaxial, em uma amostra comprimida na matriz gráfica, com isso, possibilita sinterizações em um breve espaço de tempo e em temperaturas consideradas baixas, quando comparados com métodos tradicionais (Munir; Anselmi-Tamburini; Ohyanagi, 2006). Permitindo a obtenção de materiais altamente densificados, com grãos menores e elevadas propriedades mecânicas (Lugon, 2019).

O sistema SPS (Figura 10) é composto por uma máquina vertical de pressurização de eixo único, contendo eletrodos especialmente projetados, que permitem a passagem da corrente elétrica e a compressão mecânica; um gerador especial de energia DC (corrente contínua); uma câmara com atmosfera controlada; uma unidade de controle de temperatura e pressão; matriz e pistões de grafite; além de várias unidades de segurança para intertravamento do sistema (Lima, 2019; Pereira, 2022).

Figura 10. Configuração da amostra na matriz de compactação (a) e da matriz na prensa de sinterização (b).

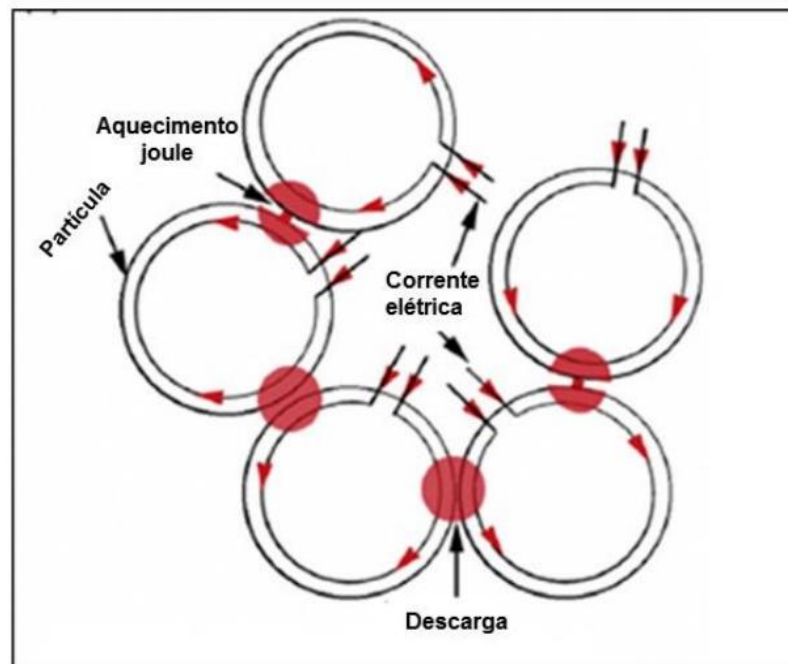


Fonte: Pereira (2022).

Inicialmente, o pó é inserido em uma matriz de grafite, posteriormente as partes superior e inferior da matriz são fechadas por pistões, também confeccionados com grafite. Em seguida, o conjunto da matriz e dos pistões é posicionado na prensa alinhados por espaçadores de grafite que se mantêm em contato direto com eletrodos. Por fim, sob pressão e pulsos energizados, a temperatura da amostra aumenta rapidamente, resultando na produção de um compacto sinterizado de alta qualidade em apenas alguns minutos (Pereira, 2022).

Na sinterização, a corrente pulsada se propaga pela superfície das partículas, promovendo grande concentração de pulsos de alta energia no ponto de ligação intergranular (Figura 11). A transição de pulsos de corrente através do pó resulta na formação de descargas no espaço entre as partículas do material. Com isso, tem-se um aumento considerável na temperatura nesses locais, podendo chegar a dezenas de milhares de graus celsius. Essa elevada temperatura causa a evaporação e fusão na superfície das partículas, formando "pescoços" ao redor das áreas de contato. Tais pescoços formados se desenvolvem gradualmente durante a sinterização, resultando por fim em um compacto sinterizado (Rosa, 2019).

Figura 11. Corrente pulsada fluindo através das partículas.



Fonte: Rosa (2019).

---

# **Capítulo 3:**

## ***Materiais e métodos***

---

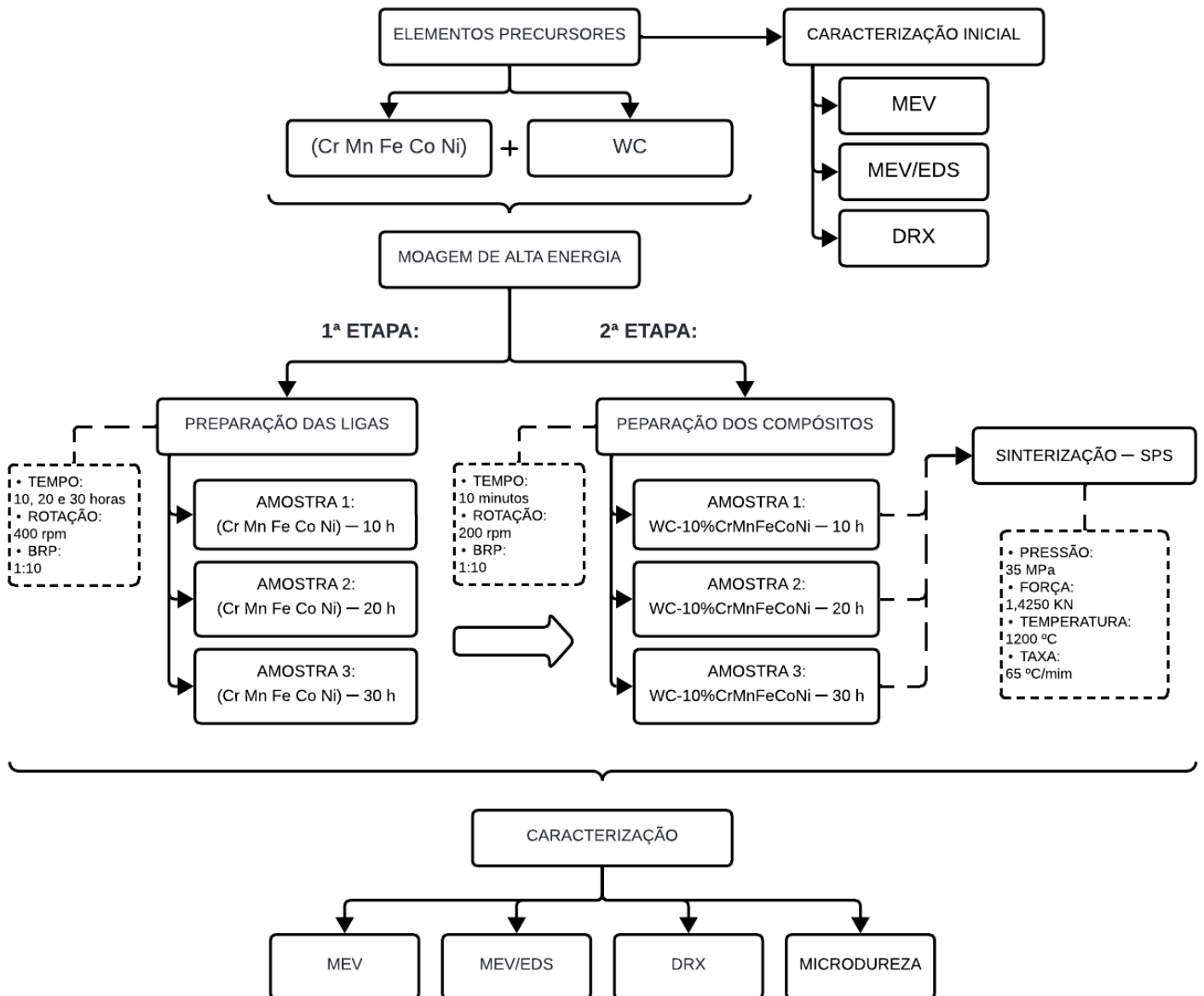
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais, procedimentos e ferramentas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME), no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica e Caracterização de Materiais (LIME), localizados na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), e no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), pertencente à Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

O procedimento experimental adotado na pesquisa é ilustrado na Figura 12 e é composto pelas seguintes etapas:

- i. Preparação e caracterização da liga de alta entropia (CrMnFeCoNi);
- ii. Adição da liga de alta entropia no carbeta de tungstênio (WC);
- iii. Sinterização das amostras (WC-CrMnFeCoNi) por Sinterização por pulso de plasma (SPS);
- iv. Caracterizações de MEV/EDS, DRX e dureza dos corpos sinterizados.

Figura 12. Fluxograma das atividades desenvolvidas no procedimento experimental.



Fonte: Autoria própria (2024).

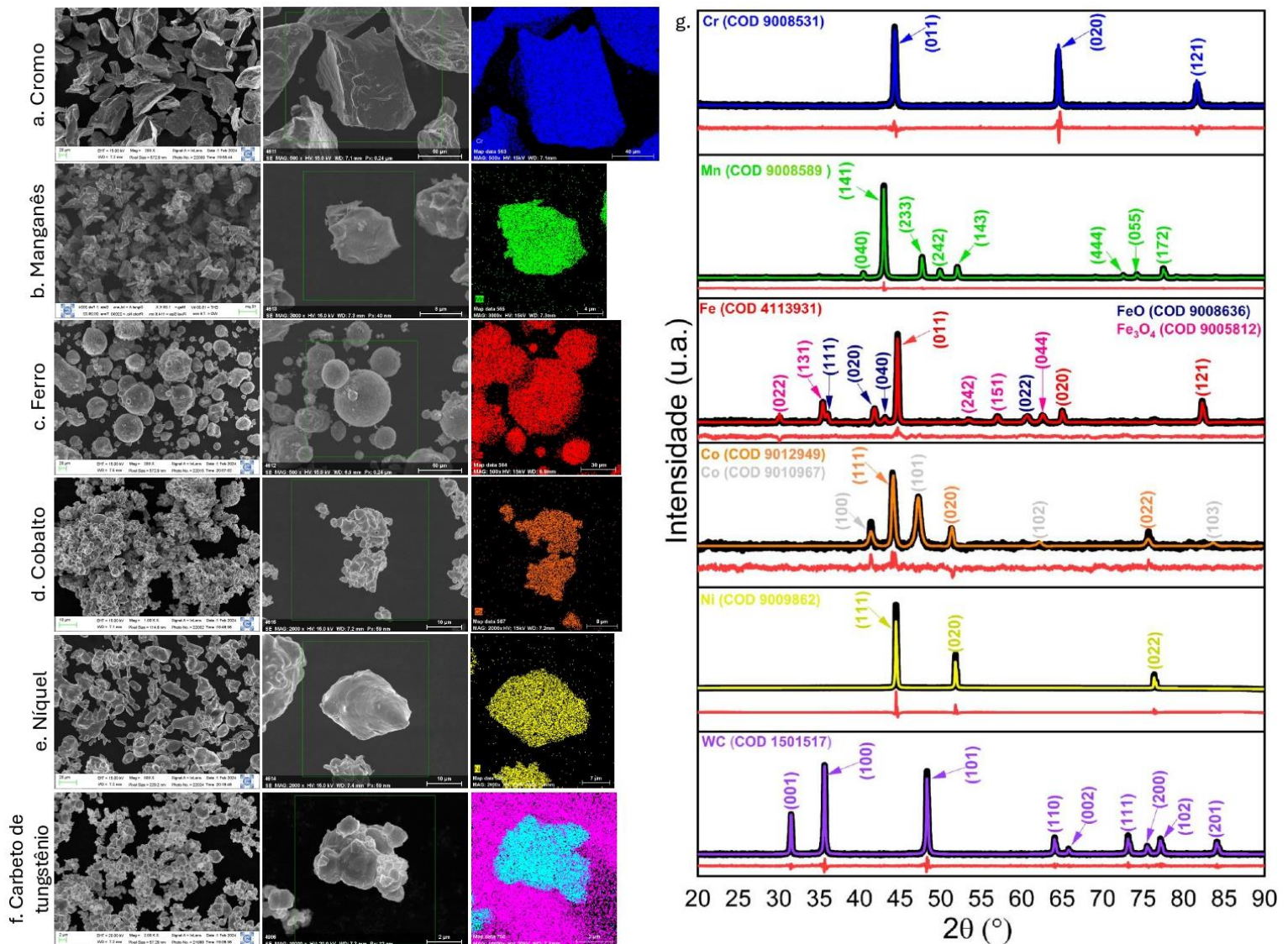
### 3.2 Materiais de partida

Os materiais de partida empregados nesta pesquisa para a preparação do metal duro a base do WC-(CrMnFeCoNi) foram: o cobalto (Co), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni) e manganês (Mn) (todos com 99% de pureza, BIOTEC) e WC (99% de pureza, DURIT BRASIL). Dessa forma, foi preparado a liga de alta entropia com diferentes

tempos de moagem, sendo eles 10, 20 e 30 horas e misturados com o WC, em uma proporção de 90% WC e 10% (% em peso), para a obtenção do metal duro.

Na Figura 13, é possível observar as micrografias, além dos principais picos referentes às misturas dos pós compostos.

Figura 13. Informação dos pós precursores: Micrografias e seus respectivos EDS do (a) cromo, (b) manganês, (c) ferro, (d) cobalto, (e) níquel e (f) carbeto de tungstênio e (g) padrão de DRX dos pós elementares.



Fonte: Autoria própria (2024).

### 3.3 Preparação das misturas

Inicialmente foram calculadas as massas de cada elemento precursor da liga, com o intuito de garantir que todas as amostras, a serem processadas, apresentem o mesmo número de átomos de cada elemento. A Tabela 2 mostra as massas utilizadas para cada elemento.

Tabela 2. Massa em gramas dos pós de partida.

Precursores	Massa (g)
Cromo (Cr)	3,70
Manganês (Mn)	3,71
Ferro (Fe)	3,98
Cobalto (Co)	4,20
Níquel (Ni)	4,18

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As ligas foram preparadas por meio da técnica de moagem de alta energia, no moinho planetário pulverisette 7, utilizando jarros de moagem e corpos moedores (esferas) fabricados em Carbetto de Tungstênio (WC). A moagem foi realizada em meio úmido, utilizando álcool etílico absoluto, com razão em massa de pó para bolas de 1:10, a uma velocidade de 400 rpm por 10, 20 e 30 horas. Depois de moídos, as ligas obtidas foram retiradas do recipiente e espalhadas sobre um papel alumínio para volatilização do álcool. Por fim, os pós obtidos foram caracterizados, a fim de visualizar e compreender a evolução da morfologia e estrutura cristalina das ligas. Após a etapa de obtenção da liga CrMnFeCoNi foi utilizado um moinho de bolas de alta energia para garantir a homogeneização de misturas em pó (WC e 10%CrMnFeCoNi). A proporção em massa das esferas em pó foi mantida em 1:10, utilizando o mesmo agente controlador de processo. O tempo de moagem foi de 10 minutos, apenas para promover a mistura.

### 3.4 Caracterização das misturas

#### 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de analisar as características morfológicas dos pós e microestruturais dos sinterizados nas regiões da superfície e interna das amostras, foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo AURIGA 40, pertencente ao Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica e Caracterização de Materiais (LIME/UFRN). Além das imagens, foram realizadas análises químicas locais por meio da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplada ao MEV visando entender melhor a composição química das fases presentes.

#### 3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises estruturais dos pós iniciais e dos sinterizados foram avaliadas por Difração de raios-X, as medidas foram realizadas em um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD7000, com uma velocidade de 1° por minuto e sob um passo de 0,02, a variação angular medida foi de 10° a 90°. Além disso, o software X'Pert HighScore foi empregado com a finalidade de identificar as fases presentes em cada amostra. Os resultados de microdeformação da rede e o tamanho dos cristalitos das ligas foram calculados com base no método de Williamson–Hall, conforme demonstrado a Equação 1. Essa análise considerou o tamanho dos cristalitos e os parâmetros de deformação, com base nas posições e no alargamento dos picos do difratograma, levando em consideração as tensões internas geradas pela moagem de alta energia (Cullity, 1978; Sarker et al., 2018).

$$\beta \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{D} \quad (1)$$

Onde:

$\beta$  = alargamento do pico do material;

$\varepsilon$  = deformação da rede cristalina ou variação no espaçamento interplanar devido a fatores químicos;

$\kappa$  = uma constante que depende do formato do grão;

D = tamanho médio dos cristalitos.

### 3.5 Sinterização por pulso de plasma (Spark Plasma Sintering – SPS)

A sinterização das amostras foi realizada no equipamento Spark Plasma Sintering “DR. SINTER LAB.”, modelo SPS 211 LX, da marca japonesa Fuji-SPS, situado no laboratório LAMAV-UENF (Figura 14).

Figura 14. Spark Plasma Sintering (SPS).



Fonte: Autoria própria (2024).

Para a realização da sinterização, primeiramente o pó de WC-10%CrMnFeCoNi foi colocado diretamente dentro de uma matriz cilíndrico de grafite, Figura 15, com 7,2 mm de diâmetro interno. Adicionalmente, foram utilizadas folhas de grafite com espessura de 0,25 mm nas paredes internas do molde e na superfície dos pistões, com intuito de evitar o contato direto da mistura em pó com a matriz e os pistões durante o processo de síntese.

O molde contendo o pó foi colocado dentro da câmara de sinterização, e os parâmetros do processo de síntese foram pressão de 35 MPa, uma força de 1,4250 kN, temperatura de sinterização 1200 °C, com taxa de aquecimento de 65 °C/min, mantendo-se uma isoterma de 5 minutos. Após a obtenção das amostras sinterizadas via SPS, as amostras foram limpas em um banho ultrassônico com álcool, para a remoção da folha de grafite impregnada na superfície e submetidas às próximas etapas de caracterização.

Figura 15. Matriz cilíndrica de grafite para o SPS.



Fonte: Autoria própria (2024).

### 3.6 Preparação metalográfica das amostras sinterizadas

Após a sinterização, as amostras foram submetidas a preparação metalográfica realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME/UFRN). Foram realizados o embutimento a quente com resina baquelite, seguido de lixamento e polimento na região da superfície e interna das amostras. No processo de embutimento, a pressão utilizada foi de 150 MPa com tempo de aquecimento e resfriamento iguais a 5 minutos. A embutidora a quente é do modelo PRE 30Mi da marca AROTEC. Posteriormente, as amostras foram lixadas em uma politriz semiautomática, sob fluxo constante de água, na sequência de lixas com 36, 50, 80, 120, 150, 180, 220, 400, 600, 1200, 1500, 2000 mesh de granulometria, alternando o sentido da amostra em 90° a cada troca de lixa, o que promove a

eliminação dos riscos da etapa anterior, garantindo maior planificação da superfície. Em seguida, efetuou-se o polimento das amostras em uma politriz modelo Aropol 2V da marca AROTEC, utilizando a pasta de diamante de 4/8  $\mu\text{m}$  com uso do fluido de polimento.

### **3.7 Dureza Vickers**

As medidas de dureza foram efetuadas na região da superfície e interna das amostras do metal duro obtido (WC-10%CrMnFeCoNi), baseado na norma ISO 6507-1:2018. Para cada amostra, foram realizadas 10 indentações aleatórias, respeitando o espaçamento da borda e o espaço de duas diagonais e meia entre as indentações. A carga selecionada foi 1 kgf e o tempo de indentação foi de 15 segundos. As medidas de dureza Vickers foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME) no equipamento de modelo 400.310, da marca DIGIMESS.

---

# **Capítulo 4:**

## ***Resultados e discussões***

---

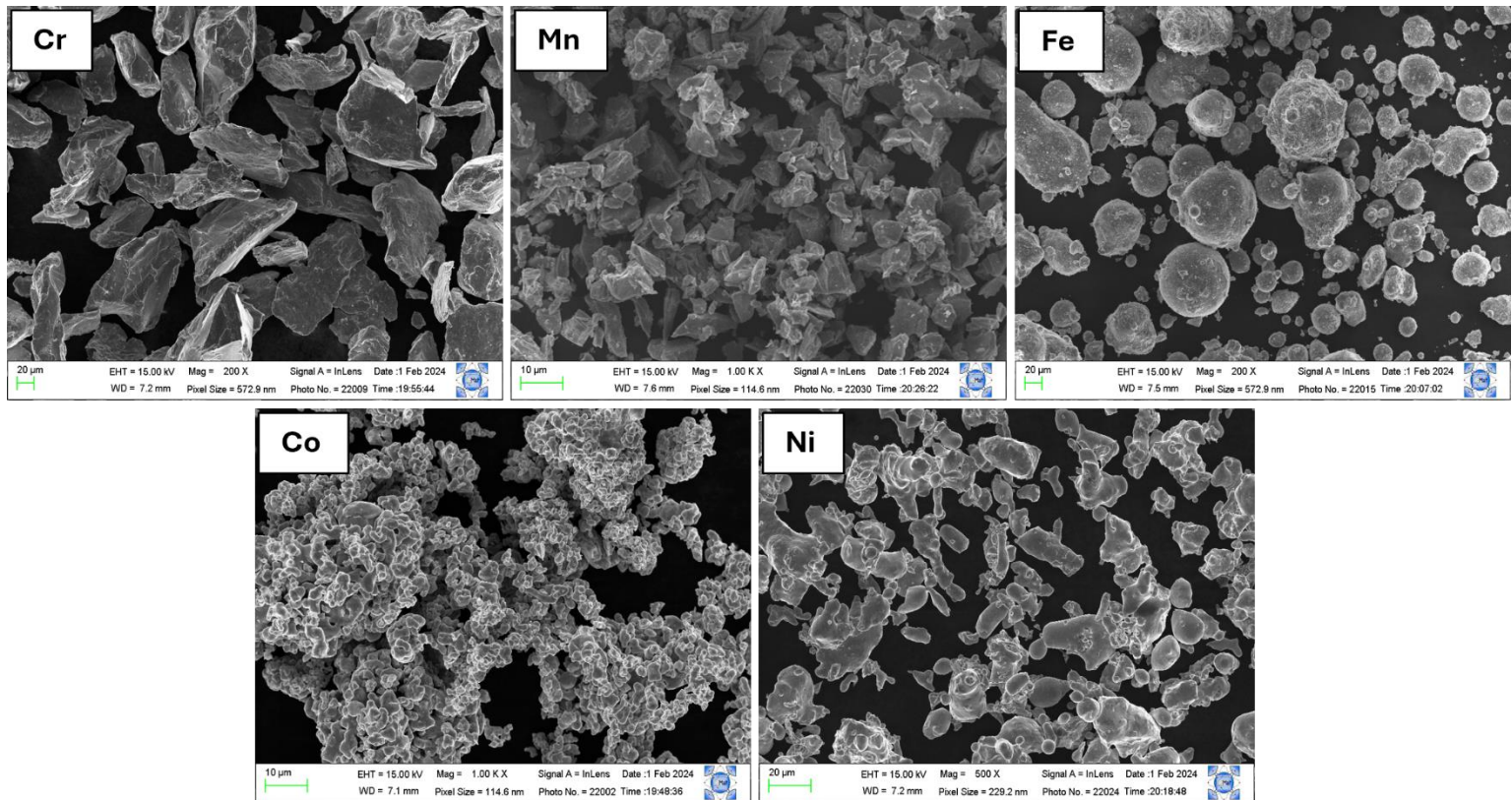
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das caracterizações realizadas na liga de alta entropia, assim como na incorporação da liga no WC, resultando em um compósito WC-10%CrMnFeCoNi, moídos no moinho planetário e sinterizados por meio do SPS. No primeiro momento, será abordado o efeito da moagem de alta energia na liga de alta entropia. Em seguida, será estudado a evolução, formação, morfologia e dispersão das fases na microestrutura e estrutura cristalina dos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi. Posteriormente, será discutido o estudo da microestrutura do metal duro (WC-10%CrMnFeCoNi) sinterizado por SPS e o efeito deste processo de sinterização na dureza Vickers.

### 4.2 Efeito da moagem de alta energia na formação, morfologia, dispersão das fases e na estrutura cristalina da liga de alta entropia CrMnFeCoNi

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi a primeira técnica utilizada, com a finalidade de analisar a morfologia dos pós e o desenvolvimento dos estágios de moagem. A partir da mesma, pode-se identificar as fases presentes no material, além de, verificar a dispersão, tamanho de partícula e homogeneização dos pós. As Figuras 16 e 17 mostra as imagens características de microscopia eletrônica de varredura, da liga de alta entropia CrMnFeCoNi moídas com diferentes tempos de moagem, sendo eles 10, 20 e 30 horas.

Figura 16. Micrografia dos pós elementares para a formação da liga de alta entropia CrMnFeCoNi.

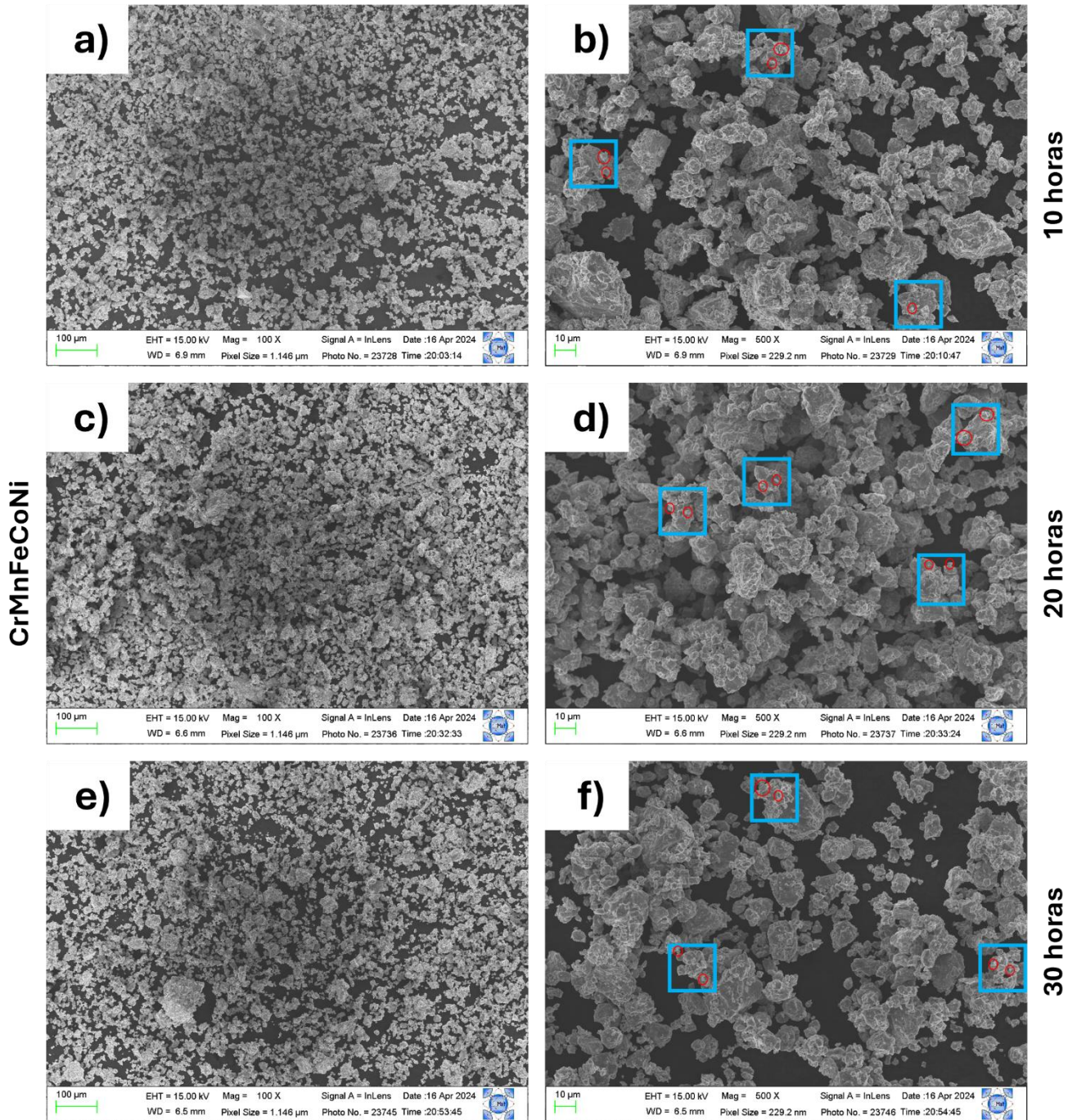


Fonte: Autoria própria (2024).

A Figura 16 apresenta as partículas elementares dos pós precursores de cromo, manganês, ferro, cobalto e níquel. Observa-se morfologias características particulares dos elementos individuais e tamanhos heterogêneos. As Figuras 17(a) e 17(b) mostram MEV dos pós referentes a liga CrMnFeCoNi moídas por 10 horas, respectivamente. Observa-se que as partículas que passaram pelo processo de moagem estão com formas distintas quando comparadas às partículas elementares (Figura 16). Dessa forma, pode-se inferir que as partículas exibiram deformação, achatamento e fratura devido às colisões com as bolas e recipientes de moagem. Isso deve-se ao fato de que a moagem foi eficaz na dispersão das partículas, indicando alterações induzidas pela moagem de alta energia. Nesse ponto, já pode ser observado também, o início da concentração das partículas menores na superfície das partículas maiores. Entretanto, a liga apresenta uma estrutura mais refinada quando comparada aos estágios iniciais.

As Figuras 17(c-d) e 17(e-f) apresentam o estágio intermediário e final da MAE, ou seja, micrografias da liga moída por 20 e 30 horas. Analisando as micrografias, pode-se inferir que os elementos precursores apresentam-se distribuídos homogeneamente ao longo da superfície da amostra. Nesse sentido, verifica-se que o aumento dos tempos de moagem para 20 e 30 horas intensificou os efeitos da moagem de alta energia, promovendo um maior refinamento das partículas e grãos cristalinos mais finos, corroborando com o resultado reportado por Silva (2019). Os estágios de moagem foram identificados com o auxílio do conjunto de micrografias da Figura 17(a-f). De modo geral, é verificada a diminuição dos tamanhos médios das partículas, onde é possível observar que a deformação plástica severa acarretou um refinamento substancial, através da deformação, achatamento, fraturas e a soldagem a frio das partículas. Fenômeno este que é caracterizado pela fusão parcial dos grãos cristalinos por ação da deformação plástica intensa no processo de MAE (Silva, 2022). Nesse sentido, todos esses fatos indicam a possibilidade de formação de uma única fase (Rao; Sinha, 2019).

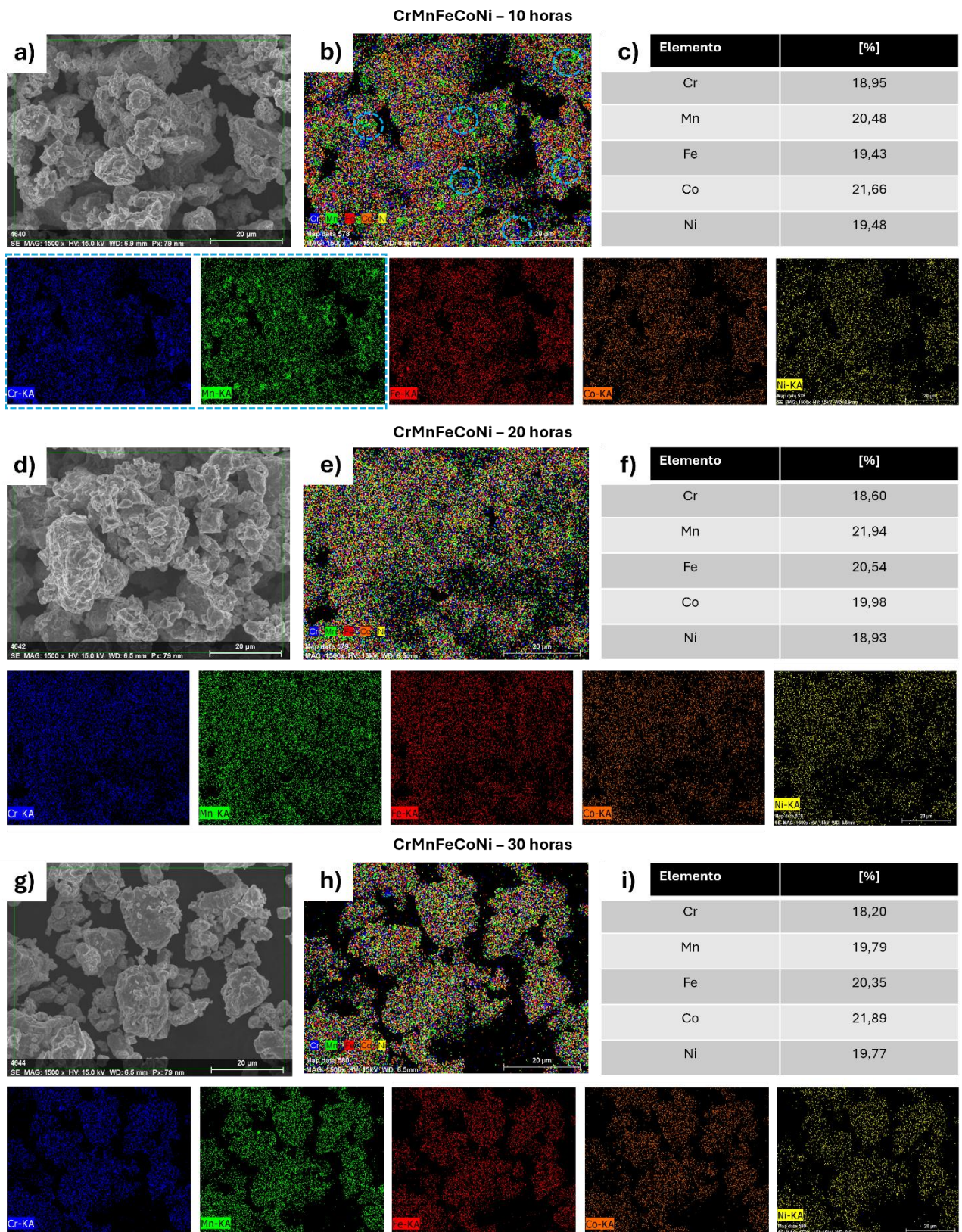
Figura 17. Micrografias eletrônicas de varredura da liga CrMnFeCoNi moídas em 10 h (a-b), 20 h (c-d) e 30 h (e-f).



Fonte: Autoria própria (2024).

Outra técnica utilizada foi a de espectroscopia por energia dispersiva para determinar qualitativamente e quantitativamente a composição química das fases presentes. Na liga de alta entropia moída por 10 horas, Figura 18(a-c), constatou-se uma distribuição de partículas constituintes quase homogêneas, uma vez que fica evidente a presença de aglomerados de Cr e Mn no compósito, o que pode estar atrelado ao tempo de moagem que não foi suficiente para promover a homogeneização completamente, resultando em uma composição química quase uniforme. No entanto, o aumento do tempo de moagem intensificou os efeitos da moagem de alta energia, o que resultou na uniformidade do material. Assim, é possível observar que nos pós moídos em 20 e 30 horas (Figura 18(d-f) e 18(g-i)) ocorreu a homogeneização completa dos elementos precursores e as porcentagens de massa atômica próximas de 20% em todas as regiões, indicando a formação de uma única fase.

Figura 18. Mapeamento de EDS da liga CrMnFeCoNi moídas em 10 h (a-c), 20 h (d-f) e 30 h (g-i).



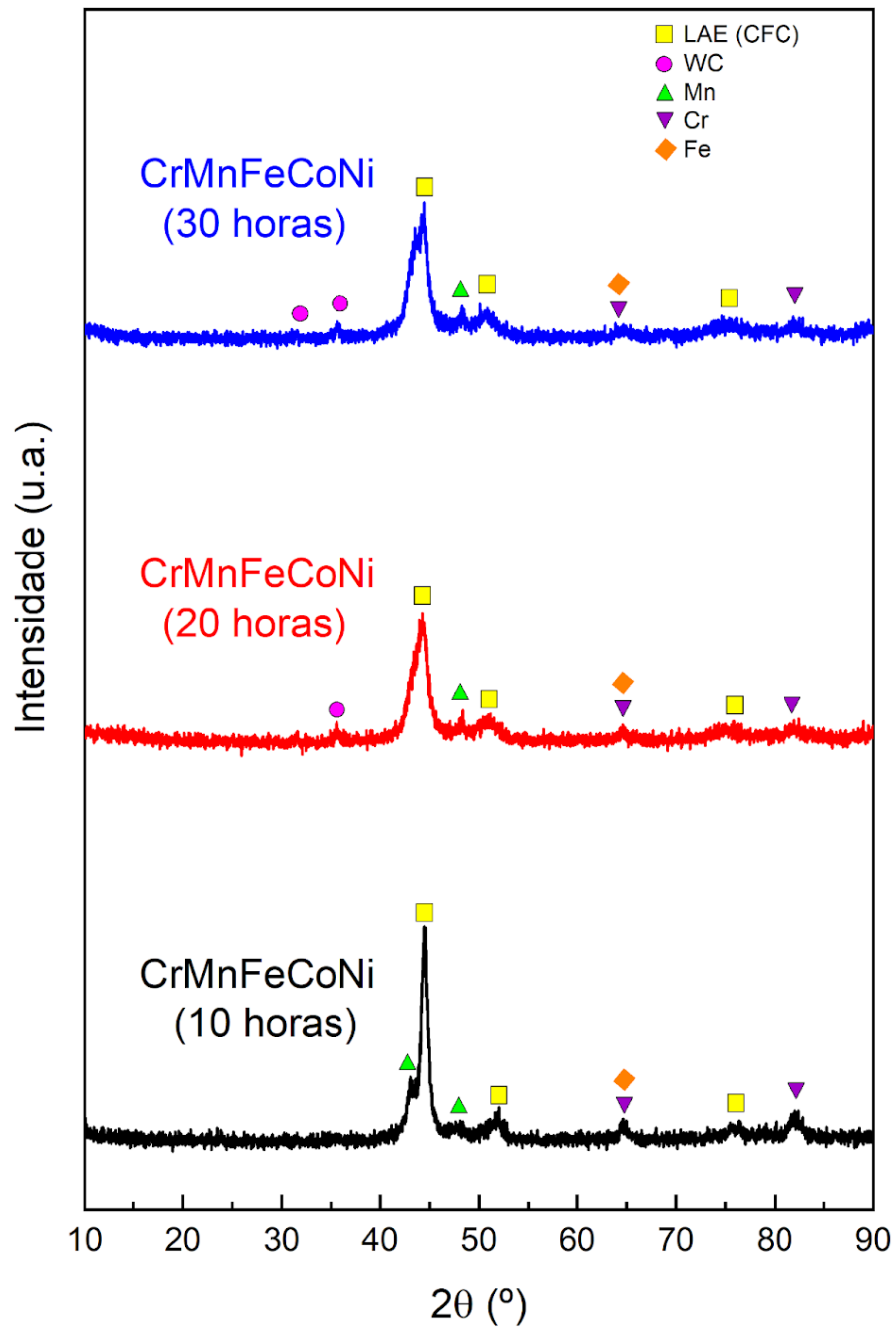
Fonte: Autoria própria (2024).

Os padrões de difração de raios X (DRX) (Figura 19) demonstraram a evolução estrutural com o processo de moagem das ligas CrMnFeCoNi durante 10, 20 e 30 horas. Baseado na Figura 19, é possível observar a mudança gradual dos padrões de difração à medida que aumentam as horas de moagem. Dessa forma, a análise dos difratogramas revelou pontos de difração bem definidos, caracterizando a formação de uma fase cristalina na liga CrMnFeCoNi do tipo cúbica de face centrada (CFC), indexados aos planos (111), (200) e (220). Resultado este que foi previsto por Gao et al. (2016), Silva (2019) e Gludovatz et al. (2014).

Nessa perspectiva, a liga foi formada nas 10 horas de moagem. No entanto, houve a indicação de solubilização incompleta ou nucleação de uma segunda fase. Isso pode ser verificado através dos picos de baixa intensidade, com picos de manganês notáveis em  $2\theta = \{43,04^\circ\}$  e  $2\theta = \{47,94^\circ\}$ , de cromo  $2\theta = \{64,58^\circ\}$  e  $2\theta = \{82,28^\circ\}$ , além do ferro em  $2\theta = \{64,58^\circ\}$ , indicando solubilização incompleta. Com 20 horas de moagem, as intensidades dos picos diminuíram, além de resultar na solubilização do manganês em  $2\theta = \{43,04^\circ\}$  para a fase da liga de alta entropia. Nota-se também a presença de um pico de carbeto de tungstênio (WC) em  $2\theta = \{35,78^\circ\}$  na forma de contaminação dos pós moídos, advindo da presença do WC no recipiente de moagem (cadinho) e das bolas de moagem. Após 30 horas de moagem, os picos relacionados a fase CFC permaneceram, ao passo que, a amorfização observada nos picos das fases secundárias indicaram resultados que corroboram com os encontrados na literatura em relação às estruturas cristalinas da liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) (Ye et al., 2017; Kauffmann et al., 2017; Xiang et al., 2019).

Neste sentido, com base nos resultados da análise, conclui-se que a estrutura identificada corresponde de fato a uma fase CFC, uma vez que, padrões presentes da liga CrMnFeCoNi na literatura (Lu et al., 2020; Joseph et al., 2020) coincidem com os picos observados neste trabalho. Apesar da fase principal ser a CFC, foram observados picos com menores intensidades no espectro de difração. Esses picos sugerem que durante o processo de moagem de alta energia alguns elementos não foram integrados de forma homogênea, e isso reflete em picos de menor intensidade no padrão de difração.

Figura 19. Padrões de DRX da liga CrMnFeCoNi após a MAE, moídos por 10, 20 e 30 horas.

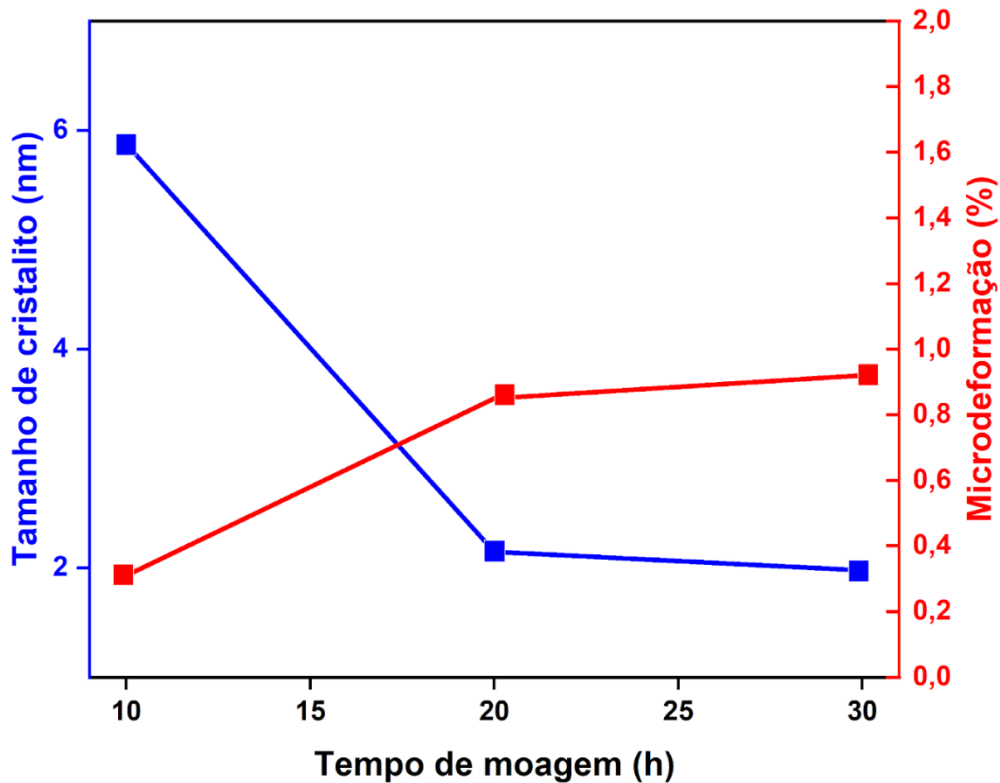


Fonte: Autoria própria (2024).

Os difratogramas dos pós moídos por 10, 20 e 30 horas permitiram a determinação dos tamanhos de cristalitos e da microdeformação (Figura 20) com base na aplicação do método de Williamson-Hall (Cullity, 1978). Os resultados obtidos evidenciaram que o aumento do tempo de moagem promoveu modificações significativas nas propriedades estruturais das ligas. Nesse contexto, constatou-se que o tamanho dos cristalitos diminuiu com o incremento do tempo de moagem, sendo o menor tamanho de cristalito observado na amostra submetida ao maior tempo de moagem. Esse comportamento ocorre porque, neste estágio, as partículas dos pós são mais facilmente fragmentadas, promovendo um aumento no processo de amorfização do material (Lourenço, 2018). Além disso, é observado que o aumento do tempo de moagem está diretamente associado ao incremento da microdeformação. Esse fato se deve ao aumento da energia e dos impactos contínuos aplicados às partículas do material durante a moagem mecânica, resultando na geração de defeitos cristalinos que induzem danos internos e intensificam a microdeformação (Hassanzadeh-Tabrizi, 2023; Rogachev et al., 2019).

Dessa forma, a microdeformação e a presença de microtrincas podem afetar significativamente as propriedades mecânicas do material. A microdeformação, podendo ocorrer devido à movimentação de deslocamentos, pode ser benéfica ao aumentar a resistência do material, mas também pode ser acompanhada por uma redução na ductilidade. Já as microtrincas, que podem ser geradas por defeitos de fundição e pela distribuição desigual da microestrutura, devido a heterogeneidade do material, no caso de ligas de alta entropia, tendem a promover a iniciação de falhas e, conseqüentemente, reduzir a vida útil do material sob carga cíclica (Luo et al., 2022; Xu et al., 2024; Zheng et al., 2024). Além disso, quanto mais fina a estrutura, mais irregular a interface e mais fraca a propagação de microfissuras. Isso é propício para melhorar a capacidade de deformação plástica do metal (Xu et al., 2020).

Figura 20. Tendência do tamanho dos cristalitas e da microdeformação da liga CrMnFeCoNi após a MAE, moídos por 10, 20 e 30 horas.



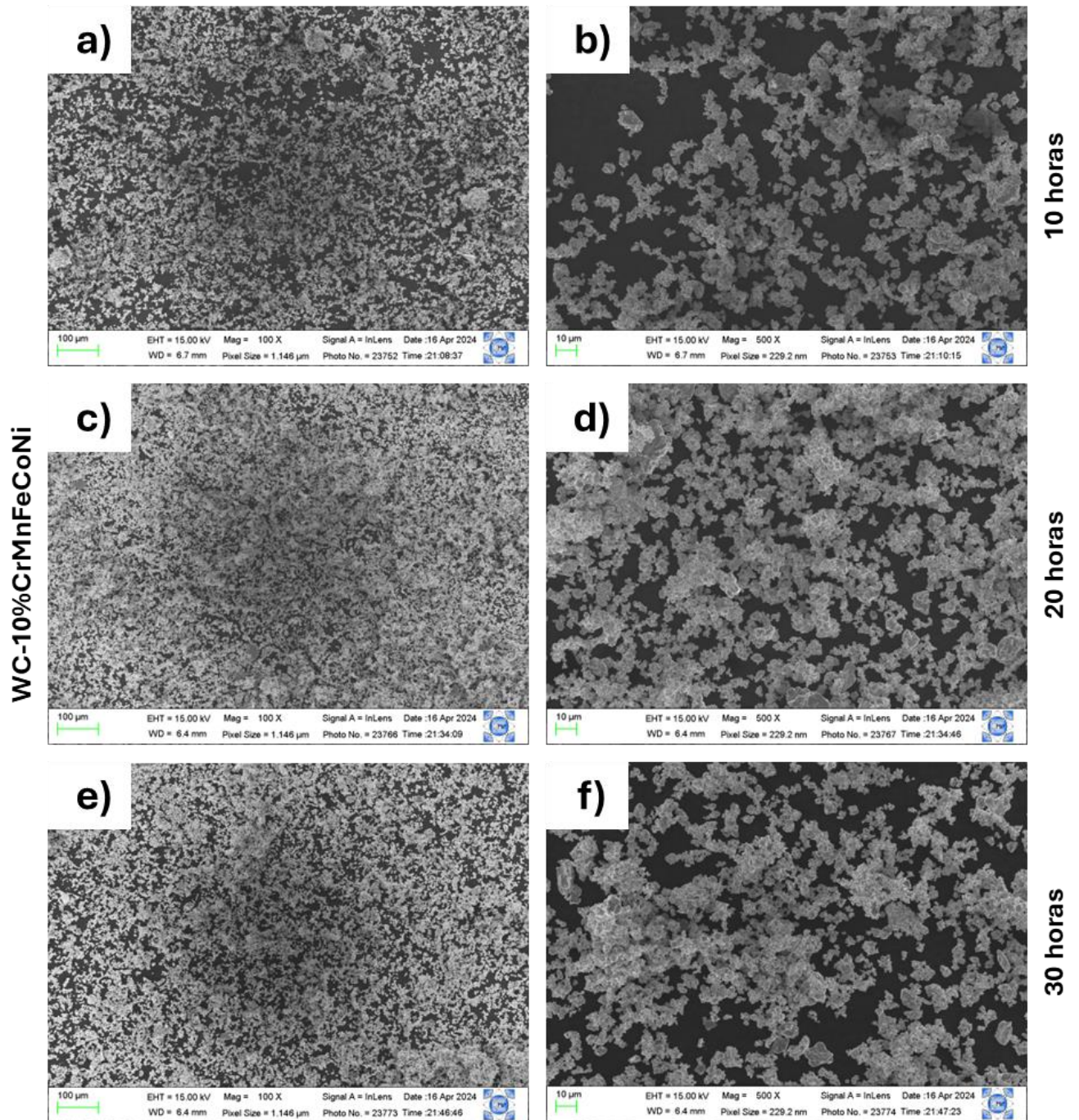
Fonte: Autoria própria (2024).

#### 4.3 Efeito da moagem de alta energia na formação, morfologia, dispersão das fases dos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi

O processo de moagem de alta energia pode causar mudanças significativas na morfologia e no tamanho das partículas dos pós utilizados. Para analisar a morfologia dos pós compósitos obtidos, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada. Essa análise possibilitou a identificação das fases presentes, além de evidenciar a dispersão e a homogeneização dos pós. A Figura 21 (a-f), com ampliações de 100x e 500x, apresenta as misturas de carбето de tungstênio com ligas de alta entropia (WC-10%CrMnFeCoNi), tais ligas foram obtidas após tempos de moagem de 10, 20 e 30 horas, enquanto a mistura do compósito foi realizada por apenas 10 minutos.

Observa-se alta incorporação e distribuição homogênea da liga de alta entropia nas partículas do carbetto de tungstênio, onde não é possível diferenciar o WC e a fase ligante, embora o tempo de moagem tenha sido relativamente menor do que em trabalhos anteriores como o Khallaf et al. (2022) e o Zhang et al. (2023). Essa boa dispersão e impregnação do ligante no carbetto de tungstênio é essencial para promover fortes ligações químicas entre as partículas de ambas as fases no processo de sinterização, o que garantirá boas propriedades mecânicas dos produtos finais (Straumal; Konyashin, 2023). Além disso, os resultados mostram que quando comparado a liga moída por diferentes horas, Figuras 17(a-f), os compósitos apresentaram uma redução do tamanho médio das partículas, devido a maior quantidade de carbetto de tungstênio, que apresenta partículas menores, um comportamento similar foi verificado no trabalho de Khallaf et al. (2022) que estudou o mesmo compósito.

Figura 21. Micrografias eletrônicas de varredura dos pós compostos WC-10%CrMnFeCoNi com ligante moído por 10, 20 e 30 horas.

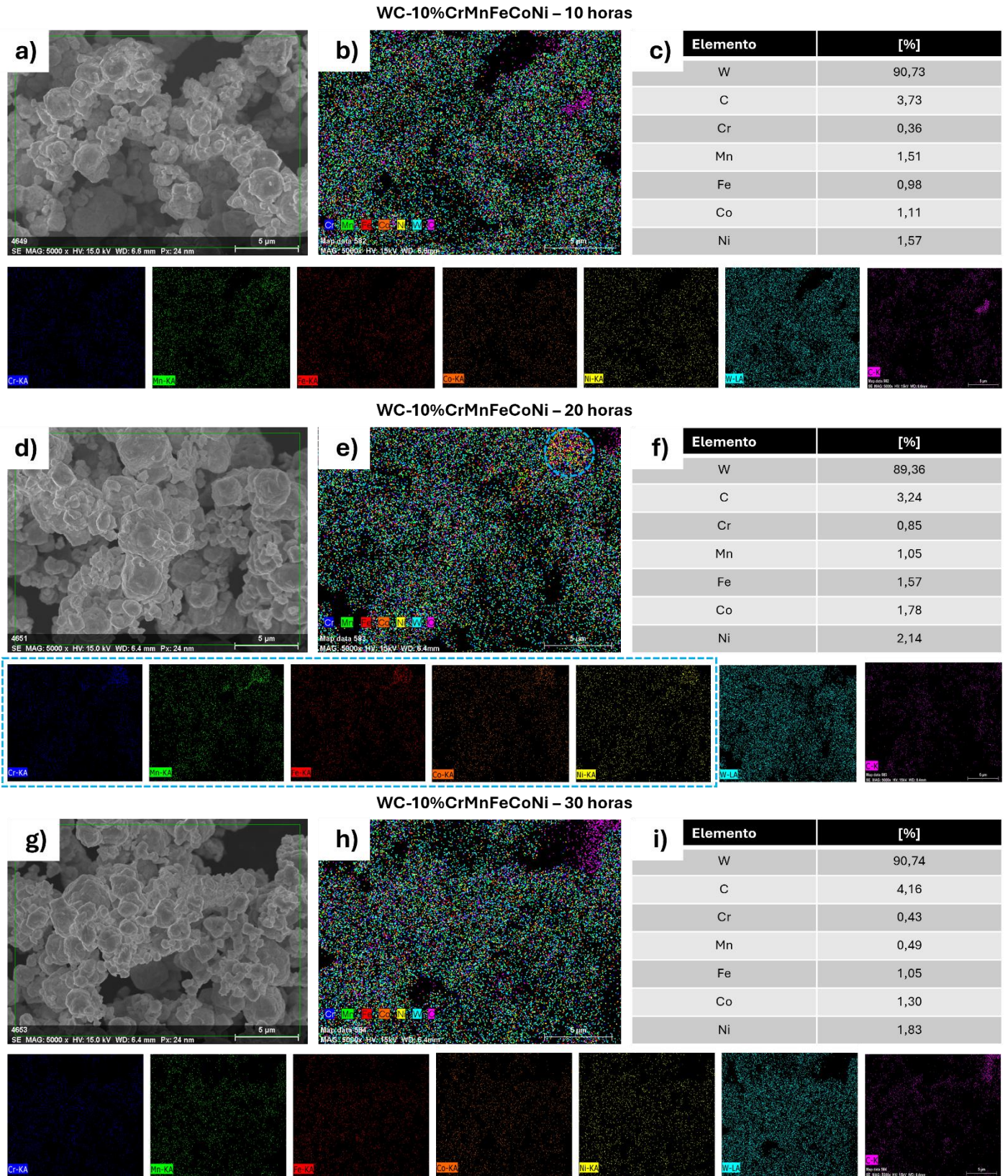


Fonte: Autoria própria (2024).

Para confirmar os resultados apresentados no MEV, que indicam uma distribuição homogênea das partículas de WC e da liga de alta entropia, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A Figura 22 mostra o mapeamento dos elementos químicos nos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, misturados por 10 minutos, com ampliação de 5000x. Nas imagens, o cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, tungstênio e carbono são representados, respectivamente, pelas cores azul escuro, verde, vermelho, laranja, amarelo, azul claro e rosa. Devido às limitações do equipamento, não foi possível detectar o carbono simultaneamente com o tungstênio. Além disso, para confirmar a boa homogeneidade dos compósitos, os resultados do EDS, apresentados na tabela de cada amostra, mostram que a composição dos elementos está em conformidade e próximos da composição nominal, sendo 90% de WC e 10% de liga de alta entropia. No entanto, para amostra WC-10%CrMnFeCoNi, com a liga moída por 20 horas de moagem (Figura 22-b), notou-se a presença de pequenos aglomerados dos elementos da liga. Esses resultados indicam que o curto tempo de moagem não foi suficiente para promover a completa homogeneidade entre as fases dessa amostra específica. Dessa forma, pode-se inferir que se houvesse um acréscimo no tempo de mistura poderia obter uma maior homogeneidade do compósito.

Figura 22. Mapeamento de EDS dos pós compostos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas.



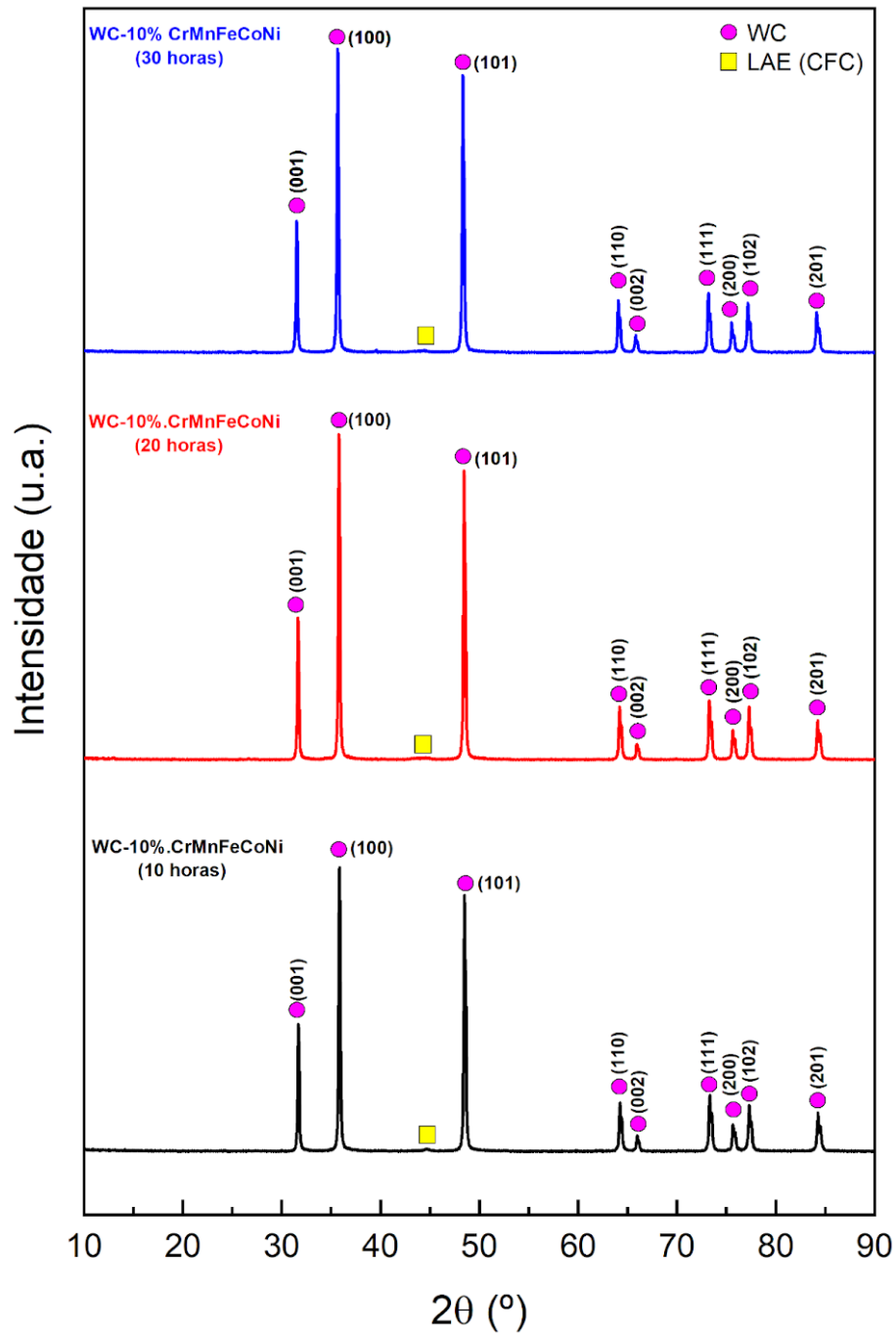
Fonte: Autoria própria (2024).

A Figura 24 mostra os padrões de DRX dos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi misturados por 10 minutos, evidenciando a evolução estrutural com o processo de moagem.

Com os difratogramas, é possível observar picos referentes às duas fases presentes no compósito. Os picos de maior intensidade no difratograma são atribuídos ao carbeto de tungstênio, visto que, ele está presente em maior quantidade na amostra (90%). Dessa forma, o carbeto de tungstênio tem uma estrutura cristalina bem definida e um padrão de difração específico, assim, ao comparar os padrões apresentados na análise com padrões de referência conhecidos deste material, como nos trabalhos de He e Schoenung (2002) e Ma et al. (2017), essa afirmativa se confirma. Por outro lado, a liga de alta entropia, que está presente em uma quantidade menor (10%), contribui com um pico de difração de menor intensidade, pico este que é o de maior intensidade no difratograma somente da liga (Figura 19). Dessa forma, apesar de sua presença em menor quantidade, a liga de alta entropia apresenta um pico característicos e de menor intensidade devido à sua menor proporção na amostra, mas que também é confirmado através dos estudos de Ninawe et al. (2024), Li et al. (2019), Dong et al. (2020) e Xu et al. (2022).

Além disso, nos difratogramas não apareceram picos adicionais, que poderiam indicar a presença de outros compostos ou impurezas, demonstrando que nenhuma reação química ocorreu entre os pós durante o processo de moagem. Portanto, a análise confirma que as amostras são compostas apenas pelas duas fases principais.

Figura 23. Padrões de DRX dos pós compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas.



Fonte: Autoria própria (2024).

#### 4.4 Estudo da microestrutura dos corpos de prova de metal duro (WC-10%CrMnFeCoNi) sinterizados por SPS

A microestrutura do metal duro é influenciada por diversos fatores, como a composição, o processo de fabricação e a temperatura de sinterização. Compreender essa microestrutura é essencial para avaliar as propriedades do material (Lourenço, 2023). Nesse contexto, a escolha da rota de sinterização exerce grande importância na obtenção das propriedades desejadas. A sinterização por pulso de plasma, destaca-se como uma técnica eficiente para consolidar metais duros com diferentes ligantes, resultando em amostras de alta densidade devido à aplicação simultânea de pressão e temperatura (Da Silva et al., 2021; De Medeiros Tavares et al., 2022).

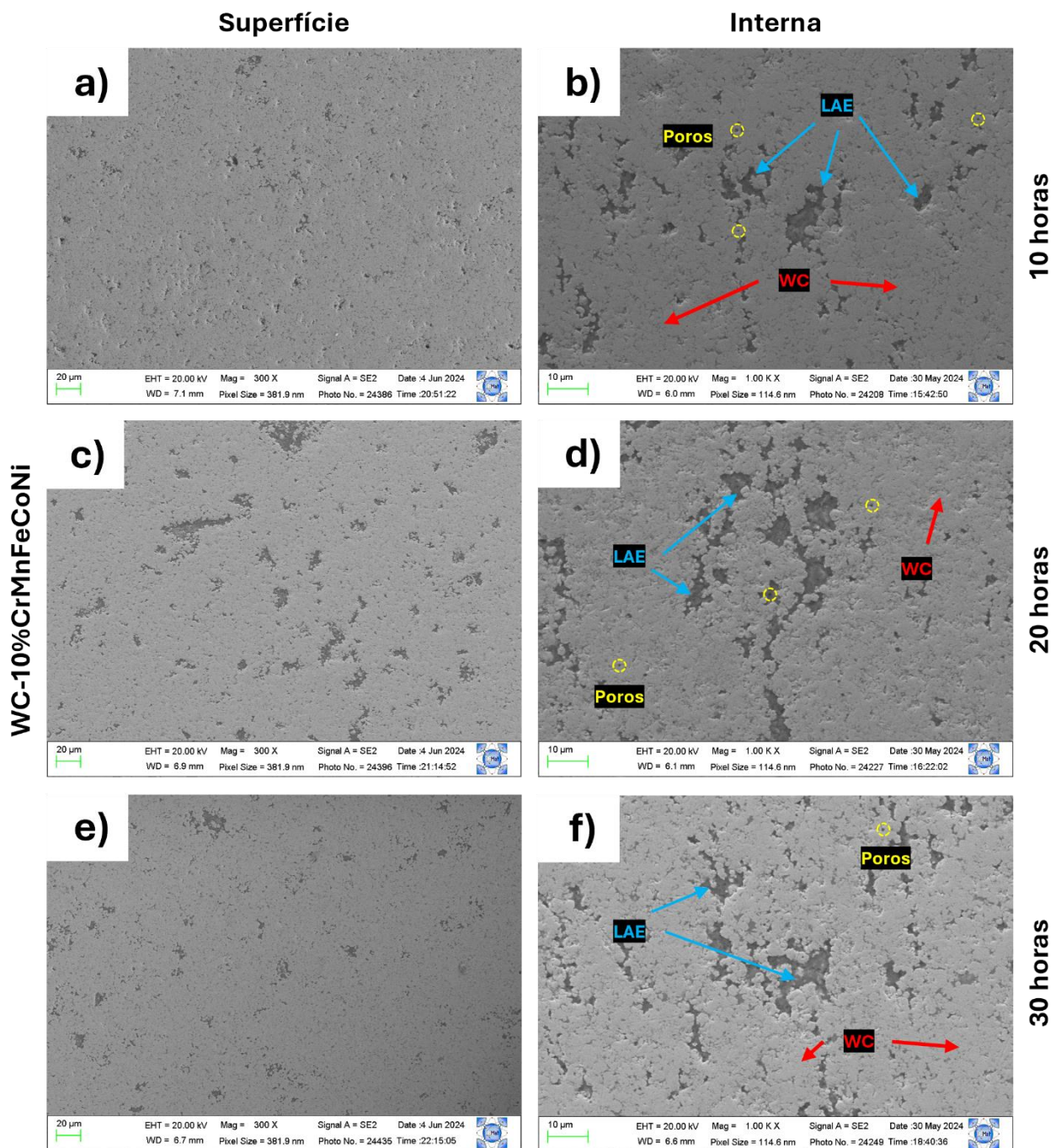
A Figura 24(a-f) exhibe as microestruturas das amostras na região da superfície e região interna do compósito WC-10%CrMnFeCoNi sinterizadas a uma temperatura de 1200 °C, nas ampliações de 300x e 1000x. A partir das microestruturas é possível observar a presença do carbeto de tungstênio (região cinza mais claro) e a presença de partículas aglomeradas, sendo elas da liga de alta entropia (regiões cinza mais escura), como identificados nas imagens.

As Figuras 24(a-b) são referentes ao compósito constituído pela liga moída por 10 horas. Nesse sentido, é possível observar grãos de WC, ao mesmo tempo que, nota-se regiões da liga de alta entropia contínua, com microestrutura apresentando a fase da liga de alta entropia de maneira quase uniforme. Na Figura 24(c-d), nota-se o compósito obtido pela liga moída por 20 horas, apresentando uma microestrutura similar ao da composição anterior, no entanto, com uma porosidade reduzida. Dessa forma, a presença de poros é difícil de diferenciar da fase ligante, indicando que o maior tempo de moagem da liga presente neste compósito, contribuiu para uma maior densificação da amostra.

Conforme o ligante constituinte aumenta as suas horas de moagem, Figura 24(e-f), para 30 horas de moagem, a microestrutura apresenta uma significativa homogeneização e dispersão das fases, características importantes que favorecem o processo de sinterização do compósito, resultando em uma microestrutura com menos poros (Mégret, Vitry e Delaunois, 2022). Conseqüentemente, melhorando suas propriedades. Ficando evidente que a homogeneidade de sinterização deste

compósito foi mais efetiva pois as partículas tendem a se unir melhor, fechando então os espaços existentes na microestrutura.

Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas sinterizados via SPS.

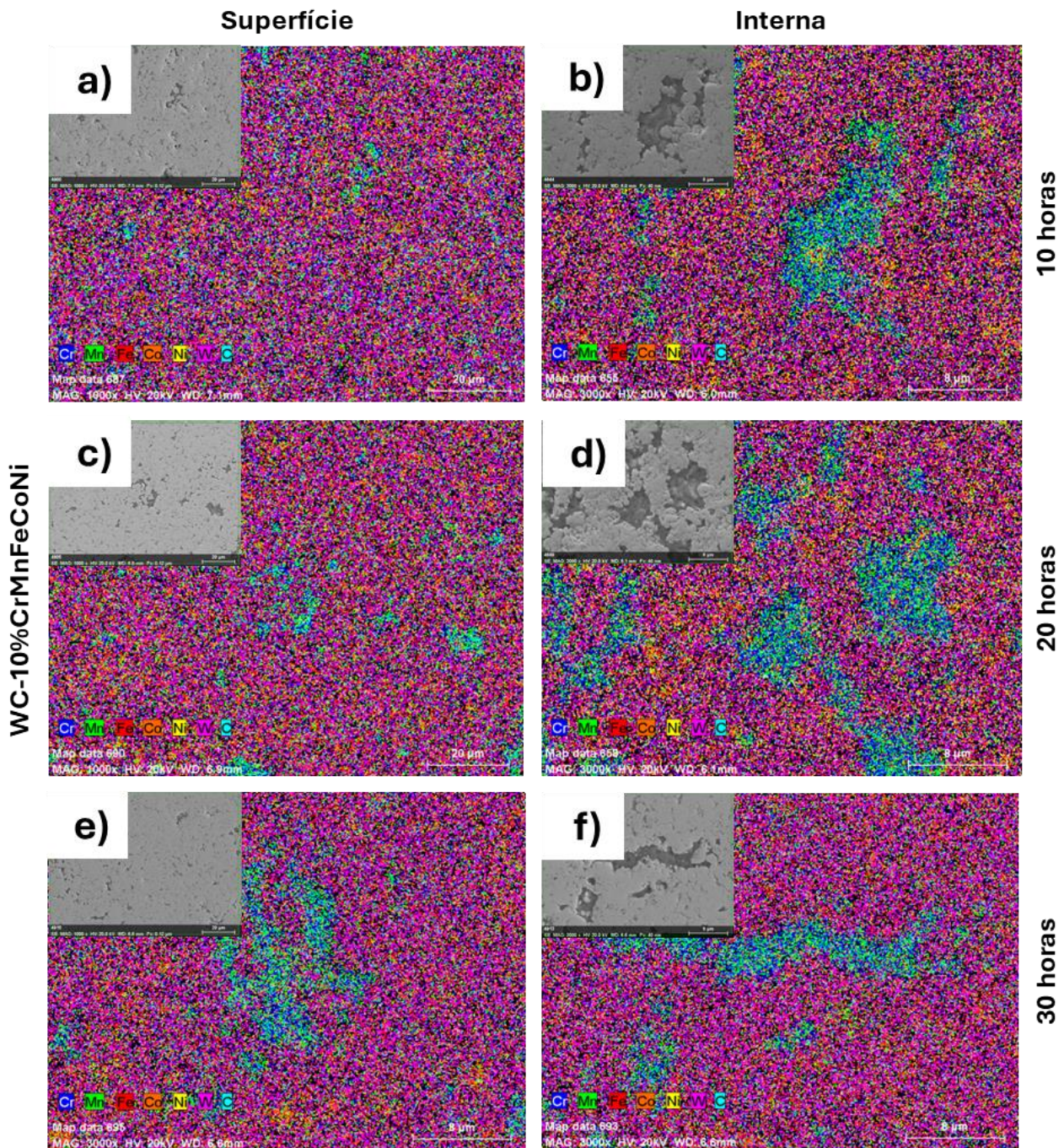


Fonte: Autoria própria (2024).

Para determinar a composição elementar, homogeneização e dispersão das fases do ligante CrMnFeCoNi e do WC nas amostras sinterizadas, foi realizada a análise de EDS. Foram feitos mapeamentos de composição e a distribuição dos elementos na região da superfície e região interna, sendo apresentada na Figura 25(a-f). As imagens são mostradas em ampliações com 3000x e com escala de 8  $\mu\text{m}$ . Os elementos Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W e C são apresentados em azul escuro, verde, vermelho, laranja, amarelo, rosa e azul claro, respectivamente.

Como observado, os compósitos com a liga moída por 10, 20 e 30 horas, indicaram a existência de alguns poros e de duas regiões com microestruturas distintas, sendo uma microestrutura característica de fases de WC dispersas na matriz ligante e outra por uma microestrutura de ligante contínuo que não é possível diferenciar do WC, que também é confirmado através do estudo de Velo et al. (2018). Dessa forma, é possível inferir que os elementos constituintes da liga (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) estão distribuídos de forma homogênea em todas as amostras, não apresentando compostos intermetálicos, embora seja possível observar o enriquecimento de fases de cromo (azul) e manganês (verde). Esse resultado pode ser atribuído a contração do ligante durante a sinterização em fase líquida, assim como foi reportado por Dong et al. (2020).

Figura 25. Mapeamento de EDS dos compósitos de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas sinterizados via SPS.



Fonte: Autoria própria (2024).

#### 4.5 Efeito do processo de sinterização do metal duro (WC-10%CrMnFeCoNi) na Dureza Vickers

Para compreender os efeitos da composição do metal duro e do tempo de moagem das ligas de alta entropia, empregadas como ligantes nos compósitos, sobre as propriedades de dureza, foram realizadas medidas de dureza Vickers nas amostras sinterizadas por SPS. Em cada amostra, foram efetuadas dez indentações, com subsequente cálculo dos valores médios e desvios padrão.

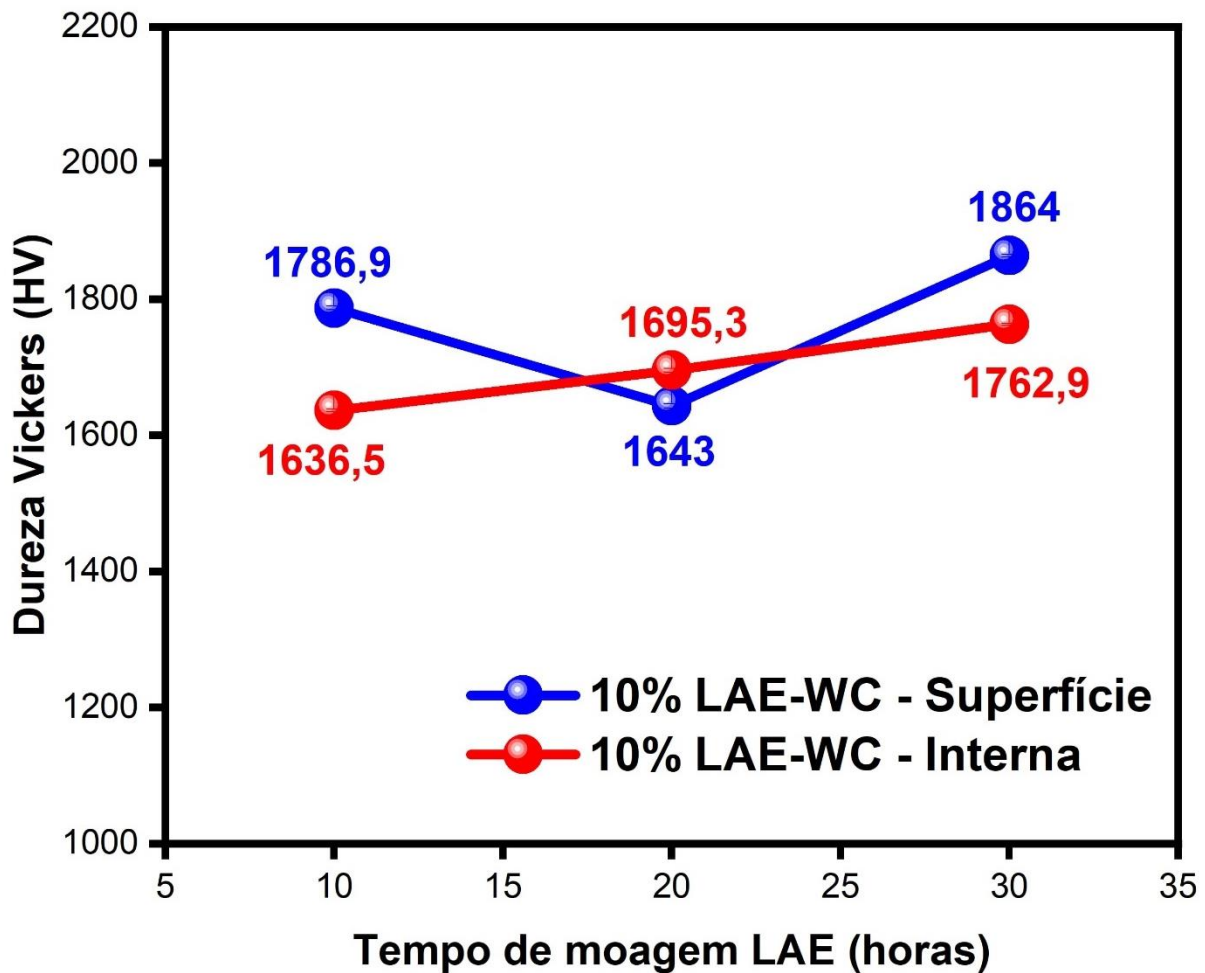
A Figura 26 mostra os resultados de dureza Vickers dos compósitos sinterizados (WC-10%CrMnFeCoNi) em função do tempo de moagem das ligas, com medidas realizadas na superfície e na região interna. Os resultados apresentam as médias finais de dureza na superfície das amostras para os tempos de 10, 20 e 30 horas, respectivamente:  $1786,9 \pm 45,23$  HV1,  $1643 \pm 52,24$  HV1 e  $1864 \pm 27,77$  HV1. Observa-se uma redução relativa nos valores de dureza quando comparados à região interna das amostras.

Os resultados mostram as médias da dureza na região interna das amostras para os tempos de 10, 20 e 30 horas, respectivamente:  $1636,4 \pm 29,97$  HV1,  $1695,3 \pm 44,95$  HV1 e  $1762,9 \pm 24,92$  HV1. Durante a sinterização SPS, a densificação tende a ser mais eficiente nas áreas próximas à superfície devido ao contato direto com a matriz de pressão e ao aquecimento gerado pela corrente elétrica contínua (efeito Joule). Esse processo pode produzir uma microestrutura mais fina e uniforme na superfície, aumentando a dureza local, enquanto as regiões internas podem apresentar porosidade residual ou grãos maiores, o que reduz a dureza geral (Buravleva et al., 2022). Nessa perspectiva, a presença de ligas de alta entropia como fase ligante pode causar uma redistribuição desigual de elementos durante a sinterização, resultando em fases enriquecidas ou precipitações concentradas nas regiões internas, impactando negativamente a dureza nessa área (Xu et al., 2024).

Foi constatado que a liga moída por 10 e 20 horas exibiram uma microestrutura com grãos de WC e regiões da liga de alta entropia contínua. No entanto, com a presença de porosidade. Para o compósito com a liga moída por 30 horas, notou-se uma maior homogeneização e dispersão das fases, com uma menor presença de poros. Fato este que justifica o melhor resultado de dureza para o maior tempo de moagem.

Portanto, o processo de sinterização por pulso de plasma foi eficaz na consolidação do compósito WC-10%CrMnFeCoNi, proporcionando um aumento significativo na dureza. Isso pode ser explicado pela alta eficiência da técnica na formação de uma estrutura densa e homogênea, melhorando propriedades mecânicas como a dureza do material, igualando-se e superando as condições e os resultados observados em outros métodos de sinterização encontrados na literatura (Ninawe et al., 2024; Velo et al., 2018; Dong et al., 2020; Liang et al., 2023).

Figura 26. Evolução da dureza Vickers do compósito de WC-10%CrMnFeCoNi, com ligante moído por 10, 20 e 30 horas sinterizados via SPS.



Fonte: Autoria própria (2024).

---

# **Capítulo 5:** ***Conclusões***

---

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a viabilidade do uso da liga de alta entropia como fase ligante na produção do metal duro alternativo, compósitos WC-10%CrMnFeCoNi, sinterizados por SPS. Com base na análise e nos resultados discutidos anteriormente, podem-se inferir as seguintes conclusões desta pesquisa:

1. O método de moagem de alta energia foi eficaz para a obtenção de ligas de alta entropia, independentemente do tempo de moagem empregado. Após 30 horas de processamento, a predominância da fase CFC e a amorfização das fases secundárias destacam a eficiência do método na produção de ligas com características estruturais desejáveis.
2. O processo de moagem de alta energia influenciou positivamente a morfologia e o tamanho das partículas nos compósitos de carbeto de tungstênio (WC) e ligas de alta entropia (CrMnFeCoNi), promovendo boa dispersão e homogeneização das fases, além de alta incorporação da liga nas partículas de WC, mesmo com tempos reduzidos de mistura (10 minutos). A análise de DRX confirmou a presença das fases WC e da liga de alta entropia, sem evidências de reações químicas ou impurezas.
3. As microestruturas do compósito WC-10%CrMnFeCoNi sinterizado apresentaram partículas de carbeto de tungstênio dispersas na matriz ligante, com microestruturas quase uniformes e baixa porosidade. O compósito produzido com a liga de alta entropia moída por 30 horas mostrou maior homogeneidade e melhor dispersão das fases, favorecendo a sinterização e reduzindo a porosidade em comparação com as outras amostras. A análise de EDS confirmou esses resultados, evidenciando a ausência de compostos intermetálicos e indicando regiões ricas em cromo e manganês, devido à contração do ligante durante a sinterização.

4. As amostras produzidas apresentaram valores significativos de dureza. Na superfície, a dureza foi de 1786,9 HV1 (10 horas de moagem), 1643 HV1 (20 horas de moagem) e 1864 HV1 (30 horas de moagem), com redução nas regiões internas. A eficiência da sinterização foi mais acentuada na superfície, favorecida pelo efeito Joule, o que levou a uma microestrutura mais fina e densa. O melhor desempenho foi observado no compósito produzido com a liga moída por 30 horas, que mostrou maior homogeneização e menor porosidade, resultando em um aumento na dureza. Dessa forma, o processo de SPS se mostrou eficaz na consolidação dos compósitos, promovendo um aumento na dureza e superando os resultados de sistemas similares produzidos por outros métodos de sinterização descritos na literatura.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho desenvolvido nesta dissertação e os resultados apresentados demonstram a potencialidade deste material para aplicações industriais e para pesquisas futuras. Dessa forma, as sugestões para trabalhos futuros são:

- Estudar outras composições que envolvam a liga de alta entropia (CrMnFeCoNi) e o Carbetto de tungstênio (WC);
- Estudar outros parâmetros de moagem de alta energia, tanto para a produção da liga de alta entropia, quanto a mistura dos compósitos;
- Estudar os efeitos de diferentes métodos de sinterização, além do SPS, assim como parâmetros distintos;
- Estudar o potencial dos materiais nas características e propriedades mecânicas, termomecânicas e resistência a corrosão.

## REFERÊNCIAS

- ANDRÉN, Hans-Olof. Microstructures of cemented carbides. **Materials & Design**, v. 22, n. 6, p. 491-498, 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(01\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(01)00006-1).
- BALÁŽ, P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 7571–7637, 2013. doi: 10.1039/c3cs35468g.
- BHATTACHARJEE, P. P. et al. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 544–552, 2014. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.237.
- BURAVLEVA, A. A. et al. Spark Plasma Sintering of WC-Based 10wt%Co Hard Alloy: A Study of Sintering Kinetics and Solid-Phase Processes. **Materials**, v. 15, n. 3, 2022. doi: <https://doi.org/10.3390/ma15031091>.
- CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375–377, p. 213–218, 2004. doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- CANTOR, B.; KIM, K. B.; WARREN, P. Novel multicomponent amorphous alloys. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**. v. 13, p. 27–32, 2022. doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.13.27.
- CHANG, S. H.; CHANG, M. H.; HUANG, K. T. Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured WC–15 wt% (Fe–Ni–Co) and WC–15 wt% Co hard metal alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 89–95, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.119>.
- CHEN, C. et al. Novel cermet material of WC/multi-element alloy. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. v. 43, p. 200-204, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.11.005>.
- CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do Pó**. 2 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1998.
- COSTA, F. A. **Síntese e sinterização de pós compósitos do sistema W-Cu**. 2004. 196 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de energia nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2004.

COURY, F. G; KAUFMAN, M.; CLARKE, A. J. Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 175, p. 66–81, 2019. doi: 10.1016/j.actamat.2019.06.006.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. South Bend, IN: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 569 p., 1978.

CRAMER, C. L. et al. In-situ metal binder-phase formation to make WC-FeNi Cermets with spark plasma sintering from WC, Fe, Ni, and carbon powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 88, p. 105204, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105204>.

DA SILVA, E. N. et al. Investigation of characteristics and properties of spark plasma sintered ultrafine WC-6.4Fe3.6Ni alloy as potential alternative WC-Co hard metals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 101, p. 105669, 2021.

DE MEDEIROS TAVARES, M. et al. Microstructure and properties of WC-11.5%Fe-4%NbH-0.5%C cemented carbides produced by spark plasma sintering. **Materials Characterization**, v. 187, p. 111838, 2022.

DONG, D. et al. Microstructure and Properties of WC-Co/CrMnFeCoNi Composite Cemented Carbides. **Vacuum**. v. 179, p. 109571, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2020.109571>.

DURIT METAL DURO, 2021. Disponível em: <<https://durit.com.br/>>

EL-ESKANDARANY., M. S. Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy, 2<sup>a</sup> ed., **Elsevier**, 2015.

FERNANDES, C. M; SENOS, A. M. R. Cemented carbide phase diagrams: A review. **Int. Journal Refractory Hard Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 4, p. 405–418, 2011. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.02.004

FANG, Z. Z.; KOOPMAN, M. C. Cemented Tungsten Carbide Hardmetal – An Introduction. **Comprehensive Hard Materials Volume 1: Hardmetals**. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: **Elsevier**, 2014.

GAO, M. C. et al. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications. Switzerland: **Springer International**. 1 ed. 2016. doi: 10.1007/978-3-319-27013-5.

GARCÍA, J. et al. Cemented carbide microstructures: a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 80, p. 40-68, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1–39, 2009. doi: 10.1007/s10853-008-3008-0.

GERMAN, R.M. **Liquid phase sintering**. 1<sup>a</sup> ed., New York: Plenum Press, 1985.

GLUDOVATZ, B. et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. **Science**, v. 345, ed. 6201, p. 1153- 1158. 2014. doi: 10.1126/science.1254581.

GOMES, U. Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações. Natal: **EDFURN**, 1995.

HASSANZADEH-TABRIZIA, S. A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, p. 171914, 2023. doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171914.

HE, J.; SCHOENUNG, J. M. A review on nanostructured WC–Co coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 157, n. 1, p. 72–79, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00141-X).

HUGOSSON, W. H.; ENGQVIST, H. The connection between the electronic structure and the properties of binderless tungsten carbides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 21, n. 1-2, p. 55-61, 2003. doi:10.1016/S0263-4368(03)00012-X.

JOO, S.-H. et al. Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 689, p. 122–133, 2017. doi: 10.1016/j.msea.2017.02.043.

JOSEPH, J. et al. On the enhanced wear resistance of CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperature. **Scripta Mater**, v. 186, p. 230–235, 2020. doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.05.053.

KAUFFMANN, A. et al. Combinatorial exploration of the high entropy alloy system Co-Cr-Fe-Mn-Ni. **Surface & Coatings Technology**, v. 325, p. 174–180, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.041>.

KHALLAF, A. H. et al. Effect of tungsten carbide (WC) on electrochemical corrosion behavior, hardness, and microstructure of CrFeCoNi high entropy alloy. **Journal of Engineering and Applied Science**, v. 69, n. 43, 2022. doi: <https://doi.org/10.1186/s44147-022-00097-1>.

KILMAMETOV, A. et al. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy. **Scripta Materialia**, v. 158, p. 29–33, 2019. doi: [10.1016/j.scriptamat.2018.08.031](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.031).

LAURENT-BROCQ, M. et al. Microstructure and mechanical properties of a CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by milling and spark plasma sintering. **Journal Alloys and Compounds**, v. 780, p. 856–865, 2019. doi: [10.1016/j.jallcom.2018.11.181](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.181).

LEE, K. H.; LEE, J. M.; KIM, B. M. Densification simulation of compacted Al powders using multi-particle finite element method. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. 68–75, 2009. doi:[10.1016/s1003-6326\(10\)60247-6](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(10)60247-6).

LEE, S. et al. Spark plasma sintering of WCCo tool materials prepared with emphasis on WC core-CO shell structure development. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 53, Part A, p. 41–45, 2015.

LENEL, F. L. Powder Metallurgy: Principles and Applications. Princenton, New Jersey: **Metal Powder Ind. Federation**, 1980.

LI, J. et al. Additive manufacturing of high-strength CrMnFeCoNi high-entropy alloys-based composites with WC addition. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, n. 11, p.2430–2434, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.062>.

LI, T. et al. Research Progress and Prospect of High-Entropy Alloy Materials. **Chinese Journal of Engineering Science**. v. 25, p. 170–181, 2023. doi: [10.15302/J-SSCAE-2023.03.016](https://doi.org/10.15302/J-SSCAE-2023.03.016).

LIANG, G. et al. Investigating the effect of Al, Mo or Mn addition to CoCrFeNi entropy alloys on the interface binding properties of WC/HEA cemented carbides. **Materials Today Communications**. v. 35, p. 105891, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105891>.

LIMA, E. R. do V. S. de. **Sinterização de compósitos de Ni/SiC a partir de NiO**. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

- LIMA, H. D. de. **Desenvolvimento de rota tecnológica para produção de compósito de Nb-15%Cu utilizando moagem de alta energia e sinterização por SPS (spark sintering) visando aplicação em contatos elétricos.** 2019. 149 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2019.
- LOURENÇO, C. da S. **Estudo da substituição parcial do ligante Co pelo Nb no metal duro preparado via MAE e sinterizado em forno convencional, alto vácuo e por pulso de plasma.** 2023. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.
- LOURENÇO, C. da S.; GOMES, U. U. Uma revisão da literatura do metal duro WC-Co e o desenvolvimento de novos ligantes. **Peer Review**, v. 5, n. 17, 2023. doi: <https://peerw.org/index.php/journals/article/view/710>.
- LU, C. et al. Comparative corrosion behavior of Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> dual-phase high-entropy alloy and CoCrFeMnNi high-entropy alloy in 3.5 wt% NaCl solution. **Journal Alloys and Compounds**, v. 842, p. 155824, 2020. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155824.
- LU, P. et al., Mechanical behaviors and texture evolution of CoCrFeNi high-entropy alloy under shear-tension deformation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, p. 152479, 2020. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152479.
- LUCAS, A. C. M. P. F. **Estudo do efeito da adição de carbeto de titânio nas propriedades microestruturais e mecânicas do metal duro WC-Fe.** 2022. 81 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.
- LUGON, R. D. **Estudo Exploratório da Síntese de Diamantes via Spark Plasma Sintering (SPS).** 2019. 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes/RJ, 2019.
- LUO, M. Y. et al. Grain-size-dependent microstructure effects on cyclic deformation mechanisms in CoCrFeMnNi high-entropy-alloys. **Scripta Materialia**, v. 210, n. 15, 2022.
- MA, R. et al. Effect of Cobalt Content on Microstructures and Wear Resistance of Tungsten Carbide–Cobalt-Cemented Carbides Fabricated by Spark Plasma Sintering. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 207, p. 012019, 2017. doi: 10.1088/1757-899X/207/1/012019.

MANE, R. B. et al. Sintering mechanism of CoCrFeMnNi high-entropy alloy powders. **Powder Metallurgy**, v. 61, ed. 2, p. 131-138, 2018. doi: <https://doi.org/10.1080/00325899.2018.1433268>.

MÉGRET, A.; VITRY, V.; DELAUNOIS, F.. High-energy ball milling of WC-10Co: effect of the milling medium and speed on the mechanical properties. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, v. 104, p. 105774, 2022. Elsevier BV. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jirmhm.2021.105774>.

MIN, F. et al. Preparation and properties of Ni-coated WC powder and highly impact resistant and corrosion resistant WC-Ni cemented carbides. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 32, n. 6, p. 1935–1947, 2022. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65920-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65920-X).

MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448–511, 2017. doi: [10.1016/j.actamat.2016.08.081](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081).

MUNIR, Z. A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M.. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**. v. 41, n. 3, p. 763-777, 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.

NINAWA, P. S. et al. Low-Temperature Sintering of WC Powder Using CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Binder. **Transactions of the Indian National Academy of Engineering**. v. 9, p. 627–633, 2024. doi: <https://doi.org/10.1007/s41403-023-00443-6>.

OTTO, F. et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Acta Materialia**, v. 61, n. 15, p. 5743–5755, 2013. doi: [10.1016/j.actamat.2013.06.018](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018).

PEREIRA, H. M. **Efeito do grafeno sobre as propriedades físicas e mecânicas do WC sinterizado por SPS**. 2022. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes/RJ, 2022.

PRAKASH, Leo. Fundamentals and general applications of hardmetals. Em V. K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, & C. E. Nebel, **Comprehensive hard materials**, v. 1, p. 29–90, 2014. doi: [10.1016/B978-0-08-096527-7.00002-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00002-7).

PRAVEEN, S. et al. Phase evolution and thermal stability of AlCoCrFe high entropy alloy with carbon as unsolicited addition from milling media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 210, p. 57–61, 2018. doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.040.

PRŮŠA, F. et al. Properties of a high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 734, p. 341–352, 2018. doi: 10.1016/j.msea.2018.08.014.

RAIMUNDO, R. **Efeito da moagem de alta energia e da pressão de compactação na densidade e nas propriedades físicas do compósito Cu20%WC**. 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

RAO, K. R.; SINHA, S. K. Synthesis of nano crystalline CoCrCuFeNi alloys dispersed with Y2O3-Ti powders by mechanical alloying method. **Manufacturing Letters**. v. 20, p. 5-9, 2019.

RAO, Z. et al. Beyond Solid Solution High-Entropy Alloys: Tailoring Magnetic Properties via Spinodal Decomposition. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 7, p. 2007668, 2021. doi: 10.1002/adfm.202007668.

RODRIGUES, M. F. **Sinterização termobárica da liga de metal duro WC-10%pCo**. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes/RJ, 2006.

ROGACHEV, A. et al. Structural Transformations in Medium- and High Entropy Alloy Systems in Course of High-Energy Milling. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v, 31, n. 2, p. 62–68, 2022. doi: 10.3103/s1061386222020078.

ROGACHEV, A. S. et al., Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering. **Journal Alloys and Compounds**, v. 805, p. 1237–1245, 2019. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.195.

RONG, Z. et al. Microstructure and properties of FeCoNiCrX (X Mn, Al) high-entropy alloy coatings. **Journal Alloys and Compounds**, v. 921, p. 166061, 2022. doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166061.

ROSA, J. M. B. et al. Study of characteristics and properties of spark plasma sintered WC with the use of alternative Fe-Ni-Nb binder as Co replacement. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 92, p. 105316, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105316>.

ROSA, J. M. B. **Sinterização de carbeto de tungstênio por plasma pulsado usando Fe-Ni-Nb como ligante**. 2019. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes/RJ, 2019.

SALISHCHEV, G. A. et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system. **Journal Alloys and Compounds**, v. 591, p. 11–21, 2014. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.210.

SAUNI, R. et al. Cancer incidence among Finnish male cobalto production workers in 1969-2013: a cohort study. **BMC Cancer**, v. 17:340, 2017, p. 1–8. doi: <https://doi.org/10.1186/s12885-017-3333-2>.

SHAHMIR, H. et al. Evidence for superplasticity in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 685, p. 342–348, 2017. doi: 10.1016/j.msea.2017.01.016.

SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 171-176, 1998. doi: <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000500004>.

SILVA, J. P. M. **Síntese e caracterização da liga de alta entropia CoCrCuFeNi por moagem mecânica**. 2019. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Amazonas. Manaus/AM, 2019.

SILVA, M. C. L. **Estudo do efeito da alumina no sistema WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via metalurgia do pó**. 2017. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SILVA, T. Q. e. **Endurecimento do pó de cobre com carbeto de tungstênio via moagem de alta energia**. 2022. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2022.

STRAUMAL, B.; KONYASHIN, I. C-Based Cemented Carbides with High Entropy Alloyed Binders: A Review. **Metals**, v. 13, n. 1, 2023. doi: 10.3390/met13010171.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001. doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

TAVARES, M. de M. **Estudo da microestrutura e das propriedades do metal duro WC- (Fe-Nb/NbH-C) obtido por moagem de alta energia e spark plasma sintering**. 2022. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

TSAI, M. H.; YEH, J. W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. **Material Research Letters**, v. 2, n. 3, p. 107–123, 2014. doi: <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.

TSUDA, Keiichi. History of Development of Cemented Carbides and Cermet. **Sei Technical Review**, v. 82, p. 16–20, 2016.

TUNES, M. A. et al. From high-entropy alloys to high-entropy ceramics: The radiation-resistant highly concentrated refractory carbide (CrNbTaTiW)C. **Acta Materialia**, v. 250, p. 118856, 2023. doi: 10.1016/j.actamat.2023.118856.

TUNG, C. C. et al. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. **Materials Letters**, v. 61, n. 1, p. 1–5, 2007. doi: 10.1016/j.matlet.2006.03.140.

VELO, I. L. et al. Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 746, p. 1-8, 2018. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.292.

XIANG, S. et al. Microstructures and mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloys fabricated using laser metal deposition technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 387–392, 2019. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.235.

XING, Y. et al. Strengthening and deformation mechanism of high-strength CrMnFeCoNi high entropy alloy prepared by powder metallurgy. **Journal Materials Science & Technology**, v. 132, p. 119–131, 2023. doi: 10.1016/j.jmst.2022.06.009.

XU, B. et al. Effect of different contents of WC on microstructure and properties of CrMnFeCoNi high-entropy alloy-deposited layers prepared by PTA. **Journal of Materials Research**, v. 37, n. 3, 2022. doi: 10.1557/s43578-021-00452-7.

XU, K. et al. Microstructure, Mechanical Properties and Wear Behaviors of Ultrafine-Grain WC-Based Cermets with Different Binder Phases Fabricated by Spark Plasma Sintering. **Materials**, v. 17, n. 3, 2024. doi: 10.3390/ma17030659.

XU, Y. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of FeCoCrNiCuTi<sub>0.8</sub> high-entropy alloy prepared by directional solidification. **Entropy**, v. 22, n. 7, 2020. doi: 10.3390/e22070786.

YE, Q. et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating. **Appl Surface Science**, v. 396, p. 1420–1426, 2017. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.176.

YEH, J. Y. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299–303, 2004. doi: 10.1002/adem.200300567.

ZHANG, C. et al. Study on Microstructure and Properties of WC Particle-Reinforced FeCoCrNi-Matrix High Entropy Alloy Composites. **Materials**, v. 16, n. 23, p. 7380, 2023. doi: <https://doi.org/10.3390/ma16237380>.

ZHANG, Y. et al. High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1455, 2013. doi: <https://doi.org/10.1038/srep01455>.

ZHANG, Z. et al. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 10143, 2015. doi: 10.1038/ncomms10143.

ZHENG, W. et al. Microstructure evolution and fatigue crack propagation of AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> high entropy alloy after electron beam surface modification. **Materials Science and Engineering: A**, v. 913, 2024. doi: 10.1016/j.msea.2024.147025.

ZHOU, P. F.; XIAO, D. H.; YUAN, T. C. Comparison between ultrafine grained WC–Co and WC–HEA-cemented carbides. **Powder Metallurgy**, v. 60, n. 1, p. 1–6, 2016. doi: 10.1080/00325899.2016.126090