ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

JÚLIO CÉSAR PEREIRA DOS SANTOS

Seção isotérmica a 1200 °C e avaliação termodinâmica preliminar do sistema
Al-Nb-V

Lorena - SP

2018

JÚLIO CÉSAR PEREIRA DOS SANTOS

Seção isotérmica a 1200 °C e avaliação termodinâmica preliminar do sistema
Al-Nb-V

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais na área de concentração de Materiais
Convencionais e Avançados

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Versão Original

Lorena - SP

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Júlio César Pereira dos
Seção isotérmica a 1200 °C e avaliação termodinâmica
preliminar do sistema Al-Nb-V / Júlio César Pereira
dos Santos; orientador Gilberto Carvalho Coelho -
Versão Original. - Lorena, 2018.
84 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2018

1. Ligas de alta entropia. 2. Sistema al-nb-v. 3.
Método calphad. 4. Metais refratários. I. Título. II.
Coelho, Gilberto Carvalho, orient.

*Dedico minha dissertação à minha esposa
Ana Carolina e ao meu filho Arthur.*

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço primeiramente a Deus, em Quem me amparei nos momentos de dificuldade. Agradeço às oportunidades de realização do mestrado e de ampliação dos meus conhecimentos científicos. Agradeço pelas pessoas que passaram pelo meu caminho nesses últimos anos com quem tive o prazer de trabalhar e aprender.

Aos meus pais, Rogério e Clotilde, por todo o suporte dado durante a realização do trabalho e ao incentivo que sempre deram aos meus estudos desde a pré-escola até a pós-graduação. Sem esse incentivo eu não estaria concluindo o mestrado. Agradeço também ao meu irmão Vitor e aos outros familiares que de alguma forma me ajudaram nesses últimos anos.

Ao meu orientador, professor Dr. Gilberto Coelho, por todo suporte, dedicação e paciência demonstrados desde quando eu era apenas um aluno de iniciação científica. Em relação aos anos de mestrado, vou levar para toda a vida o profissionalismo, a dedicação e parte do conhecimento científico do professor Gilberto. Tudo isso me ajudou a crescer em diversos aspectos.

Ao professor Dr. Carlos Angelo Nunes, pelos conhecimentos passados, paciência demonstrada e dicas que auxiliaram no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu amigo e professor Dr. Antonio Augusto pela extrema paciência e disponibilidade ao me ensinar lições importantíssimas sobre termodinâmica computacional, sem as quais, não seria possível terminar este trabalho. De lição levo não só os conhecimentos técnicos, mas também a sua disponibilidade em ajudar as pessoas.

À aluna de iniciação científica Karoline Borowski, por ter participado da realização do trabalho de forma sempre assídua, profissional e competente

Ao Dr. Nabil pela ajuda, também sempre paciente e disponível, no desenvolvimento experimental do trabalho com dicas e ensinamentos.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, Bruno, Vinição, Lucas, Luciano, Danilo, Denis, Fulop, Fred, Caju, He-man, Rafael, André e outros. Todos eles de alguma forma ajudaram a tornar esses últimos dois anos mais leves e proveitosos. Além de terem eventualmente ajudado mais diretamente no desenvolvimento do trabalho, com dicas e ensinamentos.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Engenharia de Materiais da EEL-USP que ajudaram direta ou indiretamente na realização do trabalho. Sem eles, certamente não seria possível o término deste trabalho.

“Não vos preocupeis, pois, com o dia de amanhã: o dia de amanhã terá as suas preocupações próprias. A cada dia basta o seu cuidado.” Mateus 6, 34

RESUMO

SANTOS, J. C. P. **Seção isotérmica a 1200 °C e avaliação termodinâmica preliminar do sistema Al-Nb-V**. 2018. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Um novo conceito para o desenvolvimento de ligas metálicas vem sendo estudado pela comunidade científica nos últimos anos, trata-se de ligas com elementos multiprincipais, também conhecidas como ligas de alta entropia (HEAs). HEAs constituídas de metais refratários e alumínio se destacam como possíveis ligas para utilização na indústria aeroespacial por apresentarem alta resistência específica. Dessa forma, torna-se necessário uma investigação das relações de fases envolvendo metais refratários e o alumínio. Para este trabalho, foi escolhido o sistema Al-Nb-V, uma vez que se encontrou apenas uma seção isotérmica experimental completa do sistema e nenhuma avaliação termodinâmica na literatura. Para o desenvolvimento do trabalho, foram produzidas ligas por fusão a arco. As amostras foram tratadas a 1200 °C por 10 dias para a determinação da seção isotérmica do sistema nessa temperatura. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise eletrônica (EDS). Em relação à seção isotérmica disponível na literatura, foram observadas algumas diferenças. A seção da literatura, por exemplo, propõe a estabilidade do composto ternário NbVAl₂, o qual não foi encontrado neste trabalho. Os resultados permitiram a determinação de boa parte da seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V. Em paralelo, foi realizada uma revisão das avaliações termodinâmicas dos binários disponíveis na literatura. Os dados da literatura e os resultados experimentais obtidos foram utilizados para construir uma base de dados termodinâmicos pelo método Calphad. A modelagem termodinâmica apresenta boa consistência com os resultados experimentais obtidos.

Palavras-Chave: Ligas de alta entropia. Sistema Al-Nb-V. Método Calphad. Metais refratários.

ABSTRACT

SANTOS, J. C. P. **Isothermal section at 1200 °C and preliminary thermodynamic evaluation of the Al-Nb-V system.** 2018. 84 p. Dissertation (Master in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

A new concept for the development of metallic alloys has been studied by the scientific community in recent years, which deals with multi-principal element alloys, also known as High Entropy Alloys (HEAs). HEAs with refractory metals and aluminium as constituents are possible alloys for use in the aerospace industry mainly due to their high specific resistance. In this way, the investigation of phase equilibria involving refractory metals and aluminium is required. For this work, the Al-Nb-V system was chosen, since only one complete experimental isothermal section of this system and no thermodynamic assessments were found in the literature. For the development of this work, 23 alloys were produced by arc melting. The alloys were treated at 1200 °C for 10 days to determine the isothermal section of the system at this temperature. The microstructural characterization was performed via X-ray diffractometry (XRD) scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Some discrepancies were observed between the isothermal section available in the literature and the results of the present work. The isothermal section found in the literature, for example, proposes the stability of the ternary compound NbVAl₂, which was not found in this work. Based on the present work, a new isothermal section at 1200 °C is proposed for the Al-Nb-V system. Also, a review of the thermodynamic descriptions of the binary systems available in the literature was performed. The literature data and the experimental results were used to build a thermodynamic database using the Calphad method. This preliminary thermodynamic modelling shows good consistency with the experimental results.

Keywords: High entropy alloys. Al-Nb-V system. Calphad method. Refractory metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Entropia de Mistura em uma Liga Binária.....	19
Figura 2 - Diagrama de fases Al-Nb calculado	28
Figura 3 - Diagrama de fases calculado do sistema Al-V	30
Figura 4 - Diagrama de fases calculado do sistema Nb-V	31
Figura 5 - Seção isotérmica a 1000 ° C do sistema Al-Nb-V	33
Figura 6 - Seções isotérmicas parciais da região rica em Nb do sistema Al-Nb-V a 1500 °C, 1300 °C e 1100 °C.....	34
Figura 7 - Projeção solidus da região rica em Nb do sistema Al-Nb-V	34
Figura 8 - Visão Geral da Metodologia Experimental adotada no trabalho	38
Figura 9 - Proposta de seção isotérmica a 1200 °C para o sistema Al-Nb-V	43
Figura 10 - Microestrutura da liga 22.....	45
Figura 11 - Difratoograma liga 22.....	45
Figura 12 - Microestruturas das ligas 3 e 5	46
Figura 13 - Difratoogramas das ligas 3 e 5.....	46
Figura 14 - Microestrutura da liga 6.....	47
Figura 15 - Difratoograma liga 6.....	47
Figura 16 - Microestrutura da liga 23.....	50
Figura 17 - Difratoograma liga 23.....	50
Figura 18 - Microestruturas das ligas 1 e 21	51
Figura 19 - Difratoogramas das ligas 1 e 21.....	51
Figura 20 - Microestruturas das ligas 16, 17, 18 e 20.....	52
Figura 21 - Difratoogramas das ligas 16, 17, 18 e 20	53
Figura 22 - Microestruturas das ligas 2 e 11	54
Figura 23 - Difratoogramas das ligas 2 e 11.....	54
Figura 24 - Microestrutura da liga 10.....	55
Figura 25 - Difratoograma da liga 10.....	55
Figura 26 - Microestruturas das ligas 4 e 15	56
Figura 27 - Difratoogramas das ligas 4 e 15.....	56
Figura 28 - Microestruturas bifásicas das ligas 12, 13, 14 e 19	57
Figura 29 - Difratoogramas das ligas 12, 13, 14 e 19.....	58
Figura 30 - Microestruturas das ligas 8 e 9	60
Figura 31 - Difratoogramas das ligas 8 e 9.....	60

Figura 32 - Micrografias da liga 3 equilibrada a 1200 e 1000 °C.....	62
Figura 33 - Micrografias da liga 5 equilibrada a 1200 e 1000 °C.....	62
Figura 34 - Difrátogramas das ligas 3 e 5 equilibradas a 1000 °C	63
Figura 35 - Tie-triangles $\text{MeAl}_3\text{-BCC-Nb}_2\text{Al}$ a 1200 e 1000 °C superpostos à seção isotérmica a 1000° C	64
Figura 36 - Seção isotérmica do sistema Al-Nb-V a 1200 °C calculada.....	69
Figura 37 - Projeção liquidus do sistema Al-Nb-V calculada.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados cristalográficos das fases do sistema Al-Nb e modelos adotados	28
Tabela 2 - Dados cristalográficos das fases do sistema Al-V e modelos adotados	30
Tabela 3 - Dados cristalográficos das fases do sistema Nb-V	31
Tabela 4 - Composições das amostras preparadas nesse trabalho	40
Tabela 5 - Composições globais das ligas tratadas	41
Tabela 6 - Composições químicas das fases encontradas nas ligas	42
Tabela 7 - Composições químicas das fases presentes nas ligas 3 e 5 estabilizadas a 1200 e 1000 °C	63
Tabela 8 - Modelos termodinâmicos adotados	68
Tabela 9 - Coeficientes otimizados neste trabalho para o sistema Al-Nb-V utilizando o modelo de Redlich-Kister	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Calphad	<i>CAL</i> culat <i>ion of PH</i> ase <i>D</i> iagrams
CEF	<i>Compound Energy Formalism</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
HEA	<i>High Entropy Alloy</i>
LTA	<i>Levitation Thermal Analysis</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SSH	<i>Simultaneous Stepwise Heating</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivos Gerais.....	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	Revisão Bibliográfica	21
3.1	O Método Calphad	21
3.1.1	Modelos para descrição da energia livre de Gibbs	22
3.1.2	Modelos termodinâmicos para fases estequiométricas	23
3.1.3	Modelos termodinâmicos para fases solução.....	24
3.1.4	O Compound Energy Formalism (CEF).....	24
3.1.5	Extrapolação	26
3.2	O Sistema Al-Nb	27
3.3	O Sistema Al-V	29
3.4	O Sistema Nb-V	31
3.5	O Ternário Al-Nb-V	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Fusão a arco.....	35
4.2	Tratamentos térmicos.....	36
4.3	Preparação metalográfica	36
4.4	Microscopia eletrônica de varredura	36
4.5	Difratometria de raios X.....	37
4.6	Modelagem termodinâmica	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Regiões de equilíbrio de três fases	44
5.2	Regiões de equilíbrio de duas fases.....	48

5.3	A fase MeAl_3	59
5.4	O composto ternário NbVAl_2	61
5.5	Modelagem termodinâmica	64
6	CONCLUSÕES.....	71
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
	REFERÊNCIAS.....	73
	APÊNDICE A – MICROESTRUTURAS E COMPOSIÇÕES DAS AMOSTRAS BRUTAS DE FUSÃO.....	76
	APÊNDICE B – BASE DE DADOS TERMODINÂMICOS OBTIDA	79

1 INTRODUÇÃO

Desde o final do século XX e início do século XXI, um novo tipo de ligas metálicas tem sido estudado e desenvolvido extensamente pela comunidade científica. Trata-se das ligas de alta entropia (High-Entropy Alloys - HEAs), nome dado por Yeh et al. (2004). O advento de tais ligas muda o conceito tradicional de desenvolvimento de ligas metálicas, no qual se utiliza ligas baseadas em um elemento químico principal e adições de elementos de liga modificadores de propriedades. As ligas de alta entropia têm atraído o interesse dos cientistas pelo fato de apresentarem um número de fases muito inferior ao número máximo de fases possível dado pela regra das fases de Gibbs. As propriedades dessas ligas, especialmente as mecânicas, têm apresentado valores competitivos e o campo de aplicação para essas ligas é promissor (CANTOR et al., 2004; YEH et al., 2004).

Esse tipo de liga metálica foi produzido primeiramente pelos pesquisadores Yeh et al. (2004) e Cantor et al. (2004) que, de forma independente, tiveram a ideia de produzir ligas com elementos em quantidades equiatômicas ou quase equiatômicas (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Em 2004, Yeh et al. (2004) denominaram essas ligas de High-Entropy Alloys devido ao conhecido fato termodinâmico de que a entropia de mistura de uma liga binária é máxima quando os elementos estão em proporções equiatômicas, como ilustrado na Figura 1. Transferindo esse conceito binário para ligas multicomponentes e sabendo que a entropia de mistura aumenta em escala logarítmica com o número de componentes da liga, Yeh et al. (2004) inferiram que esse aumento da entropia de mistura diminuiria o número de fases formadas nas ligas simplificando as microestruturas (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Dessa forma, definiu-se Ligas de Alta Entropia como sendo ligas contendo cinco ou mais elementos químicos com porcentagens atômicas variando de cinco a trinta e cinco por cento (YEH et al., 2004).

Em relação à aplicação, um dos possíveis ramos para as ligas de alta entropia é a indústria aeroespacial, por conta da possibilidade de obtenção de ligas com alta resistência específica. Nesse contexto, tem-se estudado a possibilidade de aplicação de ligas de alta entropia constituídas de metais refratários complementando a utilização das superligas à base de níquel em aplicações em temperaturas elevadas (SENKOV et al., 2010). Em 2014, adicionou-se alumínio ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$) às ligas de alta

entropia refratárias com o objetivo de diminuir a massa específica, fator crítico na indústria aeronáutica (SENKOV; SENKOVA; WOODWARD, 2014). Desde então, muitas ligas contendo metais refratários e alumínio têm sido estudadas com o objetivo de se obter microestruturas sem a presença de compostos intermetálicos e com boas propriedades mecânicas. Dessa forma, os metais refratários nióbio ($8,57 \text{ g.cm}^{-3}$) e vanádio ($6,11 \text{ g.cm}^{-3}$), relativamente leves em comparação aos outros metais refratários, têm sido utilizados em combinação com o alumínio em diversas ligas, como por exemplo nos sistemas Al-Ti-V-Nb-Mo (CHEN et al., 2014) e Al-Ti-V-Nb-Cr (STEPANOV et al., 2015).

Até o momento, o estudo das ligas de alta entropia tem sido muito baseado em uma abordagem empirista e na observação dos diagramas de fases ternários existentes na literatura com o intuito de se obter ligas com microestruturas monofásicas ou com poucas fases intermetálicas, intrinsicamente frágeis. Dessa forma, torna-se necessário o estudo mais cuidadoso e aprofundado de alguns diagramas de fases específicos. Através da observação dos diagramas, pode-se obter uma primeira indicação de composições promissoras sem a necessidade de se produzir várias ligas por métodos empíricos subjetivos. Com base nas informações experimentais, pode-se também modelar termodinamicamente os sistemas ternários auxiliando no desenvolvimento de uma base de dados termodinâmicos específica para esta classe de ligas. Uma base de dados confiável permitirá o uso da termodinâmica computacional como ferramenta para desenvolver novas ligas multicomponentes e seus processos de fabricação, diminuindo o consumo de matérias-primas e o número de experimentos, obtendo resultados melhores em menos tempo.

O estudo do sistema Al-Nb-V, dessa forma, é uma parte de um trabalho global que vem sendo realizado pelo grupo de pesquisa *Phase* da Escola de Engenharia de Lorena. O trabalho global envolve o estudo de outros sistemas contendo metais refratários e alumínio (Al-V-Zr e Al-Nb-Zr, por exemplo). O intuito é criar uma base de dados termodinâmicos para um sistema multicomponente, facilitando o estudo posterior das ligas de alta entropia. O sistema Al-Nb-V foi pouco estudado até o momento tendo sido publicada somente uma seção isotérmica a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (RAMAN, 1966) e uma avaliação do equilíbrio de fases da região rica em nióbio desse sistema (JIAO et al., 2005). Além disso, não há avaliação termodinâmica desse diagrama

ternário na literatura. Os diagramas binários limítrofes, por sua vez, estão bem modelados, o que facilita a modelagem do ternário.

Figura 1 - Entropia de Mistura em uma Liga Binária

Fonte: (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar experimentalmente e termodinamicamente, utilizando o método Calphad, o sistema ternário Al-Nb-V com o intuito entender melhor as relações de fases no sistema.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as relações de fases na seção isotérmica a 1200°C do sistema Al-Nb-V;
- Comparar os resultados obtidos com a seção isotérmica a 1000 °C disponível na literatura;
- Modelar o sistema ternário Al-Nb-V com base nas modelagens reportadas na literatura de seus binários limítrofes e nos dados experimentais desse ternário obtidos no presente trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Método Calphad

Os trabalhos de Gibbs no século XIX mostraram uma importante correlação entre o equilíbrio de fases e parâmetros termodinâmicos, possibilitando o modelamento analítico da estabilidade de fases. Com o desenvolvimento e aprimoramento dos computadores tornou-se possível a realização de cálculos matemáticos extensos fazendo com que o modelamento matemático computacional da termodinâmica dos materiais se desenvolvesse. Na década de 1970, trabalhos inovadores de Kaufman e Bernstein (1970) deram origem ao método Calphad (*CAL*culat*ion of PH*ase *Diagrams*).

O método Calphad baseia-se no modelamento matemático da energia livre de Gibbs (G) de cada fase, em função da temperatura, pressão e composição, utilizando a descrição usual da termodinâmica clássica de soluções. A partir do método Calphad pode-se calcular o equilíbrio termodinâmico de um sistema. Para isto, é necessário encontrar o estado com a energia livre total mínima de todas as possibilidades de combinações de fases presentes em uma microestrutura, isto é, a configuração de fases que minimiza a energia livre de Gibbs do sistema. Dessa forma, torna-se possível determinar as fases estáveis, suas quantidades e composições, bem como propriedades termodinâmicas como potenciais químicos e calor específico (KROUPA, 2013; LIU, 2009; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006). Para isto é utilizada a Equação (1).

$$G = \sum n^{\alpha} \cdot G^{\alpha} = \text{mínimo} \quad (1)$$

Na qual n^{α} representa o número de mols da fase α e G^{α} a energia livre molar da fase α .

O método Calphad é muito difundido e utilizado atualmente, uma vez que permite representar as propriedades termodinâmicas de sistemas multicomponentes, além de avaliar e validar dados experimentais e teóricos (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006). Através do método Calphad ainda é possível o uso de dados provenientes de sistemas binários e ternários para simular, com boa aproximação, a partir de

extrapolações, as propriedades termodinâmicas dos sistemas multicomponentes. Existem vários programas de computador que podem ser utilizados pelo método Calphad, entre eles pode-se destacar o *Thermo-Calc*.

A forma geral para descrição matemática da energia livre de Gibbs de uma fase α para uma dada condição termodinâmica (T , p e x) é dada pela Equação (2). $^{REF}G^\alpha$ é a média ponderada da energia de Gibbs molar de cada composto (ou elemento) na estrutura cristalina da fase em questão (α). O termo $^{ID}G^\alpha$, por sua vez, é a contribuição da interação ideal entre os átomos à energia de Gibbs, isto é, as ligações químicas entre os átomos são consideradas indistinguíveis. Neste caso, é considerada apenas a contribuição entrópica da distribuição aleatória de átomos em suas respectivas sub-redes. Entretanto, em sistemas reais, as interações entre os diferentes átomos são diferentes, não-ideais, sendo necessário, pois, a adição de um outro termo de energia de Gibbs, conhecido como termo de excesso $^{EX}G^\alpha$. Por fim, o último termo da Equação (2) representa a contribuição à energia de Gibbs que deve ser adicionada em casos especiais, como por exemplo, em ligas magnéticas ou com muitas superfícies (nanomateriais) (KROUPA, 2013; LIU, 2009; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006).

$$G^\alpha = ^{REF}G^\alpha + ^{ID}G^\alpha + ^{EX}G^\alpha + ^{PH}G^\alpha \quad (2)$$

3.1.1 Modelos para descrição da energia livre de Gibbs

A escolha do modelo termodinâmico para descrever a energia de Gibbs é de fundamental importância em avaliações termodinâmicas utilizando o método Calphad. A escolha de modelos adequados para descrever funções de energia de Gibbs pode facilitar o processo de otimização dos sistemas. Para a escolha de tais modelos, deve-se considerar a natureza físico-química de cada fase, como por exemplo, parâmetros cristalográficos como as posições equivalentes (posições *Wyckoff*) (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006). As funções de energia de Gibbs possuem parâmetros ajustáveis e seus valores numéricos são determinados por um processo de otimização, realizado em *softwares* especializados. O processo de otimização minimiza as diferenças quadráticas entre os dados teóricos e experimentais e a informação calculada. O resultado da modelagem é mantido em um arquivo com a descrição de todas as fases do sistema, ou seja, os modelos termodinâmicos utilizados para cada fase, as funções

de G e os valores numéricos dos coeficientes obtidos no processo de otimização. Estes arquivos são denominados bases de dados termodinâmicos.

3.1.2 Modelos termodinâmicos para fases estequiométricas

Dinsdale (1991) compilou funções de energia livre de Gibbs de elementos puros derivadas de calores específicos e entalpias de transformação, que são expressos de acordo com a Equação (3). A partir desses dados compilados, pode-se iniciar a modelagem de qualquer sistema.

$$G^\alpha - H^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + \sum_2^n d_n T^n \quad (3)$$

Os coeficientes a , b , c e d são definidos experimentalmente para cada fase particular a partir de medidas de C_p , por exemplo (KROUPA, 2013; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006).

A Equação (3) pode ser utilizada para descrever compostos estequiométricos, fases de composição fixa. Quando não há dados de calor específico, a regra de Kopp – Neumann pode ser aplicada, a qual diz que o calor específico do composto é igual à média dos calores específicos dos elementos puros ponderados pelos coeficientes estequiométricos (KROUPA, 2013). Nesse caso, é utilizada a Equação (2) que, considerando que a contribuição entrópica $^{ID}G^\alpha$ será nula, uma vez que só há um arranjo possível para os átomos na estrutura do composto, resulta nas Equações (4) e (5).

$$G^\alpha = \sum_i b_i G_i^{SER} + {}^{form}G^\alpha \quad (4)$$

$${}^{form}G^\alpha = a + bT \quad (5)$$

O termo $\sum_i b_i G_i^{SER}$ é a média ponderada das energias de Gibbs dos elementos puros nas suas formas mais estáveis. Os coeficientes a e b , por sua vez, podem ser

relacionados às entalpia e entropia de formação do composto, respectivamente (KROUPA, 2013; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006).

3.1.3 Modelos termodinâmicos para fases solução

Existem diversos modelos para descrever o G de uma fase solução. Em sistemas metálicos, por exemplo, existem modelos que consideram substituições aleatórias (soluções diluídas, soluções ideais, soluções não-ideais). Outros modelos adotam o conceito de sub-redes, isto é, dentro de um reticulado cristalino existem certas posições - sub-redes - que são ocupadas preferencialmente por determinados átomos. Esse conceito é utilizado no *Compound Energy Formalism* (CEF), o qual é vastamente difundido atualmente. O CEF é o formalismo adotado na maioria dos *softwares* termodinâmicos devido à sua versatilidade. Nele, as fases são descritas de acordo com o número e ocupação das sub-redes. (KROUPA, 2013; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006).

3.1.4 O Compound Energy Formalism (CEF)

O CEF baseia-se no modelo de sub-redes para descrever o G de fases solução e fases estequiométricas. Fases com duas sub-redes, por exemplo, podem ser descritas como $(i,j)_a(k,l,m)_b$, sendo i, j, k, l e m os elementos químicos que constituem a fase e a e b os coeficientes estequiométricos das sub-redes. Nesse caso, um mol de fórmula corresponde a $a + b$ mols de átomos. Dessa forma, alguns compostos estequiométricos podem ser derivados da fase solução, como por exemplo, i_ak_b ou j_alm_b . Esses compostos são classificados como *end-members* ou *end-member compounds*. A constituição da fase, por sua vez, é descrita pela fração de ocupação y como y_j^s , no qual s representa a sub-rede e j a espécie (HILLERT, 2001).

No CEF, o termo de referência de G é dado pela contribuição ponderada da energia de Gibbs de cada *end-member* na estrutura cristalina da fase em questão, como mostrado na Equação 6. Em casos em que a informação acerca dos *end-members* é inacessível experimentalmente, é possível estipular as propriedades de tais compostos por cálculos *ab initio* ou por extrapolação.

$$G_{REF}^{\alpha} = \sum y_i^s \cdot y_j^t \dots y_k^u \cdot G_{i,j,\dots,k}^{\alpha} \quad (6)$$

A soma dos termos representa a influência de cada elemento em cada sub-rede. O termo $G_{i,j,\dots,k}^{\alpha}$, por sua vez, é a energia de Gibbs da estrutura α quando cada um dos sítios é ocupado completamente pelos elementos $i, j, \dots, k$.

O termo ideal de G no CEF é dado pela Equação (7), na qual o termo f_s é o coeficiente estequiométrico para a sub-rede s e a segunda soma descreve o efeito da mistura ideal com a sub-rede s (KROUPA, 2013; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006).

$${}^{ID}G^{\alpha}(T) = \sum_{s=1}^l f_s \cdot \sum_{i=1}^m y_i^s \cdot \ln(y_i^s) \quad (7)$$

O desvio dos valores obtidos pelo CEF da realidade é ajustado utilizando os termos de excesso (KROUPA, 2013). Os termos de excesso são comumente descritos pelo formalismo de Redlich-Kister. As expressões podem ser bem complexas para o caso de fases constituídas de vários elementos químicos e várias sub-redes (REDLICH; KISTER, 1948). A Equação (8) descreve a energia de excesso para uma fase α com duas sub-redes e a interação mútua entre dois elementos em apenas uma das sub-redes.

$${}^{EX}G^{\alpha} = \sum_{k=1}^n y_k^2 \sum_{i,j=1}^n y_i^1 \cdot y_j^1 \cdot L_{(i,j:k)} + \sum_{k=1}^n y_k^1 \sum_{i,j=1}^n y_i^2 \cdot y_j^2 \cdot L_{(k:i,j)} \quad (8)$$

$$L_{(i,j:k)} = \sum^w L_{(i,j:k)} \cdot (y_i^p - y_j^q)^w \quad (9)$$

O parâmetro L , descrito na Equação (9), é chamado de parâmetro de interação em modelagens termodinâmicas pelo método Calphad. Os parâmetros de interação são otimizáveis e a dependência com a temperatura é geralmente descrita pela Equação (3), usando normalmente os dois primeiros coeficientes (KROUPA, 2013; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006). No caso específico da Equação (9), o parâmetro L descreve a interação mútua entre os constituintes i e j na primeira sub-rede, sendo

a segunda sub-rede ocupada completamente por k . Essa descrição torna-se mais complexa à medida que se aumentam os números de elementos e sub-redes.

3.1.5 Extrapolação

O procedimento de extrapolação é de fundamental importância em termodinâmica computacional. Isso porque a grande maioria das ligas metálicas utilizadas em engenharia são multicomponentes, porém são geralmente modelados somente os sistemas de ordem inferior, binários e ternários, por exemplo. Dessa forma, são necessários procedimentos de extrapolação desses sistemas para obter informações acerca das fases e propriedades termodinâmicas de sistemas de ordem superior. As extrapolações termodinâmicas possibilitam inferir satisfatoriamente as propriedades de sistemas de ordem superior. Isso porque é muito raro existirem fases quaternárias ou quinárias estáveis termodinamicamente, sendo a maioria delas binárias ou ternárias já identificadas nas modelagens de sistemas de ordem inferior.

Os métodos de extrapolação das funções de energia livre de Gibbs de fases em sistemas multicomponentes a partir de sistemas de ordem inferior (binários e ternários) são baseados em considerações geométricas. Existem métodos de extrapolação simétricos e assimétricos. Um dos métodos assimétricos mais conhecidos é o de Toop, que é utilizado quando um dos elementos constituintes se comporta de maneira diferente dos outros, por exemplo quando se trata de misturas contendo carbono ou oxigênio em metais (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006; MUGGIANU; GAMBINO; BROS, 1975).

Para sistemas metálicos são utilizados os métodos simétricos de extrapolação, os quais tratam todos os sistemas de ordem inferior com o mesmo peso na extrapolação para sistemas de ordem superior. Dentre esses métodos o mais difundido é o de Muggianu, o qual possui uma formulação mais simples baseada no formalismo de Redlich-Kister, dada pela Equação (10) (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006; MUGGIANU; GAMBINO; BROS, 1975).

$${}^{EX}G_{m,ABC} = \sum_{i=A,B,C} \sum_{j>i} \frac{4x_i x_j}{(1-x_i+x_j)(1+x_i-x_j)} {}^{EX}G_{m,ij} \quad (10)$$

3.2 O Sistema Al-Nb

O sistema Al-Nb atualmente aceito possui três fases intermetálicas estáveis: Nb₃Al de estrutura A15, conhecida por suas propriedades supercondutoras e alta temperatura crítica, Nb₂Al e NbAl₃. Um trabalho experimental de Moehlecke (1978) propôs que a fase Nb₃Al se forma a partir de uma reação peritética (Nb) + Nb₂Al → Nb₃Al. Entretanto, Jorda, Muller e Flükiger (1980) mostraram, a partir de resultados de análises térmicas DTA (*Differential Thermal Analysis*), LTA (*Levitation Thermal Analysis*) e SSH (*Simultaneous Stepwise Heating*), que a fase se forma periteticamente de acordo com a reação L + (Nb) → Nb₃Al. A fase Nb₂Al também se forma periteticamente a partir das fases Nb₃Al e L. A fase NbAl₃, por sua vez, se forma congruentemente a partir da fase líquida, como pode ser observado na Figura 2. Em relação ao tipo de transformação invariante entre as fases solução sólida rica em alumínio (Al), líquido (L) e NbAl₃, houve discordância por um longo tempo. Entretanto, estudos experimentais realizados por Zhu et al. 2008, baseados em calorimetria diferencial de varredura (DSC) apontaram para a existência de uma transformação peritética do tipo NbAl₃ + L → (Al) (ZHU et al., 2008).

He, Stein e Palm (2015) utilizaram o método Calphad para realizar uma reavaliação termodinâmica do sistema Al-Nb com o intuito de obter um conjunto de dados termodinâmicos, coerentes e auto-consistentes, para alimentar a avaliação termodinâmica do sistema ternário Co-Al-Nb. Para a reavaliação do binário Al-Nb foram utilizados como base os resultados experimentais de Jorda, Muller e Flükiger (1980) na região rica em Nb, a temperatura de fusão congruente encontrada por Witusiewicz et al. (2009) para o composto NbAl₃ e as entalpias de formação calculadas para os compostos intermediários do sistema Al-Nb (MAHDOUK; GACHON; BOUIRDEN, 1998). A base de dados resultante permitiu a obtenção de seções isotérmicas do sistema Co-Al-Nb mais condizentes com os resultados experimentais (HE; STEIN; PALM, 2015) em comparação com as seções obtidas utilizando os cálculos pré-existent do binário Al-Nb realizado por Witusiewicz et al. (2009). Além disso o binário Al-Nb calculado está em melhor concordância com os resultados experimentais de Jorda, Muller e Flükiger (1980) em comparação ao cálculo de Witusiewicz et al. (2009). A Figura 2 apresenta o diagrama calculado por He, Stein e Palm (2015) (linha contínua) em comparação com o cálculo de Witusiewicz et al. (2009) (linha tracejada) e com os resultados experimentais de Jorda, Muller e Flükiger

(1980) (pontos pretos). A tabela 1 apresenta os dados cristalográficos das fases do sistema Al-Nb e o modelo termodinâmico adotado para a descrição de cada fase (HE; STEIN; PALM, 2015).

Figura 2 - Diagrama de fases Al-Nb calculado por He utilizando o método Calphad

Fonte: (HE; STEIN; PALM, 2015). Adaptado.

Tabela 1 - Dados cristalográficos das fases e modelos termodinâmicos adotados

Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Strukturbericht	Modelo termodinâmico
L	-	-	-	-	(Al,Nb)
(Al)	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	Cu	A1	(Al,Nb) ₁ (Va) ₃
(Nb)	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	W	A2	(Al,Nb) ₁ (Va) ₃
NbAl ₃	<i>tI18</i>	<i>I4/mmm</i>	h-Al ₃ Ti	D0 ₂₂	(Al,Nb) ₃ (Al,Nb)
Nb ₂ Al	<i>tP30</i>	<i>P42/mnm</i>	σ-CrFe	D8 _b	(Al,Nb) ₅ Nb ₂ (Al,Nb) ₈
Nb ₃ Al	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i>	Cr ₃ Si	A15	(Al,Nb) ₁ Nb ₃

Fonte: (HE; STEIN; PALM, 2015)

3.3 O Sistema Al-V

Os dados experimentais obtidos para o sistema Al-V antes de 1989 foram sumarizados por Murray que mostrou que o sistema possui oito fases estáveis: as soluções L, (Al) e (V) e cinco fases intermetálicas, dentre as quais quatro são descritas como estequiométricas – Al_{21}V_2 , Al_{45}V_7 , Al_{23}V_4 e Al_3V - enquanto a fase Al_8V_5 é considerada possuir um pequeno campo de solubilidade (MURRAY, 1989). É interessante observar que o diagrama Al-V possui uma série de reações peritéticas de temperatura invariante decrescente da região rica em V para a região rica em Al do diagrama (ver Figura 3). Isso ocorre em alguns diagramas em que as temperaturas de fusão dos elementos puros são muito distintas entre si. Vale destacar também na Figura 3 a alta solubilidade de Al na fase solução sólida rica em vanádio (V), atingindo um valor aproximado de 50% atômico de Al a 1700 K. Essa alta solubilidade de Al em metais CCC, que pode ser observada em alguns binários como no sistema Al-V, favorece a formação de soluções sólidas multicomponentes nas ligas de alta entropia.

Lindahl et al. (2015) apresentam uma avaliação termodinâmica do sistema ternário Al-Ti-V e uma reavaliação do binário Al-V utilizando o método Calphad. A reavaliação foi necessária para melhorar as extrapolações no ternário Al-Ti-V e é justificável, uma vez que novos dados experimentais foram apresentados. Richter e Ipser (2000), por exemplo, re-investigaram o diagrama Al-V de 0 a 50 % at. de V e encontraram que as fusões peritéticas dos compostos Al_8V_5 e Al_3V são 262 °C e 90 °C, respectivamente, abaixo das temperaturas previamente aceitas. Além disso, foram utilizados na reavaliação dados de entalpia de formação dos compostos intermetálicos do diagrama calculados por *Density Functional Theory* (DFT) por Lindahl et al. (2015). A Tabela 2 apresenta alguns dados cristalográficos das fases sólidas estáveis do sistema Al-V e os modelos termodinâmicos utilizados por Lindahl et al. para a avaliação Calphad.

Figura 3 - Diagrama de fases calculado do sistema Al-V

Fonte: (Lindahl et al., 2015). Adaptado.

Tabela 2 - Dados cristalográficos das fases e modelos termodinâmicos do sistema Al-V

Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Strukturbericht	Modelo termodinâmico
L	-	-	-	-	(Al,V)
(Al)	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	Cu	A1	(Al,V) ₁ (Va) ₁
(V)	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	W	A2	(Al,V) ₁ (Va) ₃
Al ₈ V ₅	<i>cI52</i>	<i>I43m</i>	Cu ₅ Zn ₈	D8 ₂	(Al) ₆ (Al,V) ₂ (Al,V) ₃ (V) ₂
Al ₃ V	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	TiAl ₃	D0 ₂₂	(Al) ₃ (V) ₁
Al ₂₃ V ₄	<i>hP54</i>	<i>P63/mmc</i>	Al ₂₃ V ₄	-	(Al) ₂₃ (V) ₄
Al ₄₅ V ₇	<i>mC104</i>	<i>C2/m</i>	Al ₄₅ V ₇	-	(Al) ₄₅ (V) ₇
Al ₂₁ V ₂	<i>cF176</i>	<i>Fd3m</i>	AlV ₁₀	-	(Al) ₂₁ (V) ₂

Fonte: (Lindahl et al., 2015)

3.4O Sistema Nb-V

O sistema Nb-V apresenta solução sólida completa com um mínimo nas linhas *liquidus* e *solidus* em uma composição próxima a 80 %at. V (RUDY, 1969), como pode ser observado na Figura 4. Em 1994, Kumar, Wollants e Delaey (1994) reavaliaram o diagrama utilizando o cálculo termodinâmico pelo método Calphad. Os dados da solução sólida CCC são apresentados na Tabela 3 assim como os modelos termodinâmicos usados na descrição das fases.

Figura 4 - Diagrama de fases calculado do sistema Nb-V

Fonte: (KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994)

Tabela 3 - Dados cristalográficos das fases e modelos termodinâmicos do sistema Nb-V

Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Strukturbericht	Modelo termodinâmico
L	-	-	-	-	(Nb,V)
(Nb,V)	cI2	Im3m	W	A2	(Nb,V) ₁ (Va) ₃

Fonte: (KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994)

3.5O Ternário Al-Nb-V

O sistema ternário Al-Nb-V foi pouco estudado até o momento. Existe apenas uma seção isotérmica completa publicada na literatura (RAMAN, 1966) e não existe nenhum trabalho de modelagem termodinâmica realizado. Em seu artigo, Raman propôs uma seção isotérmica a 1000 °C para o sistema Al-Nb-V, apresentada na Figura 5. A seção foi obtida a partir de amostras fundidas e tratadas, na temperatura em questão, por 7 dias. A caracterização microestrutural foi realizada exclusivamente a partir de dados de difração de raios X (RAMAN, 1966). Em relação à seção isotérmica, pode-se destacar a alta solubilidade de Al na fase solução sólida CCC. Em uma solução sólida CCC (Nb,V) equiatômica, é possível dissolver aproximadamente 30% atômico de Al, o que favorece a escolha destes três elementos como constituintes de ligas de alta entropia. Além disso, é importante salientar a presença de seis fases intermetálicas nesta temperatura, entre elas um único composto ternário, NbVAl_2 , o qual, segundo o autor, não foi encontrado nas amostras no estado bruto de fusão e não foi completamente formado nesta temperatura. Por fim, outro aspecto relevante acerca da seção é o fato de não apresentar solubilidade completa entre as fases NbAl_3 e VAl_3 , as quais possuem a mesma estrutura tetragonal tipo D_{022} , protótipo TiAl_3 . Os dados cristalográficos das fases binárias são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3, enquanto os dados cristalográficos da fase ternária NbVAl_2 estão ainda indeterminados.

Visando aplicações em altas temperaturas, Jiao et al. (2005) publicaram um estudo sobre as microestruturas de ligas do sistema Al-Nb-V na região mais rica em Nb do diagrama. Os pesquisadores obtiveram microestruturas bifásicas com uma matriz CCC e a fase intermetálica Nb_3Al (A15) dispersa na matriz. Durante o estudo, foram realizados vários tratamentos térmicos, a partir de ligas fundidas, e foram encontradas algumas inconsistências com a seção isotérmica de Raman (1966), em relação à solubilidade de V na fase Nb_3Al . Por esse motivo, Jiao e colaboradores, dispondo de técnicas de caracterização mais modernas, propuseram seções isotérmicas parciais para o sistema Al-Nb-V para a região rica em Nb, mostrando algumas *tie-lines* estabelecidas entre as fases Nb_3Al (A15) e CCC. Como pode ser observado na Figura 6, a 1100, 1300 e 1500 °C, a fase Nb_3Al possui uma solubilidade de cerca de 25 % at. de V (JIAO et al., 2005), número muito superior aos cerca de 10 % propostos por Raman (1966) a 1000 °C.

Guzei (1993), visando também o potencial de aplicação em altas temperaturas de ligas contendo Nb e V, publicou uma proposta de projeção *solidus* do sistema Al-Nb-V para a região rica em Nb desse sistema. A temperatura *solidus* de uma liga é aquela a partir da qual forma-se a fase líquida no aquecimento. Dessa forma, ligas de um sistema com potencial de aplicação em altas temperaturas devem possuir altas temperaturas *solidus* e é desejável que a projeção *solidus* desse sistema seja muito bem definida. Como pode ser observado na projeção *solidus* do sistema Al-Nb-V, mostrada na Figura 7, as ligas ricas em Nb possuem temperaturas *solidus* superiores a 2000 °C indicando que elas possuem bom potencial para aplicação em altas temperaturas.

Figura 5 - Seção isotérmica a 1000 °C do sistema Al-Nb-V

Fonte: (RAMAN, 1966). Adaptado.

Figura 6 - Seções isotérmicas parciais da região rica em Nb do sistema Al-Nb-V a-) 1500 °C b-) 1300 °C c-) 1100 °C

Fonte: Jiao et al. (2005). Adaptado por Raghavan (2009).

Figura 7 - Projeção *solidus* da região rica em Nb do sistema Al-Nb-V

Fonte: (Guzei, 1993). Adaptado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os metais Al, Nb e V com alto grau de pureza foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Posteriormente, as matérias-primas foram levadas a um forno a arco com eletrodo não-consumível de tungstênio para a realização da fusão. Após essa etapa, as amostras, com aproximadamente 3 g, foram cortadas primeiramente em duas partes, aproximadamente iguais, em uma cortadeira de precisão *Isomet*. Uma das partes foi submetida à etapa de tratamento térmico. As duas partes, uma no estado tratado e uma no estado bruto de fusão, foram cortadas ao meio gerando 4 partes no total. Para cada um dos estados, uma das partes foi preparada metalograficamente para ser analisada por microscopia eletrônica de varredura e a outra foi pulverizada para a caracterização por difratometria de raios X.

Os resultados experimentais obtidos, em complemento com uma crítica revisão dos dados pré-existentes na literatura, foram utilizados para alimentar o processo de modelagem termodinâmica do sistema pelo método Calphad. A partir da análise dos resultados da modelagem, outros experimentos foram realizados com o objetivo de refinar a seção isotérmica. A descrição detalhada de cada etapa experimental é apresentada a seguir e uma visão geral de todo o processo experimental é dada pela Figura 8. Todos os equipamentos estão disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais (Demar) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP).

4.1 Fusão a arco

A produção das amostras foi realizada por fusão em um forno a arco voltaico com eletrodo não-consumível de tungstênio e um cadinho de cobre refrigerado a água. No forno, foi realizado o procedimento de evacuação e purga utilizando-se argônio de alta pureza (5.0 analítico, 99,999 %). Esse procedimento foi realizado quatro vezes com o intuito de garantir uma atmosfera com baixo teor de oxigênio e nitrogênio no interior do forno. Para minimizar o teor residual de impurezas gasosas no interior do forno, foi utilizado um *getter* de titânio, fundido antes de cada fusão das amostras. As amostras foram fundidas em uma atmosfera inerte de argônio. Após cada uma das cinco fusões, as amostras foram viradas de maneira a garantir a homogeneidade química.

4.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em fornos tubulares resistivos a 1200 °C por dez dias, com o objetivo de atingir o equilíbrio termodinâmico na temperatura em questão. As amostras foram encapsuladas sob vácuo em tubos de quartzo. Para maior proteção à oxidação, as amostras foram envolvidas em folhas finas de nióbio. Ao final do tratamento térmico, as amostras foram resfriadas ao ar.

4.3 Preparação metalográfica

As amostras foram embutidas a quente em baquelite para melhor manuseio nas etapas de lixamento e polimento. Após o embutimento, as amostras foram lixadas utilizando lixas de 300, 500, 800, 1200 e 2400 mesh, nessa ordem, rotacionando as amostras em 90° a cada troca de lixa, a fim de poder verificar a eliminação dos riscos deixados pela lixa anterior. Por fim, as amostras foram polidas utilizando-se uma suspensão de sílica coloidal com tamanho de partícula de 0,05 µm.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, da marca HITACHI, modelo TM3000. As imagens foram obtidas usando detector de elétrons retroespalhados, técnica na qual os diferentes tons de cinza observados nas imagens estão associados ao número atômico médio de cada fase. No mesmo equipamento foram medidas as composições químicas utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Foram realizadas análises de EDS de campo em ampliações menores para a medição da composição química global da liga e análises de EDS pontuais para a medição da composição química de cada fase presente na microestrutura.

4.5 Difractometria de raios X

Para identificação das fases presentes nas ligas, foram também feitos ensaios de difratometria de raios X. As amostras foram primeiramente pulverizadas utilizando um pilão de aço. Posteriormente, as amostras em pó foram levadas ao difratômetro Empyrean da empresa Panalytical. O ensaio foi realizado com radiação de Cu- α , ângulo de varredura de 10 a 90°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 150 s por passo. Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando o programa de computador *PowderCell* (KRAUS; NOLZE, 1999).

4.6 Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica foi feita pelo método Calphad utilizando o programa *Thermo-Calc* versão TCC-S. Este método consiste em ajustar os coeficientes das funções energia livre de Gibbs das fases que resultem na melhor reprodução dos dados experimentais disponíveis para o sistema em estudo. Os modelos usados para descrever a energia de Gibbs de cada fase são baseados nas estruturas cristalinas das fases e descritos em função da temperatura, composição e pressão. Usando o método de mínimos quadrados, o ajuste dos coeficientes é feito a partir da minimização das diferenças entre as informações experimentais fornecidas e o resultado calculado em cada passo durante o ajuste. A fim de nortear o processo de modelagem, é possível:

- a) Variar o número de coeficientes ajustáveis que descreve cada fase;
- b) Alterar os pesos dos valores experimentais;
- c) Incluir informações experimentais estimadas;
- d) Alterar o modelo adotado para descrição das fases.

A partir da análise dos resultados foram propostos novos experimentos a fim de alimentar o processo de otimização. O processo é terminado quando os diagramas calculados descrevem satisfatoriamente os resultados experimentais.

Figura 8 - Visão Geral da Metodologia Experimental adotada no trabalho

Fonte: Autoria própria

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como descrito com detalhes na seção 3.7, existe apenas uma seção isotérmica completa do sistema Al-Nb-V reportada na literatura. Trata-se de uma seção isotérmica a 1000 °C proposta por Raman (RAMAN, 1966). As amostras deste trabalho, porém, foram tratadas a 1200 °C, com o intuito de acelerar a cinética de transformação de fases para que fosse atingido o equilíbrio termodinâmico mais rapidamente. Os resultados a 1200 °C, obtidos neste trabalho, são comparados aos resultados de Raman, supondo que as relações de fases sejam semelhantes nas duas temperaturas citadas.

Para a realização do trabalho foram produzidas 23 amostras. A seção isotérmica proposta por Raman foi utilizada como base para o desenvolvimento inicial do presente trabalho. Dessa forma, foram produzidas inicialmente seis amostras, uma

em cada *tie-triangle* sem a fase líquida da seção de Raman. Posteriormente, foram sendo produzidas as outras amostras conforme a necessidade, a fim de definir a seção isotérmica e alimentar o processo de otimização no método Calphad.

O resumo de todas as ligas, com suas composições nominais, composições globais medidas no estado bruto de fusão e possíveis variações de composição, é apresentado na Tabela 4. As variações de composição foram calculadas considerando as perdas de massa após as fusões das ligas e a atribuição total da perda às variações de Al, Nb ou V. A partir disso foram calculados os intervalos possíveis de composição para as ligas. Os resultados das medidas de composição global apresentados na Tabela 4 revelam que todas as ligas apresentaram teores de Al subestimados e teores de Nb superestimados em relação aos intervalos possíveis de composição estabelecidos. Isso pode ter ocorrido devido a inhomogeneidades de composição na amostra fundida, uma vez que as medidas de EDS de campo foram realizadas em aumentos de 100x o que não representa a amostra como um todo. Outra suposição é a ocorrência de um erro sistemático no equipamento de EDS utilizado que tende a subestimar os teores Al e superestimar os teores de Nb. A ocorrência de um erro sistemático desse tipo é plausível tendo em vista que as medidas de EDS são semiquantitativas e utilizam padrões eletrônicos.

Os resultados de medidas de EDS globais após o tratamento térmico, por sua vez, são descritos na Tabela 5 na forma de valores médios e desvios padrões de três medidas. Comparando-se os dados das Tabelas 4 e 5, percebe-se que os valores de composição química medidos para algumas ligas após a etapa de tratamento térmico são significativamente diferentes dos seus valores nominais e mesmo dos valores de composição globais medidos nas amostras no estado bruto de fusão. Durante a etapa de tratamento térmico deve ter ocorrido evaporação dos elementos (sobretudo o Al), uma vez que as amostras foram encapsuladas sob vácuo. Isso fez com que as composições químicas das amostras fossem deslocadas das suas respectivas composições nominais. É importante destacar que as amostras 12, 13, 14 e 19 apresentaram um deslocamento elevado após a etapa de tratamento térmico. Isso pode se dever ao fato de ter ocorrido queda de energia durante o tratamento, o que fez com as amostras fossem resfriadas no forno e exigiu que elas fossem encapsuladas novamente para seguir o tratamento. Isso fez com que mais material fosse evaporado na nova etapa de tratamento térmico (Al de forma preferencial) fazendo com que as amostras apresentassem suas composições medidas

significativamente deslocadas de suas composições nominais e das composições medidas no estado bruto de fusão.

A Tabela 6, por sua vez, apresenta as fases encontradas em cada amostra e a composição química de cada fase medida por EDS - média e desvio de três medidas. A Figura 9 apresenta a seção isotérmica, com *tie-triangles* e *tie-lines*, construída a partir dos resultados encontrados no trabalho. Não foram incluídos os resultados das ligas 1, 12, 13 e 19, porque essas ligas apresentaram fases de pequena dimensão, inviabilizando a obtenção de resultados confiáveis por medidas de EDS. A partir da Figura 9, pode-se observar que muitas diferenças foram encontradas nos experimentos a 1200 °C em comparação à seção proposta por Raman a 1000 °C (Figura 5). Entre essas diferenças, destaca-se um menor número de campos trifásicos encontrados, a ausência do composto ternário NbVAl₂ e uma possível solubilidade completa entre as fases de mesma estrutura cristalina NbAl₃ e VAl₃.

Tabela 4 – Composições das amostras preparadas nesse trabalho

Liga	Composição nominais / medidas (% at.)			Perda de Massa (%)	Possível variação na composição (% at.)		
	Al	Nb	V		Al	Nb	V
1	24/19,6	63/68,3	13/12,1	1,72	20,4 - 24,6	62,5 - 66,0	10,9 - 13,6
2	40/36,9	38/42,1	22/21,0	0,64	39,2 - 40,3	37,8 - 38,5	21,4 - 22,3
3	50/47,6	25/27,6	25/24,8	0,55	49,5 - 50,3	24,8 - 25,3	24,6 - 25,3
4	57/55,5	5/5,6	38/38,8	1,72	55,9 - 57,8	4,3 - 5,1	37,2 - 39,0
5	52/51,5	20/22,3	28/26,3	0,53	51,6 - 52,3	19,8 - 20,2	27,7 - 28,3
6	70/68,5	10/10,4	20/21,1	*	-	-	-
7	18/17,3	62/63,4	20/19,3	0,38	17,4 - 18,4	61,4 - 62,4	19,5 - 20,2
8	74/73,3	2/2,1	24/24,5	0,27	73,9 - 74,1	1,9 - 2,0	23,9 - 24,1
9	74/72,8	5/5,9	21/21,3	*	-	-	-
10	70/68,2	7/8,0	23/23,8	0,70	69,5 - 70,2	7,3 - 7,6	22,2 - 23,9
11	50/46,9	45/48,1	5/5,0	0,91	49,0 - 50,6	44,6 - 45,8	4,0 - 5,1
12	70/68,5	5/5,2	25/26,3	*	-	-	-
13	68/67,6	2/2,2	30/30,2	*	-	-	-
14	74/72,1	15/15,5	11/12,3	0,86	73,7 - 74,5	14,7 - 15,2	10,4 - 11,1
15	57/55,7	18/20,0	25/24,3	0,14	56,9 - 57,0	17,9 - 18,0	24,9 - 25,1
16	35/32,2	33/36,5	32/31,3	0,62	34,2 - 35,3	32,7 - 33,4	31,5 - 32,4
17	30/27,8	40/43,7	30/28,5	0,55	29,1 - 30,2	39,8 - 40,5	29,6 - 30,4
18	25/22,6	42/45,2	33/32,2	0,50	24,1 - 25,2	41,8 - 42,5	32,6 - 33,4

Continua

Liga	Composição nominais / medidas (% at.)			Perda de Massa (%)	Possível variação na composição (% at.)			Conclusão
	Al	Nb	V		Al	Nb	V	
19	74/72,4	10/11,3	16/16,3	1,24	73,5 – 74,7	9,5 – 10,2	15,2 – 16,3	
20	22/19,8	44/47,0	34/33,2	0,43	21,2 – 22,1	43,8 – 44,4	33,7 – 34,4	
21	29/25,3	59/63,7	12/11,0	0,84	27,5 – 29,4	58,7 – 60,3	11,0 – 12,3	
22**	22	52	26	0,63	20,8 – 22,2	51,8 – 52,8	25,4 – 26,4	
23**	13	61	26	0,45	12,0 – 13,1	60,8 – 61,7	25,2 – 26,3	

* Amostras que apresentaram grandes perdas de massa devido a fraturas ocorridas durante o resfriamento no forno a arco após a quarta fusão.

** Amostras não analisadas no estado bruto de fusão.

Fonte: Autoria própria

Tabela 5 - Composições globais das ligas tratadas - medidas de EDS (três medidas)

Liga	Al (% at.)	Nb (% at.)	V (% at.)
1	22,0 ± 0,6	66,0 ± 0,6	12,0 ± 0,1
2	37,8 ± 0,2	41,4 ± 0,2	20,8 ± 0,2
3	49,7 ± 0,2	24,3 ± 2,6	26,0 ± 2,4
4	54,4 ± 0,4	6,1 ± 0,1	39,5 ± 0,4
5	52,0 ± 0,3	22,0 ± 0,1	26,0 ± 0,3
6	68,0 ± 0,5	10,2 ± 0,3	21,8 ± 0,7
7	17,9 ± 0,5	63,0 ± 0,6	19,0 ± 0,6
8	74,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	23,8 ± 0,2
9	72,8 ± 0,4	4,7 ± 0,1	22,5 ± 0,3
10	68,2 ± 0,1	8,0 ± 0,2	23,9 ± 0,3
11	48,6 ± 0,4	46,9 ± 0,6	4,5 ± 0,2
12	46,7 ± 0,4	8,4 ± 0,8	44,9 ± 1,0
13	40,9 ± 1,8	3,9 ± 0,2	55,2 ± 1,9
14	64,6 ± 0,9	20,9 ± 0,8	14,5 ± 1,6
15	55,8 ± 0,1	20,4 ± 0,1	23,8 ± 0,1
16	32,0 ± 0,1	36,4 ± 0,1	31,6 ± 0,1
17	27,1 ± 0,2	43,2 ± 0,1	29,8 ± 0,2
18	23,0 ± 0,0	44,7 ± 0,3	32,3 ± 0,3
19	56,0 ± 0,9	15,4 ± 0,4	28,5 ± 1,2
20	21,1 ± 0,3	47,2 ± 0,2	31,7 ± 0,2
21	24,8 ± 0,3	63,6 ± 0,5	11,6 ± 0,2
22	18,9 ± 0,3	56,1 ± 0,5	25,0 ± 0,4
23	11,4 ± 0,1	64,0 ± 0,2	24,7 ± 0,2

Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - Composições químicas das fases encontradas nas ligas a partir de medidas de EDS (três medidas)

Liga	Fases	Al (% at.)	Nb (% at.)	V (% at.)
1	Nb ₃ Al	19,3 ± 0,0	69,6 ± 1,6	11,6 ± 1,1
	Nb ₂ Al*	24,5 ± 0,1	63,1 ± 1,0	12,4 ± 0,9
2	Nb ₂ Al	36,8 ± 0,1	42,0 ± 0,1	21,2 ± 0,2
	MeAl ₃	70,6 ± 0,8	27,9 ± 0,3	1,6 ± 0,6
3	Nb ₂ Al	37,1 ± 0,1	41,7 ± 0,1	21,2 ± 0,1
	BCC	38,4 ± 0,9	21,8 ± 2,0	39,8 ± 1,6
	MeAl ₃	71,4 ± 0,2	27,2 ± 0,4	1,4 ± 0,3
4	BCC	47,6 ± 0,7	1,6 ± 0,1	50,8 ± 0,8
	MeAl ₃	71,7 ± 0,2	17,9 ± 0,9	10,4 ± 1,0
5	Nb ₂ Al*	37,0 ± 2,9	42,2 ± 1,6	20,8 ± 1,4
	BCC	38,6 ± 1,0	20,5 ± 1,7	40,8 ± 0,7
	MeAl ₃	71,4 ± 0,1	27,0 ± 0,3	1,6 ± 0,3
6	BCC	48,7 ± 0,9	1,0 ± 0,3	50,3 ± 0,6
	MeAl ₃	72,5 ± 0,6	15,2 ± 0,3	12,3 ± 0,3
	V ₅ Al ₈	60,4 ± 0,8	1,3 ± 0,2	38,3 ± 0,6
7	Nb ₃ Al	17,5 ± 0,4	64,5 ± 1,4	18,1 ± 1,2
8	MeAl ₃	74,3 ± 0,2	2,2 ± 0,3	23,5 ± 0,3
9	MeAl ₃	73,1 ± 0,3	5,1 ± 0,8	21,8 ± 0,7
10	MeAl ₃	72,5 ± 0,3	12,3 ± 0,3	15,3 ± 0,4
	V ₅ Al ₈	61,3 ± 1,1	1,5 ± 0,7	37,3 ± 1,8
11	Nb ₂ Al	35,2 ± 0,2	58,1 ± 0,5	6,7 ± 0,4
	MeAl ₃	69,3 ± 1,5	30,0 ± 1,5	0,7 ± 0,1
12	BCC	40,4 ± 0,4	5,8 ± 0,3	53,8 ± 0,4
	MeAl ₃ *	65,9 ± 0,3	21,1 ± 0,3	13,1 ± 0,6
13	BCC	42,0 ± 0,2	3,4 ± 0,3	54,6 ± 0,1
	MeAl ₃ *	64,5 ± 0,1	17,9 ± 0,2	17,6 ± 0,2
14	BCC	45,7 ± 0,4	9,5 ± 0,5	44,8 ± 0,7
	MeAl ₃	70,6 ± 0,4	24,7 ± 0,2	4,8 ± 0,5
15	BCC	40,7 ± 0,1	18,7 ± 0,3	40,6 ± 0,3
	MeAl ₃	71,0 ± 0,3	26,8 ± 0,1	2,2 ± 0,3
16	Nb ₂ Al	32,5 ± 0,3	44,0 ± 0,4	23,6 ± 0,7
	BCC	32,0 ± 0,2	22,7 ± 0,3	45,3 ± 0,4
17	Nb ₂ Al	28,0 ± 0,2	48,3 ± 0,1	23,7 ± 0,3
	BCC	24,3 ± 0,6	25,5 ± 0,5	50,3 ± 1,0
18	Nb ₂ Al	25,1 ± 0,2	52,1 ± 0,2	22,8 ± 0,2
	BCC	18,5 ± 0,3	31,9 ± 0,5	49,6 ± 0,3
19	BCC	42,6 ± 0,3	9,0 ± 0,4	48,5 ± 0,5
	MeAl ₃ *	68,1 ± 0,4	23,7 ± 0,5	8,2 ± 0,6

Continua

Conclusão				
Ligas	Fases	Al (% at.)	Nb (% at.)	V (% at.)
20	Nb ₂ Al	24,3 ± 0,2	54,3 ± 0,5	21,4 ± 0,3
	BCC	16,4 ± 0,3	38,5 ± 0,2	45,1 ± 0,3
21	Nb ₃ Al	20,2 ± 0,7	68,0 ± 0,8	11,8 ± 0,4
	Nb ₂ Al	25,2 ± 0,3	63,4 ± 0,5	11,5 ± 0,4
22	Nb ₃ Al	19,0 ± 0,1	55,9 ± 0,2	25,2 ± 0,2
	Nb ₂ Al	24,2 ± 0,8	54,9 ± 0,7	20,9 ± 0,7
	BCC	15,6 ± 0,1	46,3 ± 0,2	38,1 ± 0,3
23	Nb ₃ Al	15,1 ± 0,1	65,8 ± 0,4	19,1 ± 0,5
	BCC	9,1 ± 0,1	63,2 ± 0,2	27,8 ± 0,2

* Valores de EDS qualitativos devido às pequenas dimensões das fases.

Fonte: Autoria própria

Figura 9 – Proposta de seção isotérmica a 1200 °C para o sistema Al-Nb-V

Fonte: Autoria própria

5.1 Regiões de equilíbrio de três fases

De acordo com a seção isotérmica proposta por Raman, mostrada na Figura 5 seção 3.7, existem seis regiões de equilíbrio de três fases sólidas no sistema Al-Nb-V a 1000 °C (RAMAN, 1966). No entanto, neste trabalho foram encontradas apenas três regiões de equilíbrio de três fases sólidas a 1200° C, V_5Al_8 - BCC - $MeAl_3$ (amostra 6), $MeAl_3$ – Nb_2Al – BCC (amostras 3 e 5) e Nb_3Al - Nb_2Al - BCC (amostra 22).

Dois dos triângulos propostos por Raman que não foram encontrados neste trabalho envolvem um suposto composto ternário $NbVA_2$. Este composto não foi encontrado neste trabalho, o que fez com que o número de regiões de equilíbrio de três fases presentes na seção diminuísse. Além disso, diferentemente da proposta de Raman, não foi encontrada uma separação entre as fases $NbAl_3$ e VA_3 (chamadas nesse trabalho como $MeAl_3$) de estrutura tetragonal $D0_{22}$. Dessa forma, o *tie-triangle* $NbAl_3$ – VA_3 – V_5Al_8 , proposto por Raman, também não foi encontrado. Portanto, a partir dos experimentos realizados, acredita-se que existam apenas três regiões de equilíbrio de três fases sólidas no sistema Al-Nb-V a 1200 °C.

A liga 22 possui as fases BCC, Nb_2Al e Nb_3Al em sua microestrutura. A liga apresentou apenas uma pequena fração da fase escura BCC, como pode ser observado na Figura 10. Isso fez com que os picos cristalográficos da fase manifestassem pequena intensidade (Figura 11), apesar da inerente alta simetria apresentada pelas fases cúbicas. Pode-se observar também que o contraste entre as fases Nb_2Al e Nb_3Al é pequeno, o que é explicado pela pequena diferença de composição química entre esses dois aluminetos na liga, como mostrado na Tabela 6. Os resultados de EDS da liga 22 (Tabela 6) mostraram que a solubilidade de V na fase Nb_3Al é de cerca de 25 % at. Esse número é bem superior à solubilidade máxima sugerida por Raman, cerca 10 % at. de V (RAMAN, 1966), porém está condizente com o trabalho de Jiao, que também sugere uma solubilidade máxima de cerca de 25 % at. de V na fase Nb_3Al nas temperaturas de 1100, 1300 e 1500 °C, ver Figura 7 (JIAO et al., 2005).

As ligas 3 e 5 apresentaram as fases Nb_2Al , $MeAl_3$ e BCC, como pode ser observado na Figura 12. As duas ligas possuem microestruturas análogas com uma matriz BCC, precipitados claros de Nb_2Al e precipitados escuros de $MeAl_3$ apresentando diferenças apenas nas frações de cada fase. A liga 5 apresentou apenas uma pequena fração da fase Nb_2Al . Além disso, a partir de medidas de EDS,

ver Tabela 6, foi observado que a solubilidade de V na fase Nb_2Al é de pelo menos 21 % at. A Figura 13 apresenta os difratogramas das ligas, confirmando a presença das três fases citadas. As duas ligas deveriam apresentar a fase ternária NbVAl_2 , de acordo com o trabalho de Raman, uma vez que foram produzidas com composições dentro dos *tie-triangles* que envolvem o composto NbVAl_2 (RAMAN, 1966).

A liga 6, por sua vez, apresentou em sua microestrutura as fases MeAl_3 , BCC e V_5Al_8 , com uma matriz MeAl_3 como pode ser observado na micrografia da Figura 14 e confirmado no difratograma da Figura 15. Pode-se observar com as medidas de EDS, apresentadas na Tabela 6, que a fase V_5Al_8 possui uma pequena solubilidade de Nb, cerca de 1 % at., bem diferente dos cerca de 5 % at. Nb proposto por Raman (1966).

Figura 10 – Microestrutura da liga 22

Fonte: Autoria própria

Figura 11 - Difratograma liga 22

Fonte: Autoria própria

Figura 12 – Microestruturas das ligas a) 3 e b) 5

Fonte: Autoria própria

Figura 13 - Difratogramas das ligas a) 3 e b) 5

Fonte: Autoria própria

Figura 14 – Microestrutura da liga 6

Fonte: Autoria própria

Figura 15 - Difratoograma liga 6

Fonte: Autoria própria

5.2 Regiões de equilíbrio de duas fases

A partir das regiões trifásicas estabelecidas, supõe-se que existam sete regiões de equilíbrio de duas fases sólidas na seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V. Entre elas, apenas a estreita região de equilíbrio entre as fases BCC e V_5Al_8 não foi encontrada neste trabalho. Dessa forma, seis regiões bifásicas foram encontradas a partir das amostras produzidas, sendo elas Nb_3Al - Nb_2Al (amostra 1 e amostra 21), Nb_3Al -BCC (amostra 23), $MeAl_3$ - Nb_2Al (amostras 2 e 11), $MeAl_3$ -BCC (amostras 4, 12, 13, 14, 15 e 19), $MeAl_3$ - V_5Al_8 (amostra 10) e Nb_2Al e BCC (amostras 16, 17, 18 e 20). Com esses resultados, foram obtidas dezesseis *tie-lines*, das quais doze foram utilizadas no processo de otimização no método Calphad. Isso porque a fase Nb_2Al apresentou-se com pequena dimensão ($< 10 \mu m$) na amostra 1, inviabilizando a obtenção de resultados confiáveis por meio de medidas de EDS. O mesmo ocorreu com a fase $MeAl_3$ nas amostras 12, 13 e 19.

A liga 23 apresentou uma microestrutura com uma matriz BCC e partículas da fase Nb_3Al , como mostrado na Figura 16 e confirmado pela análise do difratograma da Figura 17. A elevada fração da fase BCC fez com que a liga 23 apresentasse um comportamento altamente dúctil. Isso impossibilitou a preparação de pó da amostra para a realização da difratometria de raios X. Por conta disso, a análise foi realizada *in bulk* e a amostra foi fixada em um suporte polimérico. O suporte polimérico semicristalino apresenta um pico cristalográfico aproximadamente em 27° , o qual foi observado no difratograma mostrado na Figura 17.

As ligas 1 e 21 apresentaram microestruturas bifásicas Nb_2Al - Nb_3Al . Como já mencionado, o contraste entre essas duas fases é pequeno nas microestruturas, uma vez que as composições químicas entre as fases são semelhantes a 1200 °C, como pode ser observado pelos dados de EDS apresentados na Tabela 6. A Figura 18 mostra as microestruturas das ligas 1 e 21, enquanto a Figura 19 apresenta os difratogramas destas ligas, confirmando as fases sugeridas pelas medidas de EDS. Não foi possível obter resultados de EDS confiáveis para a fase Nb_2Al na liga 1. Os resultados de EDS da liga 21, porém, indicam que o limite inferior de solubilidade de Al na fase Nb_2Al a 1200 °C é cerca de 25 % at. Esse número é consideravelmente inferior aos 30 % at. sugeridos por Raman (1966).

O campo bifásico Nb₂Al-BCC foi encontrado nas ligas 16, 17, 18 e 20. Como pode ser observado na Figura 20, a fase BCC se apresentou como a fase mais escura nas micrografias das quatro ligas. Isso pode ser explicado pelo menor teor de Nb na fase BCC nessas ligas em comparação ao teor de Nb na fase Nb₂Al. A Figura 21 mostra as fases BCC e Nb₂Al identificadas nos difratogramas, confirmando a presença das ligas no campo bifásico Nb₂Al-BCC. As ligas 18 e 20 apresentaram um pico que não foi identificado em 25°, aproximadamente.

As ligas 2 e 11 apresentaram microestruturas bifásicas com uma matriz de Nb₂Al e MeAl₃ como fase dispersa, ver Figura 22. Medidas de EDS realizadas nas fases individuais permitiram a definição de duas *tie-lines* neste campo bifásico, como pode ser observado na Figura 9. Encontra-se na Figura 23 os difratogramas das duas ligas.

A liga 10, por sua vez, apresentou em sua microestrutura uma matriz MeAl₃ e V₅Al₈ como fase dispersa. A microestrutura da liga e o difratograma são encontrados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

As ligas 4 e 15 apresentaram microestruturas bifásicas BCC-MeAl₃, porém a liga 4 apresentou a fase BCC como matriz, enquanto a liga 15 apresentou uma matriz MeAl₃ como pode ser observado na Figura 26. A Figura 27 mostra os difratogramas dessas ligas.

As ligas 12, 13, 14 e 19 foram elaboradas com o intuito de estudar a existência de uma separação entre as fases D0₂₂, NbAl₃ e VAl₃, como proposto por Raman (RAMAN, 1966). No entanto, a perda de Al durante o tratamento térmico foi intensa, o que fez com que as ligas se deslocassem para região bifásica BCC-MeAl₃ da seção isotérmica, como pode ser observado nas Figuras 28 e 29. Isso ocorreu porque o Al possui pressão de vapor relativamente alta e as amostras foram encapsuladas sob vácuo. Isso fez com que as amostras perdessem Al de forma preferencial, como pode ser observado a partir de uma comparação entre valores apresentados nas Tabelas 4 e 5. Além disso, como já mencionado, houve queda de energia durante o tratamento, possibilitando uma maior evaporação de Al, após novo encapsulamento e continuação do tratamento térmico.

Figura 16 – Microestrutura da liga 23

Fonte: Autoria própria

Figura 17 - Difratoograma liga 23

Fonte: Autoria própria

Figura 18 – Microestruturas das ligas a) 1 e b) 21

Fonte: Autoria própria

Figura 19 - Difratomogramas das ligas a) 1 e b) 21

Fonte: Autoria própria

Figura 20 - Microestruturas das ligas a) 16 b) 17 c) 18 d) 20

Fonte: Autoria própria

Figura 21 - Difrátogramas das ligas a) 16, b) 17, c) 18 e d) 20

Fonte: Autoria própria

Figura 22 – Microestruturas das ligas a) 2 e b) 11

Fonte: Autoria própria

Figura 23 - Difratomogramas das ligas a) 2 e b) 11

Fonte: Autoria própria

Figura 24 – Microestrutura da liga 10

Fonte: Autoria própria

Figura 25 - Difratograma da liga 10

Fonte: Autoria própria

Figura 26 – Microestruturas das ligas a) 4 b) 15

Fonte: Autoria própria

Figura 27 – Difratomogramas das ligas 4 e 15

Fonte: Autoria própria

Figura 28 – Microestruturas bifásicas das ligas a) 12, b) 13, c) 14, d) 19

Fonte: Autoria própria

Figura 29 - Difractogramas das ligas a) 12, b) 13, c) 14 e d) 19

Fonte: Autoria própria

5.3 A fase MeAl_3

Nas diversas ligas produzidas entre as estequiometrias NbAl_3 e VAl_3 , observou-se que a fase tetragonal, de designação *Strukturbericht* D0_{22} , possui uma fração aproximadamente constante de Al, variando-se os teores de Nb e V. Dessa forma, essa fase pode ser chamada simplesmente de D0_{22} , $(\text{Nb,V})\text{Al}_3$ ou MeAl_3 , como denominada neste trabalho. Essa fase é encontrada nos dois binários Nb-Al e V-Al, com uma razão de três átomos de Al para cada átomo de Nb ou V.

Como as fases binárias NbAl_3 e VAl_3 possuem a mesma estrutura cristalina e como os elementos químicos Nb e V possuem características químicas semelhantes (pertencendo inclusive à mesma família da tabela periódica), é natural supor que no ternário as duas fases possuam completa solubilidade entre si. O próprio Raman adverte em seu artigo que não esperava encontrar um *gap* de miscibilidade, como encontrou a 1000°C (RAMAN, 1966). Neste trabalho, foram produzidas seis amostras (ligas 8, 9, 12, 13, 14 e 19) com o intuito de verificar a existência de um campo bifásico entre NbAl_3 e VAl_3 . Para isso, definiu-se a fração atômica de Al das amostras 8, 9, 14 e 19 como 74 % (não foi definida como 75 % para se ter uma margem de segurança, uma vez que para teores maiores que 75 % ocorre a formação de fase líquida a 1200°C) variando-se os teores de V e Nb, sendo os teores de Nb definidos como 2, 5, 15 e 10 % para as ligas 8, 9, 14 e 19, respectivamente. As ligas 12 e 13 foram elaboradas com o intuito de se encontrar o *tie-triangle* NbAl_3 - VAl_3 - V_5Al_8 que deveria existir no caso de uma separação entre as fases D0_{22} . No entanto, como já mencionado as amostras 12, 13, 14 e 19 perderam muito Al durante o tratamento térmico. O mesmo não ocorreu com as amostras 8 e 9. Dois motivos podem ser apontados para explicar esse fato, um possível vácuo menos intenso sob os quais as amostras 8 e 9 foram encapsuladas e o tratamento térmico direto, sem a necessidade de reencapsulamento por quedas de energia ocorridas durante o tratamento.

As ligas 8 e 9 se apresentaram monofásicas MeAl_3 , ver Figuras 30 e 31, não sendo encontrado o campo bifásico. Os difratogramas das ligas 8 e 9 apresentaram alguns picos extras de pequena intensidade. Esses picos não foram identificados, porém não podem ser atribuídos a uma separação entre as fases D0_{22} resultante de uma mudança de parâmetros de rede, pois nesse caso deveriam aparecer na forma de picos duplicados. Com os resultados obtidos, porém, não se pode afirmar com

certeza que não exista uma separação entre NbAl_3 e VAl_3 , sendo necessária uma maior investigação nessa região.

Figura 30 – Microestruturas das ligas a) 8 e b) 9

Fonte: Autoria própria

Figura 31 - Difratomogramas das ligas a) 8 e b) 9

Fonte: Autoria própria

5.4 O composto ternário NbVAl₂

Em sua seção isotérmica, Raman (1966) propõe a existência de uma fase ternária de estequiometria NbVAl₂. O autor, porém, enfatiza que a fase não foi encontrada nas amostras no estado bruto de fusão e que também não foi totalmente formada após o tratamento de 1000 °C por 7 dias. Dessa forma, o autor publicou a seção isotérmica deixando a região que contém o composto ternário como não totalmente determinada. Além disso, os dados cristalográficos da suposta fase em questão não foram determinados.

Considerando toda essa conjectura, o estudo do composto NbVAl₂ é de grande interesse nesse trabalho. Por conta disso, foram produzidas as amostras 3 e 5, as quais deveriam apresentar a fase ternária. Após um tratamento térmico de 1200 °C por 10 dias, no entanto, a fase não foi encontrada nessas amostras, como pode ser observado nas micrografias da Figura 12 e nos difratogramas da Figura 13. Dessa forma, decidiu-se utilizar as amostras já tratadas a 1200 °C e tratá-las a 1000 °C por 14 dias, tendo em vista que a seção proposta por Raman é a 1000 °C. As amostras novamente não apresentaram o suposto composto ternário, como pode ser observado nas Figuras 32 e 33 e confirmado nos difratogramas da Figura 34.

Com base nesses experimentos, pode-se afirmar que o composto de estequiometria NbVAl₂ não é estável nas temperaturas analisadas. Várias suposições podem ser feitas para explicar o porquê Raman encontrou picos extras em seus difratogramas, os quais foram atribuídos a uma nova fase ternária. Apesar de Raman (1966) não ter citado a pureza das matérias-primas, supõe-se que os materiais utilizados na época não eram tão puros como os utilizados atualmente e essas impurezas podem ter estabilizado uma nova fase. Neste trabalho foram provavelmente utilizadas matérias-primas mais puras, um tratamento térmico mais longo (10 dias) a uma temperatura maior (1200 °C – favorece a cinética), além de um maior número de técnicas de caracterização – Raman utilizou exclusivamente difração de raios X.

Comparando as amostras estabilizadas a 1200 °C e as estabilizadas a 1000 °C, Figuras 32 e 33, percebe-se uma menor diferença de contraste entre as fases BCC e MeAl₃ nas amostras estabilizadas a 1000 °C. Isso pode ser explicado pelo fato de a composição química da fase BCC ser consideravelmente diferente a 1000 °C em comparação às amostras estabilizadas a 1200 °C, ver Tabela 7. A 1000 °C a fase

BCC é mais rica em V e mais pobre em Nb. Isso também fez com que o *tie-triangle* Nb₂Al-BCC-MeAl₃ possuísse uma maior área a 1000 °C em comparação ao *tie-triangle* estabelecido a 1200 °C, como pode ser observado na Figura 35.

Em relação às microestruturas, além da diferença no contraste, percebe-se uma diferença na quantidade da fase Nb₂Al na amostra 5. É visível que a amostra estabilizada a 1000 °C possui uma fração maior da fase Nb₂Al, o que está coerente com as dimensões do tie-triangle medido a 1000 °C.

Figura 32 - Micrografias da liga 3 a) tratada a 1200 °C por 10 dias e b) tratada a 1200 °C por 10 dias e posteriormente tratada a 1000 °C por 14 dias

Fonte: Autoria própria

Figura 33 - Micrografias da liga 5 a) tratada a 1200 °C por 10 dias e b) tratada a 1200 °C por 10 dias e posteriormente tratada a 1000 °C por 14 dias

Fonte: Autoria própria

Figura 34 - Difractogramas das ligas a) 3 e b) 5 estabilizadas a 1000 °C

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 - Composições químicas das fases presentes nas ligas 3 e 5 estabilizadas a 1200 e 1000 °C - EDS média de 3 medições

Liga 3		Composição (% at.)		
Temperatura	Fase	Al	Nb	V
1200 °C	Nb ₂ Al	37,1 ± 0,1	41,7 ± 0,1	21,2 ± 0,1
	BCC	38,4 ± 0,9	21,8 ± 2,0	39,8 ± 1,6
	MeAl ₃	71,4 ± 0,2	27,2 ± 0,4	1,4 ± 0,3
1000 °C	Nb ₂ Al	34,9 ± 0,3	40,7 ± 0,9	24,4 ± 0,7
	BCC	35,5 ± 0,3	12,9 ± 0,2	51,7 ± 0,3
	MeAl ₃	71,4 ± 0,4	27,4 ± 0,3	1,2 ± 0,1
Liga 5		Composição (% at.)		
Temperatura	Fase	Al	Nb	V
1200 °C	Nb ₂ Al	37,0 ± 2,9	42,2 ± 1,6	20,8 ± 1,4
	BCC	38,6 ± 1,0	20,5 ± 1,7	40,8 ± 0,7
	MeAl ₃	71,4 ± 0,1	27,0 ± 0,3	1,6 ± 0,3
1000 °C	Nb ₂ Al	36,8 ± 2,0	37,3 ± 1,2	26,0 ± 0,8
	BCC	35,9 ± 0,3	12,8 ± 0,4	51,3 ± 0,7
	MeAl ₃	71,4 ± 0,4	26,9 ± 0,3	1,7 ± 0,2

Fonte: Autoria própria

Figura 35 - *Tie-triangles* $\text{MeAl}_3\text{-BCC-Nb}_2\text{Al}$ a 1200 e 1000 °C superpostos à seção isotérmica a 1000° C proposta por Raman (1966)

Fonte: Autoria própria

5.5 Modelagem termodinâmica

Para a realização da modelagem termodinâmica do ternário, foi feita uma revisão das modelagens termodinâmicas dos sistemas binários já disponíveis na literatura. A partir dessa revisão decidiu-se utilizar como base para a realização da modelagem do ternário as avaliações dos binários limítrofes realizadas por Lindahl et al. (2015) para o sistema Al-V, Kumar, Wollants e Delaey (1994), para o sistema Nb-V e He, Stein e Palm (2015), para o sistema Al-Nb. Essas modelagens foram escolhidas por incluírem novos dados experimentais e de DFT às modelagens mais antigas, como descrito com mais detalhes nas seções 3.2, 3.3 e 3.4.

As modelagens termodinâmicas desses binários limítrofes foram utilizadas como ponto inicial para a etapa de modelagem do ternário nesse trabalho. As expressões de energia livre de Gibbs de todas as fases das três modelagens citadas

foram utilizadas na modelagem do ternário. Além disso, os modelos termodinâmicos utilizados nas descrições das fases binárias foram mantidos nas descrições destas fases no ternário. As energias livres de Gibbs de cada fase foram descritas utilizando o CEF e os termos de excesso foram descritos utilizando o formalismo de Redlich-Kister, como apresentado nas seções 3.1 e 3.2. Todas as fases presentes na seção a 1200 °C foram descritas como soluções sólidas envolvendo os três elementos, exceto o composto V_5Al_8 descrito como uma solução sólida binária envolvendo Al e V. Os aluminetos V_2Al_{21} , V_7Al_{45} e V_4Al_{23} , por sua vez, foram descritos como fases binárias estequiométricas e, portanto, não foram incluídos parâmetros ternários para estas fases. Como essas fases apresentam pontos de fusão inferiores a 1200 °C, isso não influenciou na comparação com a seção isotérmica calculada.

O elemento V foi adicionado em sub-redes do Nb nos aluminetos de Nb, como apresentado na Tabela 8. Isso porque V e Nb são quimicamente semelhantes, havendo uma tendência de que átomos de V e Nb substituam um ao outro nos aluminetos. A partir disso foi possível conferir solubilidades de V às fases binárias condizentes com os resultados experimentais da literatura e aqueles obtidos no presente trabalho. A partir dos experimentos realizados, decidiu-se considerar, a princípio, as fases $NbAl_3$ e VAl_3 como uma única fase, aqui denominada $MeAl_3$. Além disso, o suposto composto ternário $NbVAl_2$ não foi adicionado à avaliação, visto que não foi encontrado nos experimentos realizados a 1000 e 1200 °C do presente trabalho.

Alguns parâmetros de excesso foram criados de forma a descrever as energias de Gibbs adicionais relacionadas à introdução de V aos aluminetos de Nb e à solubilização dos três elementos nas fases BCC e líquido. Os valores desses termos de excesso foram relacionados a variáveis otimizáveis. Dessa forma, os dados experimentais de composição química das fases a 1200 °C, obtidos por medidas de EDS, e as *tie-lines* obtidas por Jiao et al. (2005) a 1100 °C foram utilizados no processo de otimização das variáveis. Os dados relacionados às fases primárias (formação e composição química) das amostras no estado bruto de fusão também foram incluídos no processo de otimização.

Para este trabalho, como não foi realizada uma análise detalhada dos dados das amostras brutas de fusão, foram utilizados apenas os resultados das ligas nas quais a identificação da fase primária era clara. Todas amostras foram confeccionadas com o intuito de estudar a seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V. Aproveitou-

se, porém, para analisar as amostras no estado bruto de fusão e os resultados foram inseridos na avaliação termodinâmica preliminar do sistema. As micrografias das amostras no estado bruto de fusão indicando as fases primárias encontradas e as composições químicas dessas fases estão no Apêndice A. A liga 11 apresentou a fase Nb_2Al como primária. As ligas 1, 2, 7, 16, 17, 18 e 20, por sua vez, se apresentaram monofásicas BCC. A fase MeAl_3 foi identificada como primária nas ligas 6, 8, 9, 10, 12, 14 e 19.

Com relação aos resultados das ligas estabilizadas a 1200 °C, as *tie-lines* das ligas 1, 12, 13 e 19 não foram utilizadas, visto que os resultados não são confiáveis, como discutido na seção 5.2. O processo de otimização foi realizado no modo *Parrot* do programa *Thermo-Calc* e assim foram obtidos valores numéricos para as variáveis otimizáveis, como apresentados na Tabela 9. Com a base de dados estabelecida, foram obtidas a seção isotérmica a 1200 °C e a projeção *liquidus* do sistema Al-Nb-V. A base de dados termodinâmicos completa é apresentada no Apêndice B.

Como pode ser observado na Figura 36, os resultados experimentais apresentaram boa concordância com a seção isotérmica calculada, exceção feita à região mais rica em Nb do diagrama. As *tie-lines* referentes aos campos bifásicos BCC- Nb_2Al , MeAl_3 - Nb_2Al e MeAl_3 - V_5Al_8 apresentaram um ajuste razoavelmente bom na seção isotérmica calculada. Da mesma forma, os resultados experimentais referentes aos *tie-triangles* Nb_2Al -BCC- MeAl_3 e BCC- MeAl_3 - V_5Al_8 apresentaram boa concordância com a seção calculada. Além disso, na seção isotérmica obtida foram encontradas solubilidades máximas de cerca de 23 % at. de V para as fases Nb_2Al e Nb_3Al . Esses valores estão próximos às solubilidades de cerca de 21 e 25 % at. V. (Tabela 6) encontradas experimentalmente para as fases Nb_2Al e Nb_3Al , respectivamente.

Entretanto, como já mencionado, não foi possível a obtenção de um bom ajuste na região mais rica em Nb da seção isotérmica. As *tie-lines* experimentais do campo bifásico BCC- Nb_2Al , por exemplo, não foram ajustadas satisfatoriamente na seção calculada. O limite inferior de solubilidade de Al encontrado experimentalmente na fase Nb_2Al é de 25 % a 1200 °C, enquanto que na seção isotérmica calculada essa solubilidade é sempre maior que 30 % at., o que está condizente com o binário Al-Nb utilizado (HE; STEIN; PALM, 2015), apresentado na Figura 2. Isso fez com que o ajuste das *tie-lines* BCC- Nb_2Al fosse inviável. Outro aspecto a ser considerado é um possível erro sistemático nas medidas de EDS que tendem a superestimar os teores

de Nb e subestimar os teores de Al, como já discutido na seção 5. Essa hipótese é reforçada ao se comparar a *tie-line* da liga 23 no campo bifásico BCC-Nb₃Al com as *tie-lines* obtidas por Jiao et al. (2005) no mesmo campo bifásico, ver Figura 36. Nota-se que as *tie-lines* obtidas por Jiao e colaboradores apresentam maiores teores de Al e estão em melhor concordância com a seção isotérmica calculada em comparação à *tie-line* da liga 23 obtida no presente trabalho. Esses aspectos aqui discutidos ajudam a explicar o porquê não foi obtido um bom ajuste para os resultados experimentais dos campos bifásicos BCC-Nb₂Al, Nb₂Al-Nb₃Al, BCC-Nb₃Al e do campo trifásico BCC-Nb₂Al-Nb₃Al no cálculo da seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V. Torna-se necessária, pois, uma reavaliação termodinâmica do sistema binário Al-Nb ou a utilização de outro cálculo disponível na literatura. Dessa forma, resultados mais realistas poderão ser obtidos na região mais rica em Nb da seção isotérmica.

Com relação à projeção *liquidus*, todos os resultados das amostras no estado bruto de fusão, inseridos na otimização, foram bem ajustados à projeção *liquidus* calculada. As composições globais das ligas no estado bruto de fusão estão localizadas nos campos de precipitação primária corretos, como pode ser observado na projeção *liquidus* apresentada na Figura 37. No entanto, a projeção *liquidus* calculada é apenas um esboço da projeção real. Para a obtenção de uma projeção *liquidus* mais confiável é necessária a utilização de mais dados experimentais, como por exemplo, resultados de amostras localizadas sobre as linhas monovariantes. A continuação da modelagem e o melhor ajuste da seção isotérmica e da projeção *liquidus* deve ser realizado em um trabalho futuro.

Tabela 8 - Modelos termodinâmicos adotados

Fase	Modelo Termodinâmico Adotado
Líquido	(Al,Nb,V)
BCC	(Al,Nb,V) ₁ (Va) ₃
Nb ₃ Al	(Al,Nb) ₁ (Nb,V) ₃
Nb ₂ Al	(Al,Nb) ₅ Nb ₂ (Al.Nb,V) ₈
MeAl ₃	(Al,Nb) ₃ (Al,Nb,V)
V ₅ Al ₈	(Al) ₆ (Al,V) ₂ (Al,V) ₃ (V) ₂
V ₂ Al ₂₁	(Al) ₂₁ (V) ₂
V ₇ Al ₄₅	(Al) ₄₅ (V) ₇
V ₄ Al ₂₃	(Al) ₂₃ (V) ₄

OBS: Os dados cristalográficos dessas fases são apresentados nas tabelas 1, 2 e 3

Fonte: Autoria própria

Tabela 9 - Coeficientes otimizados neste trabalho para o sistema Al-Nb-V utilizando o modelo de Redlich-Kister – energias dadas por mol de fase

Fase	Parâmetro	Coeficientes	
		a (J.mol ⁻¹)	b (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Líquido	${}^0L_{Al,Nb,V}^{Liquid}$	V1 = -34009	-
BCC	${}^0L_{Al,Nb,V:Va}^{BCC}$	V11 = -102873	-
Nb ₃ Al	${}^0L_{Al:Nb,V}^{Nb3Al}$	V21 = -38516	V22 = -78,7
	${}^1L_{Al:Nb,V}^{Nb3Al}$	V25 = 111604	-
Nb ₂ Al	${}^0L_{Al:Nb:Nb,V}^{Nb2Al}$	V31 = 121932	V32 = -68,9
NbAl ₃	${}^0L_{Al:Nb,V}^{NbAl3}$	V41 = 6973	-

Fonte: Autoria própria

Figura 36 - Seção isotérmica do sistema Al-Nb-V a 1200 °C calculada a) sem os resultados experimentais b) com a superposição dos resultados experimentais.

Fonte: Autoria própria

Figura 37 - Projeção *liquidus* do sistema Al-Nb-V calculada

Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram a determinação de boa parte da seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V. No entanto, é necessária uma maior investigação da região próxima as fases de mesma estrutura cristalina $D0_{22}$ $NbAl_3$ e VAI_3 para definir a existência ou ausência de solubilidade completa entre as duas fases. Problemas experimentais impediram que essa região do sistema fosse totalmente determinada.

Algumas diferenças foram encontradas entre a seção a 1200 °C proposta por este trabalho e a seção a 1000 °C disponível na literatura. No presente trabalho encontrou-se uma solubilidade de cerca de 25 % at. de V na fase Nb_2Al , valor muito superior aos 10 % at. propostos na seção a 1000 °C da literatura. Entretanto, um trabalho mais recente que estuda a região rica em Nb do sistema Al-Nb-V também propõe uma solubilidade de 25 % at. de V na fase Nb_2Al nas temperaturas de 1100, 1300 e 1500 °C.

Outra diferença significativa encontrada nesse trabalho em relação à seção disponível na literatura diz respeito ao suposto composto ternário $NbVAI_2$. Esse composto é proposto na seção a 1000 °C da literatura, porém não foi encontrado nas temperaturas de 1000 e 1200 °C utilizadas neste trabalho. As amostras do presente trabalho foram submetidas a tempos maiores de tratamento e foi utilizado um maior número de técnicas de caracterização microestrutural. Isso sugere que o composto ternário não é estável nessas temperaturas.

Além da investigação experimental, também foi construída uma base de dados termodinâmicos para o sistema Al-Nb-V utilizando o método Calphad, as avaliações termodinâmicas pré-existent dos binários limítrofes e os resultados experimentais de composição química obtidos no presente trabalho. Dessa forma, a seção isotérmica a 1200 °C calculada com a base de dados obtida apresentou boa coerência com os resultados experimentais. No entanto, foram observadas algumas discrepâncias na região rica em Nb do sistema. Para a resolução desse problema, torna-se necessário fazer uma reavaliação do sistema binário Al-Nb ou utilizar uma outra modelagem termodinâmica que permita uma descrição mais coerente desta região da seção isotérmica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudo experimental de seções isotérmicas do sistema Al-Nb-V em outras temperaturas;
- b) Estudo da seção vertical estabelecida entre NbAl₃ e VAl₃;
- c) Medição das composições químicas globais e de cada fase utilizando WDS (*Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy*);
- d) Estudo da projeção *liquidus* do sistema Al-Nb-V (caminhos de solidificação e DTA);
- e) Modelagem termodinâmica do ternário Al-Nb-V.

REFERÊNCIAS

- CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 375–377, p. 213–218, 2004.
- CHEN, S. Y. et al. Microstructures and Crackling Noise of Al_xNbTiMoV High Entropy Alloys. **Entropy**, v. 16, p. 870–884, 2014.
- DINSDALE, A. T. SGTE data for pure elements. **Calphad**, v. 154, p. 1–175, 1991.
- GUZEI, L. S. Aluminum-Niobium-Vanadium. In _____: **Ternary Alloys**. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1993. v. 7, p. 399–403.
- HE, C.; STEIN, F.; PALM, M. Thermodynamic description of the systems Co–Nb, Al–Nb and Co–Al–Nb. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 361–375, 2015.
- HILLERT, M. The compound energy formalism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 320, p. 161–176, 2001.
- JIAO, H. et al. The microstructural evolution of NbAlV ternary alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 11, p. 1157–1165, 2005.
- JORDA, J. L.; MULLER, J.; FLÜKIGER, R. A new metallurgical investigation of the niobium-aluminium system. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 75, p. 227–239, 1980.
- KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. **Computer calculation of phase diagrams With special reference to refractory metals**. United States: Academic Press Inc, 1970. v. 2
- KRAUS, W., NOLZE, G. **PowderCell for Windows** (version 2.3), 1999.
- KROUPA, A. Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases. **Computational Materials Science**, v. 66, p. 3–13, 2013.
- KUMAR, K. C. H.; WOLLANTS, P.; DELAEY, L. Thermodynamic calculation of Nb-Ti-V phase diagram. **Calphad**, v. 18, n. 1, p. 71–79, 1994.
- LINDAHL, B. et al. A thermodynamic re-assessment of Al–V toward an assessment of the ternary Al–Ti–V system. **Calphad**, v. 51, p. 75–88, 2015.
- LIU, Z. First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, n. 5, p. 517–534, 2009.
- LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. **Computational Thermodynamics : The Calphad Method**. New York, United States: Cambridge University Press, 2006.
- MAHDOUK, K.; GACHON, J.-C.; BOUIRDEN, L. Enthalpies of formation of the Al–Nb

intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 268, p. 118–121, 1998.

MOEHLECKE, S. **Supercondutividade dos compostos A-15**. Campinas, Brasil. Universidade de Campinas, 1978.

MUGGIANU, Y. M.; GAMBINO, M.; BROS, J. P. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin at 723K-choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary-system. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 72, p. 83–88, 1975.

MURRAY, J. L. Al-V (Aluminum-Vanadium). **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 10, n. 4, p. 351–357, 1989.

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

RAGHAVAN, V. Al-Nb-V (Aluminum-Niobium-Vanadium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, n. 3, p. 276, 2009.

RAMAN, A. Röntgenographische Untersuchungen in einigen T-T5-Al-Systemen. **Z. Metallkunde**, v. 57, p. 535–540, 1966.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 345–348, 1948.

RICHTER, K.; IPSE, H. Al-V phase diagram between 0 and 50 atomic percent vanadium. **Z. Metallkunde**, v. 5, p. 383–388, 2000.

RUDY, E. **Compendium of Phase Diagram Data**. Montgomery, United States: Wright Patterson Air Force Base, 1969.

SENKOV, O. N. et al. Intermetallics Refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 18, n. 9, p. 1758–1765, 2010.

SENKOV, O. N.; SENKOVA, S. V.; WOODWARD, C. ScienceDirect Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. **ACTA MATERIALIA**, v. 68, p. 214–228, 2014.

STEPANOV, N. D. et al. Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x=0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p. 266–280, 2015.

WITUSIEWICZ, V. T. et al. The Al – B – Nb – Ti system IV . Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al – Nb and ternary Al – Nb – Ti systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 133–161, 2009.

YEH, B. J. 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.

ZHU, Z. et al. Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al – Nb system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, p. 632–638, 2008.

APÊNDICE A – MICROESTRUTURAS E COMPOSIÇÕES DAS AMOSTRAS BRUTAS DE FUSÃO

Figura 1 – Microestruturas das ligas a) 1, b) 2, c) 7, d) 16, e) 17, f) 18, e g) 20 no bruto de fusão

Fonte: Autoria própria

Figura 2 – Microestruturas das ligas a) 6, b) 8, c) 9, d) 10, e) 12, f) 14 e g) 19 no estado bruto de fusão

Fonte: Autoria própria

Figura 3 - Microestrutura da liga 11 no estado bruto de fusão

Fonte: Autoria própria

Tabela 1 - Composições químicas das fases primárias por EDS – média de duas medidas

Liga	Fase primária	Al (% at.)	Nb (% at.)	V (% at.)
1	BCC	19,3	68,1	12,6
2	BCC	37,0	41,9	21,1
6	MeAl ₃	71,8	21,8	6,4
7	BCC	17,4	63,4	19,2
8	MeAl ₃	72,6	6,7	20,7
9	MeAl ₃	72,7	18,6	8,7
10	MeAl ₃	72,1	18,4	9,5
11	Nb ₂ Al	38,6	58,0	3,4
12	MeAl ₃	72,3	14,0	13,7
14	MeAl ₃	72,7	24,3	3,0
16	BCC	32,3	36,4	31,3
17	BCC	27,9	43,6	28,5
18	BCC	22,9	45,2	31,9
19	MeAl ₃	72,4	21,5	6,1
20	BCC	19,8	47,0	33,2

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE B – BASE DE DADOS TERMODINÂMICOS OBTIDA

ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT AL FCC_A1	2.6982E+01	4.5773E+03	2.8322E+01!
ELEMENT NB BCC_A2	9.2906E+01	5.2200E+03	3.6270E+01!
ELEMENT V BCC_A2	5.0941E+01	4.5070E+03	3.0890E+01!

FUN GHSERAL 298.15 -7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T) -
 .001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 700 Y
 -11276.24 +223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2-5.764227E-
 06*T**3+74092*T**(-1); 933.470 Y
 -11278.361+188.684136*T-31.748192*T*LN(T)-1.230622E+28*T**(-9); 2900 N !

FUN GHSERVV 298.15 -7930.43+133.346053*T-24.134*T*LN(T)-
 .003098*T**2+1.2175E-07*T**3+69460*T**(-1); 790 Y
 -7967.842+143.291093*T-25.9*T*LN(T)+6.25E-05*T**2-6.8E-07*T**3; 2183 Y
 -41689.864+321.140783*T-47.43*T*LN(T)+6.44389E+31*T**(-9); 4000 N !

FUN GBCCAL 298.15 +GHSERAL#+10083-4.813*T; 2900 N !

FUN GHSERNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T) +2.03475E-
 04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y
 -37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N !

FUN GFCCNB 298.15 +GHSERNB#+13500+1.7*T; 6000 N !

FUN GFCCVV 298.15 +GHSERVV#+7500+1.7*T; 4000 N !

FUN GLIQAL 298.15 +GHSERAL#+11005.045-11.84185*T +7.9337E-20*T**7;
 933.470 Y
 -795.991+177.430209*T-31.748192*T*LN(T); 2900 N !

FUN GLIQNB 298.15 +GHSERNB#+29781.555-10.816418*T -3.06098E-23*T**7;
 2750 Y

-7499.398+260.756148*T-41.77*T*LN(T); 6000 N !

FUN GLIQVV 2298.15 +GHSERVV#+20764.117-9.455552*T - 5.19136E-22*T**7;
2183 Y

-19617.51+311.055983*T-47.43*T*LN(T); 4000 N !

V1 48000000 -34009.243

V11 48000000 -102873.28

V21 48000000 -38515.841

V22 48000000 -78.729300

V25 48000000 111603.73

V31 48000000 121932.05

V32 48000000 -68.941158

V41 48000000 6973.4872

FUN UN_ASS 298.15 0; 300 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!

DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !

DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

V₂Al₂₁

PHASE AL21V2 % 2 .913043 .086956 !

CONSTITUENT AL21V2 :AL : V : !

PAR G(AL21V2,AL:V;0) 298.15 -10729+2.13*T+.913043*GHSERAL#
+.086956*GHSERVV#; 2900 N !

V₄Al₂₃

PHASE AL23V4 % 2 .851851 .148148 !

CONSTITUENT AL23V4 :AL : V : !

PAR G(AL23V4,AL:V;0) 298.15 -18028+3.68*T+.851851*GHSERAL#
+.148148*GHSERVV#; 2900 N !

V₇Al₄₅

PHASE AL45V7 % 2 .865384 .134615 !

CONSTITUENT AL45V7 :AL : V : !

PAR G(AL45V7,AL:V;0) 298.15 -16503+3.39*T+.865384*GHSERAL#
+.134615*GHSERVV#; 2900 N !

V₅Al₈

PHASE AL8V5 % 4 .461538 .153846 .230769 .153846 !

CONSTITUENT AL8V5 :AL : AL,V : AL,V : V : !

PAR G(AL8V5,AL:AL:AL:V;0) 298.15 -12854.2446 +.846153*GHSERAL#
+.153846*GHSERVV#; 6000 N !

PAR G(AL8V5,AL:V:AL:V;0) 298.15 -1485.30769+.692307*GHSERAL#
+.307692*GHSERVV#; 6000 N !

PAR G(AL8V5,AL:AL:V:V;0) 298.15 -22995.935-1.87104056*T
+.615384*GHSERAL#+.384615*GHSERVV#; 6000 N !

PAR G(AL8V5,AL:V:V:V;0) 298.15 -18258+.461538*GHSERAL#
+.538461*GHSERVV#; 6000 N !

BCC

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !

CONSTITUENT BCC_A2 :AL,NB,V : VA :

PAR G(BCC_A2,AL:VA;0) 298.15 +GBCCAL#; 2900 N !
PAR G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSEARNB#; 6000 N !
PAR G(BCC_A2,V:VA;0) 298.15 +GHSERVV#; 4000 N !
PAR G(BCC_A2,AL,V:VA;0) 298.15 -79106+.654*T; 4000 N !
PAR G(BCC_A2,AL,V:VA;1) 298.15 6645; 4000 N !
PAR G(BCC_A2,AL,NB:VA;0) 298.15 -47470; 2900 N !
PAR G(BCC_A2,AL,NB:VA;1) 298.15 +77910-42*T; 2900 N !
PAR G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;0) 298.15 +V11#+V12#*T; 6000 N !
PAR G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;1) 298.15 +V13#+V14#*T; 6000 N !
PAR G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;2) 298.15 +V15#+V16#*T; 6000 N !
PAR G(BCC_A2,NB,V:VA;0) 298.15 9080; 4000 N !

FCC

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !

CONSTITUENT FCC_A1 :AL,NB,V : VA : !

PAR G(FCC_A1,AL:VA;0) 298.15 +GHSERAL#; 2900 N !
PAR G(FCC_A1,NB:VA;0) 298.15 +GFCCNB#; 6000 N !
PAR G(FCC_A1,V:VA;0) 298.15 +GFCCVV#; 4000 N !
PAR G(FCC_A1,AL,V:VA;0) 298.15 -64732; 2900 N !
PAR G(FCC_A1,AL,NB:VA;0) 298.15 -83366; 2900 N !
PAR G(FCC_A1,AL,NB:VA;1) 298.15 -16000; 2900 N !

LÍQUIDO

PHASE LIQUID % 1 1.0 !

CONSTITUENT LIQUID :AL,NB,V : !

PAR G(LIQUID,AL;0) 298.15 +GLIQAL#; 2900 N !

PAR G(LIQUID,NB;0) 298.15 +GLIQNB#; 6000 N !

PAR G(LIQUID,V;0) 298.15 +GLIQVV#; 4000 N !

PAR G(LIQUID,AL,V;0) 298.15 -78540+10.07*T; 2900 N !

PAR G(LIQUID,AL,V;1) 298.15 17594; 2900 N !

PAR G(LIQUID,AL,NB;0) 298.15 -110320+32.496*T; 2900 N !

PAR G(LIQUID,AL,NB;1) 298.15 5100; 2900 N !

PAR G(LIQUID,AL,NB,V;0) 298.15 +V1#+V2#*T; 6000 N !

PAR G(LIQUID,AL,NB,V;1) 298.15 +V3#+V4#*T; 6000 N !

PAR G(LIQUID,AL,NB,V;2) 298.15 +V5#+V6#*T; 6000 N !

PAR G(LIQUID,NB,V;0) 298.15 -1875; 4000 N !

Nb₂Al

PHASE NB2AL % 3 5 2 8 !

CONSTITUENT NB2AL :AL,NB : NB : AL,NB,V : !

PAR G(NB2AL,AL:NB:AL;0) 298.15 -325063+60*T+2*GHSEARNB#
+13*GHSERAL#; 2900 N !

PAR G(NB2AL,NB:NB:AL;0) 298.15 +151492+17*T + 7*GHSEARNB#
+8*GHSERAL#; 2900 N !

PAR G(NB2AL,AL:NB:NB;0) 298.15 -401555+43*T+5*GHSERAL#
+10*GHSEARNB#; 2900 N !

PAR G(NB2AL,NB:NB:NB;0) 298.15 +75000+15*GHSEARNB#; 2900 N !

PAR G(NB2AL,AL:NB:V;0) 298.15 -401555+43*T+5*GHSERAL#
+2*GHSEARNB#+8*GHSERVV#; 2900 N !

PAR G(NB2AL,NB:NB:V;0) 298.15 +200000+7*GHSEARNB#+8*GHSERVV#; 2900 N
!

PAR G(NB2AL,AL:NB:AL,NB;0) 298.15 77400; 2900 N!
PAR G(NB2AL,NB:NB:AL,NB;0) 298.15 77400; 2900 N!
PAR G(NB2AL,AL:NB:NB,V;0) 298.15 +V31#+V32#*T; 6000 N!
PAR G(NB2AL,AL:NB:NB,V;1) 298.15 +V33#+V34#*T; 6000 N!

Nb₃Al

PHASE NB3AL % 2 1 3 !
CONSTITUENT NB3AL :AL,NB : NB,V : !

PAR G(NB3AL,AL:NB;0) 298.15 -78360+3.2*T+3*GHSERNB#+GHSERAL#; 2900 N!
PAR G(NB3AL,NB:NB;0) 298.15 +20000+4*GHSERNB#; 2900 N!
PAR G(NB3AL,AL:V;0) 298.15 +20000+3*GHSERVV#+GHSERAL#; 2900 N!
PAR G(NB3AL,NB:V;0) 298.15 +20000+GHSERNB#+3*GHSERVV#; 6000 N!
PAR G(NB3AL,AL,NB:NB;0) 298.15 -57440+25.6*T; 2900 N!
PAR G(NB3AL,AL:NB,V;0) 298.15 +V21#+V22#*T; 6000 N!
PAR G(NB3AL,AL:NB,V;1) 298.15 +V25#+V26#*T; 6000 N!

MeAl₃

PHASE NBAL3 % 2 3 1 !
CONSTITUENT NBAL3 :AL,NB : AL,NB,V : !

PAR G(NBAL3,AL:AL;0) 298.15 +40000+4*GHSERAL#; 2900 N!
PAR G(NBAL3,NB:AL;0) 298.15 +20000+3*GHSERNB#+GHSERAL#; 2900 N!
PAR G(NBAL3,AL:NB;0) 298.15 -166984+34.8*T+3*GHSERAL#+GHSERNB#; 2900 N!
PAR G(NBAL3,NB:NB;0) 298.15 +40000+4*GHSERNB#; 2900 N!
PAR G(NBAL3,AL:V;0) 298.15 -90000+3*GHSERAL#+GHSERVV#; 6000 N!
PAR G(NBAL3,NB:V;0) 298.15 +40000+3*GHSERNB#+GHSERVV#; 2900 N!
PAR G(NBAL3,AL,NB:NB;0) 298.15 120000; 2900 N! N!
PAR G(NBAL3,AL:NB,V;0) 298.15 +V41#+V42#*T; 6000 N!