



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ – UFPA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – ICEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA À BASE DE
CoFeNi POR ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIO AQUOSO**

GREGÓRIO FELIPE DO NASCIMENTO FREITAS

BELÉM-PA
2025

GREGÓRIO FELIPE DO NASCIMENTO FREITAS

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA À BASE DE
CoFeNi POR ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, da Universidade Federal do Pará (PPGQ-UFPA), como requisito necessário para obtenção do título de Mestre Química.

Linha de Pesquisa: Química Aplicada a Energia, Materiais e Métodos Analíticos

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Della Noce.

BELÉM-PA
2025

GREGÓRIO FELIPE DO NASCIMENTO FREITAS

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA À BASE DE
CoFeNi POR ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, da Universidade Federal do Pará (PPGQ-UFGPA), como requisito necessário para obtenção do título de Mestre Química.

Linha de Pesquisa: Química Aplicada a Energia, Materiais e Métodos Analíticos

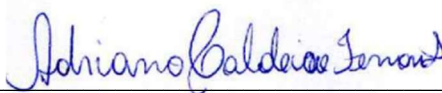
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Della Noce.

Data de aprovação:
25/04/2025

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rodrigo Della Noce – Orientador
PPGQ-ICEN-UFGPA
Presidente da Banca Examinadora – UFGPA



Prof. Dr. Adriano Caldeira Fernandes – UFGPA
Examinador Interno



Prof. Dr. Carlos Antônio Neves – UFGPA
Examinador Interno

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

-
- F862o Freitas, Gregório Felipe do Nascimento.
OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA À BASE DE CoFeNi POR ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIO AQUOSO / Gregório Felipe do Nascimento Freitas, . — 2025.
46 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Della Noce Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós- Graduação em Química, Belém, 2025.
1. eletrodeposição. 2. meio aquoso. 3. filmes finos. 4. ligas de alta entropia. I. Título.

CDD 541

“Ao meu filho Oliver, o bem mais precioso e o que me motiva a sempre buscar mais.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado sabedoria e ter enfrentado esse desafio que foi o curso de Mestrado.

A minha mãe, Maria Célia por todo apoio durante esse tempo de curso.

Ao meu amor, Tania Passos, por toda compreensão, força, carinho durante o período do mestrado.

Ao meu professor e orientador Rodrigo Della Noce, por toda paciência e dedicação em me ajudar.

Ao Programa de Pós-graduação em Química – PPGQ da Universidade Federal do Pará – UFPA por me proporcionar toda estrutura e acolhimento ao longo do período do curso de mestrado.

Ao CAPES, pelo apoio financeiro recebido por boa parte do período no qual a pesquisa foi realizada.

A FINEP e a rede LABNANO-AMAZON/UFPA pelo apoio através das realizações de MEV/EDS utilizadas no presente trabalho.

Ao laboratório do professor Edson Passamani Caetano da Universidade Federal do Espírito Santo pelas medidas de raios-x.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Célula a Combustível – LECaC, por todo o espaço e equipamentos para realização dos testes, sem o laboratório nada disso seria possível

A todos os meus familiares que contribuíram de maneira positiva para mais essa conquista ser possível.

RESUMO

As ligas de alta entropia, também chamadas ligas multicomponentes, são ligas que possuem cinco ou mais elementos cuja sua composição é formada entre 5% até 35% em termos de composição atômica dos elementos presentes. Estas ligas têm ganhado destaque ultimamente por apresentarem propriedades muito distintas e atrativas em relação as ligas convencionais compostas por um único elemento majoritário. Neste contexto, as ligas têm sido produzidas por diferentes métodos físicos e químicos. O presente trabalho aborda a temática de obtenção de filmes finos de ligas de alta entropia à base de CoFeNi pela técnica de eletrodeposição em meio aquoso, com adições de elementos como Mo, Mn, Sn e W. Uma técnica simples e de baixo custo em relação a outros métodos propostos na literatura. Utilizando-se o método de corrente direta (galvanostático) a temperatura ambiente e variando a densidade de corrente para a obtenção dos filmes finos em uma faixa de 5 a 100 mA/cm² é demonstrada a obtenção da liga de alta entropia CoFeNiMoW e a possibilidade de obtenção da liga CoFeNiMnSn ambas sobre substrato de latão (CuZn). Os filmes eletrodepositados são caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de Raios- X (DRX) e Espectroscopia Mossbauer. As análises de EDS revelam que a composição das ligas é fortemente influenciada pela densidade de corrente aplicada. Na liga de alta entropia de com cinco elementos de CoFeNiMoW formado a partir da densidade de corrente aplicada de 50mAcm⁻², a proporção atômica obtida é Co 30%, Fe 21%, Ni 19%, Mo 25%, W 5%. Para a liga de CoFeNiMnSn sua composição formada por meio de densidade de corrente igual a 50 mA cm⁻² é de Co 26,2%, Fe 33,8%, Ni 5,5%, Mn 1,8%, Sn 32,6% evidenciando assim a formação de ligas com cinco elementos pelo método proposto.

Palavras chaves: eletrodeposição; meio aquoso; filmes finos; ligas de alta entropia.

Abstract

High-entropy alloys, also called multicomponent alloys, are alloys that have five or more elements whose composition is formed between 5% and 35% in terms of atomic composition of the elements. These alloys have gained prominence recently because they present very distinct and attractive properties in relation to conventional alloys composed of a single major element. In this context, the alloys have been produced by different physical and chemical methods. The present work addresses the subject of obtaining thin films of high-entropy alloys based on CoFeNi by the electrodeposition technique in aqueous medium, with additions of elements such as Mo, Mn, Sn and W. A simple and low-cost technique in relation to other methods proposed in the literature. By using the direct current (galvanostatic) method at room temperature and by varying the current density to obtain thin films in a range of 5 to 100 mA/cm², the high entropy alloy CoFeNiMoW and the possibility of obtaining the CoFeNiMnSn alloy on a brass substrate (CuZn) are demonstrated. The electrodeposited films are characterized by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffractometry (XRD) and Mossbauer Spectroscopy techniques. EDS analyses reveal that the composition of the alloys is strongly influenced by the applied current density. In the high entropy alloy with five elements CoFeNiMoW formed from applied current density of 50 mA cm⁻², the atomic proportion obtained is Co 30%, Fe 21%, Ni 19%, Mo 25%, W 5%. For the CoFeNiMnSn alloy, its composition formed by means of a current density equal to 50 mA cm⁻² is Co 26.2%, Fe 33.8%, Ni 5.5%, Mn 1.8%, Sn 32.6%, thus evidencing the formation of alloys with five elements by the proposed method.

Keywords: electrodeposition; aqueous medium, thin films, high entropy alloys.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1. Ligas de Alta Entropia.....	10
2.2. Propriedades e Características.....	14
2.4. Eletrodeposição de filmes finos de LAE.....	18
2.5. Meio aquoso.	19
3. FILMES FINOS	20
4. OBJETIVO	20
4.1. Objetivo Geral.....	20
4.2. Objetivos Específicos.....	20
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
5.1. Preparação do banho	21
5.3. Eletrodeposição	24
5.4. Caracterização Física.....	25
6. Resultados e Discussão.....	25
6.1. Análise composicional e caracterização filmes CoFeNiMnSn e CoFeNiMoW.....	25
6.1.1 Banho eletroquímico 1	25
6.1.2. Banho eletroquímico 2	27
6.1.3. Banho eletroquímico 3	29
6.1.4. Banho eletroquímico 4	30
6.1.5. Banho Eletroquímico CoFeNiMoW.....	33
7. CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alta entropia – (LAE) são definidas como um tipo de liga cuja composição apresenta cinco ou mais elementos em próxima ou igual proporção molar como abordado por Yeh e Cantor em 2004. O que torna as LAEs atrativas são as propriedades que apresentam em comparação as ligas tradicionais onde se tem um elemento majoritário, por exemplo, alta resistência à fadiga, alta dureza, excelente estabilidade térmica, alta resistência à corrosão, dentre outras (Zhang et al., 2014).

Na década de 1990 Cantor e colaboradores realizaram um estudo no qual resultou em uma liga monofásica de $\text{Cr}_{20} \text{Mn}_{20} \text{Fe}_{20} \text{Co}_{20}$ e Ni_{20} que foi nomeada de ligas Cantor (BISWAS et al., 2020). Esse tipo de material também foi estudado por Yeh que percebeu que as ligas sintetizadas possuíam uma proporção atômica de 5% a 35% e deveriam ser compostas por no mínimo 5 componentes. Através dessas descobertas surgiu então a denominação de LAE na literatura (YEH et al., 2004).

Os métodos comumente utilizados para obtenção das ligas são divididos por meio dos três estados físicos: sólido, líquido e gasoso segundo Zhang e colaboradores (2014), onde estes correspondem a grande parte dos trabalhos na literatura. Alguns exemplos são a fusão por arco e indução, fusão por resistência elétrica, dentre outros (KARLSSON, et al., 2019); (JIN, et al., 2018) (estado líquido); por meio de processos mecânicos (FEIZABAD, SAVESTANI, KHAYATI., 2020) (estado sólido) e por *sputtering* (estado gasoso). Além destes, existe também a rota eletroquímica via eletrodeposição (BALARAJU, J.N.; RAJAM, K.S., 2005); (LI et al., 2014); (MIZUSHIMA et al., 2005, 2006, 2008); (YAO et al., 2008, 2011); (ZHANG et al., 2014) e (SERBAN et al., 2022). A rota de síntese via eletroquímica está em evidência ultimamente devido a produção das ligas em temperatura ambiente e fácil manutenção e operação dos equipamentos utilizados, além da possibilidade de produção em larga escala. Adicionalmente, as propriedades estruturais e morfológicas via eletrodeposição podem ser investigadas por meio de ajuste de parâmetros relativamente simples, como potencial, densidade de corrente, concentração do banho e pH (POPESCO et al., 2021).

Com a utilização da técnica de eletrodeposição é possível formar filmes finos de ligas de alta entropia sobre diferentes substratos condutores conforme mostrado em alguns trabalhos (POPESCU et al., 2021) e (SOARES et al., 2015), porém estes trabalhos utilizam solventes orgânicos como eletrólito para a obtenção das ligas, tornando o processo mais restrito devido a toxicidade dos solventes assim como também com um custo mais elevado em comparação a

possível produção das ligas em meio aquoso. Recentemente, a produção destas ligas tem sido demonstrada por eletrodeposição em meio aquoso (FREITAS et al., 2023), (AHMADKHANIHA, KRUEMMLING, ZANELLA., 2022). Por exemplo, (FREITAS et al., 2023) mostrou a obtenção de ligas de CoFeNiMoW depositadas sobre substratos de latão pelo método galvanostático (corrente contínua).

Desse modo, o presente trabalho busca a produção de filmes finos de ligas de alta entropia à base de CoFeNi com adições de elementos como Mn, Sn, Mo e/ou W via eletrodeposição em meio aquoso, por meio de um método simples, efetivo e de baixo custo. Sabe-se que a liga ternária CoFeNi demonstra alta miscibilidade dos elementos entre si independente da composição e por esta razão será o ponto de partida para a adição dos demais elementos propostos para a formação da liga de alta entropia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ligas de Alta Entropia

A primeira ideia sobre liga de alta entropia foi desenvolvida na década de 1990 por Cantor e colaboradores, cujo estudo acarretou na liga monofásica $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$, sendo essa denominada de liga Cantor (BISWAS et al., 2020). Outro autor considerado pioneiro nesse tema, foi Yeh, o mesmo já mostrou que a liga de alta entropia é um material que possui cinco ou mais elementos com proporção atômica de 5% até 35% de cada elemento (YEH et al., 2004).

Essas ligas são diferentes das ligas convencionais pois sua composição é bastante complexa por conta da concentração equimolar de cada elemento presente na liga. Além disso, há quatro principais efeitos a serem destacados, que são, termodinâmica, efeito de alta entropia; efeito de difusão lenta; distorção de rede severa e propriedades com o efeito de coquetel. (ZHONG et al., 2014); (MIRACLE; SENKOV., 2017).

O efeito de alta entropia presente nas LAE leva em consideração a regra de fases de Gibbs, onde o número de fases (P) em determinada liga a pressão constante em condições de equilíbrio é:

$$P = C + 1 - F$$

Onde C é o número de componentes e F é o número máximo de graus de liberdade termodinamicamente no sistema. Era esperado que as fases formadas fossem fases

intermetálicas, no centro do diagrama de fases, no entanto formam fases de solução sólidas e essas fases são baseadas na teoria física metalúrgica clássica, onde um componente é denominado solvente e os demais são chamados de soluto, porém nas LAE é difícil diferenciar quem é o soluto e quem é o solvente devido suas proporções equimolares. Isso é explicado justamente, pela alta entropia presente, pois ela tende a estabilizar as fases de solução sólida, diferente das fases intermetálicas, que normalmente são ordenadas e sua entropia configuracional é mais fraca. (ZHANG et al., 2014).

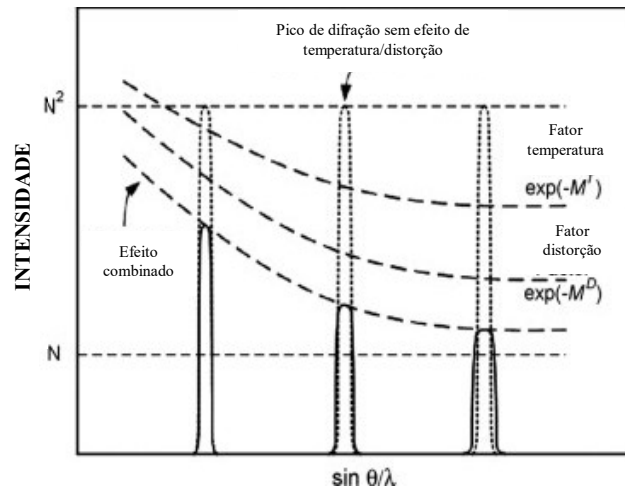
O efeito de difusão lento pode ser comparado aos das ligas convencionais em vez das ligas que formam vidro. Estudos recentes realizados por YEH (2006) verificou a formação de vacância e a partição da composição de LAE, onde fez uma comparação com os coeficientes de difusão para elementos, metais puros, aços inoxidáveis e LAE e descobriu que a ordem desses três tipos de sistemas de ligas é:

$$\text{LAE} < \text{Aços inoxidáveis} < \text{Metais puros}.$$

Esse efeito é usado para explicar a formação de precipitados nanométricos devido os núcleos serem mais fáceis de se formar.

O efeito de distorção de rede severa normalmente é comparado com as ligas de elemento dominante, onde o local ocupado da rede é principalmente pelos elementos dominantes. Já nas LAE cada elemento tem a mesma possibilidade de ocupar o sítio da rede desconsiderando o ordenamento químico, já que os tamanhos dos elementos são diferentes e isso pode levar ao efeito de distorção de rede severo e é confirmado pela alta resistência dos BCC nas LAE. (YEH et al., 2004). Além disso, Yeh e colaboradores em 2007 verificaram em um estudo a diminuição anômala da intensidade de difração de raios X (DRX) de ligas multielementos principais. Essas variações de intensidade de picos do DRX das ligas, é semelhante à causada pelo efeito térmico, no entanto o valor das intensidades é menor que desse efeito devido ao aumento do número de elementos principais presentes o que resulta na diminuição anômala nas intensidades de DRX, figura 1 abaixo mostra isso.

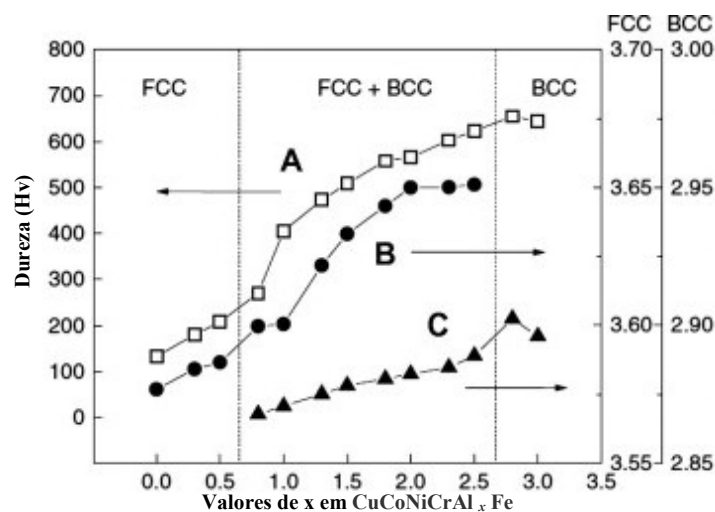
Figura 1 - Diminuição das intensidades do DRX.



Fonte: Adaptado. (YEH et al., 2007).

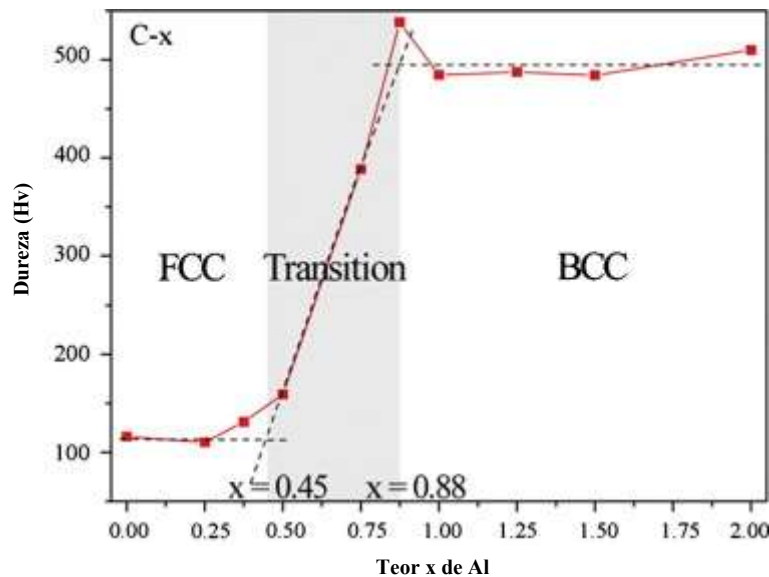
O efeito coquetel nas LAE diz que as propriedades podem ser ajustadas pela mudança de composição, como na figura 2, na qual indica a mudança de dureza nas ligas dependendo da quantidade de Al na liga $\text{CoCrCuNiAl}_x\text{LAE}$. Essa mudança causa a passagem de estrutura FCC para a BCC + FCC e posteriormente para estruturas BCC. Com isso as constantes de redes para essas estruturas e a dureza das ligas aumentam. Outra variação da dureza, em relação da função concentração de Al para Cu livre, é mostrado na figura 3, onde indica que a dureza na fase FCC não varia muito com a mudança do teor de Al de 0 para 0,45; já a dureza na fase BCC diminui conforme o teor de Al aumenta de 0,88 para 2,0. Fora que, a região de fases das estruturas FCC + BCC se torna mais estreita para o $\text{CoCrFeNiAl}_x\text{LAE}$ do que para o CoCrCuFeNiAl_x , o que indica que o Cu estabiliza a fase FCC (YEH et al., 2004).

Figura 2 - Dureza e constantes de rede de um sistema de liga $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$ com diferentes valores de x : (A) Dureza da liga $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$. (B) Constante de rede de uma fase FCC (C) Constante de rede de uma fase BCC.



Fonte: Adaptado. (YEH et al., 2004).

Figura 3 - Dureza de um sistema de liga $\text{CoNiCrAl}_x\text{Fe}$ com diferentes valores de x , a liga livre de Cu apresenta dureza menor que a liga $\text{CuCoCrAl}_x\text{Fe}$.



Fonte: Adaptado. (KAO et al., 2009)

O grande interesse por essa liga está nas suas características que ela apresenta, como alta dureza, alta resistência, alta resistência ao amolecimento por recozimento, alta resistência à corrosão e ao desgaste, boas capacidades eletromagnéticas (KAO, et al., 2011); (SENKOV, et al., 2011); (TANG, et al., 2014); (TSAI, et al., 2013); (ZHANG, et al., 2014). Graças a estas características a busca por um método inovador por esse material cresceu e isso desencadeou a utilização da rota eletroquímica como síntese, por meio da técnica de eletrodeposição.

Quando a abordagem sobre essa técnica mencionada na maioria dos casos é levada em consideração a utilização do modo galvanostático, uma vez que o primeiro trabalho de síntese de ligas por esse método é o de Yao em 2008 (YAO et al., 2008), onde foi sintetizada a liga BiFeCoNiMn via eletrodeposição e investigou suas propriedades magnéticas. Como mencionado anteriormente, há trabalhos que produzem as LAE por eletrodeposição pulsada (YOOSEFAN, et al., 2020) e apesar de haver favorecimento do processo de nucleação e crescimento de nanopartículas que neste caso pode favorecer certas propriedades das ligas, esse método utiliza a configuração de 3 eletrodos com o auxílio do eletrodo de referência para controle dos pulsos seja de potencial ou corrente tornando inviável para aplicações em escala industrial.

2.2. Propriedades e Características

As LAE apresentam propriedades nas quais foram relatadas características que influenciam diretamente seu comportamento mecânico em diferentes temperaturas, comportamento de fadiga, de desgaste, dentre outros (ZHANG et al., 2014).

Alguns dos trabalhos presentes mostram estes desde sua formação em temperatura ambiente à testes em baixas e elevadas temperaturas, de maneira geral é relatado que sua microestrutura influencia diretamente na alta dureza e alta resistência à compressão (YEH, 2004; ZHANG, 2010; TSAI et al, 2010; SENKOV et al, 2011; SENKOV, WOODWARD, 2011). Já foram sintetizadas LAEs com estruturas do tipo cúbica de face centrada – FCC e cúbica de corpo centrada – BCC, que apresentam alta resistência e baixa plasticidade; baixa resistência e alta plasticidade, respectivamente (ZHANG, 2010; TSAI et al, 2010; SENKOV et al, 2011; SENKOV, WOODWARD, 2011). Desta forma fica evidente que a estrutura é primordial para definição de suas propriedades mecânicas.

Com a abordagem sobre diferentes temperaturas é mostrado de acordo com algumas pesquisas, as seguintes observações; efeito de liga; efeito de taxa de resfriamento e de tratamento térmico. O primeiro é relacionado a temperatura ambiente e demonstra de acordo com ZHOU e colaboradores (2007), um comportamento semelhante as ligas convencionais, que ao ser adicionado um novo elemento na LAE influencia uma propriedade, em contra partida pode gerar efeitos ruins em outras presentes na liga, Ma e colaboradores (2012) em seus estudos exemplificaram mostrando que ao realizar a adição de Nb na LAE AlCoCrFeNi, formou duas fases uma BCC e outra fase leve do tipo (CoCr)Nb e isso ocasiona propriedades diferentes.

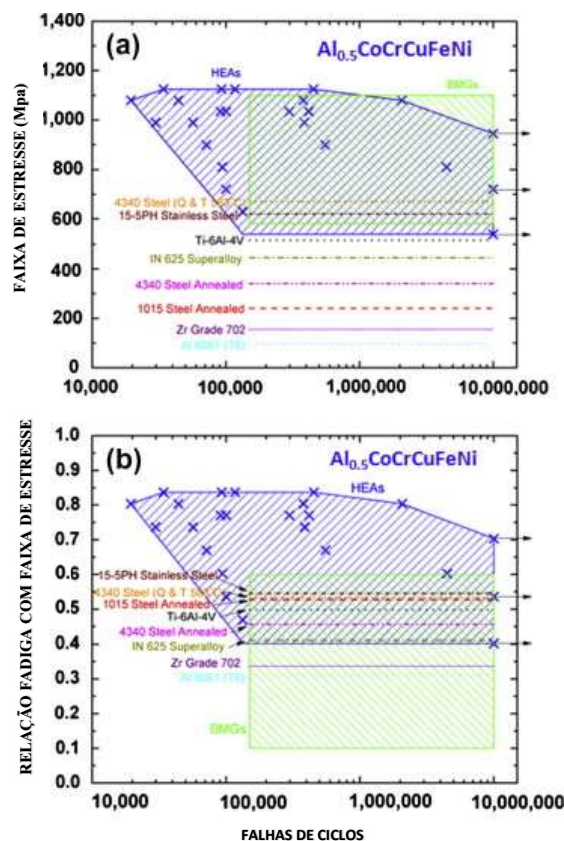
As taxas de resfriamento fazem menção para a redução da composição interdendrítica e viabilizar uma microestrutura bem mais uniforme, além disso, evidencia uma melhora na ductibilidade (ZHANG et al., 2014).

De acordo com o trabalho de Wang e colaboradores (2009), em seu estudo sobre microestrutura e comportamento mecânico da LAE AlCoCrFeNi e os efeitos da taxa de resfriamento nessa liga, onde foi utilizado amostras de hastes fundidas com diferentes tamanhos de diâmetros, ele relatou que as amostras com diâmetros menores têm maior taxa de resfriamento, além disso, essas amostras fundidas possuem a mesma fase da solução sólida BCC e isso ocasiona uma microestrutura uniforme e com segregação reduzida.

Para elevadas temperaturas, as LAE, semelhantes as ligas convencionais, sofrem alterações diretamente nas suas propriedades mecânicas e de acordo com Tsai e colaboradores 2010, as propriedades da liga $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ apresentou a diminuição da resistência e da dureza e um aumento do alongamento após o recozimento e isso mostra que o tratamento térmico será um fator de grande importância nessas propriedades á elevadas temperaturas.

Comportamento de fadiga é estudado devido sua aplicabilidade na indústria aeroespacial, e as LAE se tornam uma rota para essa propriedade, uma vez quando comparada as ligas convencionais o seu comportamento supera, conforme mostrado por Hemphill e colaboradores (2012), isso é mostrado pela figura 4 abaixo:

Figura 4 - comparando as razões de fadiga do $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ LAE, outras ligas convencionais e vidros metálicos - a) ilustra os limites de resistência à fadiga para o $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ LAE como uma função do UTS. Uma razão para a alta resistência à fadiga dos LAE é a alta resistência à tração desses materiais b) comparar melhor o desempenho de fadiga das LAE com outros materiais em relação ao seu UTS.



Fonte: Adaptado (HEMPHIL et al; 2012)

O comportamento de desgaste das LAE, apresenta uma competitividade e potencialidade em relação as ligas de Ti e superligas. Contudo, devido a uma excelente propriedade antioxidante e a resistência ao amolecimento, são as principais razões para grande

resistência ao desgaste que esse tipo de liga apresenta em relação as usuais (ZHANG et al., 2014).

2.3. Métodos de Obtenção

A crescente demanda pelas LAE, ocasionou uma gama de técnicas para sintetizar filmes e revestimentos, exemplo dessas são; pulverização catódica; revestimento a laser; pulverização; eletrodeposição; revestimento de arco transferido por plasma, dentre outras. Tais técnicas permitem com facilidade a taxa de resfriamento rápido, devido a espessura de menor, e esse comportamento é importante uma vez que a LAE sofre várias mudanças enquanto resfria lentamente. (Li Wei; Liu Ping; Law k.Peter.; 2018)

2.3.1. Deposição por pulverização catódica

É a técnica mais utilizada para fabricação dos filmes de LAE, por possibilitar o controle estequiométrico variando a composição química e devido a fácil incorporação de gás como, N_2 , O_2 , ou C_2 , H_2 , isso pode formar filmes de nitreto, óxido de carbono e abre uma rota de síntese eficaz para a pesquisa sobre LAE (Li Wei; Liu Ping; Law k.Peter.; 2018). Tal rota possibilita três formas diferentes para formação desses filmes, a primeira indica que este possibilita a preparação diretamente por um alvo LAE com um bom controle sobre a estequiometria do filme, isso devido ao equilíbrio da sua composição superficial, que ocorre em uma etapa denominada pré-pulverização catódica. De acordo com Cheng e colaboradores 2011 os filmes formados através desta técnica consistiam em uma única fase de solução do tipo FCC com microestrutura transversal.

A forma número dois indica que os filmes de LAE podem ser criados por codeposição com múltiplos alvos metálicos. Esse método permite a deposição do filme em uma ampla gama de composições químicas, o que evita o complexo processo de preparação dos alvos, além disso, semelhante a primeira forma a estequiometria pode ser controlada por meio da alteração dos alvos e a fração de superfície relativa de cada elemento em determinado alvo, apresenta também uma dificuldade para obtenção de uma composição de filme por meio dos parâmetros de deposição (Li Wei; Liu Ping; Law k.Peter.; 2018). Tal forma é exemplificada no trabalho de Feng et al 2013, onde foi obtido filmes de ZrNbTaTW por copulverização catódica desbalanceada, apresentando estrutura amorfa devido o teor de Zr ter ultrapassado 35%.

A forma número três para a deposição dos filmes finos de LAE é usando alvos em pó, normalmente é um método fácil, pois só efeito a separação dos alvos pesando, misturando e prensando, isso permite inferir que é um método bem rápido devido sua composição poder ser ajustada a fração presente de cada pó separadamente, e é mostrado no trabalho de Braeckman e colaboradores 2015, onde foi depositado com excelência os filmes finos de liga de alta entropia composta por AlCoCuFeNi, descobrindo que suas fases sofrem transições do tipo FCC para BCC, devido ao teor de Al atribuído a uma distorção crítica de rede (Li Wei; Liu Ping; Law k.Peter.; 2018).

2.3.2. Revestimento a laser

É um método para tratamento de superfície, onde sua principal vantagem é a rápida velocidade de solidificação, isso possibilita o sequestro do soluto fora do equilíbrio, evitando a segregação dos elementos. Ela é utilizada para a formação de revestimentos bem mais espessos em relação à pulverização catódica, girando em torno de 1-5 mm. O principal ponto negativo dessa técnica é a questão do ponto de fusão baixo no substrato, fazendo a diluição nesses elementos ocorrerem com frequência e isso é mostrado nos trabalhos de (KATAKAMA et al., 2014) (YUE et al., 2014).

2.3.3. Pulverização

Técnica mais usada para produção de películas ou revestimentos protetores nas superfícies de componentes estruturais, sua utilização para LAE foi evidenciada no trabalho de (YEU et al., 2013) onde ele sintetizou revestimentos de LAE de AlCoCrCuFeNi em substrato de Mg, usando duas técnicas, pulverização de plasma e fusão de superfície a laser, isso acarretou grande par em fase BCC e uma minoria em fase FCC. Essa técnica apresenta bastante vantagem, como alta temperatura de chama, concentração de energia, alta resistência de ligação e baixo custo (WEI et al., 2014)

2.3.4. Deposição eletroquímica

É uma maneira com bastante crescente científica, uma vez que permite depósitos de filmes de HEA em substrato com geometria complexa, outros fatores são; possibilidade de trabalhar em temperatura ambiente, baixo consumo de energia, não necessita de um equipamento complexo e isso abre uma rota para síntese de LAE de baixo custo. Além disso, sua composição, morfologia e espessura dos filmes podem ser controlados realizando alterações

nos parâmetros da deposição, como densidade de corrente, concentração do banho, pH, dentre outros (POPESCO et al., 2021).

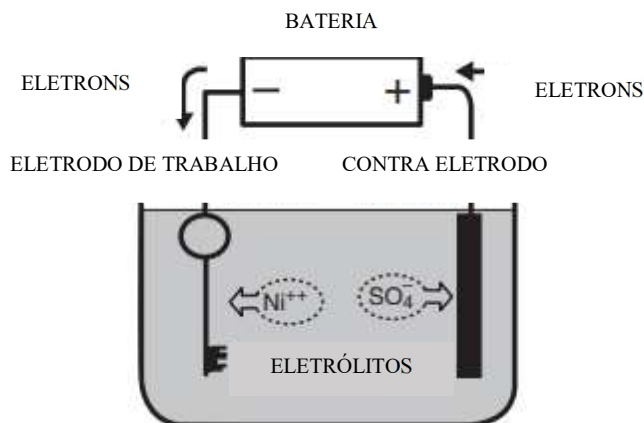
2.4. Eletrodeposição de filmes finos de LAE

A eletrodeposição de filmes finos de LAE tem se tornado uma rota de síntese com bastante crescente científica, devido a facilidade de controle de parâmetros e investigação da sua composição formada e desejada por meio variação de densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, tempo de deposição, dentre outros (POPESCO et al.; 2021). Além disso, já é abordado na literatura que essa rota apresenta duas principais vertentes, a eletrodeposição via corrente pulsada e a corrente contínua (galvanoplastia), a primeira é bastante utilizada uma vez que permite uma melhor distribuição de corrente e sua microestrutura formada é bem mais sólida (BRENNER, 2013). Embora esse método apresente esses pontos positivos, a corrente contínua, vem ganhando espaço devido fornecer possibilidade de produção a larga escala (industrial) e o meio de síntese ser aquoso, todavia tal método é bem menos nocivo ao meio ambiente e já apresenta trabalhos mostrando com sucesso a síntese, como o mostrado por FREITAS (2023).

A eletrodeposição, de acordo com Pasa e Munford (2006), consiste em um processo eletroquímico de formação de sólidos depositados em superfícies de materiais condutores. Esse processo é baseado nas reações de oxirredução, reações que normalmente ocorrem na superfície de um eletrodo imerso em uma solução eletrolítica. Com o acontecimento das reações, ocorre a transferência de elétrons, o que pode acarretar dois tipos de deposições, a catódica e anódica, a primeira está ligada as reações redutoras onde a transferência de elétrons ocorre do eletrodo para o eletrólito; a segunda nas reações oxidantes a transferência ocorre de maneira inversa.

A célula eletroquímica é uma parte essencial na eletrodeposição, isso porque, ela é o local onde são adicionados os eletrodos e a solução eletrolítica, para assim ocorrer o processo eletroquímico, como mostra a célula da figura 5. Além disso, normalmente para se ter uma grande precisão na corrente e potencial que se deseja trabalhar é necessário a utilização de um método convencional que possui uma célula eletroquímica, com três eletrodos, o de trabalho, de referência e o contra eletrodo (eletrodo auxiliar), tudo isso acoplado a um equipamento, chamado de potenciostato/galvanostato. (SILVA R,C.,2004).

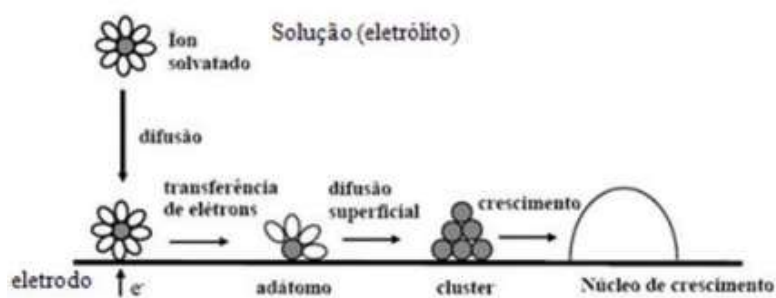
Figura 5 – Exemplificação da célula eletroquímica.



Fonte: Adaptado (PASA, MUNFORD.,2006).

O potenciostato é o equipamento que controla e faz as medidas da corrente e potencial entre os eletrodos. Cada eletrodo tem sua função, o de trabalho é onde ocorre a reação química investigada, o contra eletrodo ou eletrodo auxiliar é para a troca elétrica, ele é constituído por um material inerte, como platina ou grafite e o eletrodo de referência é um eletrodo que apresenta potencial padrão aceito como potencial zero no caso do eletrodo padrão de hidrogênio. Com isso, o processo de eletrodeposição ocorre de maneira mais controlada, além do que, ocorre basicamente seguindo três passos essenciais, primeiro, a difusão do íon solvatado na solução que vai em direção ao eletrodo de trabalho, segundo, ocorre à transferência de elétrons o que inicia a adsorção e difusão, e por fim ocorre o crescimento para a fixação na superfície do eletrodo, figura 6 demonstra isso. (PASA, MUNFORD.,2006).

Figura 6- Esquema do processo da eletrodeposição.



Fonte: (PASA, MUNFORD.,2006).

2.5. Meio aquoso.

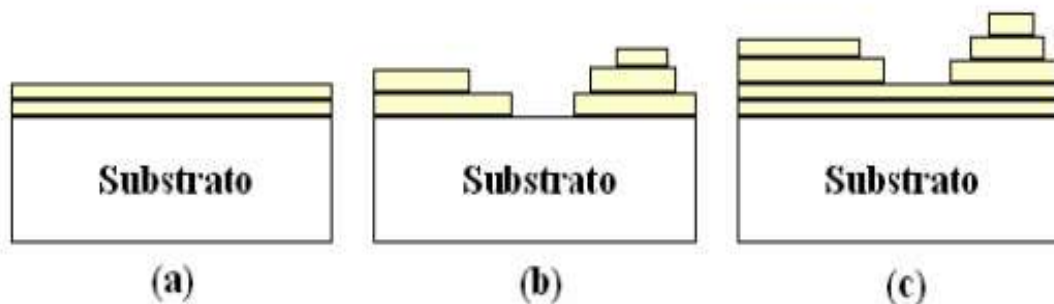
O meio aquoso nas eletrodeposições de filmes finos de ligas de alta entropia, é um meio para esta síntese que está em suas descobertas iniciais, isso porque, a utilização só entrou em

evidência quando é abordado a síntese de HEA de elementos que apresentam dificuldade em se trabalhar em métodos de elevadas temperaturas, como Zn e outros elementos. Além disso, a utilização do meio aquoso para esta síntese, é extremamente benéfica, pois reduz de maneira significativa os custos (REDDY, CHOKKAKULA. DEY.; 2023).

3. FILMES FINOS

O processo de produção de filmes finos (filmes com espessuras em escala nanométrica) acontece por diferentes técnicas, como, deposição por vácuo, via técnica *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), *magnetron-sputtering*, evaporação térmica; dentre outras. Contudo, a técnica de eletrodeposição, ganha espaço como rota para a produção de filmes em superfícies planas e não planas e com custos reduzidos. Além disso, tem sido reportado que, independentemente da técnica utilizada os filmes finos poderão crescer por meio de três maneiras, denominadas, camadas consecutivas (Franck-Van de Merwe); ilhas tridimensionais de diferentes formatos (Volmer-Weber) e em camadas no começo e depois ilhas (Stranski-Krastanov), conforme ilustração na figura-7 (BORJES, J. G. 2007).

Figura 7- Representação das maneiras de crescimentos dos filmes finos a) Franck-Van de Merwe; b) Volmer-Weber e c) Stranski-Krastanov



Fonte: (BORJES, J. G. 2007).

4. OBJETIVO

4.1. Objetivo Geral

- Produzir filmes finos de ligas de alta entropia à base de CoFeNi via eletrodeposição em meio aquoso.

4.2. Objetivos Específicos

- Obtenção das ligas de alta de entropia CoFeNiMnSn e CoFeNiMoW;

- Investigação da densidade de corrente na composição e estrutura das ligas;
- Influência do pH na estrutura e composição das ligas.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese dos filmes de LAE, foi utilizado o método da eletrodeposição em meio aquoso, atualmente a literatura já apresenta trabalhos para serem levados como parâmetros, a exemplo disso, está o trabalho de Freitas e colaboradores 2023, onde a rota utilizada foi a eletroquímica e isso permitiu a possível síntese de filmes finos de LAE de CoFeNiMoW. Tal técnica consiste na deposição dos elementos desejados em um substrato a fim de formar um filme fino em sua superfície. Para realização do presente trabalho foi seguida uma sequência lógica definidas por etapas, preparação do banho eletroquímico, com diferentes concentrações de cada sal, tratamento da superfície do substrato, eletrodeposição dos filmes, lavagem e caracterização, conforme demonstra o esquema na figura 8 abaixo.

Figura 8- Esquema sequencial lógico do preparo do banho até a interpretação dos resultados



Fonte: Autor.

5.1. Preparação do banho

O banho eletroquímico é produzido com base em parâmetros observados em trabalhos que descrevem a produção de filmes finos de LAE à base de CoFeNi, como o apresentado por FREITAS et al.,2023 onde se mostra que a técnica de eletrodeposição possibilita a deposição de filmes finos de LAE. Dessa maneira foram utilizados sais dos elementos conforme a tabela 1, e equipamentos e vidrarias que foram utilizados são os descritos na tabela 3. Vale ressaltar que para o presente trabalho, foram preparados 4 banhos para LAE CoFeNiMnSn, onde esses eram preparados, conforme o comportamento dos elementos depositados. Além desse Foi

preparado um banho para outra LAE de composição CoFeNiMoW, conforme mostra a tabela 2.

Tabela 1; reagentes com suas respectivas funções e concentrações que foram utilizadas para síntese do filme fino de CoFeNiMnSn.

Sais	Função	Concentração em cada banho (Mol/L)			
		Banho 1 pH 4	Banho 2 pH 5,5	Banho 3 pH 4,88	Banho 4 pH 4,70
Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Agente Complexante	0,1M	0,2M	0,2M	0,2M
Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)	Mobilidade Iônica	0,05M	0,5M	0,5M	0,5M
Cloreto de Estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Fonte de Estanho	0,005M	0,001M	0,001M	0,0005M
Sulfato de Níquel	Fonte de Níquel	0,02M	0,05M	0,05M	0,0025M
Sulfato de Cobalto II	Fonte de Cobalto	0,02M	0,02M	0,02M	0,01M
Sulfato de Ferro III	Fonte de Ferro	0,01M	0,005M	0,005M	0,025M
Sulfato de Manganês II	Fonte de Manganês	0,02M	0,05M	0,1M	0,08M

Fonte: O autor

Tabela 2; reagentes com suas respectivas funções e concentrações que foram utilizadas para síntese do filme fino de CoFeNiMoW.

(Continuação)

Sais	Função	Concentração em cada banho (Mol/L)
		Banho pH ≥ 5
Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Agente Complexante	0,2M
Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)	Mobilidade Iônica	0,2M
Molibdato de Sódio	Fonte de Molibidênio	0,02M
Sulfato de Níquel	Fonte de Níquel	0,04M

Tabela 2; reagentes com suas respectivas funções e concentrações que foram utilizadas para síntese do filme fino de CoFeNiMoW.

(Conclusão)		
Sais	Função	Concentração em cada banho (Mol/L)
Banho pH ≥ 5		
Sulfato de Cobalto II	Fonte de Cobalto	0,02M
Sulfato de Ferro III	Fonte de Ferro	0,01M
Tungstato de Sódio	Fonte de Tungstênio	0,1M

Fonte: O autor

Tabela 3: equipamentos e vidrarias utilizados com sua respectiva função.

Equipamentos/vidrarias	Função
Balão volumétrico 250 ml	Preparação da solução
Copo de Becker 250 ml	Adicionar os sais para pesagem
Balão volumétrico 250 ml	Preparação da solução
Copo de Becker 250 ml	Adicionar os sais para pesagem
Espátula	Coletar os sais
Pisseta de 500 ml	Para adicionar água deionizada
Balança analítica	Utilizada para medição de massas
pHmetro digital (Akso -AK90)	Verificação do pH da solução
Banho de ressonância	Para ajudar na solubilização dos sais da solução

Fonte: O autor

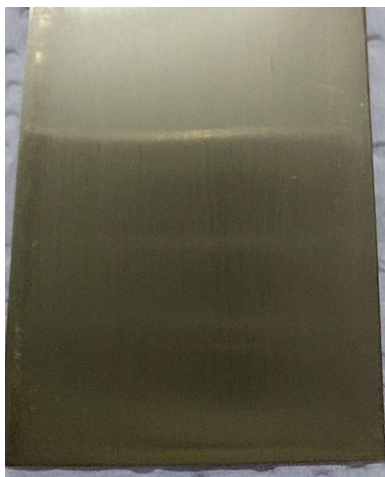
5.2. Tratamento da superfície do Substrato

Para esta etapa, o substrato utilizado foi um material de latão de grau comercial, de área geométrica de 5 cm², onde ele era submetido a um tratamento da superfície com auxílio de lixas com diferentes granulometrias, com essa etapa realizada, o procedimento avançava para início da eletrodeposição.

5.3. Eletrodeposição

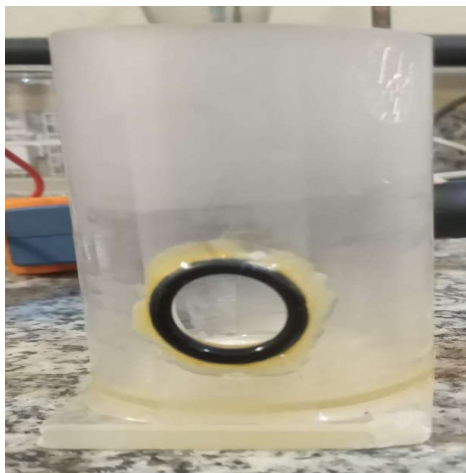
O processo de eletrodeposição ocorreu sobre um substrato de latão (figura 9) de grau comercial, utilizando uma célula eletroquímica de acrílico (figura 10), com uma abertura com área de $1,65\text{cm}^2$, na qual está estará acoplada a um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 302 (figura 11), utilizando técnica potenciostática- corrente contínua sistema de três eletrodos, trabalho, referência (Ag/AgCl) e contra eletrodo (rede de platina). O potenciostato é o fornecedor de densidade de corrente; para o trabalho em questão foi utilizado os valores 5, 10, 20, 30 e 50 e 100 mAcm^2 com um tempo fixo de deposição de 1200s para o banho de CoFeNiMnSn e 780s para o banho de CoFeNiMoW preparado com diferentes valores de pH.

Figura 9 – Substrato de latão



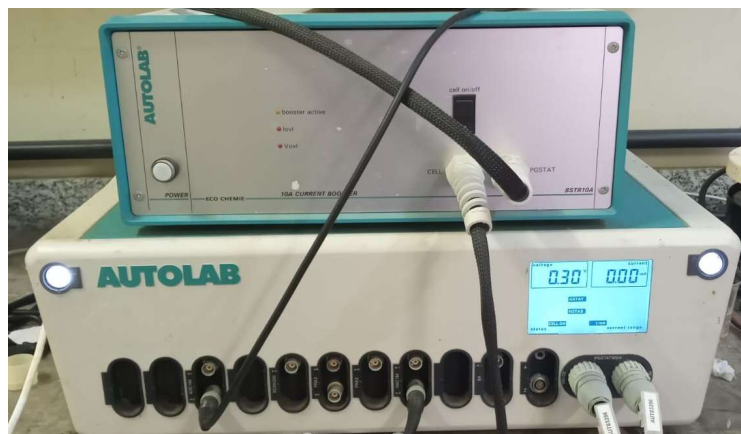
Fonte: Autor

Figura 10 – Célula de acrílico



Fonte: Autor

Figura 11 – Potenciostato/Galvanostato autolab



Fonte: Autor

5.4. Caracterização Física

Para esta etapa foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), para a investigação sobre a composição das ligas formadas, por meio desta técnica utilizada é possível obter os valores reais de cada elemento presente na liga formada. Além dessas técnicas, foi utilizada a Difratometria de Raios-x (DRX) para determinar a estrutura cristalina das ligas e verificar se há realmente a formação do filme esperado na forma de uma solução sólida sem a presença de compostos intermetálicos. Adicionalmente, para a liga CoFeNiMoW foi empregada a técnica de espectroscopia Mossbauer com o intuito de se conhecer melhor o ordenamento dos átomos de Fe na estrutura da liga formada.

6. Resultados e Discussão

6.1. Análise composicional e caracterização filmes CoFeNiMnSn e CoFeNiMoW.

Com a realização da parte experimental dos banhos eletroquímicos, descrito na tabela 1, foram obtidas cinco amostras em cada banho, com isso elas apresentaram os seguintes resultados mostrados nas tabelas e gráficos descritos abaixo:

6.1.1 Banho eletroquímico 1

Foram obtidos os seguintes resultados referentes ao banho eletroquímico 1.

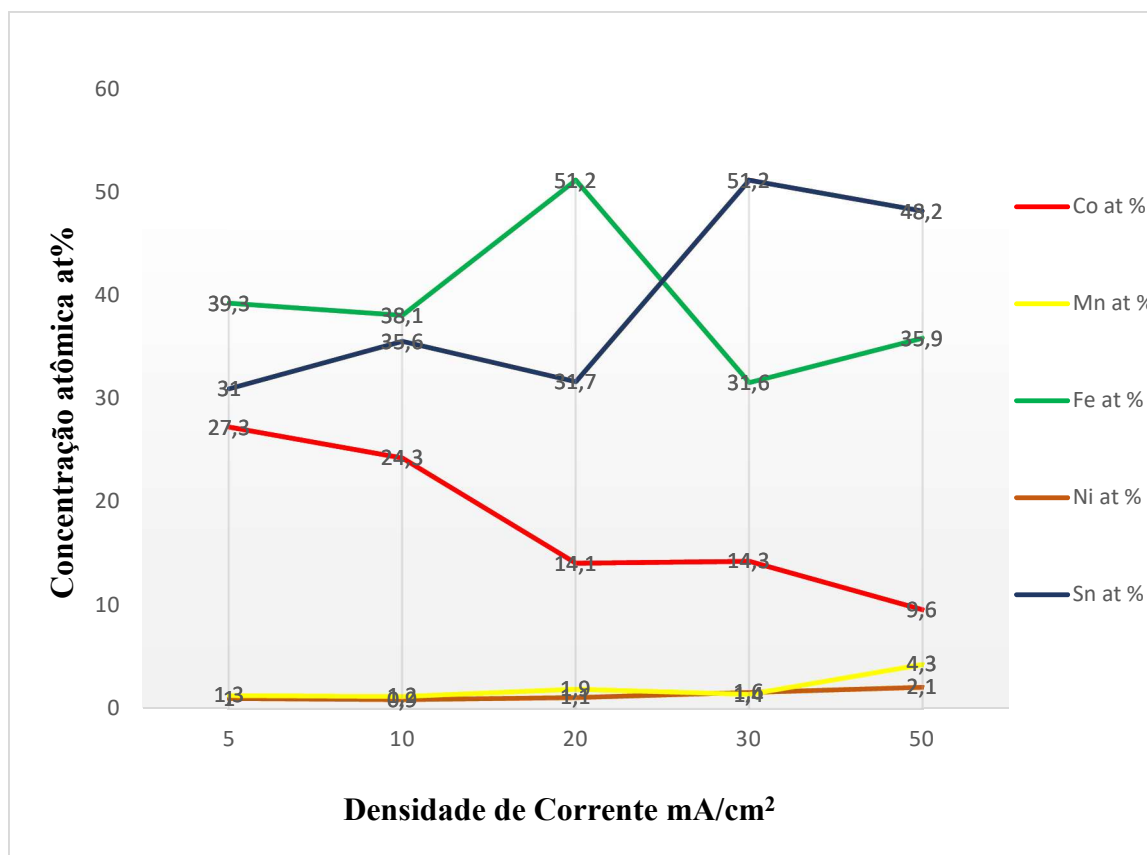
4. Tabela 4: Composição dos componentes obtidos por amostras em relação ao banho eletroquímico 1 pH

Amostra	i (mA/cm ²)	Proporção at.% dos elementos				
		Co	Fe	Ni	Mn	Sn
1	5	27,3	39,3	1	1,3	31
2	10	24,3	38,1	0,9	1,2	35,6
3	20	14,1	51,2	1,1	1,9	31,7
4	30	14,3	31,6	1,6	1,4	51,2
5	50	9,6	35,9	2,1	4,3	48,2

i – Densidade da corrente medida em mA/Cm²; Co – Cobalto; Fe – Ferro; Ni – Níquel; Mn – Manganês; Sn – Estanho.

Fonte: O autor

Gráfico 1: ilustração do comportamento dos metais eletrodepositados do banho 1 via eletrodeposição.



Fonte: O autor

Com base nos resultados obtidos, foi observado que a eletrodeposição ocorreu, entretanto, o filme fino de LAE, não foi formado em nenhuma das amostras, visto que em todas as densidades de correntes que foram aplicadas, assim como concentração utilizadas dos elementos em questão, o comportamento das amostras foi diferente do esperando, estando fora da porcentagem atômica mínima e máxima, no qual é estabelecida para ser considerado uma liga de alta entropia, 5% até 35% de cada elemento (YEH, et al., 2004). Fora isso, foi observado que ocorreu uma predominância dos elementos Fe e Sn o que indica a facilidade que esses elementos possuem em serem depositados mesmo possuindo as menores concentrações no presente banho eletroquímico.

Por meio deste comportamento observado, foi preparado um novo banho eletroquímico, onde as concentrações dos elementos que apresentaram maior teor atômico, foram reduzidas, além disso, houve ajuste nas concentrações, do agente complexante e do sulfato de sódio, para favorecer a mobilidade iônica, do Mn e do Ni visto que o teor deles foi bem abaixo do mínimo.

6.1.2. Banho eletroquímico 2

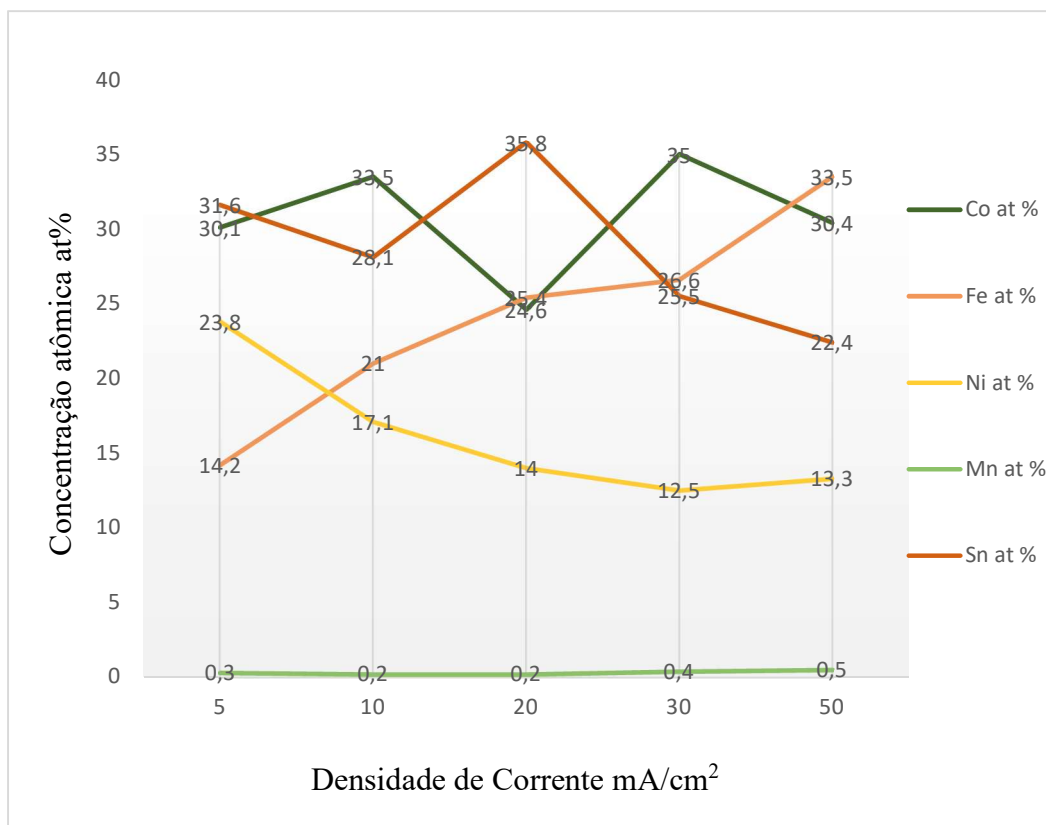
Tabela 5: Composição dos componentes obtidos por amostras em relação ao banho eletroquímico 2 pH 5,5.

Amostra	i (mA/cm ²)	Proporção at% dos elementos				
		Co	Fe	Ni	Mn	Sn
1	5	30,1	14,2	23,8	0,3	31,6
2	10	33,5	21	17,1	0,2	28,1
3	20	24,6	25,4	14	0,2	35,8
4	30	35	26,6	12,5	0,4	25,5
5	50	30,4	33,5	13,3	0,5	22,4

i – Densidade da corrente medida em mA/Cm²; Co – Cobalto; Fe – Ferro; Ni – Níquel; Mn – Manganês; Sn – Estanho.

Fonte: O autor

Gráfico 2: ilustração do comportamento dos metais eletrodepositados do banho 2 via eletrodeposição



Fonte: O autor

Com as mudanças realizadas por meio dos resultados obtidos no banho 1, é observado o fator concentração dos elementos, visto que com a mudança da mesma para o Sn, sua predominância, que em relação ao banho anterior, nas densidades de correntes 30 e 50 mA/cm² foi no valor de 51,2% e 48,2% de massa atômica respectivamente, foram reduzidas para 25,5% e 22,4% de massa atômica, respectivamente. Fora isso, o Ni, obteve uma melhora, significativa, onde seu teor na densidade de 5 mA/cm² foi de 23,8%, e no banho 1 sendo aplicada a mesma densidade o valor foi de 1%, para o Mn, não houve melhora na sua deposição, e isso favoreceu mudança novamente em sua concentração, visto que o comportamento observado pelos demais ou reduziram o seu teor, com a redução da concentração do elemento no banho, ou o contrário. Esse comportamento observado, mostra uma inefetividade na síntese do filme fino de LAE, em nenhuma das densidades aplicadas no banho 2, fora que em nenhuma densidade aplicada todos os elementos ficaram próximo da proporção molar igual ou entre 5% e 35%.

Mediante a isso, para a buscar pelo filme fino de LAE, houve mudanças nas concentrações dos elementos e novos testes realizados.

6.1.3. Banho eletroquímico 3

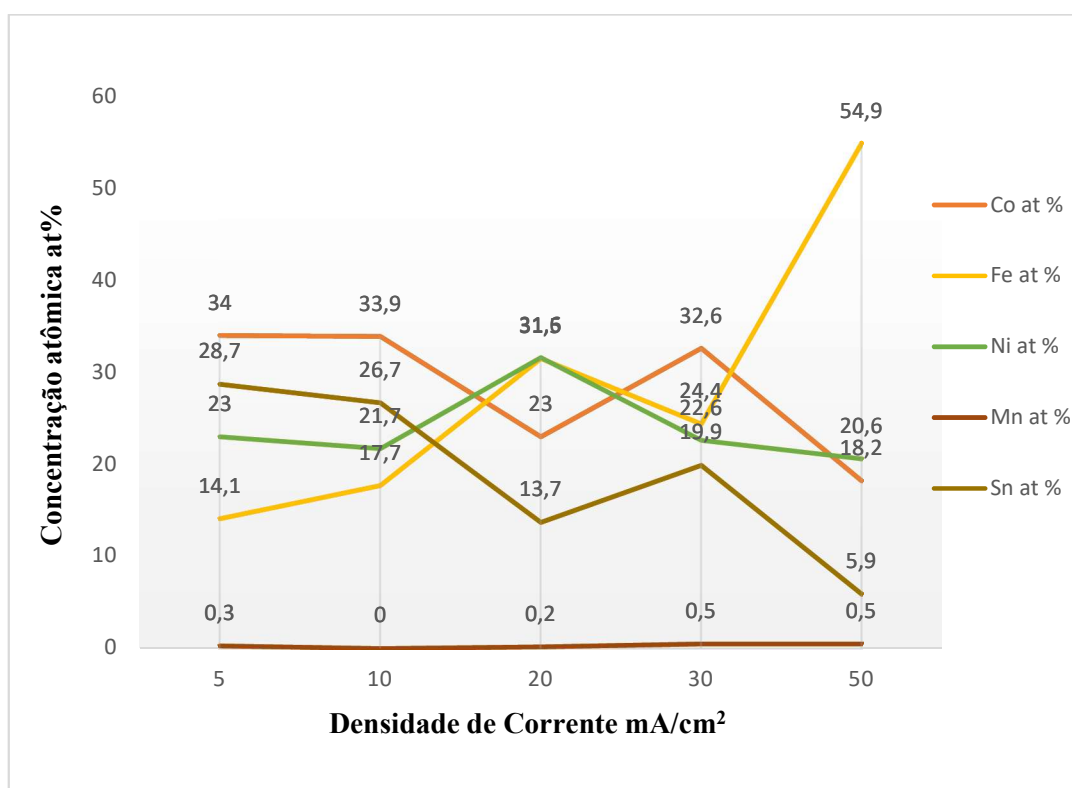
Tabela 6: Composição dos componentes obtidos por amostras em relação ao banho eletroquímico 3 pH 4,88.

Amostra	i (mA/cm ²)	Proporção At.% dos elementos				
		Co	Fe	Ni	Mn	Sn
1	5	34	14,1	23	0,3	28,7
2	10	33,9	17,7	21,7	0	26,7
3	20	23	31,5	31,6	0,2	13,7
4	30	32,6	24,4	22,6	0,5	19,9
5	50	18,2	54,9	20,6	0,5	5,9

i – Densidade da corrente medida em mA/cm²; Co – Cobalto; Fe – Ferro; Ni – Níquel; Mn – Manganês; Sn – Estanho.

Fonte: O autor

Gráfico 3: ilustração do comportamento dos metais eletrodepositados do banho 3 via eletrodeposição.



Fonte: O autor

As mudanças realizadas na concentração desse banho, foi em preferência para o Mn, visto que sua presença, quase não foi detectada nos banhos anteriores, e com o aumento da

concentração, foi esperado que o mesmo entrasse na faixa de 5% ate 35% para ser enquadrado como Hea. Contudo, não houve mudança no seu comportamento e sim nos demais elementos, visto que o Co, nos banhos anteriores, não teve sua predominância, com essa mudança, passou a ter nas densidades 5, 10 e 30 mA/cm², além disso, o Ni teve na densidade 20 mA/cm² e o Fe em 50 mA/cm². O fator concentração e densidade de corrente, influencia diretamente nas deposições dos elementos (POPESCO et al., 2021) e com os testes realizados, é observado isso, assim como no trabalho de Freitas e colaboradores em 2023, onde é evidenciado a síntese de filmes finos de liga de alta entropia Co₃₀ Fe₂₁ Ni₁₉ Mo₂₅ W₅; novos testes foram realizados, e ajustes na concentração do Mn foram feitos, buscando um aumento em sua presença atômica na eletrodeposição.

6.1.4. Banho eletroquímico 4

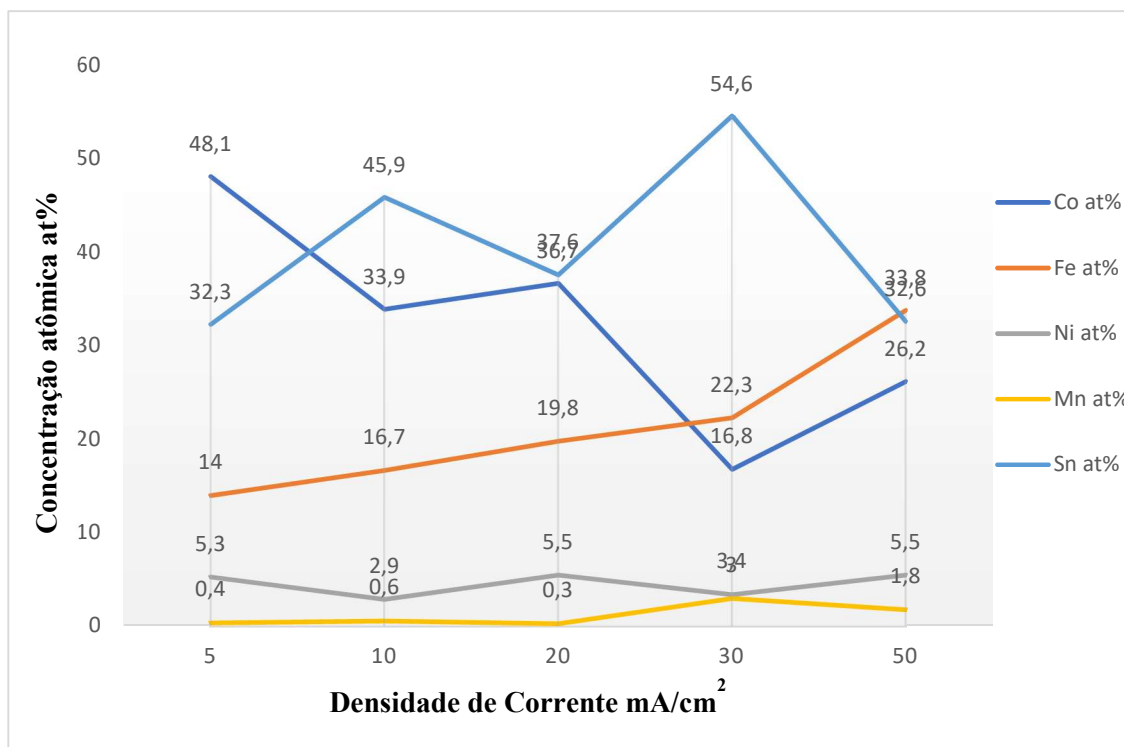
Tabela 7: Composição dos componentes obtidos por amostras em relação ao banho eletroquímico 4 pH 4,70.

Amostra	i (mA/cm ²)	Proporção at% dos elementos				
		Co	Fe	Ni	Mn	Sn
1	5	48,1	14	5,3	0,4	32,3
2	10	33,9	16,7	2,9	0,6	45,9
3	20	36,7	19,8	5,5	0,3	37,6
4	30	16,8	22,3	3,4	3	54,6
5	50	26,2	33,8	5,5	1,8	32,6

i – Densidade da corrente medida em mA/cm²; Co – Cobalto; Fe – Ferro; Ni – Níquel; Mn – Manganês; Sn – Estanho.

Fonte: O autor

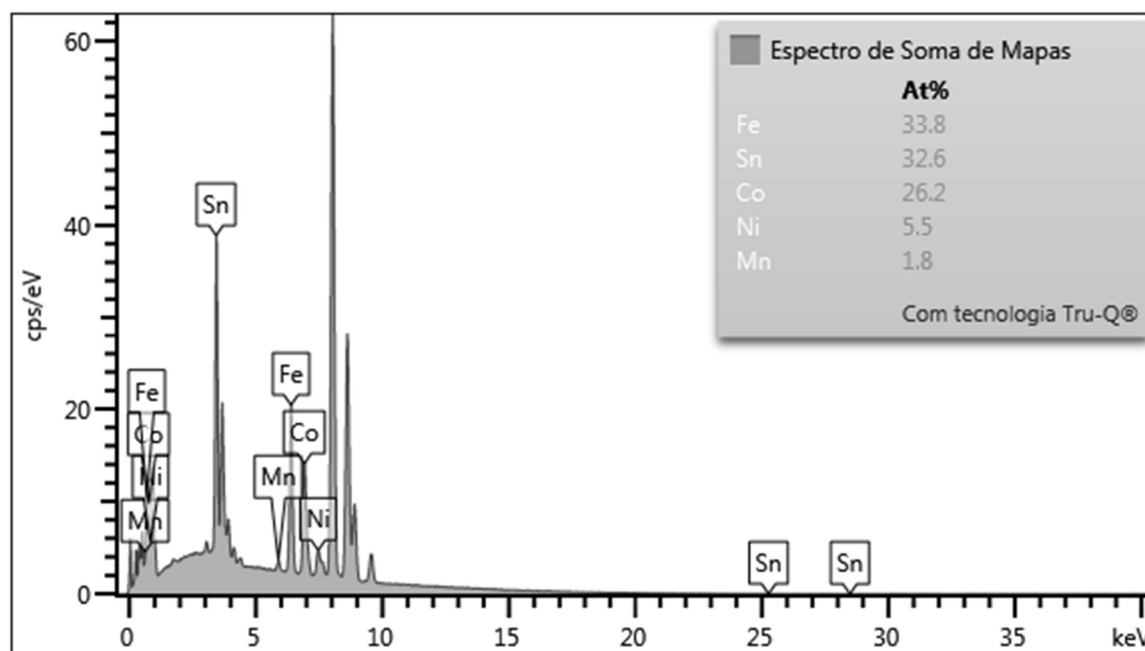
Gráfico 4: ilustração do comportamento dos metais eletrodepositados do banho 4 via eletrodeposição



Fonte: O autor

Realizado o ajuste de concentração de Mn foi observado que a densidade de corrente 50 mA/cm² foi a que melhor apresentou proporção atômica dos elementos e ficou nítido a melhora da presença de todos os componentes, com exceção do Mn. Pois foi o único que ficou abaixo do intervalo de 5% até 35%. Contudo, com alguns ajustes, será possível fazer a síntese completa do filme fino de alta entropia de CoFeNiMnSn. Fora isso, outro fator que evidencia a eletrodeposição dos elementos é a imagem dos picos relacionados, onde mostra a presença de todos, figura 12.

Figura 12 – EDS para a liga obtida com densidade de corrente 50 mA/cm² banho eletroquímico 4.



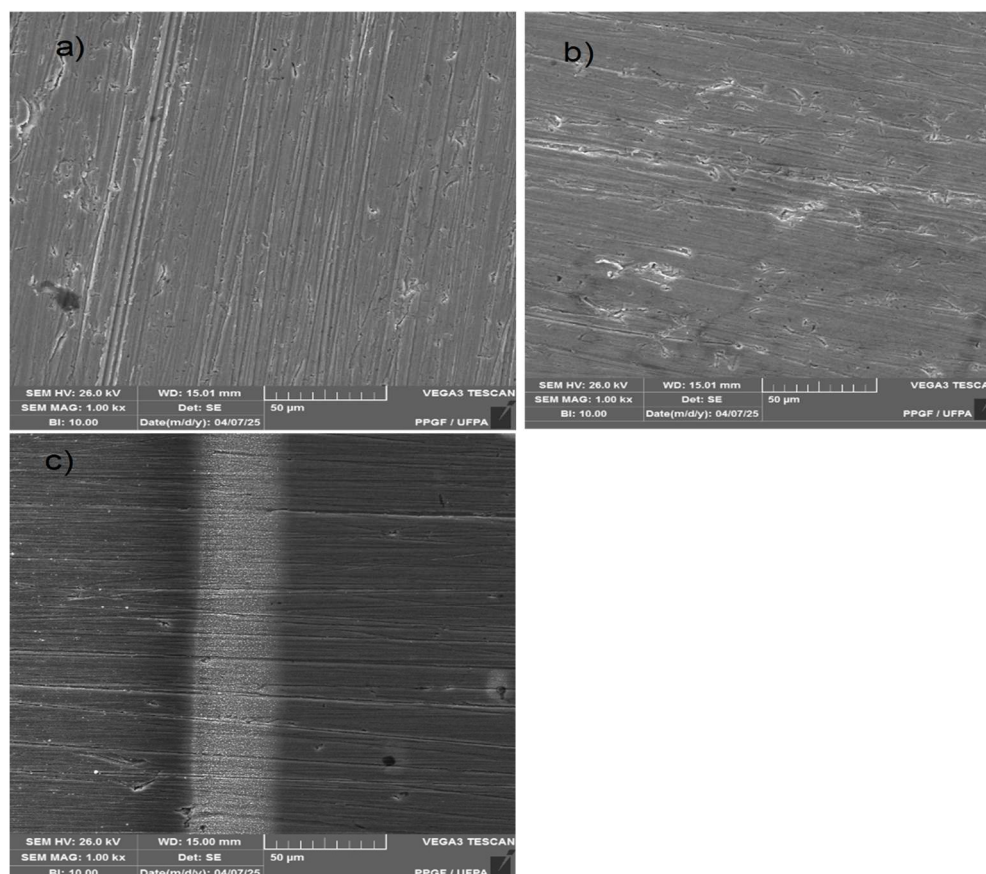
Fonte: O autor

Com base nos dados obtidos, foi evidenciado que o teor de Mn em todos os banhos, não atingiu o valor mínimo de 5% de massa atômica, no entanto foi observado que os demais elementos, como mostrado no gráfico 4 apresentam valores de massa atômica, para ser considerado liga de alta entropia (YEH, et al., 2004). Além disso, o método aplicado em meio aquoso é pouco investigado, dessa forma, resultados com os elementos em questões, como, Mn e Sn, não há referência diretamente ligada. Contudo, foi observado que o comportamento dos demais elementos, tendo preferência para a deposição de Co, Fe, Sn, em um único caso, banho 3, densidade de corrente aplicada 20 mA/cm² o Ni apresentou o maior teor de massa atômica depositada.

Mediante ao exposto, a ausência do Ni e Mn, em quase todos os banhos, pode ser explicada devido a concentração do agente complexante, que nesse caso é o citrato de sódio, não ter sido adicionado com uma concentração ideal, visto que, é relatado que o fator presença de complexante, favorece a liberações de íons para a eletrodeposição (VIVEGNIS et al., 2019). Além disso, com a análise de todos os banhos é evidenciado uma rota para síntese de filmes com 4 elementos, visto que o banho 2, em todas as densidades aplicadas foi insignificante o teor de Mn, mas os demais elementos apresentaram uma composição com próxima igualdade atômica e para esse tipo de liga, ainda não há referência que aborde tal possibilidade de síntese por meio dessa rota, somente os trabalhos que utilizam fusão usando elevadas temperaturas e investigando por voltametria cíclica (DE YAN et al., 2011; CAO et al., 2013).

A figura 13 a-c, representa as imagens típicas do MEV de LAEs obtidas em 5, 20 e 50 mAcm^{-2} para o sistema CoFeNiMnSn, que evidenciam a formação de filmes finos após a eletrodeposição, cobrindo todo o substrato e de maneira uniforme, resultando em uma morfologia planar em todas as imagens.

Figura-13 Imagens MEV típicas de filmes finos de LAE obtidos a 5 (a), 20 (b) e 50 (c) mAcm^{-2} .



Fonte: O autor

6.1.5. Banho Eletroquímico CoFeNiMoW.

Para o banho em questão, os seguintes resultados foram obtidos mostrados na tabela 8.

Tabela 8: Composição dos componentes obtidos por amostras em relação ao banho CoFeNiMoW $\text{pH} \geq 5$.

(Continuação)

Amostra	i (mA/cm^2)	Proporção at.% dos elementos				
		Co	Fe	Ni	Mo	W
1	10	37,5	39,5	1,5	16,5	5
2	20	32,5	47,5	2,5	10	7,5

Tabela 8: Composição dos componentes obtidos por amostras em relação ao banho CoFeNiMoW pH ≥ 5 .

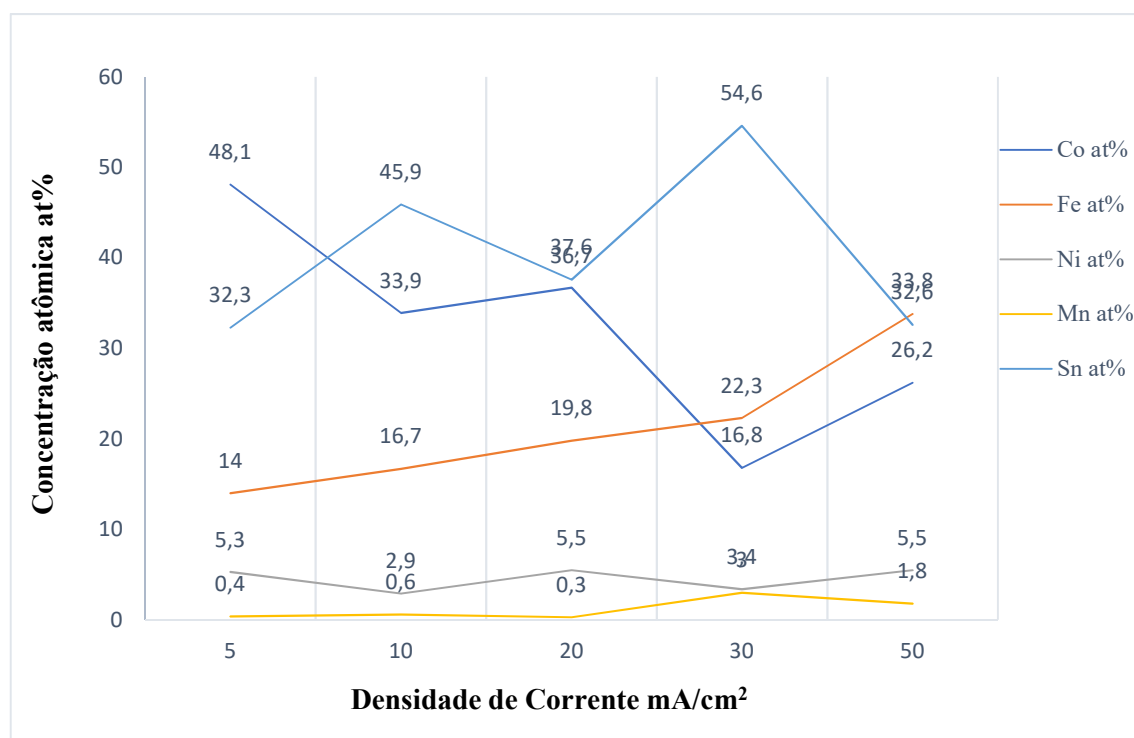
(Conclusão)

Amostra	i (mA/cm ²)	Proporção at.% dos elementos				
		Co	Fe	Ni	Mo	W
3	30	36,5	35,5	3,5	15	9,5
4	50	29,9	20,8	19,1	25,1	5,1
5	100	13	36,5	12,5	35,5	2,5

i – Densidade da corrente medida em mA/cm²; Co – Cobalto; Fe – Ferro; Ni – Níquel; Mo – Molibdênio; W – Tungstênio.

Fonte: O autor

Gráfico 5: ilustração do comportamento dos metais eletrodepositados do banho CoFeNiMoW.via eletrodeposição.



Fonte: O autor

A composição dos filmes finos da LAE, analisada por meio de EDS, conforme mostrado no gráfico 5, O efeito marcante de i_c na composição dos filmes finos da liga é claramente notado para todos os cinco constituintes mostrados no gráfico 4 sob as condições propostas, evidenciam que Fe e Co são os principais elementos nos filmes finos para valores de $i_c \leq 30 \text{ mAcm}^{-2}$, enquanto Fe e Mo são predominantes para $i_c > 30 \text{ mAcm}^{-2}$. Por exemplo, a composição do filme

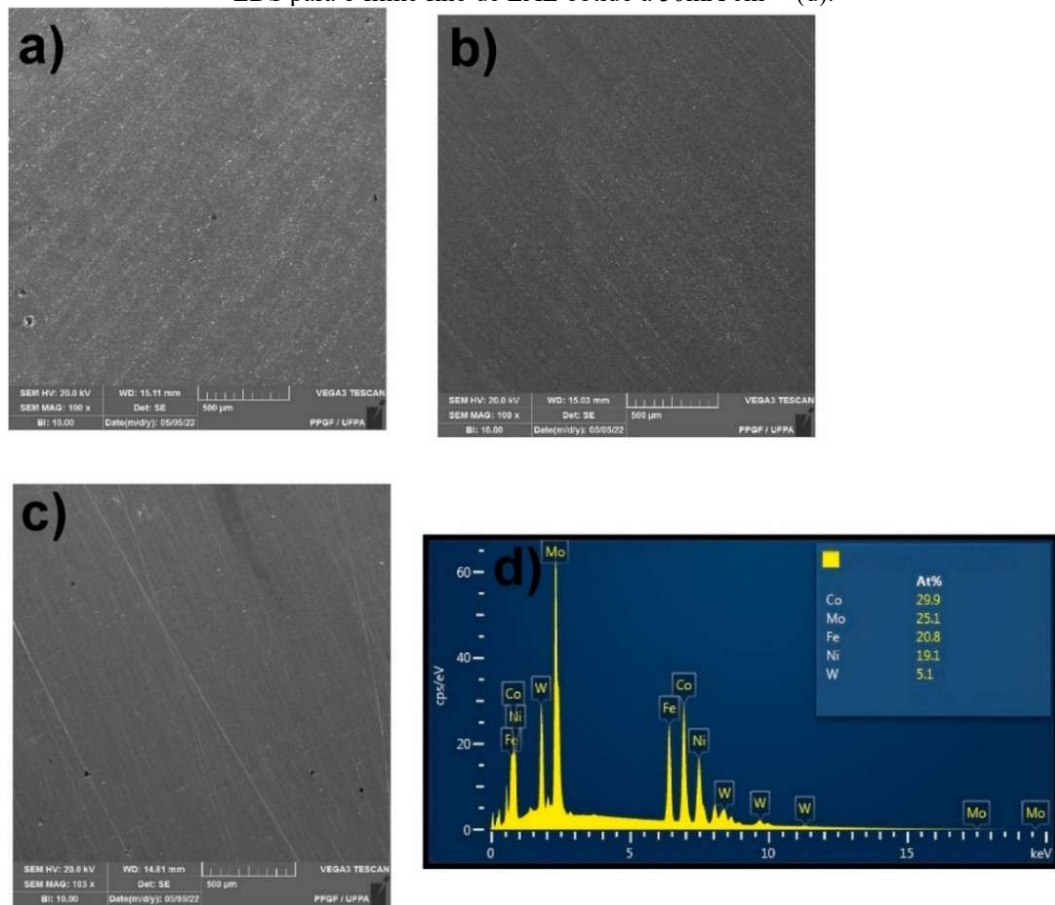
fino obtido em $i_c = 50 \text{ mAcm}^{-2}$ é $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{19}\text{Mo}_{25}\text{W}_5$, que está próximo da composição ideal da LAE (20 at % de Fe e Ni no caso de um HEA composto de cinco elementos), relatado por DEHESTANI et al., (2020) para LAE CoFeNiMoW produzidos por eletrodeposição de pulso em meio aquoso. Neste trabalho, composições de ligas semelhantes foram obtidas em contraste com nossos resultados; no entanto, o modo de eletrodeposição pulsada não pode ser ampliado em comparação ao regime galvanostático relatado aqui.

A figura 14 a-c, assim como a figura 13 a-c, mostram as imagens do MEV típicas de LAE obtidas em 30, 50 e 100 mAcm^{-2} , respectivamente. Após o processo de eletrodeposição, foi observado que os filmes formados cobrem lateralmente todo o substrato de latão, o que ocasiona a formação de uma morfologia planar em todas as condições estudadas. Além disso, na figura 13-d, mostra o EDS para o filme de LAE obtido em 50 mAcm^{-2} , os picos analisados e relacionados aos cinco elementos presentes no filme são observados, e isso mostra uma forte evidência da LAE nas condições propostas (dados de DRX e ^{57}Fe Mössbauer também apoiam essa suposição), como no trabalho de AHMADKHANIHA e colaboradores 2022, onde é relatado a síntese da LAE NiCoCuMoW via eletrodeposição aquosa galvanostática. Contudo, sem evidência estrutural demonstrada na formação da liga, como DRX, mas mostra uma alta quantidade de oxigênio (20% at.) detectada nos eletrodepósitos; isso fomenta a indicação de presença de óxidos e hidróxidos metálicos em vez da formação de LAE.

A técnica de difratometria de raios-x (DRX) foi utilizada com o intuito de se conhecer a estrutura da liga formada como mostrado na figura 15 para as ligas de CoFeNiMoW obtidas de 10 até 100 mA/cm^2 . Em todos os casos não se observa a presença de picos cristalinos relativos a formação do filme formado, sendo os picos observados todos relativos ao substrato de latão, mesmo os experimentos sendo realizados na condição de ângulo rasante, mais adequado no caso de filmes finos, para favorecer os possíveis picos cristalinos do material formado e minimizar os picos mais intensos do substrato. Esses resultados indicam que muito provavelmente a liga formada é amorfa, sem uma estrutura definida como, por exemplo, cúbica ou hexagonal, como no caso de LEAs formadas por outros métodos de preparação e com elementos com raios atômicos parecidos. Esta evidência é melhor visualizada na amostra preparada com $i_c = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, onde o presente ombro representado pela linha tracejada, sugere um estado de amorfização dos filmes finos de LAE CoFeNiMoW (ligas eletrodepositadas de CoFeNi mostrariam picos de difração definidos devido aos seus estados cristalinos). Foi relatado que ligas multicomponentes, compostas de metais Co, Fe e Ni mais Mo, podem formar um estado amorfo devido à sua grande diferença no raio atômico

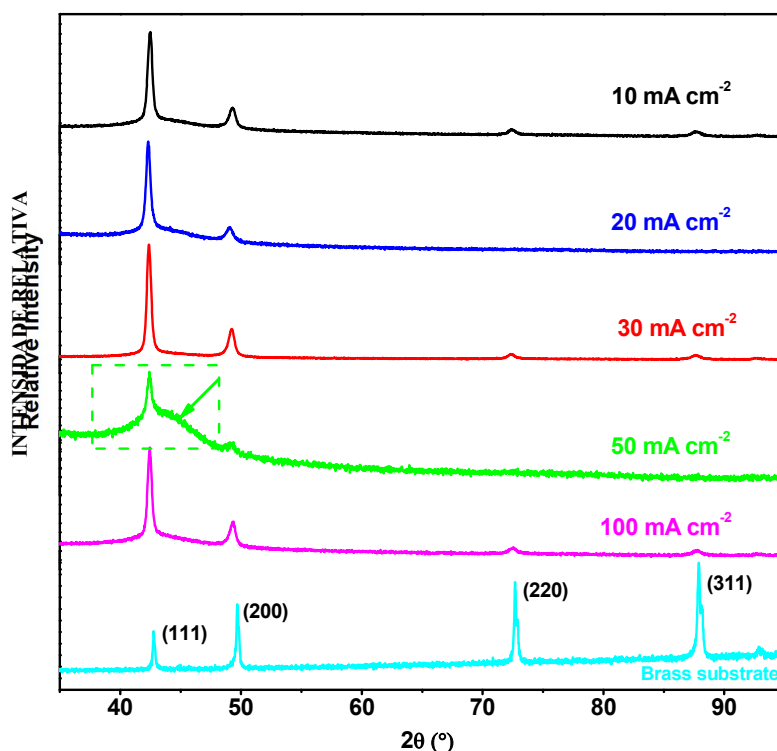
(RODRIGUEZ., 2004). Nesse sentido, pode-se presumir que as LAEs produzidos aqui formam uma solução sólida amorfa, onde todos os cinco elementos são completamente dissolvidos uns nos outros sem a presença de óxidos/hidróxidos e/ou fases metálicas. Esta é uma evidência adicional da formação de LAEs pelo método proposto. A produção de tais LAEs amorfas tem potencial para ser usada em diferentes aplicações, incluindo materiais magnéticos macios, ligas de revestimento para combustível nuclear e revestimentos solares térmicos (YAN., 2021).

Figura-14 Imagens MEV típicas de filmes finos de LAE obtidos a 30 (a), 50 (b) e 100mA cm⁻²(c). Espectro de EDS para o filme fino de LAE obtido a 50mA cm⁻² (d).



Fonte: O autor

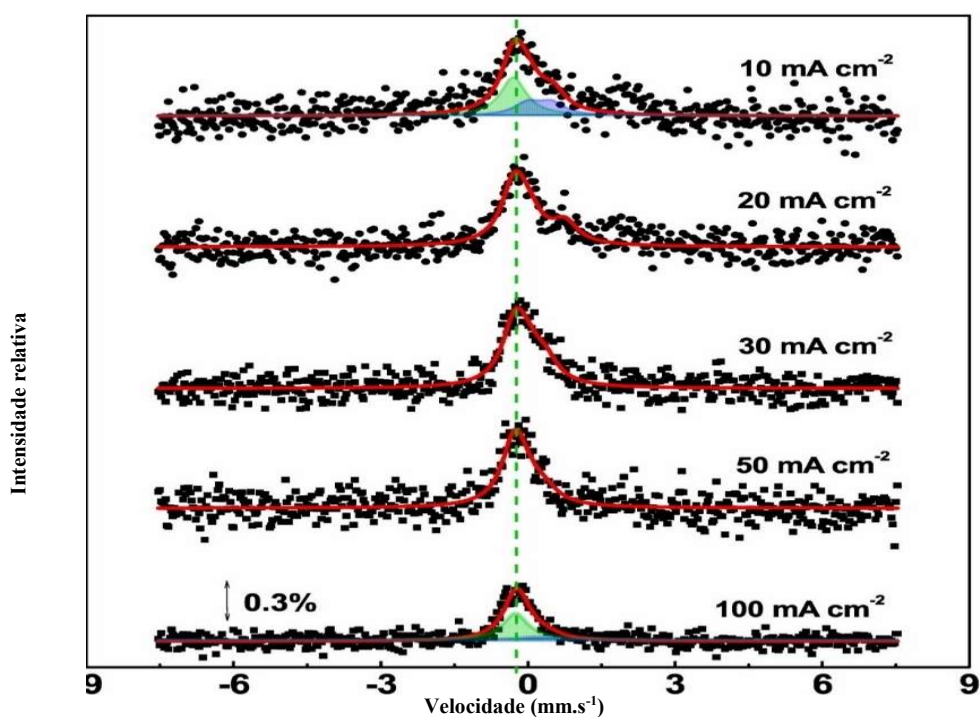
Figura 15 - Padrões de difração de raios X incidentes por raspagem de todos os filmes finos de LAE de CoFeNiMoWo. O padrão de difração de raios X de Bragg-Brentano do substrato de latão também é plotado para comparação. O ressalto destacado na amostra obtida em $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ é devido ao filme fino de LAE.



Fonte: O autor

Considerando que os filmes finos de LAE têm átomos de Fe como constituintes naturais, a espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe traz informações adicionais sobre os ambientes de Fe (densidade de carga - valor δ) e seus estados magnéticos à temperatura ambiente (o estado paramagnético resulta em um singlete ou duplete, enquanto uma ordenação magnética produz um espectro Mössbauer de ⁵⁷Fe de seis linhas). Deve ser reforçado que a espectroscopia MEV de ⁵⁷Fe sonda apenas 150nm de espessura da superfície do filme, consequentemente estamos sondando apenas alguns nanômetros da superfície dos materiais depositados (a interface filme/latão pode basicamente ser descartada). A figura 16 exhibe os espectros de de ⁵⁷Fe registrados à temperatura ambiente para diferentes amostras. Observa-se que os espectros exibem linhas de emissão amplas e assimétricas. A assimetria das linhas de emissão deve estar relacionada à presença de, pelo menos, dois componentes de Fe (espécies de Fe), enquanto o alargamento das linhas de emissão indica o caráter de desordem química dos átomos de Fe nas amostras. Os parâmetros hiperfinos dos ajustes dos espectros são mostrados na tabela 8.

Figura 16 - Espectros de RT CEM dos filmes finos de HEA de CoFeNiMoWo. Os dois subespectros (espécies de Fe) usados para ajustar os espectros são mostrados nas amostras produzidas em $i_c = 10$ e 100 mA cm^{-2} . A linha vertical tracejada indica a posição do singleto.



Fonte: O autor

Tabela 8 - Parâmetros hiperfinos [deslocamento isômero (δ), divisão quadrupolar (Δ), largura de linha (Γ) e fração relativa (A)] dos subespectros usados para ajustar os espectros de ^{57}Fe MEV da figura 14

Amostras (i_c)	Subespectros	$\Delta (\pm 0,02 \text{ mm/s})$	$\Gamma (\text{mm/s})$	$\delta (\pm 0,02 \text{ mm/s})$	Um ($\pm 2\%$)
10 mA cm^{-2}	Singleto	—	0,64	-0,16	62
	Duplo	0,48	0,64	0,37	38
20 mA cm^{-2}	Singleto	—	0,64	-0,16	60
	Duplo	0,72	0,64	0,5	40
30 mA cm^{-2}	Singleto	—	0,64	-0,15	61
	Duplo	0,34	0,64	0,29	39
50 mA cm^{-2}	Singleto	—	0,64	-0,14	88
	Duplo	0,33	0,64	0,32	22
100 mA cm^{-2}	Singleto	—	0,64	-0,12	88
	Duplo	0,35	0,64	0,37	12

Fonte: O autor

O componente magnético (seis linhas simétricas) associado a Fe-Co (NASCIMENTO et al., 2001) ou Fe-Ni (RODRÍGUEZ et al., 2019) ou ligas Fe-Co-Ni (DALY et al., 2021) não pôde ser detectado pela espectroscopia de RT ^{57}Fe MEV. Além disso, os valores de divisão quadrupolo (Δ) de ca. $\sim 0,33$ mm/s estão longe dos valores comumente encontrados em espécies de óxido de Fe (RAMOS-GUIVAR et al., 2021). Assim, a presença dessas espécies de Fe sugere fortemente um estado paramagnético à temperatura ambiente para a fase amorfa da LAE.

As características descritas acima para os espectros de ^{57}Fe CEM nos levam a inferir que os átomos de Fe não são distribuídos homogeneamente em um estado amorfo, ou seja, os átomos de Fe têm, pelo menos, dois ambientes: um consistindo de espécies de Fe com simetria cúbica [ou seja, um singleto que sente gradiente de campo elétrico zero] e alta densidade de elétrons "s" no núcleo de Fe (valor δ negativo) e outro evidenciando espécies de Fe com elétrons "s" muito menores no núcleo de Fe, mas com um valor V_{ZZ} diferente de zero (duplete). O valor de divisão quadrupolar (Δ) do duplete, por exemplo, muda ligeiramente de amostra para amostra, enquanto o deslocamento do isômero (δ) permanece praticamente constante. Novamente, esses parâmetros hiperfinos estão longe das fases comuns de óxido de Fe (RAMOS-GUIVAR et al., 2021), descartando a presença de fases ricas em óxido em nossos filmes finos eletrodepositados. As frações relativas dessas duas espécies de Fe mudam com o aumento de i_c , refletindo a modificação na quantidade de elementos químicos dos filmes finos de LAE de CoFeNiMoW, como também mostrado pelos resultados de EDS. Por outro lado, considerando primeiro as composições de ligas semelhantes do gráfico 4 para as amostras produzidas em $i_c = 10\text{mAcm}^{-2}$ e 30mAcm^{-2} e a ligeira redução da fração de duplete, e também a grande mudança na composição de Co e fração de duplete para a amostra obtida em $i_c = 100\text{mAcm}^{-2}$, podemos inferir que o duplete é devido ao ambiente rico em Co-Fe da fase amorfa, enquanto o singleto deve estar relacionado à fase rica em Fe-Ni, ambos em estado paramagnético, obviamente com Mo e W responsáveis pelo processo de amorfização.

7. CONCLUSÕES

Com as análises realizadas, foi possível observar que a utilização do método da eletrodeposição em meio aquoso; sintetizar filme finos da liga de $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{19}\text{Mo}_{25}\text{W}_5$ em meio aquoso e possibilidade da síntese de filme fino da LAE de $\text{Co}_{26}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_5\text{Mn}_2\text{Sn}_{33}$ que até o presente momento não foi reportada ainda, uma vez que, com os presentes resultados obtidos, principalmente utilizando a densidade de corrente 50mA/cm^2 forneceu a composição aproximada de $\text{Co}_{26}\text{Fe}_{34}\text{Ni}_5\text{Mn}_2\text{Sn}_{33}$, mostrando que a composição está próxima da faixa de

valores para ser considerado uma LAE, o que necessita de novas análises e ajustes na concentração do banho.

Foi evidenciada que a composição formada na eletrodeposição, está ligada diretamente ao fator concentração e densidade de corrente aplicada, como mostrado na mudança da concentração do banho 1 para o banho 2, onde elementos que sofreram o aumento no seu teor, foi devido a mudança na sua concentração no banho, aplicado para o filme fino de CoFeNiMnSn.

A produção de filmes finos de LAE CoFeNiMoW foi demonstrada por eletrodeposição galvanostática direta a partir de um banho aquoso. Variando a densidade de corrente catódica aplicada i_c , LAEs com diferentes composições são obtidos. Em particular, a composição do filme fino de LAE obtido em $i_c = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ é $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{19}\text{Mo}_{25}\text{W}_5$. As análises DRX revelam que os filmes finos de LAE mostram um estado amorfo em todas as condições estudadas, um estado favorecido pela adição de W e Mo que têm raio atômico maior em comparação com elementos Fe, Co e Ni. Além disso, experimentos de ^{57}Fe confirmam o caráter de desordem química dos átomos de Fe nas amostras, evidenciando assim a formação de uma liga de alta entropia onde todos os cinco elementos são completamente dissolvidos uns nos outros, sem a presença de óxidos/hidróxidos e/ou fases magnéticas. Este trabalho abre caminho para a produção de uma variedade de LAE por eletrodeposição galvanostática aquosa, que é uma técnica simples, versátil e econômica.

Com isso, o presente trabalho abordou uma temática simples e de baixo custo para síntese de filmes finos de LAE a base de CoFeNi, utilizando a eletrodeposição em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

- AHMADKHANIHA, Donya; KRUEMMLING, J.; ZANELLA, Caterina. Electrodeposition of high entropy alloy of Ni-Co-Cu-Mo-W from an aqueous bath. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 8, p. 082515, 2022.
- BALARAJU, J.N.; RAJAM, K.S. Electroless deposition of NiCuP, NiWP and NiCu WP alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 195, p. 154-161, 2005.
- BÁRTA, Jiří; IVANOVÁ, Simona; PAZDEROVÁ, Martina. Electrodeposition of high entropy alloy coating from water bath. **Koroze a ochrana materiálu**, v. 62, n. 1, p. 1-5, 2018.
- BORGES, Janaína Galho. Estudos do comportamento magnético de filmes finos eletrodepositados que apresentam magnetização perpendicular. 2007.
- BISWAS, Krishanu et al. High entropy alloys: Key issues under passionate debate. **Scripta materialia**, v. 188, p. 54-58, 2020.
- BRAECKMAN, B. R. et al. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets. **Thin Solid Films**, v. 580, p. 71-76, 2015.
- BRENNER, Abner. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. Elsevier, 2013.
- CANTOR, B, et al. Novel multicomponent alloys. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, Switzerland, v 24-25, p 1-6, 2005.
- CAO, Peng et al. Electrodeposition of quaternary Mg-Zn-Li-Ca alloys from molten salts. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 3, n. 23, p. 861-865, 2013.
- CHENG, Keng-Hao et al. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) Nx coatings by reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3185-3190, 2011.
- DALY, Rakia et al. Microstructure, magnetic and Mössbauer studies of mechanically alloyed FeCoNi nanocrystalline powders. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 46, p. 5633-5643, 2021.
- DEHESTANI, Mahboubeh; SHARAFI, Shahriar; KHAYATI, Gholam Reza. The effect of pulse current density on the microstructure, magnetic, mechanical, and corrosion properties of high-entropy alloy coating Fe-Co-Ni-Mo-W, achieved through electro co-deposition. **Intermetallics**, v. 147, p. 107610, 2022.
- DE YAN, Yong et al. Direct electrodeposition of quaternary Mg-Li-Al-Zn alloys from their chloride melts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, n. 6, p. D317, 2011.
- FEIZABAD, Mohammad Hossein Khazaei; SARVESTANI, Elham; KHAYATI, Gholam Reza. Modeling and optimization of chemical composition of nano/amorphous Fe₄₀ Ni₄₀ B₂₀ Zr₂₀ alloy prepared via high-energy ball milling with enhanced soft magnetic properties; A mixture design approach. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 841, p. 155646, 2020.
- FENG, Xingguo et al. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. S424-S427, 2013.

- FREITAS, G. F. N. et al. Direct electrodeposition of CoFeNiMoW high entropy alloy thin films from aqueous medium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 309, p. 128438, 2023.
- GEARHART, C, A. Einstein before 1905: The early papers on statistical mechanics. **American Journal of Physics**, v. 58, n. 5, p. 468-480, 1990.
- GREER, A. L. Confusão por design. **Nature**, v. 366, n. 6453, pág. 303-304, 1993.
- HEMPHILL, Michael Alexander et al. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 60, n. 16, p. 5723-5734, 2012.
- HUANG, P.-K. et al. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 1-2, p. 74-78, 2004.
- JIN, Bingqian et al. Microstructure and properties of laser re-melting FeCoCrNiAl_{0.5} Six high-entropy alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 867-873, 2018.
- KAO, Y, F., et al. Microstructure and mechanical property of as-cast,-homogenized, and-deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 57-64, 2009.
- KAO, Y, F., et al. Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. **Journal of alloys and compounds**, v. 509, n. 5, p. 1607-1614, 2011.
- KARLSSON, Dennis et al. Elemental segregation in an AlCoCrFeNi high-entropy alloy—A comparison between selective laser melting and induction melting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p. 195-203, 2019.
- KATAKAM, Shravana et al. Laser assisted high entropy alloy coating on aluminum: microstructural evolution. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 10, 2014.
- LI, H. Et al. Controllable eletrochemical snthesis and magnetic behaviors of Mg-Mn-Fe- Co-Ni-Gd alloy films. **J Alloys Compd.** 598, p. 161-165, 2014.
- LI, Wei; LIU, Ping; LIAW, Peter K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review. **Materials Research Letters**, v. 6, n. 4, p. 199-229, 2018.
- MA, S. G.; ZHANG, Yong. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 532, p. 480-486, 2012.
- MIRACLE, D, B.; SENKOV, O, N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448-511, 2017.
- MIZUSHIMA, I. Et al. Identification of an anomalous phase in Ni-W electrodeposits. **Surface & Coatings Technology**, V.202, p. 3341-3345, 2008.
- MIZUSHIMA, I. Et al. Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits. **Electrochim Acta**, v51, p.888-896, 2005.
- MIZUSHIMA, I. Et al. Residual stress in Ni-W electrodeposits. **Electrochim Acta**, v51, p.6128-6134, 2006.
- NASCIMENTO, V. P. et al. Single magnetic domain precipitates of Fe/Co and Fe and Co in Cu matrix produced from (Fe-Co)/Cu metastable alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 4, p. 665, 2001.

PASA, A. A., Munford, M. L., Electrodeposition – Encyclopedia of Chemical Processing. **New York: Dekker Encyclopedias**, 821-832 (2006).

POPESCU, A, M, J. et al. Electrodeposition, Characterization, and Corrosion Behavior of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Thin Films. **Coatings**, v. 11, n. 11, p. 1367, 2021.

RAMOS-GUIVAR, Juan A.; FLORES-CANO, Diego A.; CAETANO PASSAMANI, Edson. Differentiating nanomaghemite and nanomagnetite and discussing their importance in arsenic and lead removal from contaminated effluents: A critical review. **Nanomaterials**, v. 11, n. 9, p. 2310, 2021.

REDDY, Kunda Siri Kiran Janardhana; CHOKKAKULA, LP Pavithra; DEY, Suhash alloyRanjan. Strategies to engineer FeCoNiCuZn high entropy alloy composition through aqueous electrochemical deposition. **Electrochimica Acta**, v. 453, p. 142350, 2023.

RODRIGUEZ, VA Peña et al. Nanocrystallization process in Finemet-type alloys followed by in situ ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. **Journal of alloys and compounds**, v. 379, n. 1-2, p. 23-27, 2004.

RODRÍGUEZ, VA Peña et al. Fe₅₀Ni₅₀ synthesized by high energy ball milling: A systematic study using X-ray diffraction, EXAFS and Mössbauer methods. **Materials Characterization**, v. 149, p. 249-254, 2019.

SENKOV, O. N. et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. **Intermetallics**, v. 19, n. 5, p. 698-706, 2011.

SENKOV, O. N. et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. **Journal of alloys and compounds**, v. 509, n. 20, p. 6043-6048, 2011.

SENKOV, O. N.; WOODWARD, C. F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 529, p. 311-320, 2011.

SERBAN, Beatrice-Adriana et al. Non-Aqueous Electrodeposition and Characterization of AlCrCuFeNi High Entropy Alloy Thin Films. **Materials**, v. 15, n. 17, p. 6007, 2022.

SILVA, R. C., Ligas amorfas de CoP eletrodepositadas: propriedades magnéticas e morfológicas. Tese de Doutorado, Curso de PósGraduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2004)

SHOJAEI, Zahra; KHAYATI, Gholam Reza; DAREZERESHKI, Esmacel. Review of electrodeposition methods for the preparation of high-entropy alloys. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 29, n. 9, p. 1683-1696, 2022.

SOARE, V. et al. Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 533-539, 2015.

TANG, Zhi et al. Alloying and processing effects on the aqueous corrosion behavior of high-entropy alloys. **Entropy**, v. 16, n. 2, p. 895-911, 2014.

TSAI, Che-Wei et al. Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n. 1-2, p. 160-165, 2010.

TSAI, Ming-Hung et al. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy. **Intermetallics**, v. 33, p. 81-86, 2013.

VIVEGNIS, Sebastien et al. Copper–zinc alloy electrodeposition mediated by triethanolamine as a complexing additive and chemical dealloying. **Electrochimica Acta**, v. 319, p. 400-409, 2019.

WANG, X, F. et al. Tensile and compressive mechanical behavior of a CoCrCuFeNiAl 0.5 high entropy alloy. **International Journal of Modern Physics B**, v. 23, n. 06n07, p. 1254-1259, 2009.

WASEKAR, Nitin P. et al. Influence of pulse parameters on the mechanical properties and electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy coatings with high tungsten content. **Corrosion Science**, v. 165, p. 108409, 2020.

YAN, XueHui; LIAW, Peter K.; ZHANG, Yong. Order and disorder in amorphous and high-entropy materials. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 52, p. 2111-2122, 2021.

YAO, Chen-Zhong et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high entropy alloy. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 28, p. 8359-8365, 2008.

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

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

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

YEH, J, W. et al. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements. **Materials chemistry and physics**, v. 103, n. 1, p. 41-46, 2007.

YOOSEFAN, Fateme et al. Synthesis of CoCrFeMnNi high entropy alloy thin films by pulse electrodeposition: Part 1: Effect of pulse electrodeposition parameters. **Metals and Materials International**, v. 26, p. 1262-1269, 2020.

YUE, Tai Man et al. Solidification behaviour in laser cladding of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy on magnesium substrates. **Journal of alloys and compounds**, v. 587, p. 588-593, 2014.

ZHOU, Y. J. et al. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTix with excellent room-temperature mechanical properties. **Applied physics letters**, v. 90, n. 18, 2007.

ZHANG, Y. et al. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. **Mrs Communications**, v. 4, n. 2, p. 57-62, 2014.

ZHANG, Yong. Mechanical properties and structures of high entropy alloys and bulk metallic glasses composites. In: **Materials science forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2010. p. 1058-1061.

ZHANG, Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. **Progress in materials science**, v. 61, p. 1-93, 2014.

