

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JOSÉ MAURO MORAES JUNIOR

Processamento e caracterizações de ligas Al-Ti-V-Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb (ligas com elementos multiprincipais) para aplicação aeroespacial.

Lorena
2018

JOSÉ MAURO MORAES JUNIOR

Processamento e caracterizações de ligas Al-Ti-V-Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb (ligas com elementos multiprincipais) para aplicação aeroespacial.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências obtido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes.

Versão Original

Lorena
2018

NÃO AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE 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)

Moraes Junior, José Mauro

Processamento e caracterizações de ligas Al-Ti-V Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb (ligas com elementos multiprincipais) para aplicação aeroespacial. / José Mauro Moraes Junior; orientador Carlos Angelo Nunes - Versão Original. - Lorena, 2018.
111 p.

Tese (Doutorado 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 com elementos multiprincipais. 2. Ligas de alta entropia. 3. Liga refratária. 4. Aplicação aeroespacial. I. Título. II. Nunes, Carlos Angelo , orient.

Dedico à minha esposa e ao meu filho pelo apoio, confiança e amor durante o período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa e ao meu filho pela ajuda e compreensão de sempre.

Agradeço à minha mãe e ao meu pai (*in memoriam*) por sempre tratarem como prioridade a educação de seus filhos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, que muito me ensinou, desde o mestrado, contribuindo muito para o meu crescimento intelectual e pessoal.

Agradeço ao Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho que me ajudou bastante na confecção deste trabalho.

Agradeço à Boeing pelo financiamento e, em especial, à engenheira Catherine Parrish, que muito contribuiu para realização deste trabalho.

Agradeço aos colegas da EEL/USP, em especial ao Dr. Nabil Chaia, que me orientou bastante em questões de ciência dos materiais, e muito me ajudou em ensaios e avaliações, aos colegas Dênis, Júlio César, Christian e Jhonatan, que me ajudaram muito nos processamentos e caracterizações das ligas, e aos colegas Lucas e Paula, que me ajudaram nos ensaios mecânicos.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa durante o período de realização do doutorado.

Agradeço à CSN, em especial ao gerente Alexandre Pimentel e ao engenheiro Reginaldo pelas análises em MEV.

Agradeço à Roselayne que me ajudou bastante na formatação.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

MORAES JR, José Mauro. **Processamento e caracterizações de ligas Al-Ti-V-Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb (ligas com elementos multiprincipais) para aplicação aeroespacial.** 2018. 111 p. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Foram estudadas MPEAs com diferentes composições químicas, das famílias Al-Ti-V-Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb, visando desenvolver uma liga com propriedades interessantes para aplicação aeroespacial. As ligas foram produzidas em um forno a arco laboratorial, sob atmosfera de argônio. As primeiras ligas caracterizadas foram da composição equimolar de ambas famílias, mas não apresentaram microestrutura com solução sólida monofásica depois do tratamento térmico de homogeneização (1200°C/24h). Após ajustes na composição química duas ligas foram consideradas promissoras na caracterização microestrutural, após homogeneização, BZr7 e BCr8. Para avaliar a estabilidade microestrutural ambas foram expostas a alta temperatura por longo período de tempo (700°C/168h), e ambas apresentaram pequena fração de segunda fase após esta exposição térmica. A dureza da BZr7 e da BCr8, após exposição térmica, foi de 3,46 e 4,91 GPa, respectivamente. Ambas foram laminadas a 1000 °C, encapsuladas em tubo de aço inoxidável austenítico para evitar oxidação, mas apenas a BZr7 apresentou conformabilidade, sendo a BCr8 não utilizada nos testes subsequentes. A BZr7 exposta termicamente apresentou, na temperatura ambiente, tensão limite de escoamento, em compressão, de 1250 MPa. A tensão limite de escoamento se manteve alta em temperaturas elevadas, sendo 1080, 720 e 690 MPa nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C, respectivamente. A massa específica é de 6,34 g/cm³, que originou tensões de escoamento específicas de 197,2 kPa.m³/kg na temperatura ambiente, e 170,3, 113,6 e 108,8 kPa.m³/kg nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C, respectivamente, resultados bem melhores que das três ligas convencionais usadas como referência neste trabalho, Ti6Al4V, Tiβ21s e Inconel 625. Além de boa resistência em compressão a liga apresentou boa ductilidade na temperatura ambiente ($\epsilon = 38\%$). Apenas a MPEA refratária AlNbTiVZr_{0,5}, publicada por Stepanov et al. (2015d) e Yurchenko et al. (2017), apresentou combinação simultânea de alta resistência e boa ductilidade acima da liga BZr7 na temperatura ambiente. Apesar dos bons resultados de propriedades mecânicas, a liga apresentou baixa resistência à oxidação, tornando necessário revestimento para aplicações a elevadas temperaturas.

Palavras-chave: Ligas com elementos multiprincipais. Ligas de alta entropia. Liga refratária. Aplicação aeroespacial.

ABSTRACT

MORAES JR, José Mauro. **Processing and characterization of Al-Ti-V-Zr-Nb and Al-Ti-V-Cr-Nb alloys (multi-principal elements alloys) for aerospace application.** 2018. 111 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

MPEAs with different chemical compositions, based in Al-Ti-V-Zr-Nb and Al-Ti-V-Cr-Nb families, were explored, aiming to develop an alloy with interesting properties for aerospace application. The alloys were produced in a laboratory arc furnace, with argon atmosphere. The equimolar composition of both families were the first characterized alloys, but did not exhibit single-phase solid solution microstructure after homogenization heat treatment (1200 °C/24h). After adjustments in the chemical composition two alloys were considered promising in the microstructural characterization after homogenization, BZr7 and BCr8. To evaluate the microstructural stability both alloys were exposed to high temperature for long period of time (700°C/168h), and both presented small fraction of second phase after this exposure heat treatment. The microhardness of BZr7 and BCr8 alloys, after thermal exposure, was 3.46 and 4.91 GPa, respectively. Both were rolled at 1000 ° C, after encapsulation in austenitic stainless steel tube to avoid oxidation, but only BZr7 showed formability, than BCr8 was not considered for subsequent tests. The BZr7 alloy, after thermal exposure, exhibited 1250 MPa of yield stress at ambient temperature. The yield stress remained high at elevated temperatures, being 1080, 720 and 690 MPa at temperatures of 600, 700 and 800 ° C, respectively. BZr7 density is 6.34 g/cm³, resulting in a specific yield stress of 197.2 kPa.m³/kg, at room temperature, and 170.3, 113.6 and 108.8 kPa.m³/kg at temperatures 600, 700 and 800 °C, respectively, better results than the three conventional alloys tested in this work, Ti6Al4V, Tiβ21s and Inconel 625. In addition to good compressive yield stress, the alloy showed good ductility at room temperature ($\epsilon = 38\%$). Only the refractory MPEA AlNbTiVZr_{0.5}, published by Stepanov et al. (2015d) and Yurchenko et al. (2017), showed a simultaneous combination of high yield stress and good ductility, above the BZr7 alloy, at room temperature. Despite the good results of mechanical properties, the BZr7 alloy showed low oxidation resistance, so coating is required for high temperature applications.

Keywords: Multi-principal elements alloys. High entropy alloy. Refractory alloy. Aerospace application.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Materiais tipicamente usados em um motor a jato do tipo <i>turbofan</i>	21
Figura 2 – Tensão limite de resistência e de escoamento (0,2%), sob tração, em função da temperatura, liga Ti-6Al-4V.	22
Figura 3 – Tensão limite de resistência e de escoamento (0,2%), e alongamento, sob tração, em função da temperatura, liga Ti β 21s solubilizada a 816 °C e envelhecida a 538 °C por 8 horas.....	23
Figura 4 – Tensão limite de resistência e de escoamento (0,2%), e alongamento, sob tração, em função da temperatura, liga Inconel 625, barra recozida.	23
Figura 5 – Entropia de mistura $\Delta S_{mistura}$ em função da quantidade de elementos para ligas equimolares em estado completamente desordenado.	29
Figura 6 – Diagrama esquemático mostrando a severa distorção na rede cristalina de HEAs.....	32
Figura 7 - Encapsulamento dos lingotes para laminação.....	48
Figura 8 - Ensaio de oxidação a quente:.....	51
Figura 9 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr1 no estado bruto de fusão (BZr1-BF) e composições químicas global e das fases (EDS).....	55
Figura 10 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr1 homogeneizada (BZr1-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).	56
Figura 11 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr7 no estado bruto de fusão (BZr7-BF) e composição química da solução sólida (EDS).....	59
Figura 12 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr7 homogeneizada (BZr7-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).	60
Figura 13 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr7 após exposição térmica (BZr7-ET) e composições químicas global e das fases (EDS).....	61
Figura 14 – Micrografia (MEV-FEG/ERE) da liga BZr7 após exposição térmica (BZr7-BF).	62
Figura 15 – Difratoograma de raios X da liga BZr1 bruta de fusão (BZr1-BF).....	63
Figura 16 – Difratoograma de raios X da liga BZr1 após homogeneização (BZr1-TT).....	63
Figura 17 – Difratoograma de raios X da liga BZr7 bruta de fusão (BZr7-BF).....	64
Figura 18 – Difratoograma da liga BZr7 homogeneizada (BZr7-TT).....	64
Figura 19 – Difratoograma da liga BZr7 após exposição térmica (BZr7-ET).....	65
Figura 20 – Caracterização por MET da liga BZr7 após exposição térmica a 700°C/168h (BZr7-ET).	66
Figura 21 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr1 no estado bruto de fusão (BCr1-BF) e composição química da solução sólida (EDS).....	68
Figura 22 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr1 homogeneizada (BCr1-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).	68
Figura 23 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr8 no estado bruto de fusão (BCr8-BF) e composição química da solução sólida (EDS).....	70
Figura 24 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr8 homogeneizada (BCr8-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).	71
Figura 25 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr8 após exposição térmica (BCr8-ET) e composições químicas global e das fases (EDS).	72
Figura 26 – Difratoograma da liga BCr1 bruta de fusão (BCr1-BF).....	73
Figura 27 – Difratoograma da liga BCr1 homogeneizada (BCr1-TT).....	73
Figura 28 – Difratoograma da liga BCr8 bruta de fusão (BCr8-BF).....	74
Figura 29 – Difratoograma da liga BCr8 homogeneizada (BCr8-TT).	74

Figura 30 – Difratoograma da liga BCr8 após exposição térmica (BCr8-ET).	75
Figura 31 - Lingotes após laminação a 1000 °C. (a) Lingote da composição de liga BZr7-BF; (b) Lingote da composição de liga BCr8-BF.	76
Figura 32 – Comparação entre tensão de escoamento específica e ductilidade, na temperatura ambiente, da liga BZr7 com das principais MPEAs refratárias e ligas comerciais Inconel 625, Ti6Al4V e Tiβ21s.	82
Figura 33 – Comparação da tensão de escoamento específica em função da temperatura da liga BZr7 e as principais MPEAs refratárias.	83
Figura 34 – Resultado do ensaio de oxidação da liga BZr7-ET, (a) 530 °C; (b) 620 °C; (c) 800 °C.	84
Figura 35 – Avaliação visual das amostras após ensaio de oxidação.	85
Figura 36 – Espessura da camada de óxido da liga BZr7, imagem de BSE em MEV.	89
Figura 37 – Análise por MEV/EDS da camada oxidada da amostra da liga BZr7 exposta a 800 °C por 1 hora.	91
Figura 38 - Diagramas tensão-deformação em compressão, na temperatura ambiente, da BZr1-TT. (a) CP1; (b) CP2.	102
Figura 39 - Diagramas tensão-deformação em compressão, na temperatura ambiente, da BZr7-ET. (a) CP1; (b) CP2.	102
Figura 40 – Curvas tensão-deformação em compressão a elevadas temperatura (600 °C, 700 °C e 800 °C) das ligas BZr7, Inconel 625, Ti6Al4V e Tiβ21s.	103
Figura 41 – Diagrama de fase binário Al-Ti	104
Figura 42 – Diagrama de fase binário Al-V	105
Figura 43 – Diagrama de fase binário Al-Zr	105
Figura 44 – Diagrama de fase binário Al-Nb	106
Figura 45 – Diagrama de fase binário Ti-V	106
Figura 46 – Diagrama de fase binário Ti-Zr	107
Figura 47 – Diagrama de fase binário Ti-Nb	107
Figura 48 – Diagrama de fase binário V-Zr	108
Figura 49 – Diagrama de fase binário V-Nb	108
Figura 50 – Diagrama de fase binário Nb-Zr	109
Figura 51 – Diagrama de fase binário Al-Cr	109
Figura 52 – Diagrama de fase binário Ti-Cr	110
Figura 53 – Diagrama de fase binário V-Cr	110
Figura 54 – Diagrama de fase binário Nb-Cr	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas típicas, sob tração, na temperatura ambiente, dos materiais Ti-6Al-4V, Ti β 21s e Inconel 625,.....	22
Tabela 2 - Características de MPEAs refratárias	36
Tabela 3 – Mapeamento da fração atômica dos elementos químicos utilizados na produção de MPEAs refratárias.....	37
Tabela 4 – Composições químicas das ligas contendo Al, Ti, V, Zr e Nb – Código BZr (% atômica)	46
Tabela 5 - Composições químicas das ligas contendo Al, Ti, V, Cr e Nb – Código BCr (% atômica)	47
Tabela 6 – Resultado da laminação a quente.....	75
Tabela 7 – Resultado do ensaio de dureza Vickers das composições de liga BZr7 e BCr8.	77
Tabela 8 – Massa específica da BZr7, Inconel 625, Ti6Al4V e Ti β 21s.....	79
Tabela 9 – Propriedades mecânicas em compressão da BZr1-TT e BZr7-ET na temperatura ambiente.....	80
Tabela 10 – Resultado do ensaio de compressão da BZr7-ET, Inconel 625, Ti6Al4V e Ti β 21s.	80
Tabela 11 – Ganho de massa [mg/cm ²] das ligas BZr7, Ti β 21s e Inconel 625.....	87
Tabela 12 – Comparação do ganho de massa da liga BZr7 com HEAs da literatura, após 25 horas de exposição a elevada temperatura.	88
Tabela 13 – Conversão atômico-massa das ligas BZr.	101
Tabela 14 – Conversão atômico-massa das ligas BCr.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al - Alumínio

CCC – Cúbica de corpo centrado

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

CFC – Cúbica de face centrada

Cr – Cromo

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva, *energy dispersive X-ray spectroscopy*

EEL – Escola de Engenharia de Lorena

Fe – Ferro

FEG – *Field Emission Gun*

G – Energia Livre de Gibbs

H – Entalpia

HC – Hexagonal compacta

Hf – Háfnio

HV – Dureza Vickers, *Vickers Microhard*

HEA – Liga de alta entropia, *High-Entropy Alloy*

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MET – Microscópio eletrônico de transmissão

Mo – Molibdênio

MPEA – Ligas multicomponentes, *Multi-Principal Element Alloy*

Nb – Nióbio

Ni – Níquel

O – Oxigênio

PADI – Processamento e análise digital de imagens

R – Constante dos gases, 8,31 J/K.mol

S – Entropia

Si – Silício

T – Temperatura

Ta – Tântalo

Ti – Titânio

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

USP – Universidade de São Paulo

V – Vanádio

W – Tungstênio

XRD Difração de raios X, *X-ray diffraction*

Zr – Zircônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	MOTORES A JATO	20
2.1.1	Funcionamento de motores a jato	20
2.1.2	Materiais utilizados em componentes de motores a jato	21
2.2	LIGAS COM ELEMENTOS MULTIPRINCIPAIS (MPEA), INCLUINDO LIGAS DE ALTA ENTROPIA (HEA)	26
2.2.1	Histórico	26
2.2.2	Definição de HEA	28
2.2.3	Quatro efeitos principais das HEAs	31
2.2.3.1	Alta entropia de mistura	31
2.2.3.2	Distorção severa da rede cristalina	32
2.2.3.3	Difusão lenta	33
2.2.3.4	Efeito cocktail	34
2.2.4	MPEAs refratárias	35
2.2.4.1	Microestrutura, propriedades mecânicas e massa específica de MPEAs refratárias	35
2.2.4.2	Resistência à oxidação de MPEAs refratárias	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	PROCESSAMENTO DAS LIGAS	45
3.1.1	Produção dos lingotes	45
3.1.2	Tratamento térmico de homogeneização	47
3.1.3	Exposição térmica	47
3.2	AVALIAÇÃO DA CONFORMABILIDADE A QUENTE	48
3.3	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES	49
3.3.1	Determinação de massa específica	49
3.3.2	Ensaio de dureza	49
3.3.3	Ensaio de compressão na temperatura ambiente e a quente	50
3.3.4	Avaliação da resistência à oxidação a quente	51
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS	52
3.4.1	Caracterização por MEV/EDS	52
3.4.2	Caracterização por difração de raios-X	53
3.4.3	Caracterização por MET	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS DA FAMÍLIA Al-Ti-V-Zr-Nb (CÓDIGO BZr)	54
4.1.1	Caracterização por MEV/EDS	54
4.1.2	Caracterização estrutural por DRX	62
4.1.3	Caracterização microestrutural por MET	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS DA FAMÍLIA Al-Ti-V-Cr-Nb (CÓDIGO BCr)	67
4.2.2	Caracterização estrutural por DRX	72
4.3	AVALIAÇÃO DA CONFORMABILIDADE A QUENTE	75
4.4	PROPRIEDADES	77
4.4.1	Dureza	77
4.4.2	Massa específica	78
4.4.3	Propriedades em compressão na temperatura ambiente e a quente	79

4.4.4 Resistência à oxidação a quente	84
4.4.4.1 <i>Comportamento da oxidação da liga BZr7</i>	84
4.4.4.2 <i>Caracterização dos produtos de oxidação</i>	89
5 CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE A	101
APÊNDICE B	102
ANEXO A	104

1 INTRODUÇÃO

A indústria aeroespacial está em constante evolução. Materiais são continuamente desenvolvidos principalmente para diminuir o peso das aeronaves, permitindo economia de combustível. Para tornar as aeronaves mais leves são desenvolvidos materiais com menor massa específica, e também mais resistentes, o que permite redução da área da seção da peça, reduzindo a massa total do componente.

Os atuais motores a jato *turbofan*, utilizados em aviões civis, são constituídos basicamente de quatro famílias de materiais: ligas de alumínio (Al), aços, ligas de titânio (Ti) e ligas de níquel (Ni). A aplicação de cada material está relacionada com a temperatura de trabalho e carga aplicada, sempre priorizando materiais de menor massa específica aplicáveis a cada condição de serviço.

As ligas de Al possuem a menor massa específica de todos os materiais aplicados, mas são aplicáveis apenas a temperaturas próximas da ambiente devido à baixa resistência em altas temperaturas. No caso de aços, a maior vantagem é o preço relativamente baixo, mas possuem massa específica muito maior que as ligas de alumínio, considerada alta para aplicação aeroespacial.

Os materiais mais usados atualmente em motores a jato *turbofan* são ligas de titânio e superligas de níquel. As ligas de titânio possuem excelente limite de escoamento específico (relação entre limite de escoamento e massa específica), boas propriedades em fadiga, boa resistência à corrosão, e podem trabalhar a temperaturas mais elevadas que as ligas de Al. Porém, apesar destas propriedades interessantes das ligas de titânio, um grande problema é a baixa resistência à oxidação a elevadas temperaturas, o que limita o uso destas ligas a temperaturas até 600 °C. Para temperaturas maiores comumente usa-se superligas de Ni, que possuem alta resistência mecânica, boa resistência à fadiga e à fluência, boa resistência à corrosão e a oxidação, sendo estas propriedades mantidas a altas temperaturas. Porém, além de serem mais caras, estas ligas possuem praticamente o dobro da massa específica das ligas de titânio.

Tradicionalmente, as ligas metálicas são baseadas em um elemento principal, com adição de elementos de soluto para conferir propriedades específicas, como as ligas de Al, aços (ligas de ferro), ligas de Ti e ligas de Ni. Estas ligas convencionais, com elementos principais, foram e são bastante usadas mas o desenvolvimento de microestruturas adequadas e, conseqüentemente, propriedades mecânicas interessantes para diferentes aplicações, está bem limitada.

Um novo conceito de liga metálica vem sendo estudado, utilizando vários elementos metálicos, em composições equiatômicas ou próximas dela. Os primeiros trabalhos foram publicados em 2004: Cantor et al. (2004), Yeh et al. (2004a), Yeh et al. (2004b), HSU et al. (2004) e HUANG et al. (2004). Este novo conceito de liga metálica foi chamado por Cantor et al. (2004) de ligas multicomponentes (MPEA), e Yeh et al. (2004) as batizou de ligas de alta entropia (HEA). Após muitas discussões no meio científico quanto à nomenclatura adequada para identificar as ligas, atualmente estão sendo chamadas, de uma forma geral, de MPEA, sendo que as MPEAs constituídas de solução sólida monofásica são chamadas de HEAs, seguindo o conceito principal de HEA do professor Yeh (YEH et al., 2004) quanto à formação de solução sólida devido à alta entropia de mistura.

As MPEAs estão sendo estudadas para diferentes fins. Por exemplo, Tian et al. (2014) mostram o potencial de MPEAs à base de $TiZrNbMoV_x$ para produção de materiais elasticamente isotrópicos, Qiu, Zhang e Liu (2014) estudaram MPEAs à base de $Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ para aplicação em revestimentos. Algumas investigações têm focado no uso de metais de alto ponto de fusão em MPEAs, objetivando desenvolver materiais estruturais com combinação de alta resistência mecânica e resistência à corrosão e oxidação em temperaturas elevadas. O pioneiro foi Senkov, pesquisador da Força Aérea Americana, que batizou esse tipo de liga como HEA refratária. Seus primeiros trabalhos publicados foram envolvendo os sistemas $WNbMoTa$ e $WNbMoTaV$ (SENKOV et al., 2010), $NbMoTaW$ e $VNbMoTaW$ (SENKOV et al., 2011a), $TaNbHfZrTi$ (SENKOV et al., 2011b).

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver MPEAs refratárias para aplicação na indústria aeronáutica, especificamente para fabricação de componentes de motores a jato *turbofan* que trabalham a elevadas temperaturas (por volta de $700^\circ C$), onde deseja-se boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão e oxidação somadas a baixa massa específica.

As primeiras investigações foram realizadas em ligas com composições equimolares de Al-Ti-V-Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb. Alumínio (Al) e titânio (Ti) produzem ligas com baixa massa específica, que vem de encontro com a necessidade da indústria aeroespacial, por isso foram escolhidos para participarem da liga de estudo. Para possibilitar trabalhos a quente, elementos refratários com baixa massa específica como nióbio (Nb), vanádio (V), zircônio (Zr) e cromo (Cr) também foram incluídos.

Os elementos com alto ponto de fusão, utilizados no presente trabalho, possuem considerável solubilidade mútua, importante para atingir o objetivo de formar solução sólida monofásica, princípio fundamental das HEAs, como pode ser visto dos diagramas binários

disponíveis no Anexo A. Existe solubilidade total entre Ti-V, Ti-Zr, Ti-Nb, V-Nb, Zr-Nb e Cr-V. A composição Zr-V forma apenas um intermetálico, Cr-Nb forma dois intermetálicos e Cr-Ti forma 4 intermetálicos. O Al, por outro lado, forma intermetálicos com todos os outros elementos, Al-Nb forma três, Al-Ti e Al-V formam cinco, Al-Zr e Al-Cr formam dez intermetálicos. Apesar da conhecida tendência de formar intermetálicos o Al é indispensável para este projeto por possibilitar a obtenção de ligas com baixa massa específica, importante para a indústria aeroespacial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item será apresentado o motor a jato do tipo *turbofan*, comum na aviação comercial, com a intenção de mostrar a visada aplicação da liga desenvolvida no presente trabalho. Em seguida serão apresentados os conceitos, as características e as propriedades das MPEAs, incluindo HEAs, focando em MPEAs refratárias para indústria aeroespacial, foco do presente trabalho.

2.1 MOTORES A JATO

Neste subitem será dada uma breve descrição do funcionamento de motores a jato do tipo *turbofan*, e serão apresentados os materiais que normalmente são utilizados para fabricação destes motores.

2.1.1 Funcionamento de motores a jato

Motores a jato possuem funcionamento relativamente simples. Conforme dito anteriormente, a versão mais comum desses motores de aviões civis é o *turbofan*, mostrado na figura 1, que possui uma grande hélice responsável por sugar o ar para o interior do motor. Parte do ar passa pelo núcleo do motor, passando pelas etapas de admissão do ar, compressão, combustão e sopro de saída, e parte passa por fora do núcleo, contribuindo diretamente para o impulso (SVENSSON, 2015).

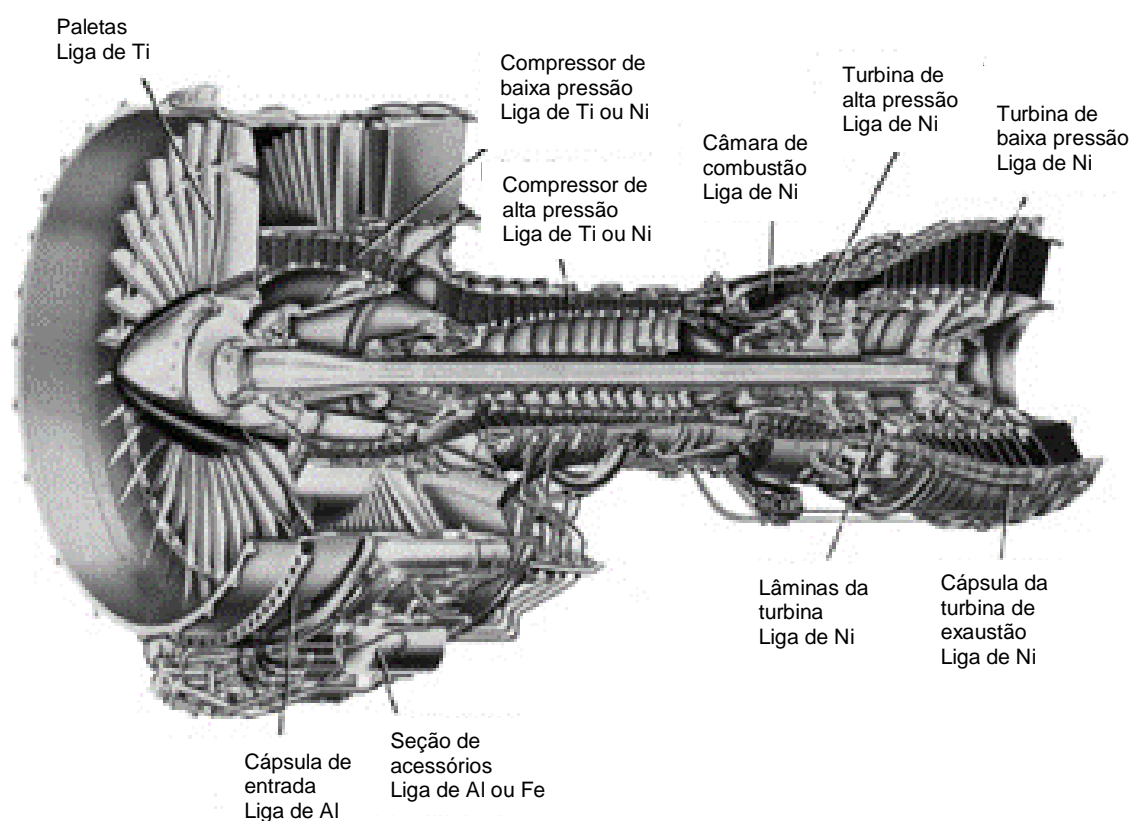
A Terceira Lei de Newton diz que toda ação há sempre uma reação oposta e de igual intensidade. As ações mútuas de dois corpos um sobre o outro são sempre iguais e dirigidas em sentidos oposto (RESNICK; HALLIDAY, 2017). Os gases que saem do motor impulsionam o avião para frente, seguindo a Terceira Lei de Newton.

No início do processo ocorre um pequeno aumento na temperatura devido à pressurização do ar que está entrando, na sequência ocorre um aquecimento maior, devido à queima do combustível com o ar comprimido, ocorrendo em seguida uma diminuição da temperatura até a saída dos gases. Uma das variáveis mais importantes na escolha do material para fabricação de componentes do motor é a temperatura de trabalho, por isso deve ser bem definida para cada região (SVENSSON, 2015).

2.1.2 Materiais utilizados em componentes de motores a jato

Os atuais motores a jato *turbofan* são constituídos basicamente de ligas de Al, aços, ligas de Ti e ligas de Ni, com utilização dependente da temperatura de trabalho e carga aplicada, priorizando materiais que resultem na melhor relação resistência/peso (ROLLS-ROYCE, 1996). A figura 1 mostra algumas partes de um motor a jato, e o tipo de liga que geralmente é empregado.

Figura 1 – Materiais tipicamente usados em um motor a jato do tipo *turbofan*.



Fonte: Campbell (2006).

O foco do presente trabalho foi desenvolver uma liga estrutural para o sistema de exaustão, com temperatura de trabalho de até 700 °C, onde geralmente são usados os materiais Ti-6Al-4V (até 350 °C), Tiβ21s e Inconel 625. A tabela 1 e as Figuras 3, 4 e 5 mostram algumas propriedades e características destes materiais, na temperatura ambiente e a quente. Estas três ligas foram usadas como referência de propriedades no presente trabalho.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas típicas, sob tração, na temperatura ambiente, dos materiais Ti-6Al-4V, Ti β 21s e Inconel 625,.

Propriedades	Material		
	Ti6Al4V ¹	Ti β 21s ²	Inconel 625 ³
Massa específica (ρ) [g/cm ³]	4,42	4,93	8,44
Tensão limite de resistência (σ_r) [MPa]	895	931	827
Tensão de escoamento (σ_e) [MPa]	828	883	414
Deformação (ϵ) [%]	10	12	50
Temperatura de aplicação [°C]	Até 350	228 a 593	Até 982

Fonte: Autoria do autor.

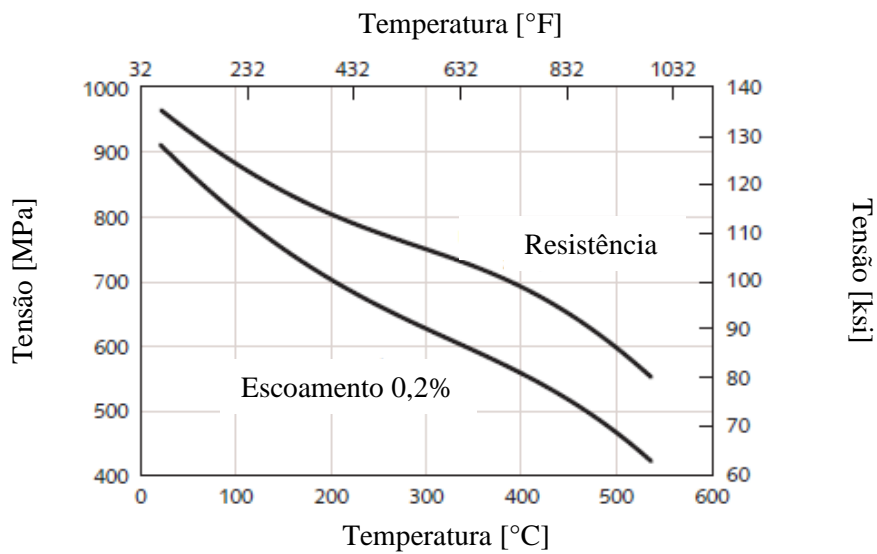
Nota:

¹ Titanium Metal Corporation (2000a), material recozido, chapa ou placa.

² Titanium Metal Corporation (2000b), material solubilizado (843°C - 900°C resfriamento ao ar).

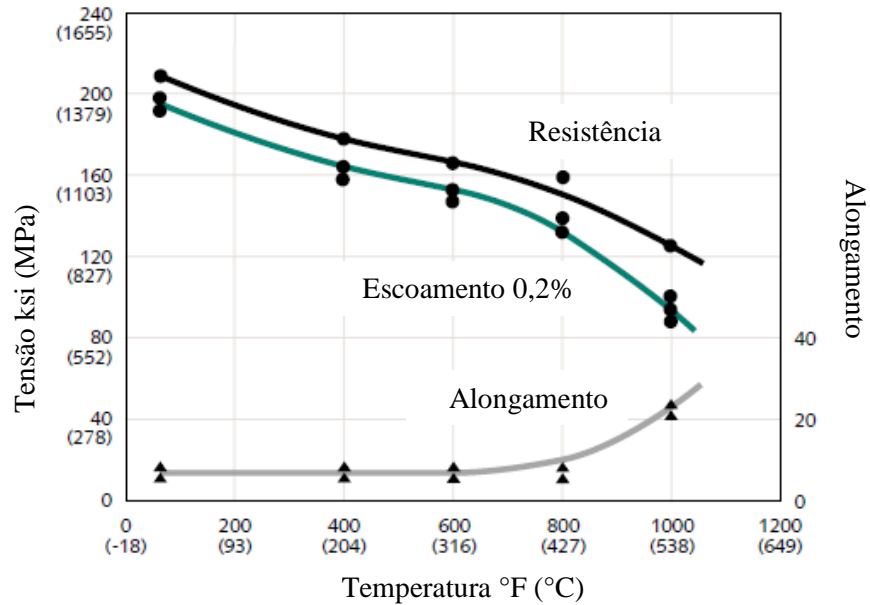
³ American Society Of Testing And Materials B443 (2006), material recozido, chapa laminada a frio.

Figura 2 – Tensão limite de resistência e de escoamento (0,2%), sob tração, em função da temperatura, liga Ti-6Al-4V.



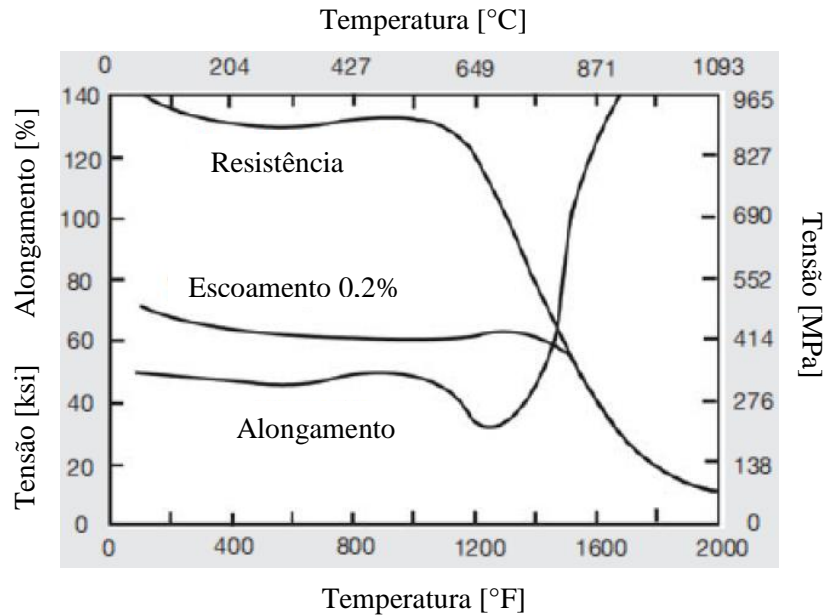
Fonte: Titanium Metal Corporation (2000a).

Figura 3 – Tensão limite de resistência e de escoamento (0,2%), e alongamento, sob tração, em função da temperatura, liga Ti β 21s solubilizada a 816 °C e envelhecida a 538 °C por 8 horas.



Fonte: Titanium Metal Corporation (2000b).

Figura 4 – Tensão limite de resistência e de escoamento (0,2%), e alongamento, sob tração, em função da temperatura, liga Inconel 625, barra recozida.



Fonte: Special Metals Corporation (2013).

As ligas de Ti, muito utilizadas atualmente, foram desenvolvidas na década de 1950, no Instituto de Tecnologia de Illinois – *Illinois Institute of Technology*, nos Estados Unidos

(EUA). As excelentes propriedades mecânicas combinadas com baixa massa específica fez com que estas ligas fossem atrativas para a indústria aeroespacial (BOYER, 1996; CHRISTOPH, MANFRED, 2003).

Na temperatura ambiente o titânio puro possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), chamado de titânio α . A partir da temperatura de 882 ± 2 °C a estrutura estável é cúbica de corpo centrado (CCC), chamado de titânio β (LEYENS; PETERS, 2003).

Existem 3 tipos de ligas de titânio baseado na composição química e fases constituintes na temperatura ambiente: α , α/β e β . Cada tipo possui características específicas. As ligas de titânio α são as que possuem menor resistência mecânica. As ligas de titânio α/β e β possuem maior resistência que as ligas α , boa combinação de propriedades, ampla variedade de processamento e boa resistência mecânica na temperatura ambiente e a quente (BOYER, 1996; BOYER; BRIGGS, 2005; COTTON et al., 2015).

Uma das primeiras ligas de titânio α/β a serem desenvolvidas foi a Ti-6Al-4V, e continua a ser a liga de titânio predominante na indústria aeroespacial. (CHRISTOPH; MANFRED, 2003). Sua tensão limite de resistência e de escoamento, na temperatura ambiente, é da ordem de 895 MPa e 828 MPa, respectivamente, para chapas ou placas recozidas, conforme Tabela 1 (TITANIUM METAL CORPORATION, 2000a). As propriedades mecânicas variam com o tratamento térmico da liga, podendo chegar a uma tensão limite de resistência e de escoamento de 1200 MPa e 1130 MPa, respectivamente. Além disso, possui boas propriedades de fadiga e fluência, que podem ser otimizadas por tratamento térmico. (BOYER, 1996; CHRISTOPH, MANFRED, 2003). É usada em peças estruturais do motor de aviões, onde as ligas de Al (menos densas) e aço (mais baratas) deixam de ser vantajosas (SVENSSON, 2015).

Uma grande vantagem da Ti-6Al-4V é que pode ser usada em todas as formas de produto, como barras, fundidos, placas, chapas, trefilados, tubos, dentre outros, e possui boa soldabilidade. Uma característica importante é a superplasticidade, que permite estampagem profunda da liga (BOYER, 1996).

A liga Ti-6Al-4V geralmente é aplicada em temperaturas até 350 °C, pois apesar de possuir tensão de escoamento acima de 400 MPa a temperaturas na faixa de 500 °C, como pode ser visto na Figura 2, possui baixa resistência à oxidação acima de 350 °C. A oxidação das ligas de Ti dá-se pela formação de óxido de Ti, que resulta na redução da seção da peça, levando a uma limitação de tempo de aplicação do material. Adicionalmente, oxigênio e nitrogênio penetram na zona subsuperficial de um componente afetando diretamente as propriedades mecânicas por fragilização. Para resistir à oxidação, as ligas de Ti devem ser

revestidas (TITANIUM METAL CORPORATION, 2000a; BOYER, 1996; CHRISTOPH, MANFRED, 2003).

Em geral as ligas de titânio não são adequadas para o serviço a alta temperatura devido à sua baixa resistência à oxidação, conforme dito anteriormente. No caso das ligas de titânio β é ainda pior, pois além da baixa resistência à oxidação possuem baixo desempenho quanto à fluência (BOYER; BRIGGS, 2005). A baixa resistência à fluência está ligada à estrutura cristalina, ou seja, a fase α , de estrutura cristalina HC, tem melhor resistência à fluência devido à sua difusão mais lenta se comparada com a fase β , de estrutura cristalina CCC, já que a estrutura HC é mais compacta que a CCC (CHRISTOPH, MANFRED, 2003). Porém, surpreendentemente a liga Ti β 21s (Ti-14,7Mo-2,7Nb-3Al-0,27Si), desenvolvida pela Titanium Metal Corporation em 1988, possui uma combinação única de alta resistência na temperatura ambiente, boas propriedades a temperaturas elevadas, e de resistência à degradação ambiental. Possui excelente resistência à oxidação, com propriedades em fluência comparáveis com a liga Ti-6Al-4V (BOYER; BRIGGS, 2005). Com estas características esta liga vem se mostrando ser útil para aplicação em sistemas de exaustão, com temperaturas de trabalho na faixa de 700 °C, em substituição à liga Inconel 625, reduzindo consideravelmente o peso do conjunto. Por exemplo, no conjunto *plug-and-nozzle* do motor *Rolls Royce Trent 400*, do Boeing 777, a substituição do material reduziu o peso em aproximadamente 164 kg (COTTON et al., 2015).

Basicamente, aços e ligas de Ti são usados em estruturas aeroespaciais com serviço até 540°C, com exceção da liga Ti β 21s, descrita anteriormente, pois em geral possuem baixa resistência à oxidação, devido principalmente à grande afinidade do O com o Fe e com o Ti (BOYER, 1996; CHRISTOPH, MANFRED, 2003). Para aplicações acima desta temperatura comumente usa-se ligas de níquel, como a liga Inconel 625, com temperatura de aplicação até 982°C (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS B443, 2005). A liga Inconel 625 possui alta resistência à tração, alta tensão limite de fluência, excelente resistência à fadiga e à fadiga térmica, excelente resistência à oxidação e excelente fabricabilidade (incluindo soldagem e brasagem) (BOYER, 1996; SPECIAL METALS CORPORATION, 2013). A tensão de escoamento se mantém na faixa de 400 MPa até temperaturas na ordem de 850 °C, como pode ser visto na Figura 4. Estas propriedades a tornam interessante para o campo aeroespacial. Por outro lado, apesar de possuírem boas propriedades mecânicas, há pouca utilização das ligas de níquel em estruturas de aeronaves, principalmente devido à sua elevada massa específica, que é praticamente o dobro das ligas de titânio (ver tabela 1) (BOYER, 1996).

Apesar de materiais com propriedades interessantes, como o caso das três ligas apresentadas acima, ligas metálicas com propriedades superiores continuam em alta demanda na indústria aeroespacial, principalmente com o objetivo de diminuir o peso das aeronaves e aumentar a temperatura de trabalho dos motores, aumentando sua eficiência.

2.2 LIGAS COM ELEMENTOS MULTIPRINCIPAIS (MPEA), INCLUINDO LIGAS DE ALTA ENTROPIA (HEA)

Metais puros e ligas binárias possuem aplicação muito limitada. A maioria das ligas de engenharia são multicomponentes, com um elemento principal e adição de outros elementos para balancear suas propriedades, como as ligas de Fe, Ti, Ni, Al, etc. A concentração total de elementos secundários geralmente fica em torno de 10-15%, sendo para superligas até 40% (DONACHIE; DONACHIE, 2002¹ apud SENKOV et al., 2015). Essas ligas podem consistir de solução sólida e/ou compostos intermetálicos cristalinos ou quase-cristalinos (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Em 2004 os pesquisadores Yeh e Cantor publicaram suas pesquisas de MPEA, ligas que não possuem elementos principais, ou seja, ligas equiatômicas, ou quase equiatômicas. Os primeiros trabalhos com resultados experimentais de MPEAs foram: Cantor et al. (2004), Yeh et al. (2004a) e Yeh et al. (2004b). Desde então estas ligas vem sendo pesquisadas por vários pesquisadores, para diferentes aplicações.

Neste capítulo será apresentado um histórico das pesquisas com MPEAs, dando foco nas HEAs, um tipo de MPEA. Serão apresentadas as principais características das HEAs, as diferentes definições que foram surgindo ao longo dos anos de pesquisa, e serão apresentadas pesquisas com MPEAs dado um foco em pesquisas relacionadas a MPEAs refratárias e suas propriedades para potencial aplicação aeroespacial.

2.2.1 Histórico

O primeiro artigo sobre MPEAs publicado pelo pesquisador Brian Cantor, da Universidade de Oxford, Reino Unido, (CANTOR et al., 2004), foi resultado de pesquisas realizadas com alunos desde 1981, com diferentes elementos em composições equiatômicas. Os pesquisadores estudaram ligas de até 20 componentes, e chegaram à importante conclusão de que a quantidade de fases presentes é sempre significativamente menor que o

¹ DONACHIE, M. J., DONACHIE, S.J. **Superalloys: A Technical Guide**. 2. ed., ASM, 2002.

número máximo de fases em equilíbrio dado pela regra das fases de Gibbs, e às vezes menor que a quantidade máxima dada pelas condições de solidificação fora do equilíbrio (GAO et al., 2016). A motivação de Cantor foi de investigar as regiões centrais dos diagramas de fases, até então ainda não exploradas. Este pesquisador não mencionou em suas pesquisas a entropia, nem declarou alguma preocupação como encontrar combinações de elementos que resultassem em solução sólida monofásica desordenada (MIRACLE; SENKOV, 2017).

O pesquisador Jien-Wei Yeh, da Universidade *National Tsing Hua*, em Taiwan, iniciou suas pesquisas de MPEAs em 1995. Ele acreditava que a alta entropia de mistura poderia promover uma melhor mistura entre os componentes e reduzir o número de fases, sendo possível a obtenção de solução sólida monofásica desordenada. (GAO et al., 2016; MIRACLE; SENKOV, 2017). Em 2004 este pesquisador publicou um artigo sobre as HEAs (YEH et al., 2004a), e foi o primeiro a apresentar o conceito de HEA relacionando teoria com resultados experimentais. A partir desta publicação o conceito de HEA foi disseminado na comunidade científica, e a definição foi usada por vários outros pesquisadores, sendo a adotada atualmente.

Num primeiro momento esperava-se que estas novas MPEAs apresentassem microestruturas complexas e difíceis de analisar. No entanto, as fases resultantes foram solução sólidas simples, essencialmente CCC e CFC (YEH et al., 2004a; YEH, 2006).

Curiosamente, no ano anterior às publicações de Cantor et al. (2004) e Yeh et al. (2004a), Ranganathan (2003) chamou a atenção para este novo conceito de liga, acreditando que representava uma nova fronteira na metalurgia. Esta foi a primeira publicação aberta à comunidade científica sobre MPEAs, o que levou à ativação deste novo campo. Assim sendo, esse pesquisador também teve um papel importantíssimo no desenvolvimento das MPEAs.

Após um período de pesquisa, logo se descobriu que a produção e processamento de MPEAs é viável e abriu-se uma porta para um mundo totalmente novo de projeto de ligas com grande potencial tanto na área acadêmica quanto em aplicações comerciais (YEH, 2006).

Desde 2004 muitos trabalhos vem sendo publicados sobre MPEAs e HEAs, para diferentes aplicações, incluindo dois livros: Murty, Yeh, e Ranganathan (2014) e Gao et al. (2016).

2.2.2 Definição de HEA

Na termodinâmica o equilíbrio de um sistema (temperatura (T) e pressão (P) constantes) é atingido quando a Energia de Gibbs (G) atinge um valor mínimo. Pela seguinte relação existente para a energia de Gibbs de um sistema:

$$G = H - TS \quad (1)$$

pode-se ver que a entalpia (H) e a entropia (S) de um sistema têm uma relação direta na determinação do estado de equilíbrio a uma dada temperatura (YEH, 2006).

Para prever o estado de equilíbrio de uma liga, calcula-se os valores de Energia de Gibbs de cada estado, de modo que o estado com a menor Energia de Mistura ($\Delta G_{\text{mistura}}$) possa ser determinado. Da equação (1), segue-se que $\Delta G_{\text{mistura}}$, Entalpia ($\Delta H_{\text{mistura}}$) e Entropia ($\Delta S_{\text{mistura}}$) entre os estados elementar e mistura estão relacionados por (YEH, 2006):

$$\Delta G_{\text{mistura}} = \Delta H_{\text{mistura}} - T \cdot \Delta S_{\text{mistura}} \quad (2)$$

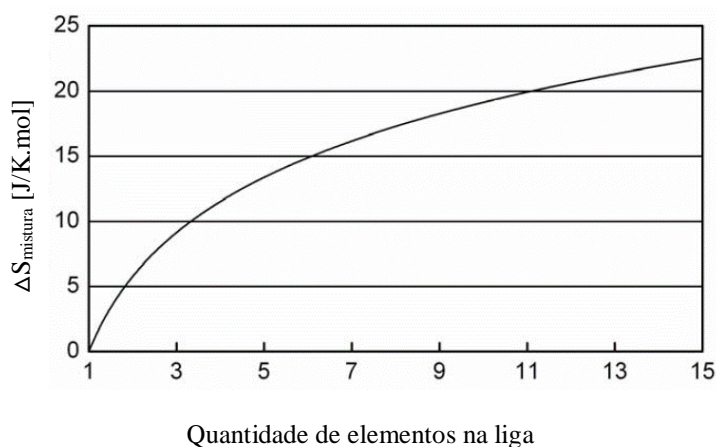
Seguindo a hipótese de Boltzmann, a entropia configuracional de mistura de uma liga equimolar de n elementos, que muda de um estado elementar para um estado de solução aleatória (estado ideal ou estado regular) pode ser calculada a partir de (YEH, 2006):

$$\Delta S_{\text{mistura}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \cdot \ln(X_i) \quad (3)$$

onde R (8,31 J/K.mol) é a constante dos gases.

A Figura 5, adaptada de Yeh (2006), mostra a entropia configuracional de mistura, calculada pela equação 3, em função da quantidade de elementos nas ligas equimolares.

Figura 5 – Entropia de mistura $\Delta S_{\text{mistura}}$ em função da quantidade de elementos para ligas equimolares em estado completamente desordenado.



Fonte: Adaptado de Yeh (2006).

A primeira abordagem feita para definição de HEA corresponde à fixação da quantidade mínima de elementos constituintes, sendo pelo menos 5 elementos principais com porcentagens atômicas de 5% a 35%, podendo conter outros elementos, não principais, em porcentagens atômicas menores que 5% (YEH et al., 2004a). O mínimo de cinco elementos para ser considerada HEA foi definido por Yeh et al. (2004a) baseado na $\Delta S_{\text{mistura}}$ representada na Figura 5, pois foi considerado o ponto em que a entropia de mistura é suficientemente alta para contrabalançar a entalpia de mistura na maioria dos sistemas de liga e assim assegurar a formação de solução sólida monofásicas ao invés de formação de segunda fase (YEH, 2006). Esta primeira definição de HEA é baseada em requisitos composicionais, podendo gerar três tipos de composições de uma HEA: uma composição equimolar, inúmeras composições não equimolares e numerosas adições de elementos não principais com composição menor que 5%.

Uma outra abordagem para definição de HEA, utilizada mais tarde por Yeh (2006), é baseada em valores de $\Delta S_{\text{mistura}}$ de cada liga, considerando solução aleatória entre os elementos, como segue:

- a) *High Entropy Alloy*: $\Delta S_{\text{mistura}} > 1,61R$;
- b) *Medium entropy alloys*: $1,61R \geq \Delta S_{\text{mistura}} \geq 0,69R$;
- c) *Low entropy alloys* (ligas tradicionais): $\Delta S_{\text{mistura}} < 0,69R$.

A razão fundamental para esta definição é que a entropia configuracional de mistura maior que $1,61R$ poderia resultar numa maior tendência do material em formar uma solução sólida (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014; LU et al., 2015).

A Equação 3 fornece uma abordagem simples para estimar a $\Delta S_{\text{mistura}}$ em função da composição da liga, mas exige que os átomos ocupem posições aleatórias, e isso raramente ocorre em metais. Esta definição também implica que uma liga tenha um único valor de entropia configuracional, mas a entropia de uma liga pode mudar com a temperatura. A mudança de temperatura pode causar pequenas movimentações atômicas ou transformações de fases (MIRACLE; SENKOV, 2017).

Para resolver estas questões, a definição baseada em entropia, proposta por Yeh (2006), assume que a liga possa ser representada pela solução líquida e estados de solução sólida a alta temperatura em que a energia térmica é suficientemente alta para fazer com que elementos diferentes tenham posições aleatórias dentro da estrutura. Isso caracteriza uma liga pela entropia máxima possível, e implica que esse estado seja alcançado a elevadas temperaturas ou no estado líquido.

Porém, como salientado por Miracle e Senkov (2017), mesmo em típicos binários metálico os líquidos normalmente não têm posições atômicas aleatórias na temperatura de fusão. Este fato torna esta definição não adequada para todos os casos.

Apesar do esforço em definir uma HEA, claramente as duas primeiras abordagens não são totalmente adequadas, inclusive se contradizem. Conforme exemplo dado por Miracle e Senkov (2017), a entropia configuracional máxima de uma liga com 5 elementos é $1,61R$ (composição equimolar), e a mínima é $1,36R$ (5%A, 5%B, 20%C, 35%D e 35%E). A última liga é considerada HEA pela definição composicional, mas não é considerada HEA pela abordagem baseada no valor da entropia.

A falta de uma definição clara e a imprecisão das duas primeiras definições levou os pesquisadores a adotarem critérios diferentes, de acordo com seus próprios interesses. Alguns sugeriram um valor mínimo de $\Delta S_{\text{mistura}}$ diferente da definição inicial, como Miracle et al. (2014), que sugeriram $\Delta S_{\text{mistura}} > 1,5R$ para uma definição operacional de HEA, onde estudaram ligas com solução sólida monofásica e com mais de uma fase, para aplicação na indústria de transporte e energia. Outros consideraram valores ainda menores de $\Delta S_{\text{mistura}}$, considerando como HEA ligas equimolares com apenas 4 elementos e $\Delta S_{\text{mistura}} = 1,39R$, como Senkov et al. (2010) e Senkov et al. (2011a), que pesquisaram HEAs refratárias.

Kozak, Sologubenko e Steurer (2014) chamam a atenção para o fato de que somente as MPEAs com solução sólida monofásica representam o conceito básico fundamental das HEAs como materiais homogêneos estabilizados por entropia de mistura. Apesar de não usar esta interpretação de forma clara, este foi o objetivo inicial do professor Yeh (YEH, 2004a). Miracle e Senkov (2017) concordam que apenas as MPEAs que formam solução sólida

monofásica, estabilizada pela alta entropia, devem ser chamadas de HEAs. Mas e se uma MPEA for composta de solução sólida monofásica com entropia considerada média ou baixa? Deve ser chamada de HEA?

O fato é que até hoje não há uma definição clara e objetiva do que pode ser chamado de HEA. No presente trabalho considera-se as ligas em geral como MPEA, e apenas as ligas constituídas de solução sólida monofásica de HEA.

2.2.3 Quatro efeitos principais das HEAs

Metalurgia física é uma disciplina de engenharia de materiais focada na relação entre composição, processamento, microestrutura e propriedades dos metais / ligas. Basicamente a composição química e o processamento determinam a microestrutura, que por sua vez, determinam as propriedades (REED-HILL, 1973).

A metalurgia física de ligas tradicionais já foi bem estudada, e está com conhecimentos bem estabelecidos. Porém, quando se trata de HEAs, que possuem composição química bem diferente das ligas tradicionais, esta deve ser repensada.

As propriedades típicas das HEA são atribuídas a quatro efeitos principais apresentados por Yeh (2006):

- a) termodinâmico: efeitos de alta entropia pode interferir na formação das fases;
- b) cinético: difusão lenta, que afeta a cinética de transformação de fases;
- c) estrutural: distorção severa da rede cristalina, que tem efeito não somente na teoria de deformação e a relação entre as propriedades, estrutura e microestrutura, mas também influencia a termodinâmica e a cinética;
- d) propriedades: efeito *cocktail*, que é o efeito geral da composição, estrutura e microestrutura.

2.2.3.1 Alta entropia de mistura

A alta entropia é o mais importante efeito das HEAs, e foi o efeito que derivou o nome atribuído à esse novo conceito de liga metálica, conforme descrito no item 0. Pode influenciar a formação das fases, geralmente resultando numa microestrutura muito mais simples do que o esperado para ligas multicomponentes (YEH, 2013).

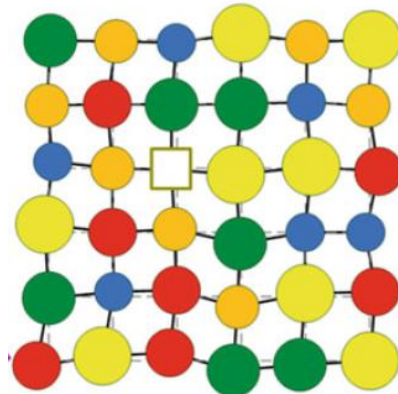
De uma forma objetiva, o efeito de alta entropia é importante para evitar a formação de diferentes tipos de compostos intermetálicos em HEAs, que são muito frágeis. A alta

entropia favorece a formação de solução sólida e, assim, reduz o número de fases previsto pela regra da fase de Gibbs, que descreve que o número de fases em equilíbrio aumenta com o número de componentes (YEH, 2013). Este efeito também é importante para promover ao material alta resistência pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida. (GAO et al., 2016).

2.2.3.2 Distorção severa da rede cristalina

Nas ligas tradicionais os átomos do elemento principal possuem, na sua maioria, os mesmos tipos de átomos como vizinhos, o que resulta numa rede cristalina praticamente sem distorção. Porém, em HEAs, cada tipo de átomo é cercado por diferentes átomos, com diferentes tamanhos, como ilustrado na Figura 6, o que causa uma grande distorção da rede cristalina. Adicionalmente à diferença de tamanhos atômicos, as diferentes energias de ligação e a tendência de formação de diferentes estruturas cristalinas de cada elemento também contribuem para a distorção da rede (GAO et al., 2016; YEH, 2013).

Figura 6 – Diagrama esquemático mostrando a severa distorção na rede cristalina de HEAs.



Fonte: Adaptada de Gao et al. (2016).

A forte distorção da rede cristalina afeta fortemente as propriedades mecânicas das HEAs. Por exemplo, as primeiras HEAs publicadas por Senkov et al. (2010), W-Nb-Mo-Ta e W-Nb-Mo-Ta-V, apresentaram microestrutura monofásica CCC, e dureza Vickers de 4,455 GPa e 5,250 GPa, respectivamente, três vezes maior que a dureza obtida pela regra das misturas.

A forte distorção da rede cristalina não afeta apenas as propriedades das HEAs, mas também o efeito da temperatura nestas propriedades. Observa-se que as propriedades se

tornam bastante insensíveis à temperatura. Isso é explicável, uma vez que a distorção da rede causada pela vibração térmica dos átomos é relativamente pequena em comparação com a distorção de rede (YEH et al., 2007; YEH, 2013).

Outro efeito importante da distorção da rede cristalina é na difração de raios X. As intensidades dos picos diminuem em grande parte devido ao espalhamento de raios X nos planos atômicos distorcidos, o que pode dificultar a análise dos dados de difração. Em alguns casos a distorção da rede cristalina também pode provocar ruídos de fundo no difratograma (YEH et al. 2007).

2.2.3.3 Difusão lenta

Difusão pode ser definida como o transporte de matéria por intermédio da movimentação atômica. Em uma perspectiva atômica, a migração em solução substitucional consiste simplesmente na migração em etapas de um átomo de um sítio para outro sítio dentro da rede cristalina. Para que ocorra a movimentação duas condições devem ser atendidas: deve existir um sítio adjacente vazio e o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas com os átomos vizinhos e para causar distorção na rede durante a movimentação (CALLISTER JR., 2012).

As HEA possuem diferentes elementos distribuídos na rede cristalina, com diferentes diâmetros, o que causa uma distorção da rede cristalina maior se comparada com ligas de elementos principais, conforme descrito no item 2.2.3.2. A formação de novas fases requer uma difusão cooperativa de muitos tipos diferentes de átomos. A distorção da rede das HEAs exige mais energia dos diferentes átomos para movimentação, o que acaba deixando o processo difusional lento (YEH, 2013).

Além disso, quando o átomo se movimenta para um sítio vizinho, provavelmente estará num local com átomos vizinhos diferentes dos vizinhos do sítio anterior, o que resultará em diferente energia potencial deste átomo. Pode ocorrer que a energia potencial neste novo sítio seja maior que do sítio anterior, o que causará o retorno do átomo (SVENSSON, 2015).

O efeito de difusão lenta é muito importante, pois leva a alta resistência a altas temperaturas (SENKOV et al. 2011a; SENKOV et al. 2012a), boa estabilidade estrutural em alta temperatura (TSAI; YEH; GAN, 2008; TSAI et al., 2011) e formação de nanoestruturas (TONG et al., 2005; SHUN; HUNG; LEE, 2010; TSAI et al., 2013).

O efeito de difusão lenta foi comprovado por Tsai, Tsai e Yeh (2013). Os pesquisadores selecionaram uma solução quase ideal do sistema Co-Cr-Fe-Mn-Ni, com solução sólida monofásica estável, de estrutura CFC. Utilizaram o método de par de difusão para medir os coeficientes de difusão de Co, Cr, Fe, Mn e Ni em ligas Co-Cr-Fe-Mn-Ni de solução ideal. Estes parâmetros foram comparados com os de vários metais com estrutura CFC convencionais. Os resultados mostram que os coeficientes de difusão nas ligas Co-Cr-Fe-Mn-Ni são de fato inferiores aos dos metais de referência. De modo correspondente, as energias de ativação para difusão nas ligas de alta entropia são maiores que as dos metais de referência, o que explica a baixa difusão nas ligas de alta entropia.

2.2.3.4 Efeito *cocktail*

O termo “*cocktail* multimetálico” foi usado por Ranganathan (2003) com a simples intenção de descrever uma mistura de elementos em ligas metálicas multicomponentes. Mais tarde este termo evoluiu, nas HEAs, para efeito *cocktail*, e passou a significar uma mistura de elementos com resultado inesperado de propriedades, sendo estas melhores que dos elementos individuais. Apesar deste efeito também existir em ligas convencionais, foi enfatizado nas HEAs porque pelo menos cinco elementos principais são usados para compor este tipo de liga, e conseqüentemente para dar as propriedades destes materiais. (GAO et al., 2016; MIRACLE, SENKOV, 2017).

Como nas ligas convencionais, as propriedades das HEAs dependem da contribuição das fases constituintes pelo efeito da morfologia e tamanho dos grãos, e também pelas propriedades de cada fase. Dependendo da composição química e processamento, uma HEA pode ser monofásica ou composta por duas, três ou quatro fases. Cada fase é uma solução sólida de múltiplos elementos principais e pode ser considerada como compósitos de escala atômica. Em HEAs as propriedades das fases não só provêm das propriedades básicas dos elementos pela regra da mistura, mas também das interações mútuas entre todos os elementos e da distorção de rede cristalina (GAO et al., 2016).

Assim sendo, não é possível prever as propriedades das HEAs pela regra das misturas, pois estas são fortemente influenciadas pelas interações interatômicas e pela distorção da rede cristalina, o que resulta no efeito *cocktail*. Resumindo, o efeito *cocktail* indica o adicional nas propriedades previstas pela regra da mistura devido às interações mútuas dos átomos diferentes e à distorção da rede.

2.2.4 MPEAs refratárias

As MPEAs refratárias fazem parte de um grupo de MPEAs baseadas em três ou mais metais como Cr, háfnio (Hf), Nb, molibdênio (Mo), tântalo (Ta), V, tungstênio (W), Zr, e outros elementos como Al, silício (Si) e Ti. A estratégia é utilizar elementos refratários (com alto ponto de fusão) para promover resistência mecânica a elevadas temperaturas, elementos de baixa massa específica, como Al, Ti e Zr para garantir baixa massa específica das ligas, e elementos que possam proporcionar certa resistência à oxidação a quente da liga, como Al, Cr e Si, pela formação de camada superficial de óxido passivador.

2.2.4.1 Microestrutura, propriedades mecânicas e massa específica de MPEAs refratárias

Os primeiros trabalhos sobre MPEAs refratárias foram publicados por Senkov e colaboradores (SENKOV et al., 2010; SENKOV et al., 2011a; SENKOV, WOODWARD, 2011; SENKOV et al., 2011b; SENKOV et al., 2012a; SENKOV et al., 2013a; SENKOV et al., 2013b; SENKOV; WOODWARD; MIRACLE, 2014). Em seguida, Stepanov e colaboradores, incluindo Yurchenko, demonstraram interesse por esse tipo de liga, (STEPANOV et al., 2015a; STEPANOV et al., 2015b; STEPANOV et al., 2015c; YURCHENKO et al., 2016; YURCHENKO, et al., 2017; STEPANOV et al., 2017). A Tabela 2 mostra algumas características de MPEAs refratárias destes dois grupos de pesquisadores, e a Tabela 3 mostra um mapeamento da fração atômica dos elementos químicos utilizados na produção de MPEAs refratárias.

Tabela 2 - Características de MPEAs refratárias

Liga	Fases	Dureza [GPa]	σ_{esc} [MPa] (Temperaturas em °C)				ϵ [%]	ρ [g/cm ³]	σ_{esc}/ρ [MPa.g ⁻¹ .cm ³]
			T _{amb}	600	800	1000			
			T _{amb}	T _{amb}	T _{amb}	T _{amb}			
MoNbTaW ^{1,2}	1 CCC	4,5	1058	561	552	548	2,6	13,75	76,9
MoNbTaVW ^{1,2}	1 CCC	5,3	1246	862	846	842	1,7	12,36	100,8
TaNbHfZrTi ^{3,4}	1 CCC	3,8	929	675	535	295	> 50	9,94	93,5
Nb ₂₀ Cr ₂₀ Mo ₁₀ Ta ₁₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀ ⁵	2 CCC + Laves	5,3	1595	-	983	546	5	8,23	193,8
NbTiVZr ^{6,7}	1 CCC	3,3	1105	834	187	58	> 50	6,52	169,5
NbTiV ₂ Zr ^{6,7}	3 CCC	3,0	918	571	240	72	> 50	6,34	144,8
CrNbTiZr ^{6,7}	1 CCC +	4,1	1260	1035	300	115	6	6,67	188,9
CrNbTiVZr ^{6,7}	Laves C15	4,7	1298	1230	615	259	3	6,57	197,6
AlMo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr ⁸	2 CCC	5,8	2000	-	1597	745	10	7,40	270,3
AlNb _{1,5} Ta _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5} ⁸	1 CCC	4,0	1280	-	728	403	3,5	6,88	186,0
Al _{0,4} Hf _{0,6} NbTaTiZr ⁸	1 CCC	4,9	1841	-	796	298	10	9,05	203,4
Al _{0,3} NbTaTi _{1,4} Zr _{1,3} ⁸	2 CCC	4,8	1965	-	362	236	5,0	8,18	240,2
Al _{0,3} NbTa _{0,8} Ti _{1,4} V _{0,2} Zr _{1,3} ⁸	1 CCC	4,9	1965	-	678	166	5,0	7,78	252,6
Al _{0,5} NbTa _{0,8} Ti _{1,5} V _{0,2} Zr ⁸	2 CCC	5,2	2035	-	796	220	4,5	7,42	274,3
NbTiVZr ⁹	1 CCC	3,7	1320	-	-	-	4,2	6,49	203,4
Al _{0,5} NbTiVZr ⁹	1 CCC +	4,6	960	-	-	-	4,0	6,04	158,9
AlNbTiVZr ⁹	1 Laves	5,3	1080	-	-	-	2,3	5,79	186,5
Al _{1,5} NbTiVZr ⁹	1 Laves	6,1	... *	-	-	-	0	5,55	*
AlNbTiV ^{10,11}	1 CCC	-	1000	780	560	110	5,2	5,590	178,9
AlCr _{0,5} NbTiV ¹¹	1 CCC	-	1300	1005	640	40	0,8	5,710	227,7
AlCrNbTiV ¹¹	1 CCC +	-	1550	1015	860	65	0,4	5,820	266,3
AlCr _{1,5} NbTiV ¹¹	1 Laves	-	1700	1370	970	75	0	5,900	288,1
AlNbTiVZr _{0,5} ¹²	1 CCC + Laves + Zr ₂ Al	-	1480	1160	680	75	50	5,64	262,4
CrNbTiVZr ¹³		5,1	1260	795	440	95	0,2	6,59	191,2
Al _{0,25} CrNbTiVZr ¹³	1 CCC +	6,4	1095	1365	680	130	0	6,50	168,5
Al _{0,5} CrNbTiVZr ¹³	Laves	6,5	1630	1105	970	265	0	6,39	255,1
AlCrNbTiVZr ¹³		6,6	850	620	1250	305	0	6,25	136,0
AlNbTiV ¹⁴	1 CCC	-	1000	780	560	-	6,0	5,59	178,9
AlNbTiVZr _{0,1} ¹⁴	1 CCC +	-	1290	975	865	-	3,7	5,53	233,3
AlNbTiVZr _{0,25} ¹⁴	1 HC	-	1360	1065	855	-	9,3	5,57	244,2
AlNbTiVZr _{0,5} ¹⁴	1 CCC +	-	1485	1135	675	-	> 50	5,64	263,3
AlNbTiVZr ¹⁴	1 HC +	-	1500	1155	550	-	3,0	5,79	259,1
AlNbTiVZr _{1,5} ¹⁴	Laves	-	1535	1195	180	-	0,4	5,87	261,5
Al _{0,5} CrNbTi ₂ V _{0,5} ¹⁵	CCC + Laves	-	1340	930	445	90	18,5	5,76	232,6

Fonte: Autoria do autor.

Nota:

¹ SENKOV et al., 2010.

² SENKOV et al., 2011a.

³ SENKOV et al., 2011b.

⁴ SENKOV et al., 2012a.

⁵ SENKOV, WOODWARD, 2011.

⁶ SENKOV et al., 2013a.

⁷ SENKOV et al., 2013b.

⁸ SENKOV; WOODWARD; MIRACLE, 2014.

⁹ STEPANOV et al., 2015a. * Não apresentou escoamento, e 1310 MPa de resistência.

¹⁰ STEPANOV et al., 2015b.

¹¹ STEPANOV et al., 2015c.

¹² STEPANOV et al., 2015d.

¹³ YURCHENKO et al., 2016.

¹⁴ YURCHENKO et al., 2017.

¹⁵ STEPANOV et al., 2017.

Tabela 3 – Mapeamento da fração atômica dos elementos químicos utilizados na produção de MPEAs refratárias.

Liga	Fração atômica dos elementos químicos									
	Al	Cr	Hf	Mo	Nb	Ta	Ti	V	W	Zr
MoNbTaW ^{1,2}	-	-	-	1	1	1	-	-	1	-
MoNbTaVW ^{1,2}	-	-	-	1	1	1	-	1	1	-
TaNbHfZrTi ^{3,4}	-	-	1	-	1	1	1	-	-	1
Nb ₂₀ Cr ₂₀ Mo ₁₀ Ta ₁₀ Ti ₂₀ Zr ₂₀ ⁵	-	1	-	0,5	1	0,5	1	-	-	1
NbTiVZr ^{6,7}	-	-	-	-	1	-	1	1	-	1
NbTiV ₂ Zr ^{6,7}	-	-	-	-	1	-	1	2	-	1
CrNbTiZr ^{6,7}	-	1	-	-	1	-	1	-	-	1
CrNbTiVZr ^{6,7}	-	1	-	-	1	-	1	1	-	1
AlMo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr ⁸	1	-	-	0,5	1	0,5	1	-	-	1
AlNb _{1,5} Ta _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5} ⁸	1	-	-	-	1,5	0,5	1,5	-	-	0,5
Al _{0,4} Hf _{0,6} NbTaTiZr ⁸	0,4	-	0,6	-	1	1	1	-	-	1
Al _{0,3} NbTaTi _{1,4} Zr _{1,3} ⁸	0,3	-	-	-	1	1	1,4	-	-	1,3
Al _{0,3} NbTa _{0,8} Ti _{1,4} V _{0,2} Zr _{1,3} ⁸	0,3	-	-	-	1	0,8	1,4	0,2	-	1,3
Al _{0,5} NbTa _{0,8} Ti _{1,5} V _{0,2} Zr ⁸	0,5	-	-	-	1	0,8	1,5	0,2	-	1
NbTiVZr ⁹	1	-	-	-	-	-	1	1	-	1
Al _{0,5} NbTiVZr ⁹	0,5	-	-	-	1	-	1	1	-	1
AlNbTiVZr ⁹	1	-	-	-	1	-	1	1	-	1
Al _{1,5} NbTiVZr ⁹	1,5	-	-	-	1	-	1	1	-	1
AlNbTiV ^{10,11}	1	-	-	-	1	-	1	1	-	-
AlCr _{0,5} NbTiV ¹¹	1	0,5	-	-	1	-	1	1	-	-
AlCrNbTiV ¹¹	1	1	-	-	1	-	1	1	-	-
AlCr _{1,5} NbTiV ¹¹	1	1,5	-	-	1	-	1	1	-	-
AlNbTiVZr _{0,5} ¹²	1	-	-	-	1	-	1	1	-	0,5
CrNbTiVZr ¹³	-	1	-	-	1	-	1	1	-	1
Al _{0,25} CrNbTiVZr ¹³	0,25	1	-	-	1	-	1	1	-	1
Al _{0,5} CrNbTiVZr ¹³	0,5	1	-	-	1	-	1	1	-	1
AlCrNbTiVZr ¹³	1	1	-	-	1	-	1	1	-	1
AlNbTiV ¹⁴	1	-	-	-	1	-	1	1	-	-
AlNbTiVZr _{0,1} ¹⁴	1	-	-	-	1	-	1	1	-	0,1
AlNbTiVZr _{0,25} ¹⁴	1	-	-	-	1	-	1	1	-	0,25
AlNbTiVZr _{0,5} ¹⁴	1	-	-	-	1	-	1	1	-	0,5
AlNbTiVZr ¹⁴	1	-	-	-	1	-	1	1	-	1
AlNbTiVZr _{1,5} ¹⁴	1	-	-	-	1	-	1	1	-	1,5
Al _{0,5} CrNbTi ₂ V _{0,5} ¹⁵	0,5	1	-	-	1	-	2	0,5	-	-

Fonte: A autoria do autor.

Nota:

¹ SENKOV et al., 2010.

² SENKOV et al., 2011a.

³ SENKOV et al., 2011b.

⁴ SENKOV et al., 2012a.

⁵ SENKOV, WOODWARD, 2011.

⁶ SENKOV et al., 2013a.

⁷ SENKOV et al., 2013b.

⁸ SENKOV; WOODWARD; MIRACLE, 2014.

⁹ STEPANOV et al., 2015a. * Não apresentou escoamento, e 1310 MPa de resistência.

¹⁰ STEPANOV et al., 2015b.

¹¹ STEPANOV et al., 2015c.

¹² STEPANOV et al., 2015d.

¹³ YURCHENKO et al., 2016.

¹⁴ YURCHENKO et al., 2017.

¹⁵ STEPANOV et al., 2017.

As três pioneiras MPEAs refratárias, WNbMoTa, WNbMoTaV e HfNbTaTiZr, apresentaram microestrutura monofásica CCC na condição bruta de fusão, permanecendo

monofásica CCC após tratamento térmico de homogeneização (1400°C/19h para as duas primeiras; 1200°C/24h para a terceira). As duas primeiras apresentaram alta tensão de escoamento em compressão na temperatura ambiente (1058 MPa liga sem V; 1246 MPa liga com V), e razoável acima de 1200°C (506 MPa liga sem V; 735 MPa liga com V), mas apresentaram fragilidade na temperatura ambiente ($\epsilon = 2,1\%$ liga sem V; $\epsilon = 1,7\%$ liga com V). A terceira liga, por sua vez, apresentou alta tensão de escoamento (929 MPa) e boa ductilidade ($\epsilon > 50\%$) na temperatura ambiente. A tensão de escoamento se manteve elevada até 800°C (535 MPa). Porém, cai rapidamente a temperaturas acima de 1000°C (295 MPa a 1000°C e 92 MPa a 1200°C) (SENKOV et al., 2010; SENKOV et al., 2011a; SENKOV et al., 2011b; SENKOV et al., 2012a).

Apesar de boas propriedades mecânicas a elevadas temperaturas as três primeiras ligas desenvolvidas por Senkov possuem massa específica relativamente alta, 13,75, 12,36 e 9,94 g/cm³, respectivamente, acima das massas específicas de ligas utilizadas como referência, Inconel 718, liga Haynes 230 e Inconel 625, com massas específicas de 8,22, 9,05 e 8,44 g/cm³, respectivamente (SENKOV et al., 2010; SENKOV et al., 2011a; SENKOV et al., 2011b; SENKOV et al., 2012a; HIGH TEMP METALS, 2010a; HIGH TEMP METALS, 2010b; ASTM B443, 2005).

Para diminuir a massa específica da liga HfNbTaTiZr, Senkov substituiu o Hf e metade do Ta pelos elementos menos densos Cr e Mo, respectivamente, resultando na liga NbCrMo_{0,5}Ta_{0,5}TiZr. Esta composição de liga resultou numa microestrutura com três fases, duas CCC e uma CFC. A fase CFC (Laves) é resultado da adição de Cr. A massa específica foi reduzida de 9,94 g/cm³ para 8,2 g/cm³. Além de menor massa específica, esta liga apresentou alta tensão de escoamento na temperatura ambiente (1595 MPa), que se manteve elevada até 1000°C (546 MPa), caindo a 1200°C (170 MPa), resultados melhores que a liga anterior, HfNbTaTiZr. A ductilidade na temperatura ambiente foi considerada razoável ($\epsilon = 5\%$), não foi tão boa provavelmente devido à presença de fase de Laves (estimada em 17%), porém melhor que das ligas WNbMoTa e WNbMoTaV desenvolvidas anteriormente (SENKOV; WOODWARD, 2011).

Para conseguir ligas com massa específica ainda menores que as produzidas, o grupo do Senkov passou a pesquisar MPEAs com elementos de alto ponto de fusão e menor massa específica. Produziram as ligas NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr, e CrNbTiVZr. A liga NbTiVZr apresentou microestrutura monofásica com estrutura CCC, a NbTiV₂Zr três fases desordenadas CCC, mas as ligas CrNbTiZr e CrNbTiVZr apresentaram, além de uma fase desordenada CCC, uma fase de Laves, ordenada. A massa específica das ligas foi de 6,52, 6,34,

6,67 e 6,57 g/cm³, respectivamente, abaixo das massas específicas das ligas convencionais Inconel 718, Haynes 230, e Inconel 625, usadas como referência em trabalhos anteriores. Quanto às propriedades mecânicas, foram excelentes nas ligas sem Cr, tanto na temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas. Foi observado forte endurecimento por deformação nas ligas NbTiVZr e NbTiV₂Zr durante a deformação à temperatura ambiente. As ligas apresentaram tensão de escoamento de 1105 MPa e 918 MPa, respectivamente, e as tensões aumentaram continuamente, excedendo 2000 MPa após aproximadamente 40% de deformação. Estas duas ligas apresentaram excelente tensão de escoamento até 600°C (834 e 571 MPa), com pequena queda natural com elevação da temperatura. As ligas com Cr, ou seja, CrNbTiZr e CrNbTiVZr, apresentaram tensão de escoamento alta (1260 MPa e 1298 MPa, respectivamente), porém baixa ductilidade (6% e 3% de deformação em compressão) na temperatura ambiente, provavelmente devido à presença da fase de Laves, geralmente frágil. A liga CrNbTiZr manteve razoável tensão de escoamento até 800°C (300 MPa), e a liga CrNbTiVZr manteve razoável tensão de escoamento até 1000°C (259 MPa) (SENKOV et al., 2013a; SENKOV et al., 2013b).

Trabalhos publicados pelo grupo de Senkov até 2013, apresentados acima, mostraram MPEAs refratárias com propriedades compatíveis com as propriedades das superligas de níquel (Ni) a temperaturas até 800 °C, e propriedades superiores em temperaturas acima de 800°C, mostrando um grande potencial para aplicação a temperaturas elevadas. Porém, estas ligas ainda deixavam a desejar quanto à massa específica, que é acima das ligas de Ti atualmente usadas, ductilidade na temperatura ambiente e resistência à oxidação a elevadas temperaturas.

Para diminuir a massa específica, aumentar a resistência à elevadas temperaturas e promover resistência à oxidação, Senkov e colaboradores incorporaram alumínio (Al) na composição das MPEAs refratárias (SENKOV; WOODWARD; MIRACLE, 2014). O Al é um elemento conhecido como altamente reativo, que forma uma quantidade grande de intermetálicos com os elementos refratários, interessantes para promover resistência mecânica a altas temperaturas, porém frágeis principalmente na temperatura ambiente. Por outro lado, o raio atômico do Al é próximo dos raios atômicos de alguns elementos refratários, o que pode contribuir para a formação de solução sólida. Apesar da possível fragilização do material o Al é bastante interessante para aplicações aeroespaciais, devido à baixa massa específica (2,7 g/cm³) e resistência à oxidação.

Senkov, Woodward e Miracle (2014) produziram 6 ligas: AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr, AlNb_{1,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}, Al_{0,4}Hf_{0,6}NbTaTiZr, Al_{0,3}NbTaTi_{1,4}Zr_{1,3}, Al_{0,3}NbTa_{0,8}Ti_{1,4}V_{0,2}Zr_{1,3} e

$\text{Al}_{0,5}\text{NbTa}_{0,8}\text{Ti}_{1,5}\text{V}_{0,2}\text{Zr}$. A segunda, a terceira e a quinta apresentaram solução sólida monofásica com estrutura CCC, as demais apresentaram duas fases CCC. A tensão de escoamento na temperatura ambiente variou de 1280 MPa da $\text{AlNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ a 2035 MPa para $\text{Al}_{0,5}\text{NbTa}_{0,8}\text{Ti}_{1,5}\text{V}_{0,2}\text{Zr}$. A tensão de escoamento, em geral, se manteve boa a elevadas temperaturas. A ductilidade na temperatura ambiente foi considerada razoável, com deformação variando de 3,5% para a liga $\text{AlNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ a 10% para as ligas $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ e $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$. A massa específica variou de 6,88 g/cm³ a 9,05 g/cm³ da liga $\text{AlNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ para a liga $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$, respectivamente. Apesar de formar muitos intermetálicos em ligas convencionais, não foram detectados intermetálicos nestas ligas com Al.

A partir das publicações de Senkov e colaboradores outros pesquisadores publicaram sobre MPEAs refratárias. Os russos Stepanov e Yurchenko, por exemplo, adicionaram Al ao sistema Cr-Nb-Ti-V-Zr com o objetivo principal de diminuir a massa específica das ligas que apresentaram ótimas propriedades mecânicas (STEPANOV et al., 2015a; STEPANOV et al., 2015b; STEPANOV et al., 2015c; STEPANOV et al., 2015d; YURCHENKO et al., 2016; YURCHENKO et al., 2017; STEPANOV et al., 2017).

As primeiras ligas publicadas por Stepanov (STEPANOV et al., 2015a) foram baseadas na liga NbTiVZr, publicada anteriormente por Senkov (SENKOV et al., 2013a; SENKOV et al., 2013b), que apresentou solução sólida monofásica CCC. Stepanov adicionou Al à liga produzindo, além da liga NbTiVZr, as ligas $\text{Al}_{0,5}\text{NbTiVZr}$, AlNbTiVZr e $\text{Al}_{1,5}\text{NbTiVZr}$. A massa específica obviamente baixou, de 6,49 g/cm³ da liga NbTiVZr para 6,04 g/cm³, 5,79 g/cm³ e 5,55 g/cm³ para as ligas $\text{Al}_{0,5}\text{NbTiVZr}$, AlNbTiVZr e $\text{Al}_{1,5}\text{NbTiVZr}$, respectivamente. Por outro lado, a adição de Al foi responsável pela precipitação de fase de Laves, deixando o material mais frágil na temperatura ambiente, chegando a zero de deformação para a liga $\text{Al}_{1,5}\text{NbTiVZr}$.

Em outro trabalho Stepanov combinou Al com os elementos Nb, Ti e V, produzindo a liga equimolar AlNbTiV (STEPANOV et al., 2015b). Esta liga é formada por solução sólida monofásica CCC, baixa massa específica (5,59 g/cm³), e alta resistência até 800°C (560 MPa), porém baixa ductilidade na temperatura ambiente (5,2%).

As fases de Laves são fases intermetálicas, comum de ocorrerem em MPEAs refratárias (YURCHENKO; STEPANOV; SALISHCHEV, 2017). Representam o maior grupo entre os compostos intermetálicos, tendo mais de 1400 entre binários e ternários. Os primeiros estudos sobre estes tipos de estruturas foram realizados por Laves, por isso este grupo de fases é frequentemente chamado de fases de Laves (STAIN; PALM; SAUTHOFF, 2004). Existem três

modelos estruturais baseados no magnésio para as fases de Laves binárias: $MgCu_2$ tipo cúbico de faces centradas (Laves C15), $MgZn_2$ tipo hexagonal (Laves C14) e $MgNi_2$ tipo hexagonal (Laves C36) (BARRETT; MASSALSKI, 1966), sendo que na composição equimolar BZr1 foi encontrado apenas Laves C14.

MIRACLE et al. (2014) sugeriu que partículas de segunda fase poderiam ser interessantes para promover propriedades mecânicas elevadas em ligas para aplicação estrutural. Sabendo da tendência do Cr em formar fases de Laves, Stepanov avaliou a adição deste elemento na liga anterior. Assim, além da liga $AlNbTiV$, estudou as ligas $AlCr_{0,5}NbTiV$, $AlCrNbTiV$ e $AlCr_{1,5}NbTiV$ (STEPANOV et al., 2015c). As duas primeiras ligas são formadas de solução sólida monofásica CCC e as outras duas matriz CCC e fase de Laves, com proporção maior desta fase na liga com maior teor de Cr. A massa específica da liga é baixa, mas aumenta com a adição de Cr, indo de $5,59 \text{ g/cm}^3$ da liga $AlNbTiV$ até $5,90 \text{ g/cm}^3$ para a liga $AlCr_{1,5}NbTiV$. A tensão de escoamento aumenta com o aumento de Cr desde a temperatura ambiente até 800°C . Porém, o aumento da resistência com o aumento do teor de Cr é acompanhado pelo decréscimo na ductilidade, principalmente na temperatura ambiente.

Outra liga estudada por Stepanov foi $AlNbTiVZr_{0,5}$, onde reduziu o teor de Zr da liga $AlNbTiVZr$, provavelmente para tentar evitar a fase de Laves, responsável pela baixa ductilidade desta liga na temperatura ambiente (STEPANOV et al., 2015d). Apesar da redução de Zr a liga é composta de uma matriz CCC contendo partículas de fase de Laves de Zr_2Al . Contrariando as características da microestrutura, a liga apresentou alta resistência específica e boa ductilidade, com massa específica de $5,64 \text{ g/cm}^3$. A tensão de escoamento se manteve boa a elevadas temperaturas, sendo 1430 MPa na temperatura ambiente e 680 MPa a 800°C . Surpreendentemente e inexplicavelmente a liga apresentou deformação na temperatura ambiente de 50%, o que não era de se esperar devido à presença de segunda fase frágil na microestrutura. Esta foi a primeira MPEA refratária que apresentou simultaneamente baixa massa específica, resistência à elevadas temperaturas e ductilidade na temperatura ambiente.

Yurchenko et al. (2016) avaliou o efeito do Al na liga $CrNbTiVZr$, reportada anteriormente por Senkov et al. (2013a) e Senkov et al. (2013b), apresentando matriz CCC e Laves, com alta resistência mecânica na temperatura ambiente e a elevadas temperaturas, baixa massa específica porém baixa tenacidade principalmente na temperatura ambiente. Os pesquisadores avaliaram a adição de 0,25%, 0,5%, 1% de Al. Todas as composições de liga apresentaram fase de Laves numa matriz CCC, boa resistência mecânicas na temperatura ambiente e elevadas temperaturas, baixa massa específica porém baixa tenacidade

principalmente na temperatura ambiente. Ou seja, a adição de Al diminuiu a massa específica da CrNbTiVZr, mas a ductilidade continuou limitada.

Em outro estudo, Yurchenko et al. (2017) avaliou o efeito do Zr na liga AlNbTiVZr_{0,5}, estudada por Stepanov et al., (2015d), que apresentou simultaneamente baixa massa específica, alta resistência à elevadas temperaturas e ductilidade na temperatura ambiente. Os pesquisadores variaram o teor de Zr em 0%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1% e 1,5%. A liga com 0% de Zr, ou seja, AlNbTiV, apresentou microestrutura monofásica CCC, resistência mecânica de 1000MPa na temperatura ambiente e 560MPa a 800°C, e 6% de deformação na temperatura ambiente, compatível com o reportado por Stepanov et al. (2015b). A adição de Zr de 0,1% e 0,25% resultou em precipitação de segunda fase de estrutura HC e elevação da resistência mecânica, mas a ductilidade permaneceu baixa. As ligas com 0,5%, 1% e 1,5% de Zr apresentaram, além de matriz CCC e segunda fase HC, fase de Laves. As ligas com 1% e 1,5%Zr apresentaram, em geral, alta resistência mecânica, mas ductilidade reduzida. Inexplicavelmente a liga AlNbTiVZr_{0,5} novamente apresentou deformação de 50% na temperatura ambiente, além de alta resistência mecânica e baixa massa específica. Yurchenko et al. (2017), com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão (MET), classificou a microestrutura como matriz CCC, Laves C14, e Zr₅Al₃, ao invés de Zr₂Al reportado anteriormente por Stepanov et al., (2015a) e Stepanov et al., (2015d) por análise conjunta em Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e por difração de raios X (DRX).

Stepanov et al. (2017) estudaram experimentalmente a liga Al_{0,5}CrNbTi₂V_{0,5}, inspirados em cálculos obtidos no CALPHAD, objetivando uma liga com segunda fase precipitada numa matriz CCC de forma controlada, promovendo alta resistência a elevadas temperaturas, além de baixa massa específica. O material apresentou solução sólida monofásica CCC na condição bruta de fusão. Durante tratamento térmico de homogeneização (1200°C/24h) precipitaram pequenas partículas de fase de Laves C14 homogeneamente distribuídas na matriz CCC. A tensão de escoamento em compressão na temperatura ambiente aumentou com a precipitação de segunda fase, sendo 1240 MPa na bruta de fusão e 1340 MPa na homogeneizada, mas a ductilidade caiu de 50% para 18,5% de contração. O escoamento elevado se manteve até 800°C, como pode ser visto na Tabela 2, para o material homogeneizado.

Em geral, os resultados apresentados na Tabela 2, e discutidos acima, são bastante satisfatório se comparados com materiais tipicamente utilizados em componentes de motores a jato (seção 2.1.2), mostrando um grande potencial das MPEAs refratárias para aplicação aeroespacial.

2.2.4.2 Resistência à oxidação de MPEAs refratárias

Conforme mencionado anteriormente, resistência à oxidação a elevadas temperaturas é uma propriedade muito importante para MPEAs refratárias. Muitos trabalhos vêm sendo publicados sobre caracterização microestrutural e propriedades mecânicas destas ligas, mas poucos são dedicados à avaliação de resistência à oxidação a quente. Estes poucos trabalhos mostram boa resistência à oxidação das MPEAs, com combinação de propriedades mecânica e resistência a oxidação maior que de ligas refratárias convencionais (SENKOV et al., 2012b; LIU et al., 2014; GORR et al., 2015; GORR et al., 2016a; GORR et al., 2016b; GORR et al., 2017).

Senkov e colaboradores, que foram pioneiros no estudo de MPEAs refratárias (SENKOV et al., 2010; SENKOV et al., 2011a), também foram pioneiros no estudo de resistência à oxidação destas ligas, mostrando que a liga $\text{NbCrMo}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{TiZr}$ possui melhor combinação de propriedades mecânica e resistência a oxidação que ligas comerciais de Nb, embora possuam fase de Laves e, conseqüentemente, baixa ductilidade na temperatura ambiente. A liga apresentou curva de oxidação quase parabólica a 1000°C , ou seja, a camada de óxido formada promoveu uma certa proteção contra oxidação, apesar desta camada ter se desprendido do substrato durante resfriamento, mostrando não ser aderente (SENKOV et al., 2012b).

Liu et al. (2014) estudaram o comportamento à oxidação a elevadas temperaturas de 4 diferentes MPEAs refratárias: $\text{NbCrMoTiAl}_{0,5}$ (H-Ti), $\text{NbCrMoVAl}_{0,5}$ (H-V), $\text{NbCrMoTiVAl}_{0,5}$ (H-TiV) e $\text{NbCrMoTiVAl}_{0,5}\text{Si}_{0,3}$ (H-TiVSi_{0,3}). A estratégia dos pesquisadores foi utilizar elementos como Al, Cr e/ou Si para obtenção de filme de óxido passivador (por exemplo, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , e/ou SiO_2), promovendo resistência à oxidação da liga. A avaliação foi realizada a 1300°C , e todas as ligas apresentaram comportamento linear, ou seja, ganho de massa proporcional ao tempo de exposição. Apesar de apresentarem comportamento linear na cinética de oxidação, a velocidade de oxidação foi considerada baixa. A liga (H-V) foi a que apresentou maior velocidade de ganho de massa, $17,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Adicionando Ti, liga (H-TiV), a velocidade caiu para $13,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Quando Si foi adicionado, ou seja, liga (H-TiVSi_{0,3}), a velocidade caiu para $9,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Quando V foi retirado da liga (H-TiV), resultando na liga (H-Ti), obteve-se a menor velocidade de ganho de massa, $7,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Assim sendo, observa-se que a resistência à oxidação aumentou significativamente com a adição de Ti e Si, mas foi reduzida com adição de V.

Gorr e colaboradores estudaram o comportamento quanto à oxidação a quente de algumas MPEAs do sistema X-Mo-Cr-Ti-Al, onde X = Nb, W ou Ta. Os pesquisadores combinaram elementos com alto ponto de fusão, como Mo, Nb e W, com elementos capazes de formar óxidos estáveis, como Al e/ou Cr, e elementos que promovam resistência mas com baixa massa específica, como Ti. O objetivo foi produzir HEAs com alta resistência, baixa massa específica e uma certa resistência à oxidação. As HEAs Mo-Cr-Ti-Al-W e Mo-Cr-Ti-Al-Nb não apresentaram curva de cinética de oxidação parabólica (1000°C e 1100°C por 40 horas), o que indica a não formação de óxido protetor. Apesar de não ter formado óxidos protetivos o ganho de massa de ambas ligas foi considerado baixo ($\sim 0,25 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$), próximo do ganho de massa de elementos refratários (0,20-0,60 $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$). A HEA Mo-Cr-Ti-Al-Ta, por sua vez, apresentou curva de cinética de oxidação parabólica (1000°C e 1100°C por 40 horas), o que indica a formação de óxido protetor. A melhor resistência à oxidação desta HEA foi creditada à formação de Al_2O_3 contínuo abaixo de uma camada de TiO_2 . (GORR et al., 2015; GORR et al., 2016a; GORR et al. 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão descritos os materiais utilizados e os métodos usados para processamento, caracterização microestrutural, avaliação da conformabilidade a quente e determinação de propriedades mecânicas básicas e resistência à oxidação de ligas produzidas no presente trabalho.

3.1 PROCESSAMENTO DAS LIGAS

Para realização deste trabalho, lingotes de diferentes composições foram produzidos através da combinação dos elementos Al, Ti, V, Zr, Nb e Al, Ti, V, Cr, Nb. Lingotes de aproximadamente 10 g (25 mm x 15 mm x 10 mm) foram utilizados para as atividades de tratamento térmico, exposição térmica e caracterização microestrutural. Lingotes de 50 g (10 x 16 x 63 mm) foram utilizados para testes de conformabilidade a quente, ensaios mecânicos e avaliação da resistência à oxidação.

Para facilitar a identificação das ligas, estas foram codificadas. As ligas contendo Al, Ti, V, Zr e Nb receberam o prefixo BZr, e aquelas contendo os elementos Al, Ti, V, Cr e Nb o prefixo BCr. O que difere uma família de ligas da outra é o Zr na primeira e o Cr na segunda. As ligas de uma dada família receberam um número sequencial. A primeira composição estudada para ambas as famílias foi a equimolar, com o código BZr1 e BCr1 para as ligas com Zr e Cr, respectivamente. Foram produzidos diversos lingotes de uma mesma composição, utilizando-se então a nomenclatura BZr1.1, BZr1.2, etc., bem como BCr1.1, BCr1.2, etc.

Como as ligas não possuem um elemento principal, adotou-se para escrever as composições das ligas a sequência dos elementos na ordem crescente de número atômico, ou seja, AlTiVZrNb e AlTiVCrNb. Não existe uma regra estabelecida, alguns pesquisadores adotaram esta maneira de representação das ligas, outros adotaram a ordem alfabética dos elementos constituintes.

3.1.1 Produção dos lingotes

Os lingotes foram produzidos a partir de matérias-primas dos elementos comercialmente puros (min. 99,5%), devidamente limpos e decapados para remoção de impurezas e óxidos superficiais. Para pesagem das matérias-primas utilizou-se uma balança analítica com grau de

precisão de 0,0001 g. As Tabelas 4 e 5 apresentam as composições das ligas estudadas em porcentagem atômica.

As ligas foram produzidas em um forno a arco laboratorial equipado com um eletrodo de tungstênio não consumível e cadinho de cobre refrigerado a água. As fusões foram realizadas sob atmosfera de argônio (mín. 99,995%). Para promover uma atmosfera praticamente livre de oxigênio e nitrogênio, foram realizadas três evacuações da câmara até $5 \cdot 10^{-2}$ mbar e purgas com argônio. Após isso realizou-se uma última evacuação e injetou-se argônio até uma pressão próxima da atmosférica para realização das etapas de fusão. Além disso, antes de cada etapa de fusão foi fundido um *getter* de titânio para eliminação de contaminantes residuais do argônio.

As fusões de cada lingote foram realizadas com corrente máxima da ordem de 250 A, suficiente para fundir todo o material. O material era mantido no estado líquido por pelo menos 5 minutos, para promover a homogeneização química. Após cada etapa de fusão e solidificação o lingote era virado no cadinho e refundido, isto por pelo menos quatro vezes, também para garantir uma completa homogeneização da liga. Após a última etapa de fusão e solidificação o lingote era resfriado até temperatura próxima da ambiente no interior do forno.

Tabela 4 – Composições químicas das ligas contendo Al, Ti, V, Zr e Nb – Código BZr (% atômica)

	Nb	Ti	Al	Zr	V
BZr1	20	20	20	20	20
BZr2	25	25	20	10	20
BZr3	25	25	20	5	25
BZr4	25	25	15	10	25
BZr5	30	25	13	5	27
BZr6	12	27	26	8	27
BZr7	27	29	8	8	28

Fonte: Autoria do autor.

Tabela 5 - Composições químicas das ligas contendo Al, Ti, V, Cr e Nb – Código BCr (% atômica)

	Nb	Ti	Al	Cr	V
BCr1	20	20	20	20	20
BCr2	23	19	20	16	22
BCr3	21	22	20	15	22
BCr4	22,5	22,5	22,5	10	22,5
BCr5	26	20	17	15	22
BCr6	22,5	15	22,5	10	30
BCr7	12,5	25	22,5	10	30
BCr8	10	31	22	7	30

Fonte: Autoria do autor.

3.1.2 Tratamento térmico de homogeneização

O principal objetivo deste tratamento térmico foi eliminar segregações da microestrutura bruta de fusão dos lingotes produzidos em forno arco (item 3.1.1), homogeneizando o material via tratamento térmico a 1200°C por 24 horas. Esta temperatura e tempo foram baseados nos primeiros artigos publicados de HEAs refratárias com tratamento térmico de homogeneização (SENKOV et al., 2012a; SENKOV et al., 2013a). Este tratamento térmico está sendo identificado como TT.

Para isso, foram retiradas amostras na forma de discos de cada um dos lingotes, transversalmente, de regiões próximas do centro de cada lingote, através de uma cortadora metalográfica com disco diamantado. Estas amostras foram então encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio (min. 99,995%). Para maior proteção das amostras contra absorção de impurezas e/ou eventual oxidação, foi adicionado cavaco de titânio (*getter*) no interior de cada cápsula de quartzo. Ao final do tratamento térmico a cápsula era retirada do forno e resfriada ao ar estático até a temperatura ambiente.

3.1.3 Exposição térmica

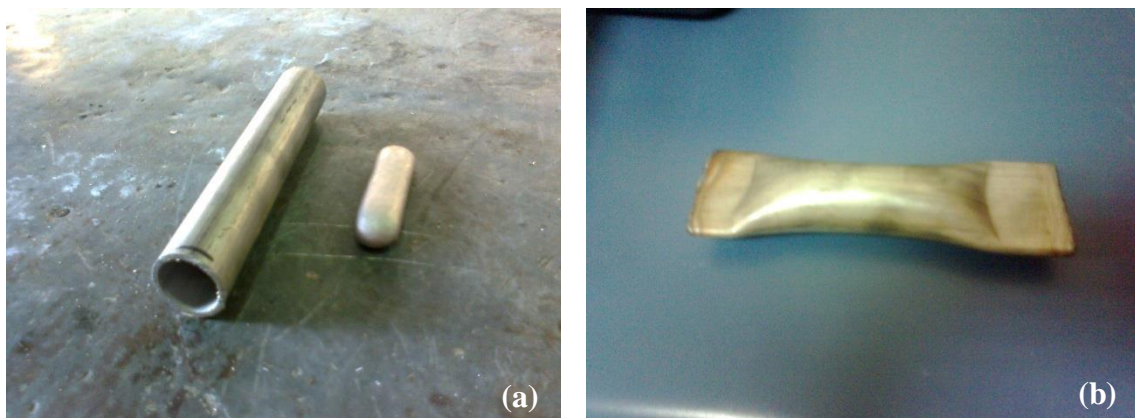
Amostras de composições de liga promissoras, BZr7 e BCr8 (essencialmente monofásicas após homogeneização), homogeneizadas conforme descrito no item 3.1.2, foram subsequentemente expostas termicamente a 700 °C por 168 horas. Estas amostras foram também encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio (min. 99,995%). O objetivo disso foi avaliar a estabilidade da microestrutura do material na temperatura de

trabalho pretendida. O material após exposição térmica recebe neste trabalho a identificação ET.

3.2 AVALIAÇÃO DA CONFORMABILIDADE A QUENTE

A conformabilidade a quente das ligas consideradas mais promissoras (BZr7 e BCr8) foi avaliada. Para tal, lingotes destas ligas com aproximadamente 50g (10x16x63 mm) foram laminados a 1000° C num laminador duo reversível, da marca FENN, modelo 12"/3.5, com rolo de 12 polegadas de diâmetro. De forma a proteger os lingotes contra oxidação quando colocados no interior do forno, antes de cada passe de laminação a quente, estes foram revestidos com uma camada de Ni depositado eletroliticamente. Antes desta deposição os lingotes foram lixados para remoção de eventuais impurezas superficiais e receberam uma fina camada de ouro (Au) por deposição física de vapor, objetivando aumentar a condutividade do material e com isso auxiliar o processo de eletrodeposição de Ni. Após este revestimento os lingotes foram encapsulados em tubos de aço inoxidável AISI 304, de aproximadamente 120 mm de comprimento, 25 mm de diâmetro externo e 2 mm de espessura, sob atmosfera rica em argônio. Para selagem, os tubos tiveram suas extremidades fechadas numa prensa hidráulica e soldadas pelo processo TIG, com injeção de argônio no interior dos tubos durante as soldagens. A Figura 7 (a) mostra um tubo e um lingote a ser encapsulado, e a Figura 7 (b) o tubo selado com o lingote no seu interior.

Figura 7 - Encapsulamento dos lingotes para laminação.



Fonte: Autoria do autor.

Nota: (a) tubo e lingote a ser encapsulado.

(b) lingote encapsulado.

Para aquecimento dos lingotes encapsulados utilizou-se um forno mufla de aquecimento resistivo. O tempo de encharque adotado foi de 30 minutos antes do início da laminação. Após cada passe de laminação o lingote retornava ao forno e permanecia por 5 minutos para realização do passe seguinte. Procurou-se laminar os lingotes para atingir uma espessura final de 1mm, sendo a abertura do laminador diminuída de 1mm após cada passe. A velocidade de laminação adotada foi de 0,0656 m/s.

Ao final das laminações o conjunto aço + lingote laminado foi resfriado ao ar estático e na sequência cortou-se o aço para retirada do lingote. A conformabilidade do material foi avaliada de forma visual, considerando-se satisfatória nos materiais que permaneceram íntegros após laminação.

3.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES

Como será mostrado no item Resultados e Discussões (item 4), a liga identificada como BZr7 foi a única que apresentou características promissoras para uma avaliação sistemática em termos de determinação de propriedades mecânicas básicas e resistência à oxidação. Assim, para esta liga foram determinados seus valores de massa específica, resistência mecânica na temperatura ambiente e em altas temperaturas, dureza, e resistência à oxidação.

3.3.1 Determinação de massa específica

Para avaliação da massa específica da liga BZr7 foi utilizado um lingote de 50 g na condição bruta de fusão (BZr7-BF). Do lingote foram retirados cavacos por usinagem, formato adequado para avaliação da massa específica em picnômetro de hélio. Os ensaios foram realizados utilizando-se um picnômetro automático Quantachrome Ultrapyc 1200e da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.2 Ensaios de dureza

Foram realizados ensaios de dureza (escala de microdureza Vickers) da liga BZr7 nas condições bruta de fusão (BZr7-BF), homogeneizada (BZr7-TT) e exposta termicamente (BZr7-ET). Utilizou-se para isso um microdurômetro BUEHLER, modelo MicroMet 6020.

Foram feitas 10 indentações com carga de 500 gf por 20 segundos, e foi calculada a dureza média e o erro da média de cada amostra, conforme as equações abaixo:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n}} \quad (5)$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

onde \bar{x} é a média dos n valores de x , σ é o desvio padrão da média e $\sigma_{\bar{x}}$ é o erro padrão da média. Os resultados de dureza foram apresentados da forma: $\bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}}$.

3.3.3 Ensaios de compressão na temperatura ambiente e a quente

Foram realizados ensaios de compressão na temperatura ambiente e a elevadas temperaturas em corpos de prova da liga BZr7 que haviam sido expostos termicamente (BZr7-ET; item 3.1.3).

Os ensaios de compressão na temperatura ambiente foram realizados numa máquina de ensaios mecânicos marca EMIC, modelo DL10000. Foram ensaiados dois corpos de prova cilíndricos, com diâmetro de 4 mm e comprimento de 8 mm, retirados de um lingote por eletroerosão. A velocidade praticada no ensaio foi de 0,024 mm/s.

Os ensaios de compressão à quente foram realizados em um simulador termomecânico Gleeble 3800, do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas/SP. As temperaturas de ensaio foram 600°C, 700°C e 800°C, sendo que em cada temperatura foram ensaiados quatro corpos de prova, que possuíam diâmetro de 5 mm e comprimento de 10 mm, também retirados dos lingotes por eletroerosão. A velocidade dos ensaios foi de 0,0083 mm/s. Além da BZr7-ET foram testados por compressão a quente os materiais Inconel 625, Ti-6Al-4V e Ti β 21s, para que os resultados da BZr7 pudessem ser comparados com materiais que poderão eventualmente serem substituídos por esta nova liga.

3.3.4 Avaliação da resistência à oxidação a quente

Para avaliar a resistência à oxidação da liga BZr7 foram realizados ensaios de ganho de massa a partir do material na condição exposta termicamente (BZr7-ET). A partir de lingotes de 50 g da liga foram retirados cilindros com aproximadamente 8 mm de diâmetro, por eletroerosão, e destes obtidos discos com aproximadamente 2 mm de espessura através de cortes com disco diamantado. Adicionalmente foram ensaiados corpos de prova dos materiais Inconel 625 e Tiβ21s, em dimensões próximas dos CPs da liga BZr7-ET, tornando possível comparar os resultados da liga BZr7-ET com ligas que são utilizadas em peças estruturais de motores a jato.

Imediatamente antes do início de cada ensaio os CPs foram lixados até lixa #600, enxaguados com água corrente e etanol, e secos com fluxo de ar quente. Em seguida os CPs foram individualmente dimensionados com auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm e exatidão de $\pm 0,02$, para cálculo da área superficial (área em contato com o ar), e individualmente pesados numa balança analítica com precisão de 0,0001 g. Na sequência os CPs foram inseridos em cadinhos de alumina, conforme exemplo mostrado na Figura 8 (a). O conjunto cadinho e CP foi carregado no forno, que já se encontrava na temperatura definida para ensaio, usando uma manta de lã de vidro como suporte, conforme exemplo na Figura 8 (b).

Figura 8 - Ensaio de oxidação a quente:



Fonte: Autoria do autor.

Nota: (a) Conjunto CP e cadinho.

(b) Conjuntos cadinhos e CPs dentro do forno.

Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 530°C, 620°C e 800°C, por 1h, 5h, 25h e 72h. Assim sendo, foram estudadas 12 combinações de temperatura / tempo, um CP para cada

combinação. Após determinado ensaio os conjuntos cadinhos + CPs foram retirados do forno e resfriados ao ar estático. Quando na temperatura ambiente foram pesados novamente para avaliação da variação de massa. Os resultados dos ensaios foram expressos em termos de variação de massa pela área superficial do CPs.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS

Amostras de todas as ligas produzidas foram caracterizadas por MEV/EDS e DRX, nas condições bruta de fusão e homogeneizada. Também foram caracterizadas por MEV/EDS e DRX amostras das ligas BZr7 e BCr8 após exposição térmica, por terem sido consideradas com microestruturas promissoras após homogeneização. Adicionalmente, amostras da liga BZr7-ET dos ensaios de oxidação foram também caracterizadas por MEV/EDS, para avaliação da camada oxidada.

3.4.1 Caracterização por MEV/EDS

Amostras retiradas dos lingotes foram preparadas metalograficamente de acordo com os procedimentos seguintes:

- a) embutimento a quente em baquelite;
- b) lixamento em lixadeira rotativa com lixas d'água de granulometria 220, 400, 600, 800, 1000 e 1200, sequencialmente. Na mudança de cada lixa de granulometria diferente a amostra foi rotacionada em 90°;
- c) polimento em politriz rotativa com rotação de 300 rpm, com suspensão de sílica coloidal de 0,05 µm.

No caso das amostras oxidadas da liga BZr7-ET, anteriormente à preparação metalográfica como descrito acima, estas receberam revestimento de Au e depois de Ni eletrolítico, para proporcionar uma proteção aos óxidos contra destacamento durante lixamento e polimento. O revestimento foi realizado de forma similar ao descrito no item 3.2.

Após preparação metalográfica a análise de todas as amostras foram realizadas em um MEV de bancada TM3000 da HITACHI, equipado com EDS SwiftED3000. Em casos específicos, com necessidade de grandes aumentos, a análise foi feita num MEV *Field Emission Gun* (FEG) da marca FEI, modelo Quanta 3D FEG, da Empresa CSN (Volta Redonda, RJ). As imagens foram obtidas no modo elétrons retroespalhados (ERE), onde o contraste é dado pela diferença de número atômico médio das diferentes fases, fornecendo uma imagem característica

de variação composicional. As imagens digitais das ligas produzidas, obtidas por MEV, passaram por processamento e análise digital de imagens (PADI) para estimativa da fração volumétrica de cada fase presente. Para o processamento e a análise foi utilizado o software ImageJ (IMAGEJ, 2015; GONZALEZ, 2010).

3.4.2 Caracterização por difração de raios-X

As amostras das ligas produzidas, analisadas por MEV/EDS, foram também analisadas por DRX, para identificação das fases presentes. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyren. As análises, em geral, foram realizadas em amostras maciças, sendo usada amostra em pó apenas no caso da liga BCr8-ET. Foi utilizada radiação Cu-K α e ângulo 2 θ na faixa de 10° a 90°, passo de 0,02° e tempo de 15 segundos em cada passo.

3.4.3 Caracterização por MET

Partículas submicrométricas precipitadas foram reveladas na metalografia por MEV de uma das ligas estudadas, conforme apresentado no item 4. Para caracterizar tais partículas foi realizada análise em MET.

A primeira etapa de preparação das amostras foi a obtenção de discos com 200 μm de espessura e 3 mm de diâmetro. A espessura foi obtida por meio de desbaste mecânico de uma placa, e com auxílio de um pulsão manual, foram tirados os discos. A partir deste disco um equipamento removeu material do centro da amostra promovendo uma cavidade com espessura de 5 μm , procedimento conhecido como *dimpling*. Na sequência fez-se um afinamento iônico, a partir do furo no meio da amostra até a borda, e regiões próximas do furo ficaram transparentes ao feixe de elétrons. As investigações foram realizadas usando o MET marca JEOL modelo 3010, equipado com filamento de LaB₆ e detector de EDS, do CNPEM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item estão apresentados os resultados obtidos, bem como as discussões com base em dados da literatura.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS DA FAMÍLIA Al-Ti-V-Zr-Nb (CÓDIGO BZr)

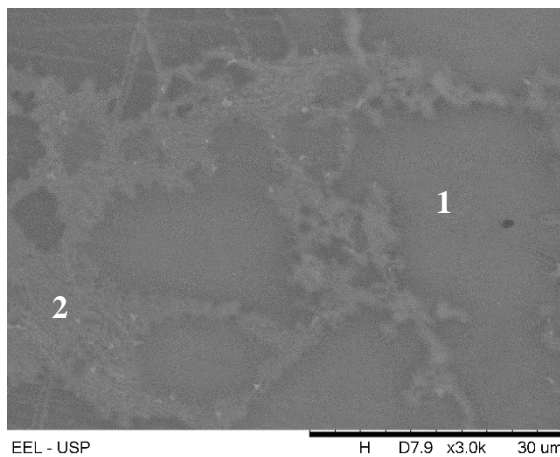
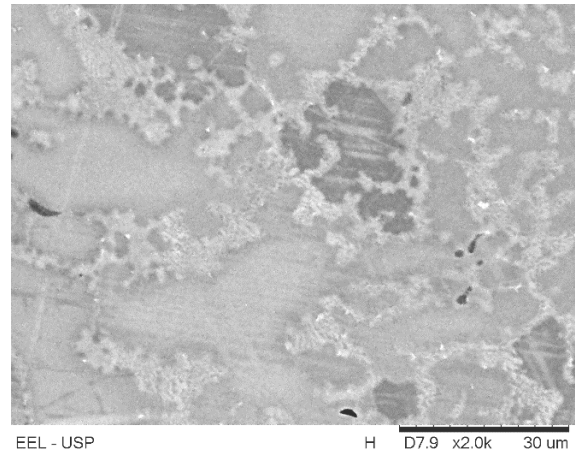
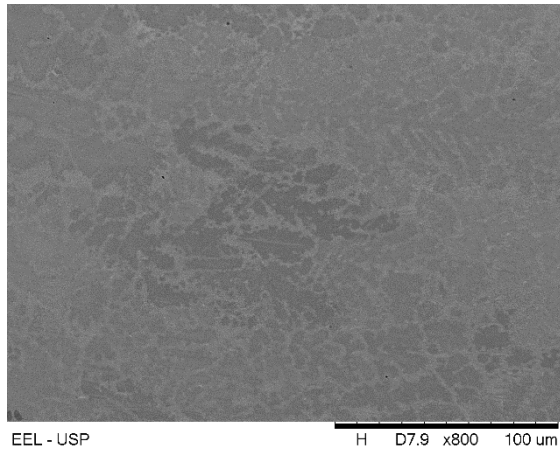
A Tabela 4, item 3.1.1, mostra as composições das ligas estudadas contendo Al-Ti-V-Zr-Nb (Código BZr). Todas as ligas foram caracterizadas microestruturalmente, mas apenas a composição equimolar (BZr1) e aquela considerada promissora (BZr7) estão apresentadas e discutidas neste trabalho.

4.1.1 Caracterização por MEV/EDS

A Figura 9 mostra a microestrutura e análise EDS das fases presentes da liga equimolar BZr1 na condição bruta de fusão, identificada como BZr1-BF. A microestrutura é composta majoritariamente por duas fases, uma com teor de Ti e Nb acima da composição química global (fase 1), e outra rica em Al e Zr (fase 2). A fração volumétrica da segunda fase não pôde ser estimada com exatidão por falta de contraste nas imagens, que não possibilitou a distinção das fases por processamento e análise digital de imagens (PADI). A segunda fase possui um formato irregular, e aparentemente se formou na região de contornos de grãos. Na imagem com maior ampliação é possível identificar partículas claras em pequena quantidade dentro da segunda fase, mas como possuem menos de 1 μm não foi possível medir com exatidão sua composição química por EDS.

A Figura 10 mostra a microestrutura e análise EDS das fases presentes da liga BZr1 após tratamento térmico de homogeneização (1200°C/24h), identificada como BZr1-TT. Aparentemente a liga possui três fases, a matriz (fase 1), uma segunda fase cinza escuro (fase 2) enriquecida de Al, V e Zr, e uma segunda fase cinza claro (fase 3) enriquecida de Al e Zr. A soma das frações volumétricas das fases precipitadas (fases 2 e 3) é da ordem de 48%, sendo 52% correspondente à matriz. Não foi possível distinguir a fração de cada fase precipitada por falta de contraste.

Figura 9 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr1 no estado bruto de fusão (BZr1-BF) e composições químicas global e das fases (EDS)



Composição química global (% at.)

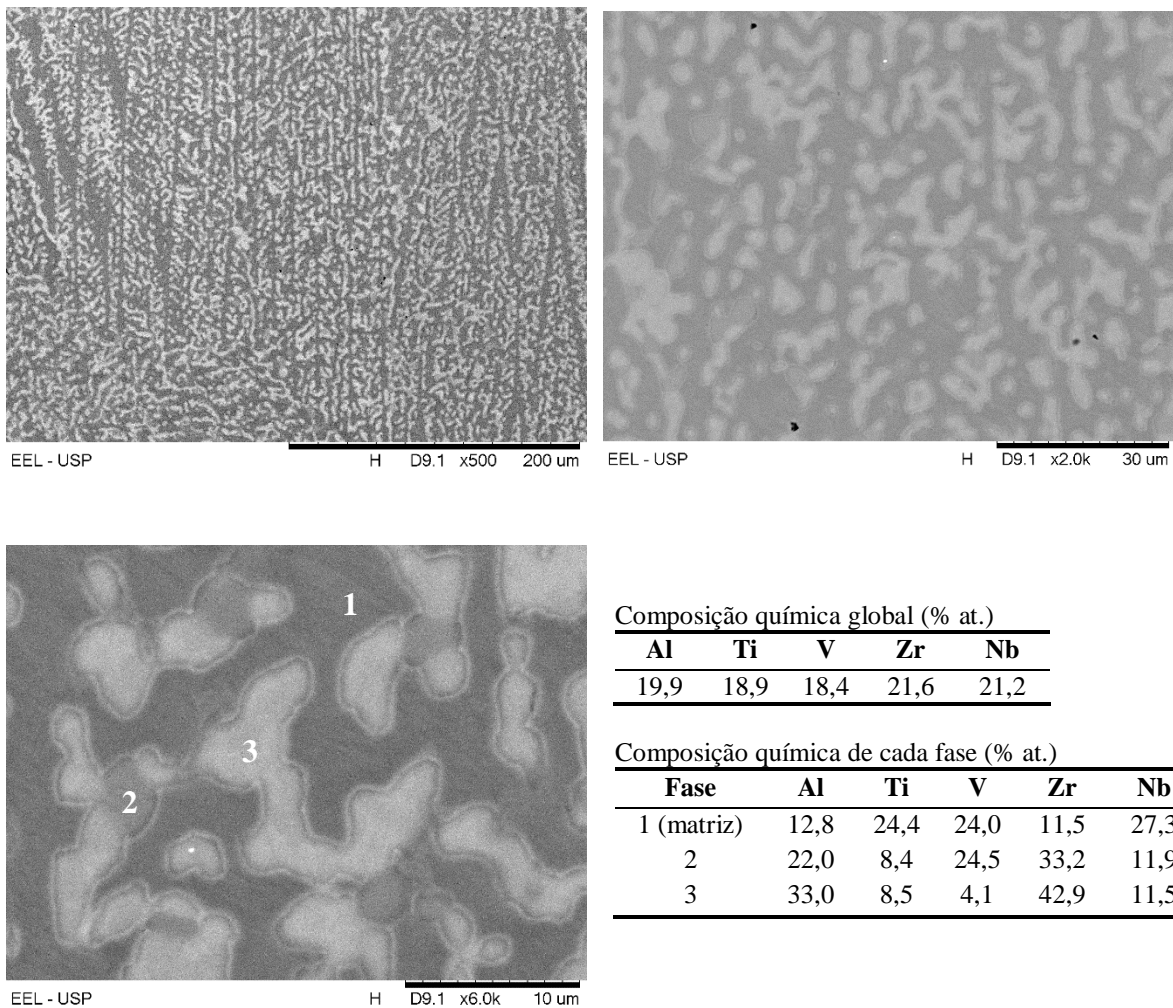
Al	Ti	V	Zr	Nb
19,8	18,2	17,8	22,4	21,8

Composição química de cada fase (% at.)

Fase	Al	Ti	V	Zr	Nb
1	19,4	19,2	18,2	17,4	25,8
2	21,5	15,1	16,8	28,5	18,1

Fonte: Autoria do autor.

Figura 10 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr1 homogeneizada (BZr1-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).



Fonte: Autoria do autor.

A composição química da liga BZr1 está de acordo com as duas primeiras definições de HEAs (YEH, 2004; YEH, 2006), pois possuem 5 elementos e entropia configuracional maior que 1,61R no seu estado de solução aleatória máxima (composição equimolar). A premissa básica das HEAs é a estabilização de solução sólida monofásica ao invés de segunda fase, devido principalmente à alta entropia de mistura e baixa difusão a baixas temperaturas (YEH, 2006). Assim, esperava-se que a mistura equimolar dos elementos Al, Ti, V, Zr e Nb pudesse formar uma solução sólida monofásica principalmente pelo efeito da alta entropia. Porém, não foi o que ocorreu. A alta entropia de composições equimolares de ligas multicomponentes inicialmente era considerada suficiente para evitar a formação de intermetálicos, mas os resultados obtidos neste trabalho, e resultados de outros pesquisadores (WANG, LI, HENG, 2009; SINGH et al., 2011; SHAYSULTANOV et al., 2013; STEPANOV et al., 2015a;

STEPANOV et al., 2015b; YURCHENKO, STEPANOV, SALISHCHEV, 2017) mostram que microestruturas multifásicas complexas podem ser obtidas em MPEAs, ou seja, a alta entropia de mistura não é o único fator que governa a formação de fases em MPEAs.

Como a liga equimolar BZr1-TT apresentou frações volumétricas significativas de segundas fases após tratamento térmico de homogeneização, decidiu-se não levá-la adiante em termos de outras caracterizações.

Senkov et al. (2013a) e Stepanov et al. (2015a) demonstraram que a liga equimolar TiVZrNb apresenta essencialmente solução sólida monofásica CCC antes e após tratamento térmico de homogeneização (1200°C/24h). Porém, a adição de Al resultou na formação de uma fase de Laves e outra fase rica em Zr e Al na liga $Al_xNbTiVZr$ ($x = 0, 0,5, 1$ e $1,5$), sendo estas responsáveis pelo aumento da resistência mecânica na temperatura ambiente e a elevadas temperaturas, mas também pela queda da ductilidade.

Analisando os resultados da caracterização microestrutural obtidos no presente trabalho, juntamente com os resultados de Senkov et al. (2013a) e Stepanov et al. (2015a), pode-se concluir que a presença do Al foi responsável pela formação de segunda fase. Apesar disso, o Al é necessário para proporcionar baixa massa específica à liga, característica importante para aplicação aeroespacial, por isso não pode ser simplesmente descartado.

Sabendo que a microestrutura formada nas MPEAs depende fortemente da composição química da liga (ZHANG et al., 2014; STEPANOV et al., 2015a; STEPANOV et al., 2015b), outras composições de liga foram testadas no presente trabalho, seguindo a definição de no mínimo 5 elementos, com teores de cada elemento variando de 5% a 35% (YEH, 2004), objetivando a obtenção de pelo menos uma composição química que resulte em microestrutura essencialmente formada por solução sólida monofásica após tratamento térmico de homogeneização.

Vários pesquisadores procuram desenvolver parâmetros que sejam capazes de prever a formação de solução sólida em MPEAs. Por exemplo, Zhang et al. (2008) estudaram a correlação da entalpia de mistura ΔH_{mix} e diferença de tamanhos atômicos δ com a estabilidade das fases, e previram que solução sólida formaria quando $-15 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $1\% < \delta < 6,6\%$. Posteriormente Wang et al. (2015) apresentaram um novo parâmetro γ relacionando o efeito do tamanho atômico e empacotamento atômico para determinar a solubilidade de MPEAs, $\gamma = \omega_S/\omega_L$, em que ω_S e ω_L são os ângulos sólidos do menor e maior tamanho atômico, respectivamente. Os pesquisadores notaram que $\gamma < 1,175$ é uma das condições essenciais para formação de solução sólida em MPEAs. Poletti e Battezzati (2014)

desenvolveram o parâmetro μ para preverem a formação de solução sólida, $\mu = T_m/T_{sc}$, sendo T_m a temperatura de fusão teórica e T_{sc} a temperatura spinodal crítica. Os pesquisadores deduziram que há formação de solução sólida quando $\mu < 1$. Singh et al. (2014) usaram o parâmetro Λ ($\Lambda = \Delta S_{mix}/\delta^2$) para descrever a estabilidade de fases. Os pesquisadores sugeriram que solução sólida monofásica tende a formar quando $\Lambda > 0,96$, duas fases se formam quando $0,24 < \Lambda < 0,96$, e soluções sólidas contendo compostos quando $\Lambda < 0,24$. Porém, até o momento não foi desenvolvido um critério considerado totalmente eficaz, e por isso nenhum foi utilizado neste trabalho.

No primeiro momento optou-se por simplesmente baixar o teor de Zr, já que a segunda fase formada era rica em Zr e Al, resultando nas ligas BZr2 ($Al_{20}Ti_{25}V_{20}Zr_{10}Nb_{25}$) e BZr3 ($Al_{20}Ti_{25}V_{25}Zr_{5}Nb_{25}$). O Al é um elemento importante para garantir baixa massa específica da liga, por isso nesta primeira tentativa seu teor foi mantido. Como as ligas continuaram a formar segunda fase rica em Al e Zr após tratamento térmico de homogeneização, optou-se por baixar também o teor de Al, resultando na BZr4 ($Al_{15}Ti_{25}V_{25}Zr_{10}Nb_{25}$). Novamente o resultado não foi satisfatório, a liga continuou apresentando fase de Laves rica em Al e Zr após tratamento térmico de homogeneização.

Neste ponto passou-se a usar uma estratégia diferente para chegar numa liga essencialmente monofásica. A composição da liga foi ajustada para a composição química da matriz, onde todos os elementos estão dissolvidos. Assim preparou-se a liga BZr5 ($Al_{13}Ti_{25}V_{27}Zr_{5}Nb_{30}$). Esta composição de liga apresentou uma fração da fase de Laves após homogeneização bem menor que as anteriores, mas que ainda podia ser melhorada.

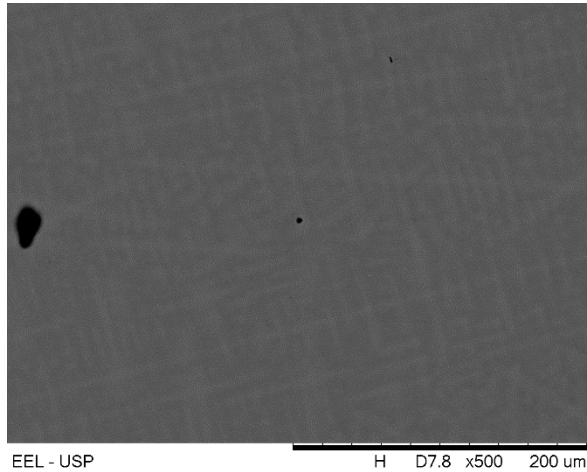
Neste momento preparou-se mais duas composições de liga. Uma composição com aumento do teor de Al e conseqüente diminuição do teor de Nb da composição de liga anterior. Esta liga foi a BZr6 ($Al_{26}Ti_{27}V_{27}Zr_{8}Nb_{12}$). Em paralelo, usando a composição química da matriz da BZr5 preparou-se a BZr7 ($Al_8Ti_{29}V_{28}Zr_{8}Nb_{27}$). A BZr6 apresentou as mesmas fases da liga equimolar BZr1, mas com fração de segunda fase muito menor. Dentre todas, a BZr7 foi a que se apresentou mais interessante microestruturalmente.

A Figura 11 mostra a microestrutura e análise EDS da BZr7 na condição bruta de fusão, BZr7-BF. Como pode ser visto, a microestrutura é aparentemente monofásica. É possível identificar uma formação dendrítica com segregação, o que reforça a necessidade de tratamento térmico de homogeneização.

Os resultados da análise microestrutural da liga BZr7 após tratamento térmico de homogeneização, BZr7-TT, estão na Figura 12. A microestrutura é essencialmente monofásica com micropartículas de segunda fase rica em Zr. A fração volumétrica da segunda fase é

estimada em 0,3%. A segunda fase possui um formato regular, com precipitação na região de contornos de grãos e no interior dos grãos.

Figura 11 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr7 no estado bruto de fusão (BZr7-BF) e composição química da solução sólida (EDS).

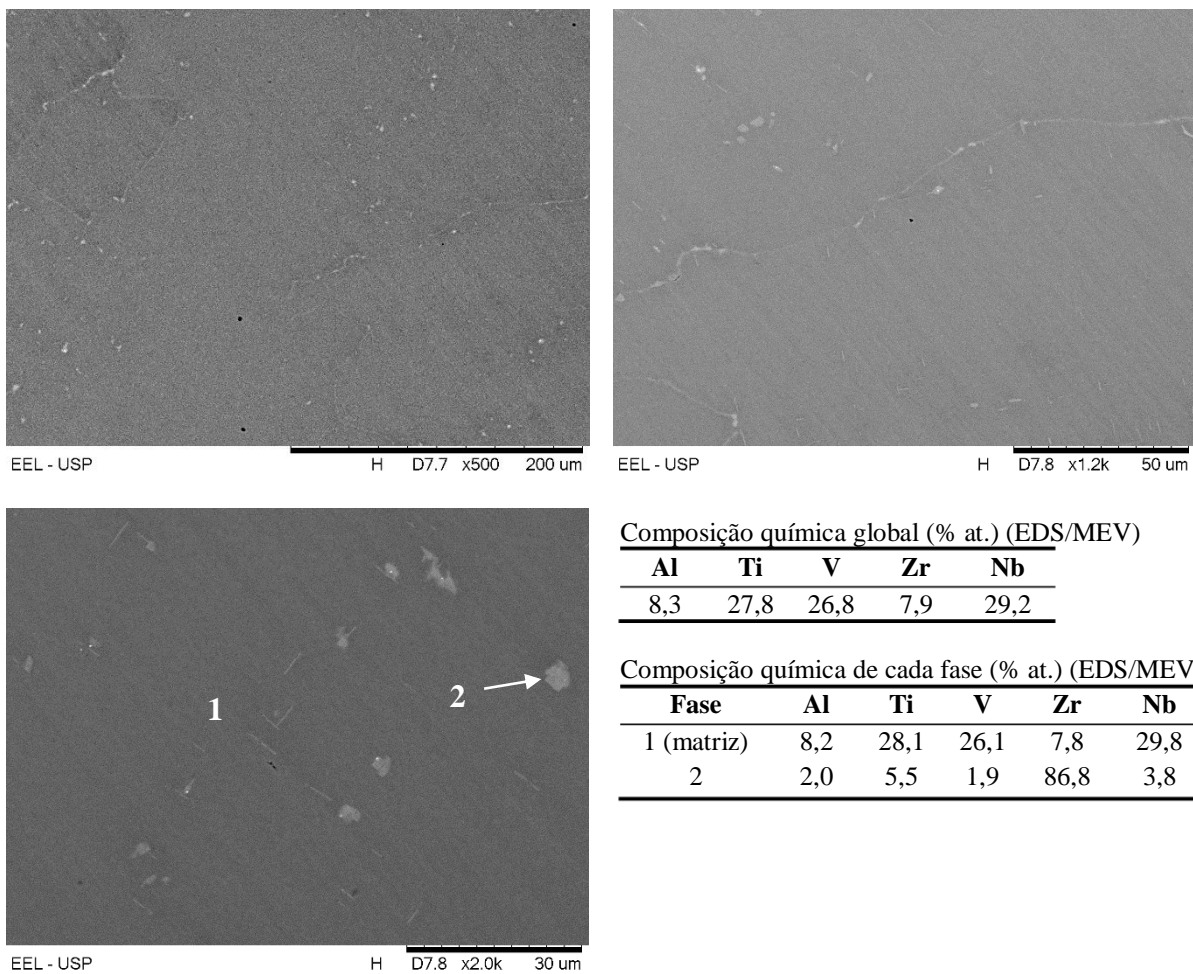


Composição química (% at.) (EDS/MEV)

Al	Ti	V	Zr	Nb
8,3	27,7	26,9	8,1	29,0

Fonte: Aatoria do autor.

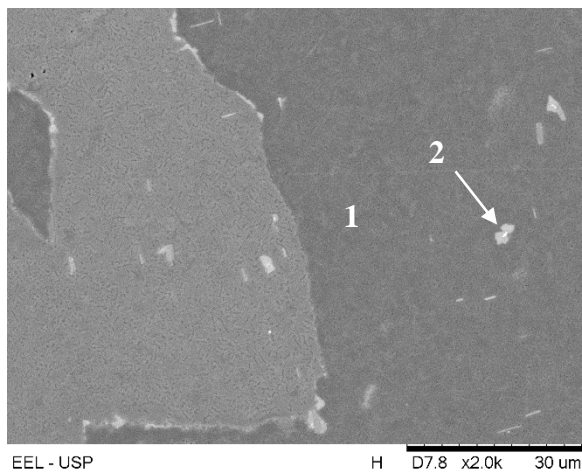
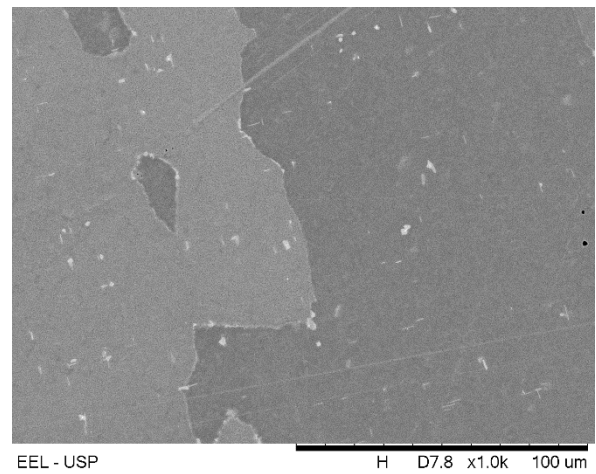
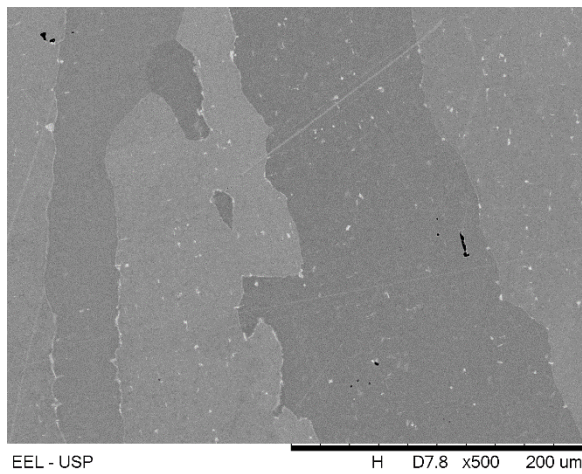
Figura 12 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr7 homogeneizada (BZr7-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).



Fonte: Autoria do autor.

Conforme descrito no item 3.1.3, foi realizada exposição térmica da liga BZr7 para avaliar a estabilidade das fases e os resultados da análise microestrutural estão mostrados na Figura 13. Aparentemente a liga permaneceu essencialmente monofásica após exposição, com a mesma segunda fase rica em Zr, porém com fração volumétrica estimada em 0,5%, ou seja, quase o dobro que a amostra apenas homogeneizada, provavelmente devido à uma diminuição de solubilidade de elementos na matriz em função da temperatura, tendo em vista que a exposição térmica foi realizada a 700°C.

Figura 13 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BZr7 após exposição térmica (BZr7-ET) e composições químicas global e das fases (EDS)



Composição química global (% at.) (EDS/MEV)

Al	Ti	V	Zr	Nb
8,0	28,2	26,3	8,0	29,5

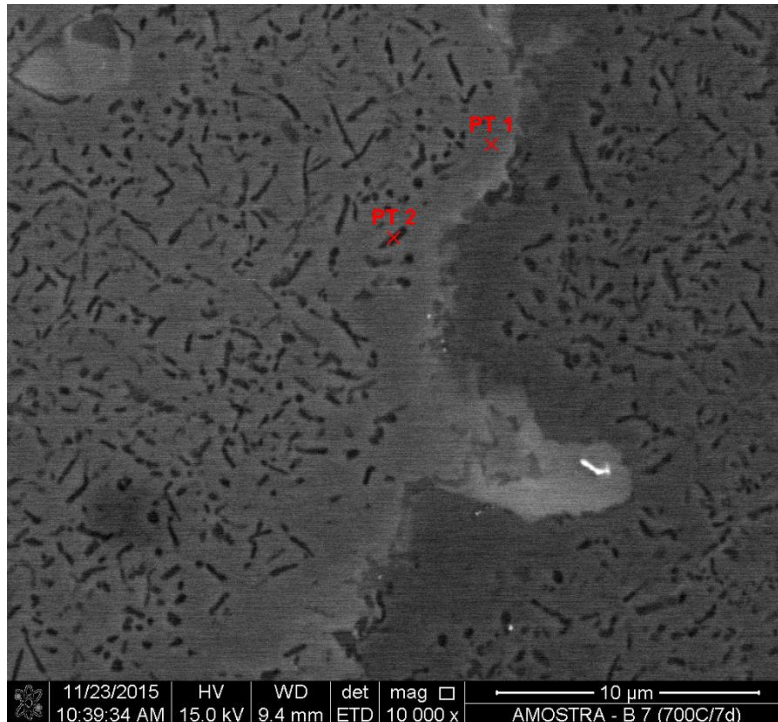
Composição química de cada fase (% at.) (EDS/MEV)

Fase	Al	Ti	V	Zr	Nb
1 (matriz)	6,9	29,0	28,2	5,3	30,6
2	4,6	8,2	4,9	77,5	8,8

Fonte: Autoria do autor.

As imagens da liga BZr7-ET, apresentadas na Figura 13, sugerem uma precipitação intragranular de partículas submicrométricas, e que não puderam ser melhor resolvidas no MEV convencional utilizado. Assim, as mesmas amostras foram analisadas num MEV FEG (*Field Emission Gun*), conforme mencionado no item 3.4.1. A Figura 14 mostra uma imagem com aumento de 10000X, mostrando estas partículas submicrométricas. Foi estimado, por PADI, que as micropartículas correspondem a 7,8% em volume. Os pontos 1 e 2 na Figura 14 correspondem a pontos de análises por EDS e que mostraram valores muito próximos daqueles da matriz. Entretanto, por serem partículas muito pequenas, os resultados não foram considerados confiáveis, sendo por isso desconsiderados.

Figura 14 – Micrografia (MEV-FEG/ERE) da liga BZr7 após exposição térmica (BZr7-BF).



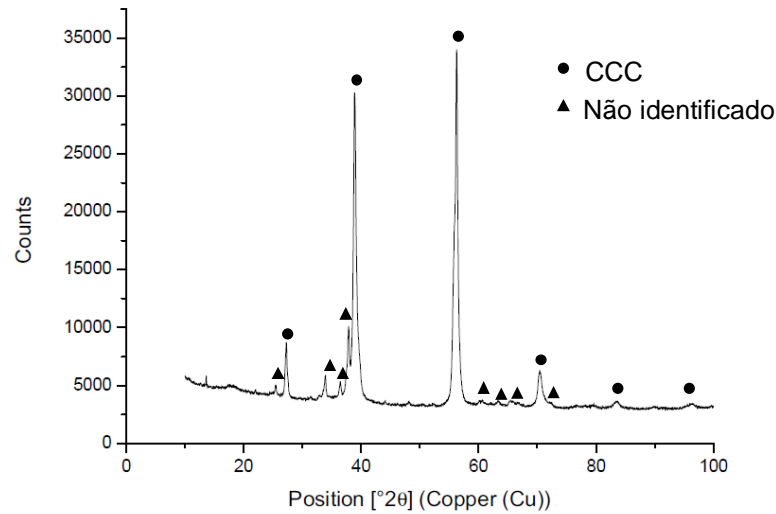
Fonte: Autoria do autor.

4.1.2 Caracterização estrutural por DRX

Para identificar as fases presentes em cada liga (BZr1 e BZr7), em cada condição de processamento (BF, TT e ET) foram realizados ensaios por difração de raios X, conforme item 3.4.2.

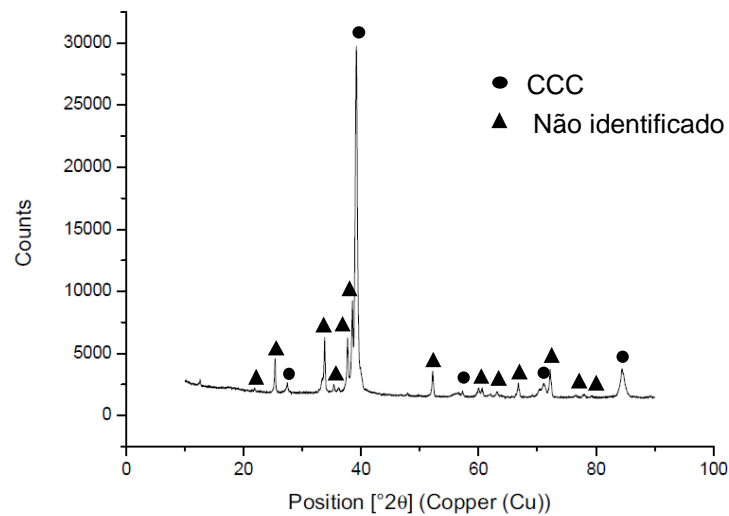
Os difratogramas da liga BZr1 nas condições bruta de fusão e homogeneizada são apresentados nas Figuras 15 e 16. Analisando os difratogramas é possível identificar picos intensos de estrutura CCC devendo corresponder à fase solução sólida (fase 1 – Figuras 9 e 10). Porém, há picos que não são da estrutura CCC, mas não foi possível identificar a que fase pertencem com base no banco de dados disponível no software *High Score Plus*, utilizado para análise dos difratogramas.

Figura 15 – Difratoograma de raios X da liga BZr1 bruta de fusão (BZr1-BF).



Fonte: Autoria do autor.

Figura 16 – Difratoograma de raios X da liga BZr1 após homogeneização (BZr1-TT).

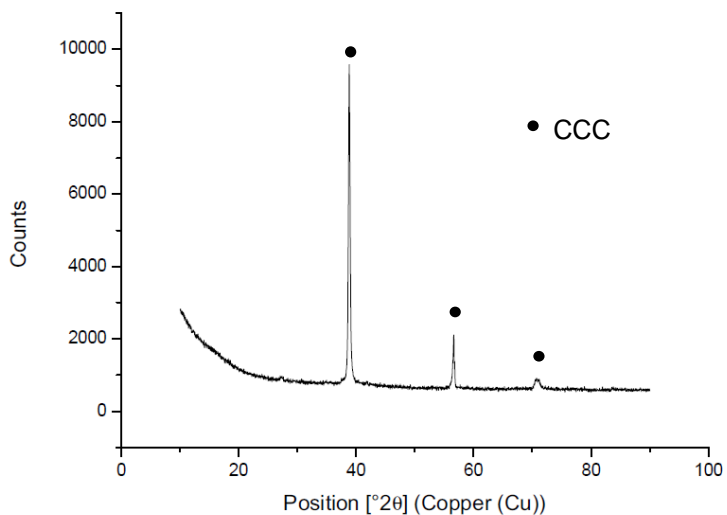


Fonte: Autoria do autor.

Os difratogramas de raios X da liga BZr7 nas condições bruta de fusão e homogeneizada, apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente, possuem bem definidos apenas os picos da solução sólida CCC, correspondente à matriz. A microestrutura da BZr7-BF, apresentada na Figura 11, parece ser monofásica, o que é ratificado pelo difratograma. Por

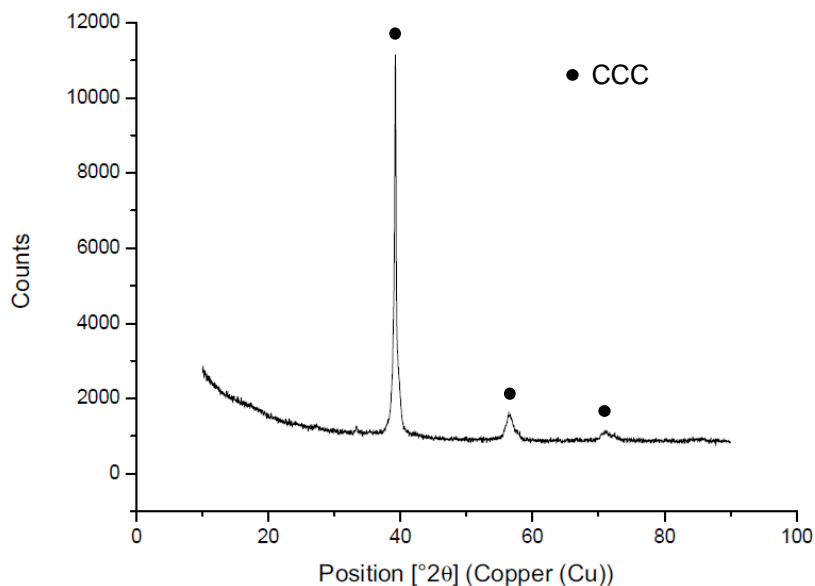
outro lado, a BZr7-TT apresentou precipitação de uma fase rica em Zr com porcentagem volumétrica da ordem de 0,3% e por isso não se observou picos desta fase no difratograma.

Figura 17 – Difratograma de raios X da liga BZr7 bruta de fusão (BZr7-BF).



Fonte: Autoria do autor.

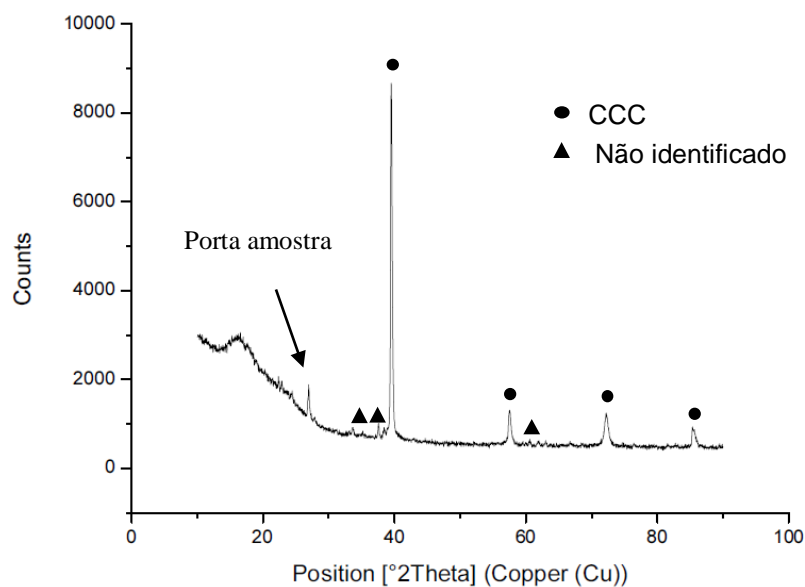
Figura 18 – Difratograma da liga BZr7 homogeneizada (BZr7-TT).



Fonte: Autoria do autor.

O difratograma da liga BZr7 exposta termicamente (BZr7-ET), por sua vez, apresentou picos adicionais àqueles identificados como pertencentes à fase CCC, em concordância com a presença de segunda fase com porcentagem volumétrica da ordem de 8% (Figura 19). Entretanto, também não foi possível identificar esta segunda fase com os dados do banco de dados disponível. Para identificação desta segunda fase foi necessário análises adicionais em MET, conforme mostrado a seguir.

Figura 19 – Difratograma da liga BZr7 após exposição térmica (BZr7-ET).



Fonte: Autoria do autor.

4.1.3 Caracterização microestrutural por MET

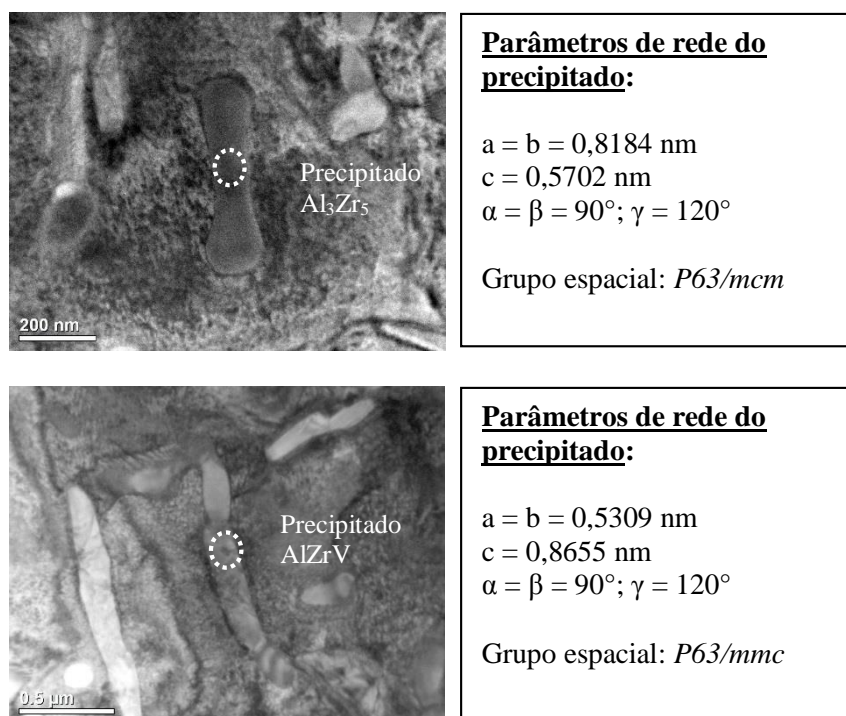
Para caracterizar as partículas submicrométricas precipitadas na liga BZr7 exposta termicamente (BZr7-ET) foram realizadas análises em MET. As partículas claras micrométricas presentes na microestrutura (MEV/ERE; Figura 13) não puderam ser caracterizadas por não se apresentarem nas regiões amostras nas amostras de MET. Entretanto, eventualmente pode se tratar de uma das fases presentes na forma submicrométrica, conforme discussão abaixo.

Aproveitando as medidas em MET, fez-se a caracterização da matriz da BZr7-ET e determinou-se se tratar de uma solução sólida desordenada CCC (A2). O valor de parâmetro de rede obtido a partir de dados de difração de elétrons foi $a = b = c = 0,3206$ nm.

As análises em MET mostraram que as partículas submicrométricas da BZr7-ET correspondem às fases Al_3Zr_5 e Laves AlZrV , ambas com estrutura hexagonal, conforme Figura 20. A fase Al_3Zr_5 possui parâmetro de rede $a = b = 0,8184$ nm e $c = 0,5702$ nm, e a fase AlZrV , $a = b = 0,5309$ nm e $c = 0,8655$ nm. As fases Laves AlZrV e Al_3Zr_5 possivelmente são as mesmas fases presentes na liga equimolar BZr1 homogeneizada, fase 2 (rica em Al, V e Zr) e fase 3 (rica em Al e Zr), respectivamente (BZr1-TT - Fig. 10), e também na liga BZr7-TT e BZr7-ET na forma de partículas claras micrométricas (Figuras 12 e 13).

Estas três fases propostas para a microestrutura da liga BZr7-ET também foram encontradas na liga AlNbTiVZr_x , em análise por MET realizadas por YURCHENKO et al. (2017).

Figura 20 – Caracterização por MET da liga BZr7 após exposição térmica a $700^\circ\text{C}/168\text{h}$ (BZr7-ET).



Fonte: Autoria do autor.

A relação entre as micropartículas e as propriedades mecânicas serão discutidas no item 4.4.

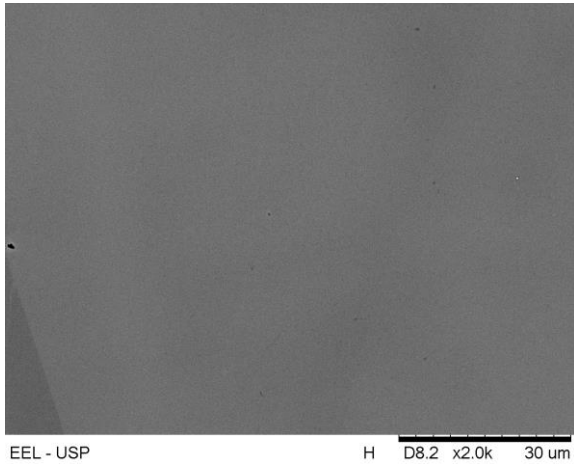
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS DA FAMÍLIA Al-Ti-V-Cr-Nb (CÓDIGO BCr)

A tabela 5, item 3.1.1, mostra as composições de liga estudadas dos elementos Al-Ti-V-Cr-Nb (Código BCr). Todas as composições foram caracterizadas estrutural e microestruturalmente, mas apenas a composição equimolar e a composição considerada promissora foram apresentadas e discutidas no trabalho.

4.2.1 Caracterização por MEV/EDS

A Figura 21 mostra a microestrutura e análise EDS das fases presentes na composição equimolar BCr1-BF, aparentemente é constituída de solução sólida monofásica. A liga foi tratada termicamente para homogeneização conforme item 3.1.2, eliminando possíveis segregações dos elementos, consequência dos diferentes pontos de fusão. A figura 22 mostra a microestrutura e análise EDS das fases presentes após tratamento térmico de homogeneização, BCr1-TT. A liga aparentemente é constituída três fases, uma matriz (fase 1), uma segunda fase cinza claro (fase 2) rica em Cr e Nb, e partículas pretas (fase 3) ricas de Ti. A fração volumétrica estimada da fase 2 e fase 3 é, respectivamente, 14,0% e 0,36%. A segunda fase cinza claro se formou tanto na região de contornos de grãos quanto no interior dos grãos. As partículas pretas estão localizadas no interior da segunda fase cinza claro, e possuem tamanho médio de 0,5 μ m a 2 μ m.

Figura 21 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr1 no estado bruto de fusão (BCr1-BF) e composição química da solução sólida (EDS).

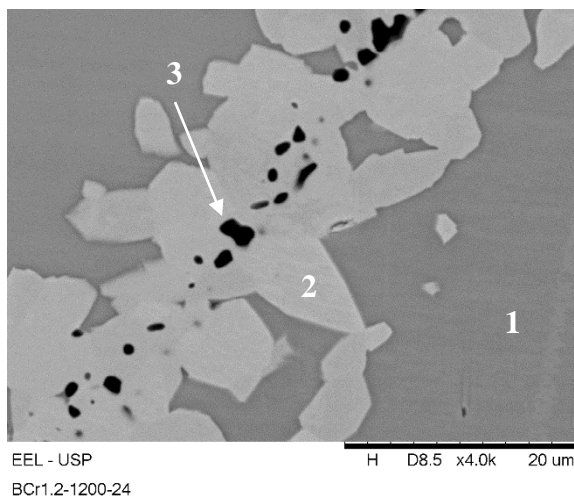
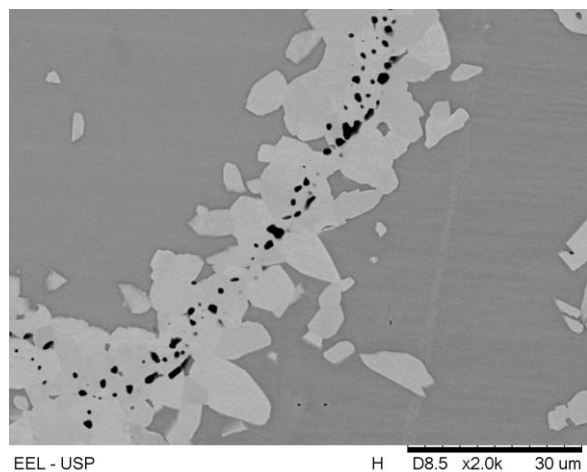
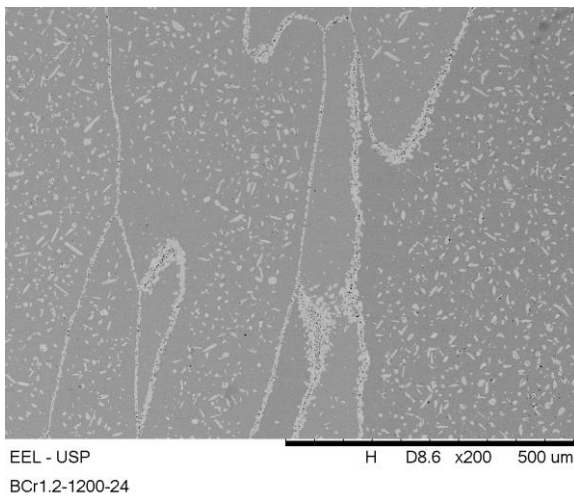


Composição química (% at.) (EDS/MEV)

Al	Ti	V	Cr	Nb
19,5	19,7	19,3	19,2	22,3

Fonte: A autoria do autor.

Figura 22 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr1 homogeneizada (BCr1-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).



Composição química global (% at.) (EDS/MEV)

Al	Ti	V	Cr	Nb
19,4	19,9	19,5	18,8	22,4

Composição química de cada fase (% at.) (EDS/MEV)

Fase	Al	Ti	V	Cr	Nb
1 (matriz)	19,9	21,6	20,7	16,3	21,5
2	15,6	9,0	13,6	34,0	27,8
3	3,3	83,3	2,5	5,0	5,9

Fonte: A autoria do autor.

A liga equimolar BCr1 bruta de fusão consiste em solução sólida monofásica CCC. Porém, não manteve a microestrutura monofásica após tratamento térmico de homogeneização, e por isso não foi adiante no projeto, similarmente à liga equimolar BZr1. A entropia de mistura e a baixa difusão, características descritas das HEAs (YEH, 2006), provavelmente foi atuante para manter solução sólida até a temperatura ambiente, mas como não era estável, resultou em precipitação de segunda fase após tratamento térmico de homogeneização.

O Cr é um elemento com grande tendência a formar fase de Laves em MPEAs refratárias, como mostram trabalhos publicados (SENKOV et al., 2013a; STEPANOV et al. 2015c; YURCHENKO et al., 2016; STEPANOV et al., 2017), principalmente porque possui raio atômico menor que os elementos de alto ponto de fusão em geral. Senkov et al. (2013a) mostraram que a adição de Cr na liga NbTiVZr, resultando em CrNbTiVZr, altera a microestrutura de solução sólida monofásica CCC para CCC somada a fase de Laves. Stepanov et al. (2015c) mostraram o efeito do Cr na liga AlNbTiV, formada de solução sólida monofásica CCC. A liga permaneceu monofásica com a adição de Cr na proporção AlCr_{0,5}NbTiV, mas precipitou fase de Laves nas proporções AlCrNbTiV e AlCr_{1,5}NbTiV. Ambos mostraram que a adição de Cr resulta na precipitação da fase de Laves na matriz CCC, e Stepanov et al. (2015c) adicionalmente mostrou que quanto maior o teor de Cr maior será a fração da fase de Laves.

As fases encontradas nas condições bruta de fusão e homogeneizada da composição BCr1 estão coerentes com o encontrado Stepanov et al. (2015c), que estudaram a composição equimolar desta família de liga proposta, além de outras composições. Porém os resultados divergiram apenas pelo fato de não terem encontrado as partículas ricas em Ti na liga BCr1 homogeneizada. Apesar disso os pesquisadores estimaram praticamente a mesma fração volumétrica da fase cinza claro rica em Nb e Cr (13% ± 2%).

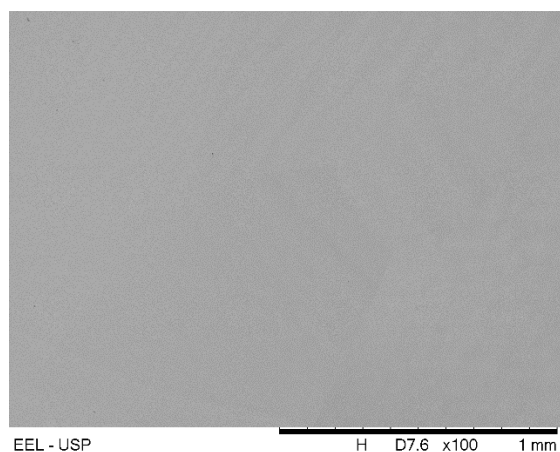
Na busca de composições de liga que resultassem em microestrutura monofásica, conforme feito nas ligas BZr, as ligas BCr também foram modificadas usando a técnica da composição da matriz da equimolar, gerando primeiramente as ligas BCr2 (20Al-19Ti-22V-16Cr-23Nb), BCr3 (20Al-22Ti-22V-15Cr-21Nb) e BCr5 (17Al-20Ti-22V-15Cr-26Nb). Estas três composições de liga apresentaram a fase de Laves em menor fração que a liga equimolar, mas em quantidades suficientes para serem descartadas nesta primeira etapa do projeto. Na BCr4 (22,5Al-22,5Ti-22,5V-10Cr-22,5Nb) optou-se por simplesmente reduzir o teor de Cr, e foi fundida paralelamente à BCr5. O resultado foi uma fração considerável de uma fase rica em Ti. Na sequência fundiu-se a BCr6 (22,5Al-15Ti-30V-10Cr-22,5Nb), onde reduziu-se o teor de Ti da BCr4, objetivando eliminar a fase rica em Ti. A fase rica em Ti ainda estava presente na

B_{Cr}6, por isso não passou para a etapa seguinte. A próxima liga foi a B_{Cr}7 (22,5Al-25Ti-30V-10Cr-12,5Nb), onde reduziu-se da B_{Cr}4 o teor de Nb. A fase rica em Ti novamente estava presente. Por fim fundiu-se a B_{Cr}8 (Al₂₂Ti₃₁V₃₀Cr₇Nb₁₀), onde reduziu-se o teor de Nb e Cr em relação à B_{Cr}3, objetivando reduzir ao máximo a fração de fase Laves. O resultado foi satisfatório, sendo então escolhida para a etapa seguinte do projeto.

A composição de liga B_{Cr}8, na condição bruta de fusão, B_{Cr}8-BF, apresentou microestrutura monofásica, solução sólida CCC, como pode ser visto na análise microestrutural da Figura 23. Em ambas é possível identificar uma formação dendrítica com segregação, o que reforça a necessidade de tratamento térmico de homogeneização.

Os resultados da análise microestrutural da composição de liga B_{Cr}8 após tratamento térmico de homogeneização (B_{Cr}8-TT) estão na Figura 24. A microestrutura aparentemente é composta por duas fases, a matriz (fase 1) e pequenas partículas de segunda fase rica em Ti (fase 2). A fração volumétrica da segunda fase é estimada em 0,42%. A segunda fase possui um formato simples, com precipitação aparentemente na região de contornos de grãos e no interior dos grãos.

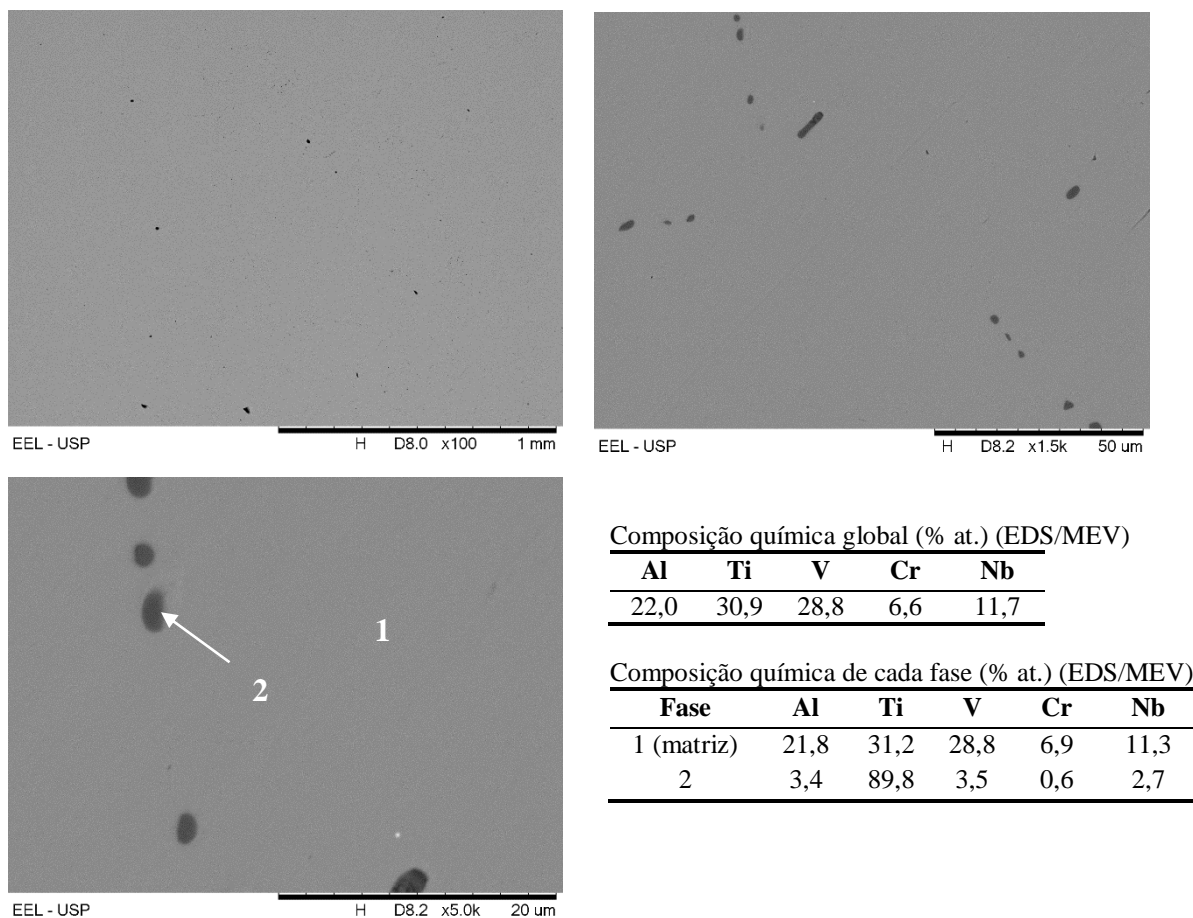
Figura 23 – Micrografia (MEV/ERE) da liga B_{Cr}8 no estado bruto de fusão (B_{Cr}8-BF) e composição química da solução sólida (EDS).



Composição química (% at.) (EDS/MEV)				
Al	Ti	V	Cr	Nb
21,1	31,1	30,1	6,4	11,3

Fonte: Autoria do autor.

Figura 24 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr8 homogeneizada (BCr8-TT) e composições químicas global e das fases (EDS).

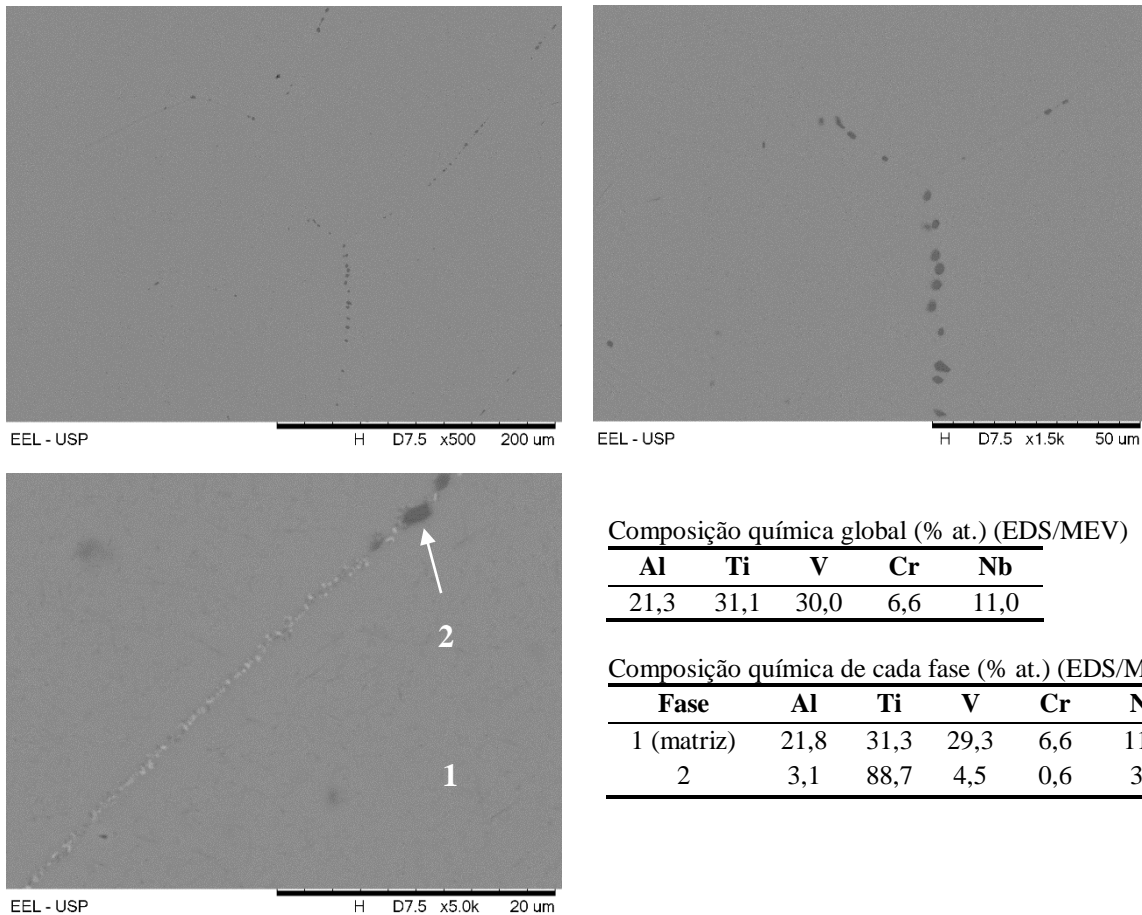


Fonte: Autoria do autor.

Conforme descrito no item 0, a liga promissora foi exposta termicamente, no caso BCr7-TT, para avaliar a estabilidade das fases, da mesma forma para a BZr1-TT. Os resultados da análise microestrutural da composição de liga BCr8 após exposição térmica, BCr8-ET, está na Figura 25. Pode-se observar que a liga permaneceu essencialmente monofásica após exposição, com estrutura CCC, e com as mesmas pequenas partículas pretas precipitadas nos contornos de grãos, com a mesma fração volumétrica estimada na amostra apenas homogeneizada. Porém, é possível identificar nos contornos de grão uma fase clara, com espessura menor que 1 μm , que não pôde ser analisada por EDS, mas provavelmente trata-se da fase de Laves encontrada nas outras composições de liga. Para identificar esta fase é preciso análise por microscopia eletrônica por transmissão, mas como existe a grande possibilidade de ser fase de Laves, e este trabalho não tem o objetivo de explicar o motivo da precipitação das fases, esta análise não foi realizada.

A liga BCr8-ET foi considerada promissora e passou para a segunda etapa do projeto, ou seja, avaliação da usinabilidade e conformabilidade.

Figura 25 – Micrografia (MEV/ERE) da liga BCr8 após exposição térmica (BCr8-ET) e composições químicas global e das fases (EDS).



Fonte: Autoria do autor.

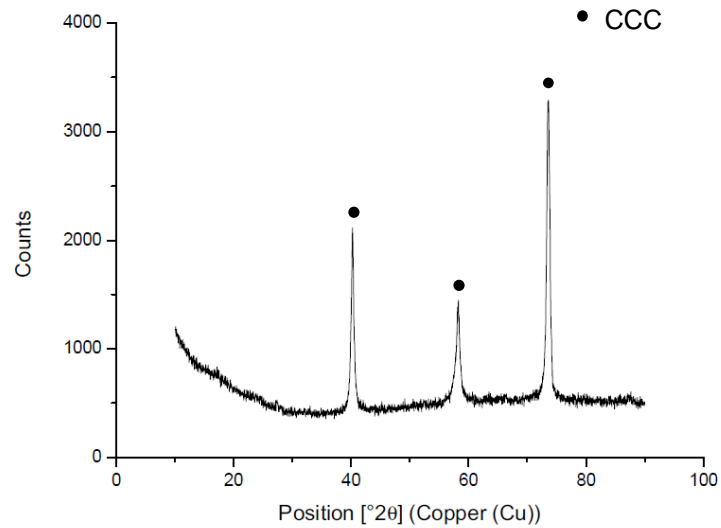
4.2.2 Caracterização estrutural por DRX

No difratograma da BCr1-BF aparecem bem definidos apenas picos correspondentes à fase CCC, correspondentes à matriz, reforçando o resultado da análise em MEV (Figura 21), considerando a liga nesta condição como composta por solução sólida monofásica.

O difratograma da BCr1-TT (figura 27) é possível ver picos diferentes dos correspondentes à fase CCC, mas que não puderam ser identificados com o banco de dados disponíveis. Se tomarmos como base trabalhos publicados (STEPANOV et al., 2015c.), provavelmente alguns picos não identificados sejam da fase hexagonal Laves C14 (fase 2).

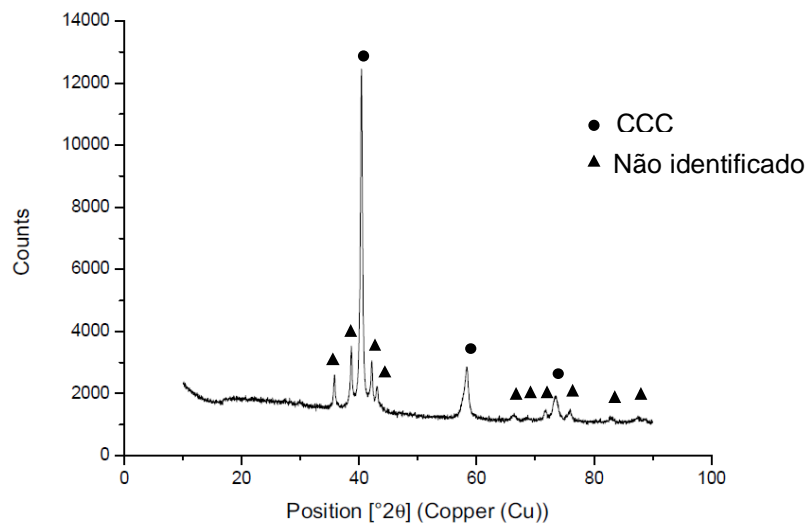
Outros picos podem corresponder às partículas pretas (fase 3), que não foram encontradas por outros pesquisadores de estudaram ligas com os mesmos elementos.

Figura 26 – Difratoograma da liga BCr1 bruta de fusão (BCr1-BF).



Fonte: Autoria do autor.

Figura 27 – Difratoograma da liga BCr1 homogeneizada (BCr1-TT).

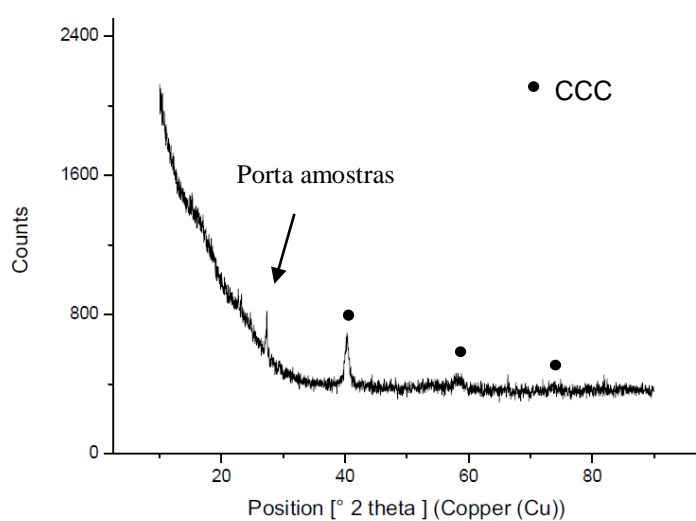


Fonte: Autoria do autor.

O difratograma da BCr8-BF, composição de liga que apresentou microestrutura mais promissora, apresenta apenas picos na estrutura CCC, reforçando a análise microestrutural em MEV (Figura 28), que demonstrou que o material é formado por solução sólida monofásica. O

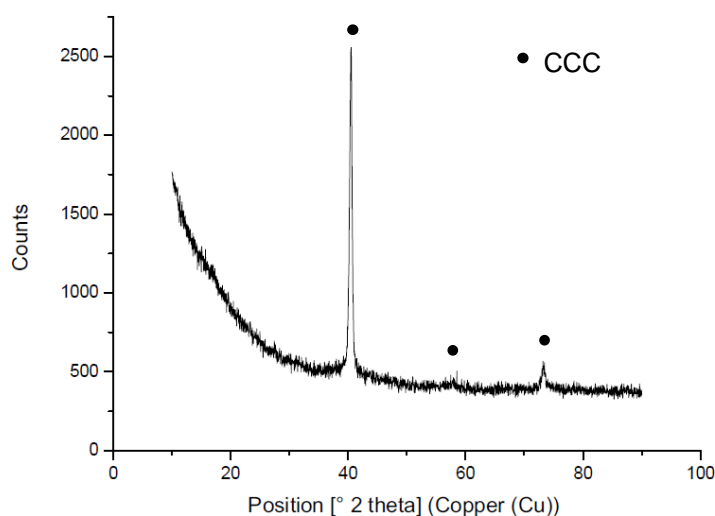
difratograma da BCr8-TT, apresentado na Figura 29, mostra apenas os picos de solução sólida CCC, correspondente à matriz (fase 1), provavelmente devido à pequena fração de segunda fase. O difratograma da BCr8-ET, apresentado na Figura 30, apresentou picos diferentes dos picos da matriz CCC, possivelmente devido à precipitação de segunda fase nos contornos de grãos ou até mesmo de fases submicrométricas conforme ocorreu com a liga BZr-ET, mas que não ficaram resolvidas nas magnitudes utilizadas nas análises. Estes picos não puderam ser identificados com os dados disponíveis.

Figura 28 – Difratograma da liga BCr8 bruta de fusão (BCr8-BF).



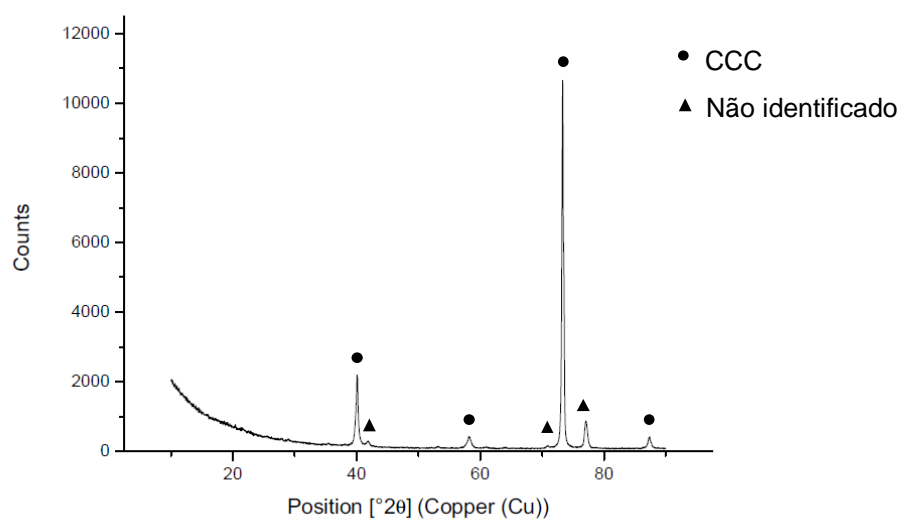
Fonte: Autoria do autor.

Figura 29 – Difratograma da liga BCr8 homogeneizada (BCr8-TT).



Fonte: Autoria do autor.

Figura 30 – Difratoograma da liga BCr8 após exposição térmica (BCr8-ET).



Fonte: Autoria do autor.

4.3 AVALIAÇÃO DA CONFORMABILIDADE A QUENTE

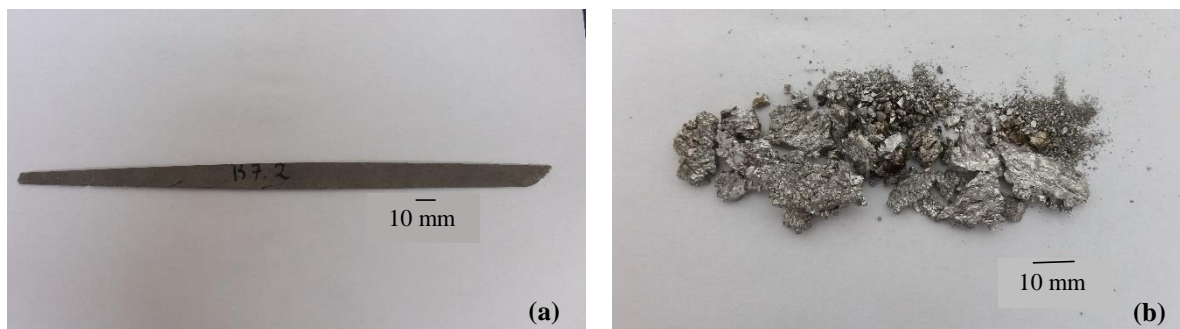
Lingotes das ligas BZr7 e BCr8, encapsulados em tubos de aço inoxidável, foram laminadas a 1000°C, conforme descrito no item 3.2. A Tabela 7 resume as variáveis utilizadas e os resultados obtidos. A figura 31 mostra alguns lingotes após laminação. Conforme descrito no item 3.2, o critério de avaliação foi visual, considerando satisfatório o material que permaneceu íntegro após laminação, mostrando possuir conformabilidade na temperatura e taxa de deformação aplicada.

Tabela 6 – Resultado da laminação a quente.

Composição de liga	Estrutura	Temperatura de laminação [°C]	Resultado
BZr7	Bruta de fusão	1000	Satisfatório
BCr8	Bruta de fusão Homogeneizada	1000	Não satisfatório Não satisfatório

Fonte: Autoria do autor.

Figura 31 - Lingotes após laminação a 1000 °C. (a) Lingote da composição de liga BZr7-BF; (b) Lingote da composição de liga BCr8-BF.



Fonte: Autoria do autor.

Como pode ser visto na Tabela 7 e na Figura 31, apenas a liga BZr7 apresentou conformabilidade a 1000 °C. Provavelmente o resultado negativo para a liga BCr8 foi devido à presença da fase de Laves nos contornos de grão. É possível que esta fase tenha precipitado de forma bem fina, imperceptível nos aumentos possíveis no MEV de bancada utilizado na análise, durante o tempo que ficaram a elevada temperatura para laminação, e durante o tratamento térmico de homogeneização para a amostra homogeneizada, o que provavelmente deixou o material frágil. A fase precipitada nos contornos de grão da liga que sofreu exposição térmica, figura 25, mostra uma tendência da precipitação de segunda fase, provavelmente Laves.

As ligas com fases de Laves possuem potencial para aplicações funcionais como material para armazenamento de hidrogênio em aplicações automobilística e supercondutores (KANDAVELA et al., 2008; INOUE, KURODA, TACHIKAWA, 1984). Além disso, materiais com microestrutura baseada em fases de Laves são materiais potenciais para serviços a quente devido à sua alta resistência a elevadas temperaturas (KEITZ, SAUTHOFF, 2002). Apesar de algumas MPEAs apresentarem ductilidade na temperatura ambiente mesmo com presença da fase de Laves, como $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ (STEPANOV et al., 2015d) e $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$ (STEPANOV et al., 2017), com deformação em compressão de 50% e 18,5%, respectivamente, em geral a presença de fase de Laves resulta em grande queda da ductilidade na temperatura ambiente (SENKOV, WOODWARD, 2011; SENKOV et al., 2013b; STEPANOV et al., 2015a; STEPANOV et al., 2015b; YURCHENKO et al. 2016; YURCHENKO et al. 2017).

A liga BZr7 apresentou conformabilidade a 1000°C, passando para a terceira etapa do projeto, ou seja, avaliação das propriedades mecânicas. Como a BCr8 não apresentou conformabilidade, deixou de ser interessante para este projeto, por isso não seguiu nas próximas etapas.

4.4 PROPRIEDADES

As propriedades foram avaliadas na composição de liga BZr7, que apresentou microestrutura mais interessante após o tratamento térmico de homogeneização e exposição térmica, ambos realizados na primeira etapa, e demonstrou conformabilidade na segunda etapa deste projeto.

4.4.1 Dureza

Segue abaixo, na tabela 8, o resultado do ensaio de dureza. Apenas para comparação esta tabela apresenta também a dureza da BCr8. Os testes foram realizados conforme item 3.3.2.

Tabela 7 – Resultado do ensaio de dureza Vickers das composições de liga BZr7 e BCr8.

Composição de liga	Amostra	Dureza Média [HV]	Dureza Média [GPa]
BZr7-Al ₂₇ Ti ₂₉ V ₈ Zr ₈ Nb ₂₈	Bruta de fusão	432,3 ± 2,98	4,24 ± 0,029
	TT	479,1 ± 3,97	4,70 ± 0,039
	ET	353,1 ± 1,49	3,46 ± 0,015
BCr8-Al ₂₂ Ti ₃₁ V ₃₀ Cr ₇ Nb ₁₀	Bruta de fusão	488,8 ± 4,32	4,79 ± 0,042
	TT	493,4 ± 3,34	4,84 ± 0,033
	ET	500,9 ± 3,09	4,91 ± 0,030

Fonte: Autoria do autor.

A dureza Vickers (HV) obtida para as ligas são bem maiores que as durezas dos elementos individuais, pois $HV_{Al} = 0,160-0,350$ GPa, $HV_{Ti} = 0,830-3,420$ GPa, $HV_V = 0,628-0,640$ GPa, $HV_{Zr} = 0,820-1,800$ GPa, $HV_{Nb} = 0,870-1,320$ GPa e $HV_{Cr} = 1,060$ GPa (SAMSONOV, 1968). Considerando a dureza máxima dos elementos puros, e a composição nominal das ligas, pela regra das misturas (equação 9) o valor da dureza máxima das ligas BZr7 e BCr8 seriam 1,651 GPa e 1,706 GPa, respectivamente. Porém os valores obtidos no ensaio são bem maiores, o que sugere atuação do mecanismo de endurecimento por solução sólida.

$$(H_v)_{liga} = \sum c_i (H_v)_i \quad (7)$$

A liga BZr7 homogeneizada possui dureza maior que na condição bruta de fusão, provavelmente devido à precipitação de partículas ricas em Zr durante o tratamento térmico, conforme figura 12, ativando o mecanismo de endurecimento por precipitação. Por outro lado, após exposição térmica, a dureza da liga caiu. Esse fato possivelmente ocorreu devido à precipitação generalizada de micropartículas de fase de Laves e Al_3Zr_5 , conforme figuras 13, 14 e 20, o que possivelmente diminuiu a distorção da rede cristalina, diminuindo o efeito de endurecimento por solução sólida.

A liga BCr8, por sua vez, endureceu ligeiramente após tratamento térmico de homogeneização, e endureceu um pouco mais após exposição térmica. Provavelmente o endurecimento ocorreu devido à precipitação de partículas ricas em Ti na liga homogeneizada, e endureceu ainda mais devido à precipitação de segunda fase nos contornos de grão (possivelmente Laves), além da fase rica em Ti, após exposição térmica, conforme figuras 24 e 25, respectivamente.

A dureza em MPEAs em geral são sempre bem acima da dureza dos elementos individuais, como mostram vários trabalhos publicados, apresentados na tabela 2, principalmente por causa da distorção da rede devido aos diferentes raios atômicos dos elementos constituintes, apresentado no item 2.2.3.2.

4.4.2 Massa específica

A massa específica da liga BZr7 foi determinada conforme item 3.3.1. A Tabela 8 mostra a massa específica da BZr7 comparando-a com a massa específica de materiais utilizados em motores a jato, usados como referência neste trabalho.

Pode-se observar que a massa específica da liga BZr7 é aproximadamente 43,4% e 28,6% maior que a massa específica das ligas Ti6Al4V e Ti β 21s, respectivamente. Porém, é 24,9% menor que a massa específica da liga Inconel 625.

A Tabela 2 mostra a massa específica de algumas MPEAs refratárias. As primeiras publicadas tinham a massa específica variando de 13,75 a 8,23 g/cm³. Utilizando elementos de alto ponto de fusão com menor massa específica pesquisadores conseguiram baixar a massa específica das ligas para a faixa de 6,34 a 6,67 g/cm³. Unindo Al aos elementos de alto ponto de fusão pesquisadores chegaram a massas específicas abaixo de 6 g/cm³, chegando até a 5,53 g/cm³.

Tabela 8 – Massa específica da BZr7, Inconel 625, Ti6Al4V e Ti β 21s.

Liga	Massa específica [g/cm³]
BZr7	6,34 \pm 0,01
Inconel 625	8,44 ¹
Ti6Al4V	4,42 ²
Ti β 21s	4,93 ³

Fonte:

¹ Special Metals Corporation (2013)

² Titanium Metal Corporation (2000a)

³ Titanium Metal Corporation (2000b)

A avaliação da massa específica da liga BZr7 permitiu o cálculo da tensão de escoamento específica, apresentada na Tabela 9, item 4.4.3.

4.4.3 Propriedades em compressão na temperatura ambiente e a quente

Conforme descrito no item 3.3.3, as ligas BZr1-TT e BZr7-ET foram ensaiadas em compressão na temperatura ambiente. A BZr7-ET, juntamente com as ligas Inconel 625, Ti6Al4V e Ti β 21s, também foi ensaiada a elevadas temperaturas. As propriedades avaliadas estão nas Tabelas 9 e 10. Os diagramas tensão-deformação estão no Apêndice B.

Conforme a Tabela 9, na temperatura ambiente a composição equimolar BZr1-TT, que apresentou fração volumétrica de aproximadamente 48% de segunda fase (ver Figura 10), exibiu deformação de 0,08 (8%) até a ruptura, e a composição BZr7-ET, com micropartículas de segunda fase precipitadas no interior dos grãos, de fração volumétrica da ordem de 7,8% (ver Figura 13), apresentou deformação de 0,38 (38%) até a ruptura, conforme Tabela 9.

Estes resultados mostram uma influência da quantidade de segunda fase precipitada nas propriedades mecânicas. A liga que apresentou maior quantidade de segunda fase possui maior tensão de escoamento médio na temperatura ambiente, porém menor ductilidade.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas em compressão da BZr1-TT e BZr7-ET na temperatura ambiente.

Liga	Microestrutura	$\sigma_{0,2}$ [MPa] *	Tensão de escoamento específica [kPa.m ³ /kg] *	ϵ [%] **
BZr1-TT	Matriz CCC (~52%), Laves + Al ₃ Zr ₅ (~48%)	1375	216,9	8
BZr7-ET	Matriz CCC (~92,2%), Partículas micro e submicrométricas (Laves) + Al ₃ Zr ₅ (~8%)	1250	197,2	38

Fonte: Autoria do autor.

Nota: * média de 2 CPs. ** deformação até ruptura, média de 2 CPs.

A Tabela 10 compara o resultado do ensaio de compressão a quente da liga BZr7-ET com os resultados dos demais materiais ensaiados para comparação, ou seja, Inconel 625, Ti6Al4V e Ti β 21s. A tensão de escoamento específica a elevadas temperaturas da BZr7-ET é muito superior que das ligas Inconel 625, Ti6Al4V e Ti β 21s.

Tabela 10 – Resultado do ensaio de compressão da BZr7-ET, Inconel 625, Ti6Al4V e Ti β 21s.

Liga	Temperatura do teste [°C]	Tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$) [MPa] ¹	Tensão de escoamento específica [kPa.m ³ /kg] ²
BZr7-ET	600	1080	170,3
	700	720	113,6
	800	690	108,8
Inconel 625	600	390	46,2
	700	390	46,2
	800	385	45,6
Ti6Al4V	600	420	94,8
	700	300	67,7
	800	95	21,4
Tiβ21s	600	410	83,0
	700	175	35,4
	800	85	17,2

Fonte: Autoria do autor.

Nota:

¹ BZr7-ET na temperatura ambiente e Ti β 21s média de 2 CPs, outras temperaturas da BZr7-ET, Inconel 625 e Ti6Al4V média de 4 CPs.

² $\rho_{\text{BZr7-ET}} = 6,34 \text{ g/cm}^3$ (massa específica avaliada conforme item 0, apresentada no item 4.4.2); $\rho_{\text{Inconel 625}} = 8,44 \text{ g/cm}^3$ (SPECIAL METALS CORPORATION, 2013); $\rho_{\text{Ti6Al4V}} = 4,42 \text{ g/cm}^3$ (TITANIUM METAL CORPORATION, 2000a); $\rho_{\text{Ti}\beta 21} = 4,93 \text{ g/cm}^3$ (TITANIUM METAL CORPORATION, 2000b).

Os resultados das Tabelas 9 e 10 mostram que a liga BZr7-ET apresentou simultaneamente alta resistência na temperatura ambiente e a quente, e baixa massa específica,

resultando em alta tensão de escoamento específica, e suficiente ductilidade na temperatura ambiente. Em geral as MPEAs para aplicação a elevadas temperaturas apresentam apenas duas destas três características desejáveis. Por exemplo, a liga AlNbTiV, apresentada na tabela 2, possui baixa massa específica e alta tensão de escoamento, porém baixa ductilidade na temperatura ambiente. Adicionando Cr, formando as ligas AlCr_{0,5}NbTiV, AlCrNbTiV e AlCr_{1,5}NbTiV, a tensão de escoamento aumenta diretamente proporcional ao teor deste elemento, mas a ductilidade cai também de forma proporcional, chegando a zero na liga AlCr_{1,5}NbTiV (STEPANOV et al., 2015c). As ligas NbTiVZr e NbTiV₂Zr, também apresentadas na tabela 2, possuem boa ductilidade na temperatura ambiente e baixa massa específica, porém tensão de escoamento relativamente baixa, principalmente a elevadas temperaturas. Já as ligas CrNbTiZr e CrNbTiVZr, que estão na mesma tabela, apresentaram elevada tensão de escoamento e baixa massa específica, mas baixa ductilidade na temperatura ambiente (SENKOV et al., 2013a; SENKOV et al., 2013b).

Até o momento apenas a MPEA refratária AlNbTiVZr_{0,5}, publicada primeiramente por Stepanov et al. (2015d), depois por Yurchenko et al. (2017), contida na tabela 2, apresentou simultaneamente alta tensão de escoamento específica (262,4 kPa.m³/kg) e ductilidade (50%) na temperatura ambiente. Esta liga é formada com os mesmos elementos utilizados nas ligas BZr do presente trabalho, porém em proporções diferentes.

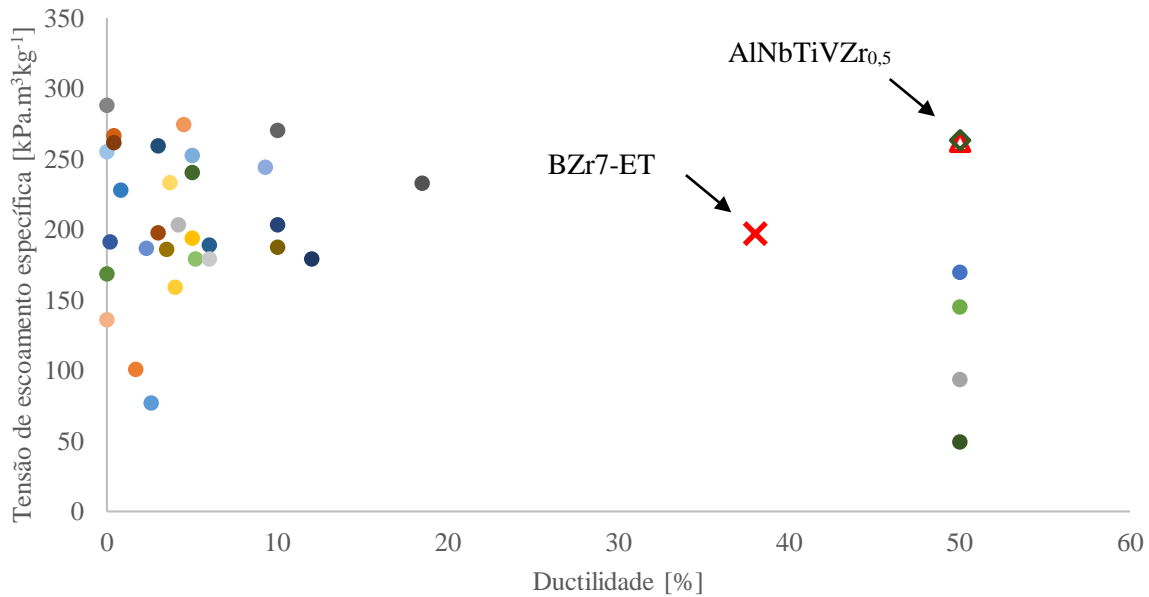
O gráfico da Figura 32 faz uma comparação da tensão de escoamento específica e ductilidade, na temperatura ambiente, das principais MPEAs refratárias, e das ligas comerciais Inconel 625, Ti6Al4V e Tiβ21s, mostrando que a BZr7 está abaixo apenas da AlNbTiVZr_{0,5}.

O gráfico da Figura 33 compara a tensão de escoamento específica da liga BZr7 com das principais MPEAs refratárias publicadas, mostrando que a BZr7 possui valores medianos de tensão de escoamento específica a 600 °C e 800 °C.

A alta resistência da BZr7 na temperatura ambiente e a quente pode ser atribuída ao efeito do Al em MPEAs (SENKOV, WOODWARD, MIRACLE, 2014; SENKOV, SENKOVA, WOODWARD, 2014; STEPANOV et al., 2015a; STEPANOV et al., 2015b) e à presença de segunda fase finamente precipitada no interior dos grãos. Porém, pelos testes realizados e resultados obtidos não foi possível explicar a alta ductilidade na temperatura ambiente.

Em geral os resultados de propriedades mecânicas em compressão mostram que a liga BZr7 possui propriedades superiores se comparados com as propriedades de ligas convencionais, bem como de muitas MPEAs refratárias desenvolvidas atualmente, tornando-a bastante atrativa para aplicações aeroespaciais.

Figura 32 – Comparação entre tensão de escoamento específica e ductilidade, na temperatura ambiente, da liga BZr7 com das principais MPEAs refratárias e ligas comerciais Inconel 625, Ti6Al4V e Tiβ21s.



- | | | |
|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| ● MoNbTaW (1, 2) | ● MoNbTaVW (1, 2) | ● TaNbHfZrTi (3, 4) |
| ● Nb20Cr20Mo10Ta10Ti20Zr20 (5) | ● NbTiVZr (6, 7) | ● NbTiV2Zr (6, 7) |
| ● CrNbTiZr (6, 7) | ● CrNbTiVZr (6, 7) | ● AlMo0,5NbTa0,5TiZr (8) |
| ● AlNb1,5Ta0,5Ti1,5Zr0,5 (8) | ● Al0,4Hf0,6NbTaTiZr (8) | ● Al0,3NbTaTi1,4Zr1,3 (8) |
| ● Al0,3NbTa0,8Ti1,4V0,2Zr1,3 (8) | ● Al0,5NbTa0,8Ti1,5V0,2Zr (8) | ● NbTiVZr (9) |
| ● Al0,5NbTiVZr (9) | ● AlNbTiVZr (9) | ● AlNbTiV (10, 11) |
| ● AlCr0,5NbTiV (11) | ● AlCrNbTiV (11) | ● AlCr1,5NbTiV (11) |
| ▲ AlNbTiVZr0,5 (12) | ● CrNbTiVZr (13) | ● Al0,25CrNbTiVZr (13) |
| ● Al0,5CrNbTiVZr (13) | ● AlCrNbTiVZr (13) | ● AlNbTiV (14) |
| ● AlNbTiVZr0,1 (14) | ● AlNbTiVZr0,25 (14) | ◆ AlNbTiVZr0,5 (14) |
| ● AlNbTiVZr (14) | ● AlNbTiVZr1,5 (14) | ● Al0,5CrNbTi2V0,5 (15) |
| ● Ti6Al4V (16) | ● Ti β21s (17) | ● Inconel 625 (18) |
| ✗ BZr7-TT2 | | |

Fonte: Autoria do autor.

Nota: ¹ SENKOV et al., 2010.

² SENKOV et al., 2011a.

³ SENKOV et al., 2011b.

⁴ SENKOV et al., 2012a.

⁵ SENKOV, WOODWARD, 2011.

⁶ SENKOV et al., 2013a.

⁷ SENKOV et al., 2013b.

⁸ SENKOV; WOODWARD; MIRACLE, 2014.

⁹ STEPANOV et al., 2015a.

¹⁰ STEPANOV et al., 2015b.

¹¹ STEPANOV et al., 2015c.

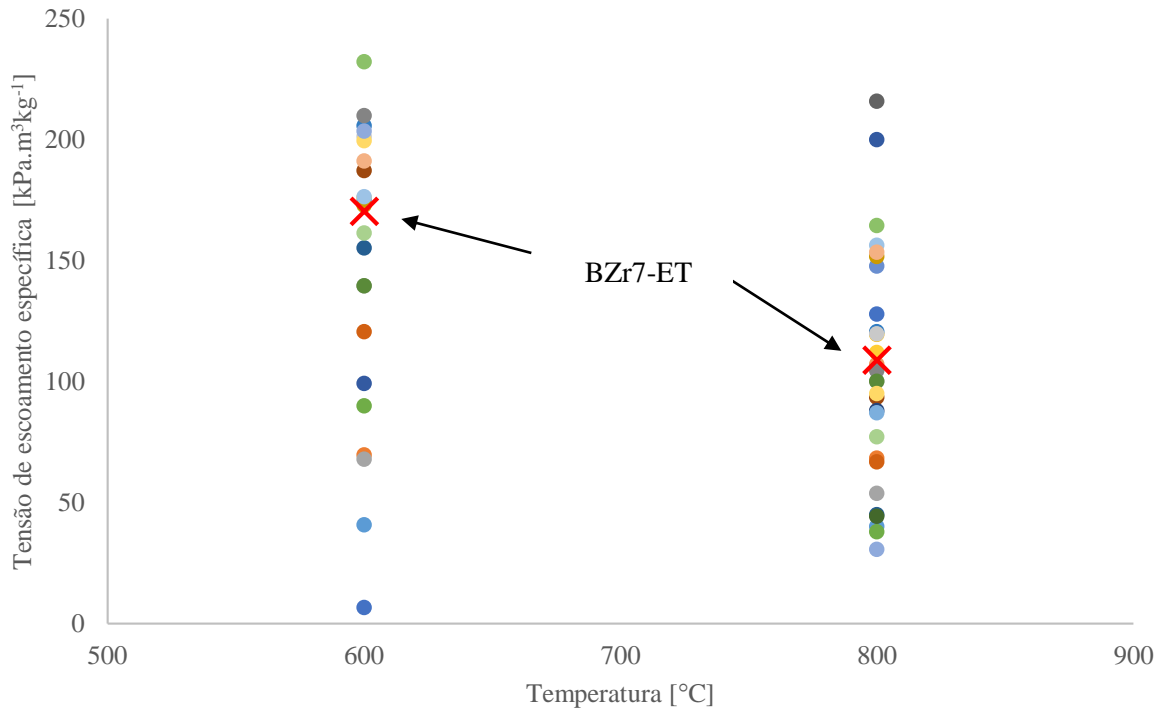
¹² STEPANOV et al., 2015d.

¹³ YURCHENKO et al., 2016.

¹⁴ YURCHENKO et al., 2017.

¹⁵ STEPANOV et al., 2017.

Figura 33 – Comparação da tensão de escoamento específica em função da temperatura da liga BZr7 e as principais MPEAs refratárias.



- | | | |
|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| ● MoNbTaW (1, 2) | ● MoNbTaVW (1, 2) | ● TaNbHfZrTi (3, 4) |
| ● Nb20Cr20Mo10Ta10Ti20Zr20 (5) | ● NbTiVZr (6, 7) | ● NbTiV2Zr (6, 7) |
| ● CrNbTiZr (6, 7) | ● CrNbTiVZr (6, 7) | ● AlMo0,5NbTa0,5TiZr (8) |
| ● AlNb1,5Ta0,5Ti1,5Zr0,5 (8) | ● Al0,4Hf0,6NbTaTiZr (8) | ● Al0,3NbTaTi1,4Zr1,3 (8) |
| ● Al0,3NbTa0,8Ti1,4V0,2Zr1,3 (8) | ● Al0,5NbTa0,8Ti1,5V0,2Zr (8) | ● AlNbTiV (9, 10) |
| ● AlCr0,5NbTiV (10) | ● AlCrNbTiV (10) | ● AlCr1,5NbTiV (10) |
| ● AlNbTiVZr0,5 (11) | ● CrNbTiVZr (12) | ● Al0,25CrNbTiVZr (12) |
| ● Al0,5CrNbTiVZr (12) | ● AlCrNbTiVZr (12) | ● AlNbTiV (13) |
| ● AlNbTiVZr0,1 (13) | ● AlNbTiVZr0,25 (13) | ● AlNbTiVZr0,5 (13) |
| ● AlNbTiVZr (13) | ● AlNbTiVZr1,5 (13) | ● Al0,5CrNbTi2V0,5 (14) |
| ✗ BZr7-TT2 | | |

Fonte: Autoria do autor.

Nota: ¹ SENKOV *et al.*, 2010.

² SENKOV *et al.*, 2011a.

³ SENKOV *et al.*, 2011b.

⁴ SENKOV *et al.*, 2012a.

⁵ SENKOV, WOODWARD, 2011.

⁶ SENKOV *et al.*, 2013a.

⁷ SENKOV *et al.*, 2013b.

⁸ SENKOV; WOODWARD; MIRACLE, 2014.

⁹ STEPANOV *et al.*, 2015b.

¹⁰ STEPANOV *et al.*, 2015c.

¹¹ STEPANOV *et al.*, 2015d.

¹² YURCHENKO *et al.*, 2016.

¹³ YURCHENKO *et al.*, 2017.

¹⁴ STEPANOV *et al.*, 2017.

4.4.4 Resistência à oxidação a quente

Conforme descrito no item 0, foi realizada uma avaliação da resistência à oxidação a quente da liga multicomponente considerada promissora, ou seja, liga BZr7, e de dois materiais que são atualmente utilizados em peças estruturais de motores a jato, Inconel 625 e Tiβ21s, para comparação dos resultados.

4.4.4.1 Comportamento da oxidação da liga BZr7

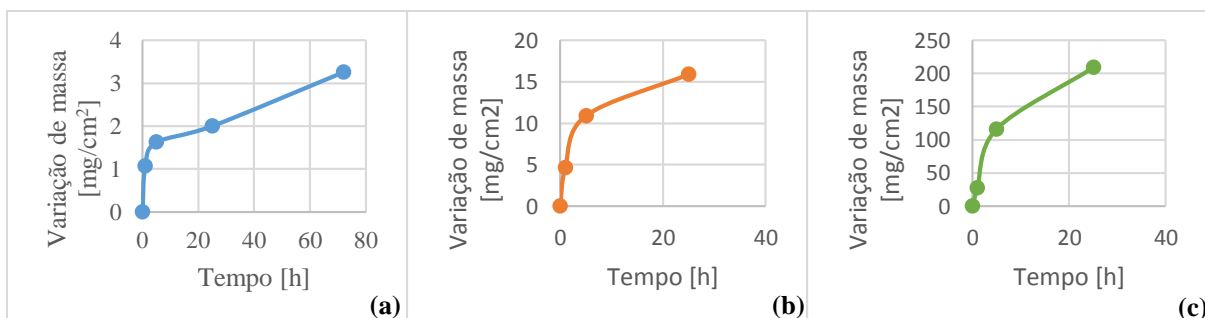
Os gráficos da figura 34 mostram a variação de massa da liga BZr7 nas temperaturas de 530 °C, 620 °C e 800 °C, nos tempos de 1h, 5h, 25h e 72h. Para facilitar a visualização e entendimento dos resultados foram utilizadas linhas suaves ligando os pontos.

Na temperatura de 530 °C é possível verificar que a massa do CP aumentou rapidamente durante a primeira hora, mas a velocidade de ganho de massa foi diminuindo até o tempo de 5 horas. A partir de 5 horas de exposição o ganho de massa foi praticamente proporcional ao tempo.

Nas temperaturas de 620°C e 800°C a liga também apresentou maior velocidade de ganho de massa no início (até 5 h de exposição), sendo que foi diminuindo com o aumento do tempo de exposição. Porém, nestas temperaturas não é possível afirmar que a partir de 25h de exposição a variação de massa é proporcional ao tempo, pois a curva possui apenas 2 pontos.

Nas temperaturas 620°C e 800°C o valor de ganho de massa a 72h não foi representativo, por isso não foram plotados nos gráficos. A 620°C o CP a 72h apresentou massa menor que do CP exposto a 25h, provavelmente devido à destacamento e/ou projeção de óxido durante resfriamento. A 800°C o CP ficou praticamente todo oxidado após 25h, como mostrado na figura 35, por isso não apresentou diferença de ganho de massa após esse tempo de exposição.

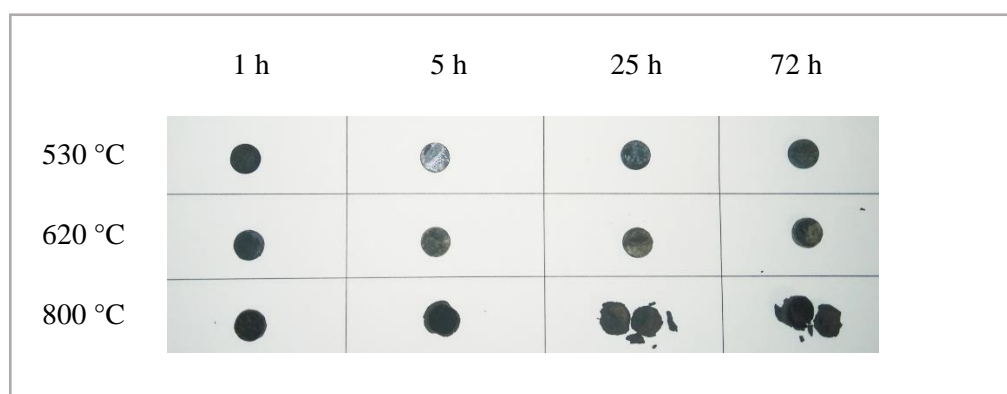
Figura 34 – Resultado do ensaio de oxidação da liga BZr7-ET, (a) 530 °C; (b) 620 °C; (c) 800 °C.



Fonte: Autoria do autor.

Analisando visualmente as amostras da liga BZr7 após exposição, figura 35, é possível verificar que as amostras expostas a 800 °C por 5 h, 25 h e 72 h apresentaram desprendimento de óxidos. A amostra exposta a 620°C por 72h também possui indícios visuais de desprendimento de óxidos, que sustenta a hipótese levantada acima quando à perda de massa apresentada pela amostra a 72h, apesar de não ser possível visualizar na figura 35 devido ao pequeno tamanho. O desprendimento provavelmente ocorreu durante resfriamento devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre óxidos e a liga. Só ocorreu nas amostras mais oxidadas, com maior volume de óxidos, e que atingiram maior temperatura e, conseqüentemente, maior dilatação. As outras amostras apresentaram oxidação mas não ocorreu desprendimento visível.

Figura 35 – Avaliação visual das amostras após ensaio de oxidação.



Fonte: Autoria do autor.

Existem duas condições básicas para a reação de oxidação de ligas metálicas (GENTIL, 2011). A primeira condição ocorre quando o oxigênio está em contato direto com a superfície do material, e o mecanismo de controle de velocidade de oxidação é uma reação de interface gás-metal. Neste caso, o ganho de massa por área de superfície aumenta linearmente com o tempo de oxidação. Esta condição ocorre quando não há formação de óxido protetor na superfície, ou seja, os óxidos formados são incapazes de formar uma camada passiva contínua, que dificultaria a penetração do oxigênio e, conseqüentemente, retardaria a oxidação do substrato. A segunda condição ocorre quando se forma uma película estável de óxidos na superfície, livre de trincas, que protege a liga do contato direto com oxigênio. Neste caso a difusão através da camada de óxido torna-se o processo de controle de velocidade para a reação de oxidação. Como resultado tem-se uma queda da taxa de oxidação com o tempo, e a curva de ganho de massa/área pelo tempo de exposição toma um formato parabólico.

Os resultados apresentados na figura 34 (principalmente figura 34 (a)), complementados pela figura 35, mostram que a liga BZr7 demonstra que se oxida na primeira condição, ou seja, ganho de massa proporcional ao tempo de exposição, não ocorrendo formação de óxido protetor. Trabalhos sobre avaliação de resistência à oxidação mostram diferentes comportamentos de HEAs refratárias quanto à cinética de oxidação. Senkov et al. (2012b) estudou o comportamento quanto à oxidação da liga NbCrMo_{0,5}Ta_{0,5}TiZr, que apresentou curva quase parabólica. Liu et al. (2014) estudaram de 4 diferentes HEAs refratárias: NbCrMoTiAl_{0,5}, NbCrMoVAl_{0,5}, NbCrMoTiVAl_{0,5} e NbCrMoTiVAl_{0,5}Si_{0,3}. As quatro ligas apresentaram comportamento linear. Gorr e colaboradores (GORR et al., 2015; GORR et al., 2016a; GORR et al. 2017) estudaram das ligas Nb-Mo-Cr-Ti-Al, W-Mo-Cr-Ti-Al e Ta-Mo-Cr-Ti-Al. As duas primeiras apresentaram comportamento linear, a terceira curva parabólica.

A Tabela 11 mostra a variação de massa das ligas BZr7, Tiβ21s e Inconel 625, de ensaios realizados neste trabalho. Analisando o ganho de massa da liga BZr7 é possível observar que a 530 °C e a 620 °C a liga BZr7 apresentou resistência à oxidação bem maior que a 800 °C, atingindo ganho de massa após 25 horas de 2,00 e 15,87 mg/cm² nas duas primeiras temperaturas e 208,75 mg/cm² na terceira. Esse aumento de velocidade de oxidação com o aumento de temperatura é de se esperar, conforme também observado por Gorr et al. (2016).

Comparando os resultados da liga BZr7 com das ligas Tiβ21s e Inconel 625 pode-se observar que a resistência dessa é bem menor que destas. Por exemplo, em 72 horas de exposição na temperatura de 530 °C as ligas Tiβ21s e Inconel 625 apresentaram ganho de massa de 0,17 e 0,06 mg/cm², respectivamente, enquanto a liga BZr7 apresentou 3,26 mg/cm², 19 vezes maior que da liga Tiβ21s e 54 vezes maior que da liga Inconel 625. Na temperatura de 620 °C em 25 horas de exposição as ligas Tiβ21s e Inconel 625 apresentaram ganho de massa de 0,11 e 0,21 mg/cm², respectivamente, contra 15,87 mg/cm² da liga BZr7, 144 vezes maior que da liga Tiβ21s e 90 vezes maior que da liga Inconel 625. A 800 °C por apenas 1 hora de exposição, 0,44 mg/cm² da liga Tiβ21s e 0,28 da liga Inconel 625, sendo que da BZr7 foi de 27,09 mg/cm², 62 vezes maior que da liga Tiβ21s e 97 vezes maior que da liga Inconel 625. É importante ressaltar que os valores de ganho de massa por área das ligas Tiβ21s e Inconel 625 possuem erro propagado (da balança e do paquímetro), e como são valores muito pequenos, não são confiáveis, não possuem exatidão. Porém, estes valores de ganho de massa foram considerados na análise para mostrar apenas que são muito pequenos em relação aos valores encontrados para a liga BZr7.

Tabela 11 – Ganho de massa [mg/cm^2] das ligas BZr7, Ti β 21s e Inconel 625.

Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]		Tempo [h]			
		1	5	25	72
530 $^{\circ}\text{C}$	BZr7	1,07	1,62	2,00	3,26
	Ti β 21s	0,11	1,23	0,19	0,17
	Inconel 625	0,05	0,44	0	0,06
620 $^{\circ}\text{C}$	BZr7	4,65	10,88	15,87	-
	Ti β 21s	0,06	0,06	0,11	0,24
	Inconel 625	0,17	0,00	0,21	0,31
800 $^{\circ}\text{C}$	BZr7	27,09	116,13	208,75	-
	Ti β 21s	0,44	0,63	1,59	2,27
	Inconel 625	0,28	-0,19	-0,06	0,27

Fonte: Autoria do autor.

A Tabela 12 mostra o ganho de massa após 25 horas de exposição da liga BZr7, comparando-o com o ganho de massa de HEAs estudadas por outros pesquisadores, em diferentes temperaturas de exposição. Senkov et al. (2012b) estudou a resistência à oxidação da liga NbCrMo_{0,5}Ta_{0,5}TiZr. A liga apresentou curva quase parabólica, mostrando certo efeito de proteção dos óxidos formados. O ganho de massa foi de aproximadamente 52 mg/cm^2 em 25 horas de exposição a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Liu et al. (2014) estudaram o comportamento à oxidação a elevadas temperaturas de 4 diferentes HEAs refratárias: NbCrMoTiAl_{0,5} (H-Ti), NbCrMoVAl_{0,5} (H-V), NbCrMoTiVAl_{0,5} (H-TiV) e NbCrMoTiVAl_{0,5}Si_{0,3} (H-TiVSi_{0,3}). A exposição foi realizada a 1300 $^{\circ}\text{C}$ por 20 horas, e todas as ligas apresentaram comportamento linear na curva de cinética de oxidação. A velocidade de ganho de massa para as ligas foi de 7,5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 17,3 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 13,3 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e 9,8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. Extrapolando os resultados para 25 horas de exposição, para efeito de comparação, os ganhos de massa serão 187,5 mg/cm^2 , 432,5 mg/cm^2 , 332,5 mg/cm^2 e 245,0 mg/cm^2 , respectivamente. Outra pesquisa importante foi de Gorr e colaboradores (GORR et al., 2015; GORR et al., 2016; GORR et al. 2017) que estudaram o comportamento quanto à oxidação a quente das HEAs Nb-Mo-Cr-Ti-Al, W-Mo-Cr-Ti-Al e Ta-Mo-Cr-Ti-Al. As duas primeiras apresentaram comportamento linear. Apesar disso, apresentaram resultados muito satisfatórios, com ganho de massa por área de aproximadamente 4,1 mg/cm^2 e 6,9 mg/cm^2 após 25 horas a 1000 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Adicionalmente, a liga Nb-Mo-Cr-Ti-Al ganhou 6,4 mg/cm^2 após 25 horas a 1100 $^{\circ}\text{C}$. A liga

Ta-Mo-Cr-Ti-Al, por sua vez, apresentou curva parabólica, e após 25 horas de exposição o ganho de massa por área foi aproximadamente $0,6 \text{ mg/cm}^2$ a 1000°C e $2,1 \text{ mg/cm}^2$ a 1100°C .

Considerando que a liga BZr7 apresentou aproximadamente 209 mg/cm^2 a 800°C , pode-se considerar que as ligas estudadas por Senkov et al. (2012b), Liu et al. (2014), Gorr et al. (2015) Gorr et al. (2016) e Gorr et al. (2017) são muito mais resistentes à oxidação a quente.

Tabela 12 – Comparação do ganho de massa da liga BZr7 com HEAs da literatura, após 25 horas de exposição a elevada temperatura.

Liga	Temperatura [$^\circ\text{C}$]	Ganho de massa [mg/cm^2] após 25 horas de exposição
BZr7	800	~208,8
NbCrMo _{0,5} Ta _{0,5} TiZr ¹	1000	~52
NbCrMoTiAl _{0,5} ²		~187,5
NbCrMoVAl _{0,5} ²		~432,5
NbCrMoTiVAl _{0,5} ²	1300	~332,5
NbCrMoTiVAl _{0,5} Si _{0,3} ²		~245,0
Nb-Mo-Cr-Ti-Al ³		~4,1
W-Mo-Cr-Ti-Al ³	1000	~6,9
Ta-Mo-Cr-Ti-Al ³		~0,6
Nb-Mo-Cr-Ti-Al ³		~6,4
Ta-Mo-Cr-Ti-Al ³	1100	~2,1

Fonte: Autoria do autor.

Nota: ¹ Senkov et al. (2012b)

² Liu et al. (2014)

³ Gorr et al. (2017)

Analisando os resultados pode-se concluir que resistência a oxidação da liga BZr7 é baixa. Em contraste com estes resultados, as HEAs estudadas por outros pesquisadores apresentaram bons resultados, independente do formato da curva de cinética de oxidação, com combinação de propriedades mecânica e resistência a oxidação maior que de ligas refratárias convencionais (SENKOV et al., 2012b; LIU et al., 2014; GORR et al., 2015; GORR et al., 2016; GORR et al., 2017).

Os mecanismos de oxidação em HEAs ainda não foram totalmente entendidos. Uma tentativa de entendimento foi realizada por Buter et al. (2017), que estudaram o comportamento das ligas NbTiZrV e NbTiZrCr, que apresentam resistência à oxidação bem diferente. Em

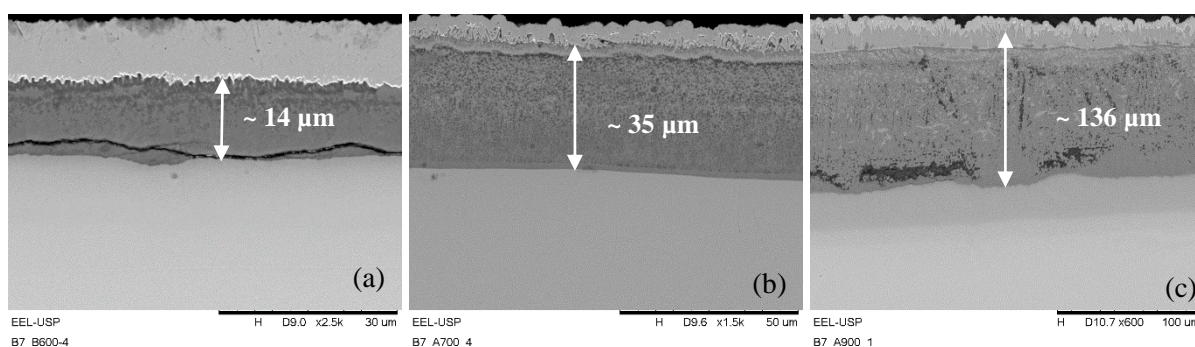
ambas ligas o mecanismo predominante parece ser de oxidação interna, onde foi observada uma mistura de óxidos simples e complexos após longos tempos de exposição a elevada temperatura.

4.4.4.2 Caracterização dos produtos de oxidação

A figura 36 mostra imagens obtidas em MEV/ERE de uma seção polida de amostras expostas nas diferentes temperaturas e tempos, mostrando o núcleo não oxidado e a camada de óxidos formada na superfície. A figura 36 (a) e (b) correspondem às temperaturas de exposição de 530 °C e 620 °C, respectivamente, e tempo de 72 horas. A figura 36 (c) corresponde à exposição a 800 °C e tempo de 1 hora, pois não foi possível analisar amostras expostas a 800 °C em tempos maiores devido ao descolamento dos óxidos, conforme mostra o item 4.4.4.1 acima.

A amostra exposta a 530 °C por 72 horas apresentou uma camada de óxidos com cerca de 14 μm . Aumentando a temperatura para 620 °C, também por 72 horas a camada passou para cerca de 35 μm , ou seja, 2,5 vezes mais espessa. Porém, na temperatura de 800 °C a oxidação foi muito mais severa, apresentando uma camada de aproximadamente 136 μm durante apenas 1 hora de exposição.

Figura 36 – Espessura da camada de óxido da liga BZr7, imagem de BSE em MEV.



Fonte: Autoria do autor.

Nota: (a) exposta a 530 °C por 72h
 (b) exposta a 620 °C por 72h
 (c) exposta a 800 °C por 1h.

A figura 37 mostra uma imagem de MEV/ERE da liga BZr7 exposta a 800 °C por 1 hora em maior aumento, mostrando com mais detalhe cada diferente camada de óxido. Pelo método de contraste na imagem devido à diferença de número atômico (Z) é possível observar que ocorreu redistribuição dos elementos de liga na camada oxidada. Esta redistribuição ocorreu de

forma similar em todas as temperaturas de exposição, mas esta amostra foi escolhida para representar as outras neste trabalho por ser a de maior extensão, facilitando a apresentação dos resultados.

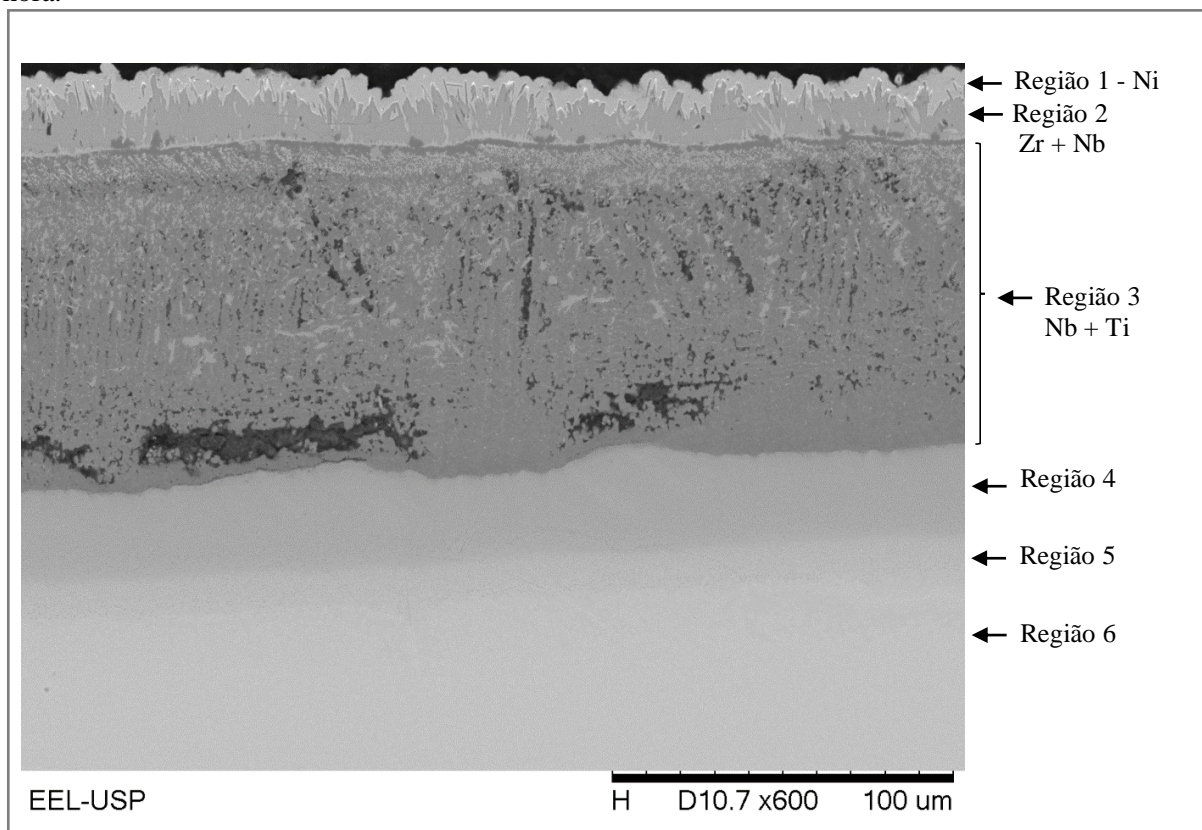
A região 1 corresponde à camada de Ni depositada para evitar desprendimento de óxidos durante preparação metalográfica, conforme descrito no item 0.

A região oxidada apresentou visualmente duas camadas de óxidos distintas, a região 2 e a região 3 identificadas na figura 37. Excluindo o teor de oxigênio na análise por MEV/EDS, a região 2 possui aproximadamente 60,4% at. de Zr na fase cinza claro e aproximadamente 66,1% at. de Nb na fase cinza escuro. A região 3 é mais extensa, apresentando aproximadamente 59,3 % at. Nb na fase cinza claro e aproximadamente 47,8 % at. Ti na fase cinza escuro. Considerando que a composição química nominal da liga BZr7 é 29% at. Ti, 8% at. Zr e 27% at. Nb, pode-se concluir que ocorreu redistribuição destes elementos de liga na camada oxidada. As partículas pretas da região 3 são vazios, provavelmente consequência de desprendimento de óxido durante preparação metalográfica.

Logo abaixo da camada de óxidos existe uma região com oxigênio dissolvido, identificada na figura 37 como região 4, com aproximadamente 52,5 % at. O. Dirigindo-se para o interior do CP, ou seja, afastando-se da superfície oxidada é possível verificar queda gradativa do teor de oxigênio dissolvido, conforme as regiões 5 e 6 da figura 37, com aproximadamente 35,2 % at. O e 16,2 % at. O, respectivamente.

A redistribuição dos elementos químicos da liga BZr7 e as camadas com diferentes quantidades de oxigênio mostram que o mecanismo de oxidação ocorre com difusão tanto do oxigênio quando dos elementos químicos da liga.

Figura 37 – Análise por MEV/EDS da camada oxidada da amostra da liga BZr7 exposta a 800 °C por 1 hora.



Fonte: Autoria do autor.

Nota: Região 1: Camada de revestimento de Ni (ver item 3.3.4).

Região 2: Camada com óxidos ricos em Zr e Nb (cinza claro: ~ 60,4% at. Zr; cinza escuro: ~ 66,1% at. Nb).

Região 3: camada extensa com diferentes óxidos ricos em Nb e Ti (cinza claro: ~ 59,3 % at. Nb; cinza escuro: ~ 47,8 % at. Ti).

Região 4: Camada com oxigênio dissolvido na rede cristalina (~ 52,5 % at. O).

Região 5: Região a aproximadamente 50 μm da camada oxidada, com oxigênio dissolvido na rede cristalina, com teor menor que a camada anterior (~ 35,2 % at. O).

Região 6: Região a aproximadamente 75 μm da camada oxidada, com oxigênio dissolvido na rede cristalina em teor menor que a anterior (~ 16,2 % at. O).

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram estudadas MPEAs das famílias Al-Ti-V-Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb, com diferentes frações atômicas dos elementos químicos. As ligas foram processadas e caracterizadas por DRX, MEV, e MET quando necessário. As ligas com microestruturas essencialmente monofásicas após tratamento térmico de homogeneização tiveram suas durezas avaliadas e foram laminadas a quente. A liga que apresentou conformabilidade na laminação a quente teve sua massa específica e resistência à oxidação avaliadas, e foi ensaiada em compressão na temperatura ambiente e a quente. Baseado nos resultados conclui-se que:

- a) As ligas com composição química equimolar de ambas famílias (BZr1 e BCr1) apresentaram microestrutura com segunda fase, mesmo seguindo a condição estabelecida pelo pesquisador Yeh, ou seja, no mínimo cinco elementos compondo a liga em teores entre 5% e 35% (YEH, 2004). Assim sendo, conclui-se que a condição original para obtenção de uma HEA, dada pelo pesquisador Yeh, não é suficiente para garantir uma liga com microestrutura constituída essencialmente por solução sólida monofásica.
- b) Foi possível desenvolver ligas essencialmente monofásicas após tratamento térmico de homogeneização com alterações na composição química das ligas com composição equimolar. Obteve-se as ligas BZr7 ($\text{Al}_8\text{Ti}_{29}\text{V}_{28}\text{Zr}_8\text{Nb}_{27}$) e BCr8 ($\text{Al}_{22}\text{Ti}_{31}\text{V}_{30}\text{Cr}_7\text{Nb}_{10}$) basicamente diminuindo o teor dos elementos formadores de segunda fase, Al e Zr para a primeira e Cr e Nb para a segunda.
- c) A dureza das ligas BZr7 e BCr8 são bem maiores que a dureza dos elementos puros, mostrando que não seguem a regra das misturas. A dureza elevada é consequência da distorção da rede cristalina devido à solução sólida de cinco elementos químicos de raios atômicos diferentes.
- d) As ligas BZr7 e BCr8 não permaneceram essencialmente monofásicas após exposição a elevada temperatura por longo período de tempo (700 °C / 168 horas), o que mostrou instabilidade microestrutural.
- e) A liga BCr8, após exposição térmica, apresentou pequena fração de segunda fase precipitada nos contornos de grão, provavelmente responsável pela fragilidade apresentada durante laminação a quente, fazendo com que a liga fosse considerada desinteressante para aplicação pretendida no presente trabalho.
- f) A baixa massa específica combinada com a alta tensão de escoamento da BZr7 resultou em alta tensão de escoamento específica, bem acima das três ligas

tradicionais consideradas como referência no presente trabalho, Ti6Al4V, Tiβ21s e Inconel 625.

- g) Mesmo com micropartículas de fase de Laves e Al_3Zr_5 distribuídas em toda matriz, a liga BZr7 apresentou boa ductilidade na temperatura ambiente. A ductilidade proporcionou boa conformabilidade na laminação a quente. A liga apresentou excelente relação tensão de escoamento específica / ductilidade na temperatura ambiente, tendo o segundo melhor resultado se comparado com as MPEAs refratárias publicadas, ficando atrás apenas da $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ publicada por Stepanov et al. (2015d) e Yurchenko et al., (2017).
- h) Apesar de ótimas propriedades mecânicas a liga BZr7 não apresentou resistência à oxidação satisfatória, ficando bastante aquém do desejado. Para uso na temperatura de trabalho pretendida esta liga deverá ser revestida por material resistente à oxidação.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS - ALLOY PHASE DIAGRAM DATABASE (ASM-APDD). **Phase Diagrams and Crystallography**. ASM International. 2017.
Disponível em:<https://www.asminternational.org/home//journal_content/56/10192/15469013/DATABASE>. Acesso em: 01 out. 2017.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). **B443: Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy (UNS N06625) and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy (UNS N06219) Plate, Sheet, and Strip**. EUA, 2006.
- BARRETT, C. S., MASSALSKI, T. B. **Structure of metals: crystallographic methods, principles, and data**. 3. ed., Michigan, USA: McGraw-Hill, 1966.
- BOYER, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Materials Science and Engineering A**, V. 213, pp. 103-114, 1996.
- BOYER, R.R., BRIGGS, R.D. The Use of β Titanium Alloys in the Aerospace Industry. **Journal of Materials Engineering and Performance**, V. 14, n. 6, pp. 681-685, 2005.
- CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 2. ed., Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.
- CANTOR, B., CHANG, I. T. H., KNIGHT, P., VINCENT, A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering A**, pp. 213-218, 2004.
- COTTON, J. D., BRIGGS, R. D., BOYER, R. R., TAMIRISAKANDALA, S., RUSSO, P., SHCHETNIKOV, N., FANNING, J. C. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications. **Journal of Operations Management**, V. 67, n. 6, pp. 1281-1303, 2015.
- CHRISTOPH, L., MANFRED, P. **Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- GAO. M. C., YEH, J.W., LIAW, P. K., ZHANG, Y. **High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications**. Suíça: Springer, 2016.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011.
- GONZALEZ, R. C. & WOODS, R. E. **Processamento Digital de Imagens**. 3. ed. São Paulo, SP: Pearson, 2010.
- GORR, B., AZIM, M., CHRIST, H.J., MUELLER, T., SCHLIEPHAKE, D., HEILMAIER, M. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 624, pp. 270-278, 2015.

GORR, B., AZIM, M., CHRIST, H.-J., CHEN, H., SZABO, D. V., KAUFFMANN, A., HEILMAIER, M. Microstructure Evolution in a New Refractory High-Entropy Alloy W-Mo-Cr-Ti-Al. **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 47, n. 2, pp. 961–970, 2016a.

GORR, B., MUELLER, F., CHRIST, H.-J., MUELLER, T., CHEN, H., KAUFFMANN, A., HEILMAIER, M. High temperature oxidation behavior of an equimolar refractory metal-based alloy 20Nb-20Mo-20Cr-20Ti-20Al with and without Si addition. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 688, pp. 468-477, 2016b.

GORR, B., MÜLLER, F., AZIM, M., CHRIST, H.-J., MÜLLER, T., CHEN, H., KAUFFMANN, A., HEILMAIER, M. High-Temperature Oxidation Behavior of Refractory High-Entropy Alloys: Effect of Alloy Composition. **Oxidation of Metals**, V. 88, pp. 339-349, 2017.

HIGH TEMP METALS. **Inconel 718 Technical Data**. 2010a. Disponível em: <<http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempInconel718data.php>>. Acesso em: 16 maio 2017.

HIGH TEMP METALS. **Haynes 230 Technical Data**. 2010b. Disponível em: <<http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempHaynes230data.php>>. Acesso em: 16 maio 2017.

HSU, C. Y., YEH, J. W., CHEN, S. K., SHUN, T. T. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 35, n. 5, pp. 1465-1469, 2004.

HUANG, P.K., YEH, J.W., SHUN, T.T., CHEN, S.K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. **Advanced Engineering Materials**, V. 6, pp. 74–78, 2004.

IMAGE PROCESSING AND ANALYSIS IN JAVA (IMAGEJ). Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>> Acesso em: 19 abr. 2015.

INOUE, K., KURODA, T., TACHIKAWA, K. Superconducting properties of V₂ (Hf, Zr) laves phase multifilamentary wires. **Advances in Cryogenic Engineering**, V. 30, pp. 707-714, 1984.

KANDAVELA, M., BHATB, V. V., ROUGIERA, A., AYMARDA, L., NAZRIB, G. A., TARASCONA, J. M. Improvement of hydrogen storage properties of the AB₂ laves phase alloys for automotive application. **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 33, pp. 3754-3761, 2008.

KOZAK, R., SOLOGUBENKO, A., STEURER, W. Single-phase high-entropy alloys - An overview. **Zeitschrift für Kristallographie**, V. 230, n.1, pp. 55-68, 2014.

LEYENS, C., PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

LIU, C. M., WANG, H. M., ZHANG, S. Q., TANG, H. B., ZHANG, A. L. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 583, pp. 162–169, 2014.

LU, Z. P., WANG, H., CHEN, M. W., BAKER, I., YEH, J. W., LIU, C. T., NIEH, T. G., An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop. **Intermetallics**, V. 66, pp. 67-76, 2015.

MIRACLE, D. B., SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, V. 122, pp. 448-511, 2017.

MIRACLE, D. B., MILLER, J. D., SENKOV, O. N., WOODWARD, C., UCHIC, M. D., TILEY, J. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. **Entropy**, V. 16, pp. 494-525, 2014.

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

POLETTI, M. G., BATTEZZATI, L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems. **Acta Materialia**, V. 75, pp. 297-306, 2014.

QIU, X. W., ZHANG, Y. P., LIU, C. G. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 585, pp. 282–286, 2014.

RESNICK, R., HALLIDAY, D. **Fundamentos de Física: Mecânica**. V. 1, 10 ed., Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2017.

RANGANATHAN, S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails. **Current Science**, V. 85, n. 10, 2003.

REED-HILL, R. E. **Princípios de metalurgia física**. 2. ed., Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Dois S.A., 1973.

ROLLS-ROYCE. **The Jet Engine**. 5. ed., Birmingham: Renault Printing Co Ltd, 1996.

SAMSONOV, G. V. **Handbook of the physicochemical properties of the elements**. 1. ed., New York: Springer, 1968.

SENKOV, O. N., WILKS, G. B., MIRACLE, D. B., CHUANG, C. P., LIAW, P. K. Refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, V. 18, pp. 1758-1765, 2010.

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

SENKOV, O. N., WILKS, G. B., SCOTT, J. M., MIRACLE, D. B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. **Intermetallics**, V. 19, pp. 698-706, 2011a.

SENKOV, O. N., SCOTT, J. M., SENKOVA, S. V., MIRACLE, D. B., WOODWARD, C. F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 509, pp. 6043–6048, 2011b.

SENKOV, O. N., SCOTT, J. M., SENKOVA, S. V., MEISENKOTHEN, F., MIRACLE, D. B., WOODWARD, C. F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. **Journal of Materials Science**, V. 47, pp. 4062-4074, 2012a.

SENKOV, O. N. SENKOVA, S. V. DIMIDUK, D. M. WOODWARD, C. MIRACLE, D. B. Oxidation behavior of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy. **Journal of Materials Science**, V. 47, pp. 6522-6534, 2012b.

SENKOV, O. N., SENKOVA, WOODWARD, C. S. V., MIRACLE, D. B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. **Acta Materialia**, V. 61, pp. 1545-1557, 2013a.

_____. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal elements alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system. **Materials Science and Engineering A**, V. 565, pp. 51-62, 2013b.

SENKOV, O. N., WOODWARD, C., MIRACLE, D. B. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys. **Journal of Operations Management**, V. 66, n. 10, 2014.

SENKOV, O. N., SENKOVA, S. V., WOODWARD, C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. **Acta Materialia**, V. 68, pp. 214-228, 2014.

SENKOV, O.N., MILLER, J.D., MIRACLE, D.B., WOODWARD, C. Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, V. 50, pp. 32-48, 2015.

SHAYSULTANOV, D. G., STEPANOV, N. D., KUZNETSOV, A. V., SALISHCHEV, G. A., SENKOV O. N. Phase composition and superplastic behavior of a wrought AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. **Journal of Operations Management**, V. 35, n. 12, pp. 1815-1828, 2013.

SINGH, S., WANDERKA, N., MURTY, B. S., GLATZEL U., BANHART J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. **Acta Materialia**, V. 59, pp. 182-190, 2011.

SINGH, A. K., KUMAR, N., DWIVEDI, A., SUBRAMANIAM, A. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. **Intermetallics**, V. 53, pp. 112-119, 2014

SPECIAL METALS CORPORATION. **INCONEL alloy 625**. 2013. Disponível em: <<http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-625.pdf>> Acesso em: 16 jan. 2016.

STAIN, F., PALM, M., SAUTHOFF, G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. **Intermetallics**, V. 12, pp. 713-720, 2004.

STEPANOV, N. D., YURCHENKO, N. Y., SHAYSULTANOV, D. G., SALISHCHEV G. A., TIKHONOVSKY, M. A. Effect of Al on structure and mechanical properties of $Al_xNbTiVZr$ ($x = 0, 0,5, 1, 1,5$) high entropy alloys. **Materials Science and Technology**, V. 31, n. 10, 2015a.

STEPANOV, N. D., SHAYSULTANOV, D. G., SALISHCHEV G. A., TIKHONOVSKY, M. A. Structure and mechanical properties of a light-weight $AlNbTiV$ high entropy alloy. **Materials Letters**, V. 143, pp. 153-155, 2005b.

STEPANOV, N. D., YURCHENKO, N. Y., SKIBIN, D. V., TIKHONOVSKY, M. A., SALISHCHEV G. A. 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, pp. 266-280, 2015c.

STEPANOV, N. D., YURCHENKO, N. Y., SOKOLOVSKY, M. A., TIKHONOVSKY, M. A., SALISHCHEV, G. A. An $AlNbTiVZr_{0,5}$ high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility. **Materials Letters**, V. 161, pp. 136-139, 2015d.

STEPANOV, N. D., YURCHENKO, N. Y., PANINA, E. S., TIKHONOVSKY, M. A., ZHEREBTSOV, S. V. Precipitation-strengthened refractory $Al_{0.5}CrNbTi_2V_{0.5}$ high entropy alloy. **Materials Letters**, V. 188, pp. 162-164, 2017.

SHUN, T. T., HUNG, C. H., LEE, C. F. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 493, n. 1-2, pp. 105-109, 2010.

SVENSSON, D. O. **High Entropy Alloys: Breakthrough Materials for Aero Engine Applications?** Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) Universidade de Tecnologia Chalmers, Suécia. 2015.

TIAN, F., VARGA, L. K., CHEN, N., SHEN, J., VITOS, L. Ab initio design of elastically isotropic $TiZrNbMoV_x$ high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 599, pp. 19-25, 2014.

TITANIUM METAL CORPORATION. **TIMETAL 6-4: Medium to high strength general - purpose alloys**. 2000a. Disponível em: <<http://www.timet.com/assets/local/documents/datasheets/alphaandbetaalloys/6-4.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2017.

TITANIUM METAL CORPORATION. **TIMETAL 21s: High strength, oxidation resistant strip alloy**. 2000b. Disponível em: <<http://www.timet.com/images/document/datasheets/metastablebetaalloys/21S.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2017.

TONG, C.J, CHEN, Y. L., YEH, J. W., LIN, S. J., CHEN, S. K., SHUN, T. T., TSAU, C. H., CHANG, S. Y. Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements. **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 36, n. 4, pp. 881-893, 2005.

TSAI, M.H., YEH, J.W., GAN, J.Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon. **Thin Solid Films**, V. 516, n. 16, pp. 5527-5530, 2008.

TSAI, M.H., WANG, C.W., TSAI, C.W., SHEN, W.J., YEH, J.W., GAN, J.Y., WU, W. W. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization. **Journal of The Electrochemical Society**, V. 158, n. 11, pp.1161-1165, 2011.

TSAI, K. Y., TSAI, M. H., YEH, J. W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. **Acta Materialia**, V. 61, pp. 4887-4897, 2013.

TSAI, M. H., YUAN, H., CHENG, G., XU, W., TSAI, K. Y. TSAI, C. W., JIAN, W. W., JUAN, C. C., SHEN, W. J., CHUANG, M. H., YEH, J. W., ZHU, Y. T. Morphology, structure and composition of precipitates in Al_{0.3}CoCrCu_{0.5}FeNi high-entropy alloy. **Intermetallics**, V. 32, pp. 329-336, 2013.

WANG, Y. P., LI, B. S., HENG Z. F. Solid solution or intermetallics in a high-entropy alloy. **Advanced Engineering Materials**, V. 11, n. 8, pp. 641-644, 2009.

WANG, Z. J., HUANG, Y. H., TAHG, Y, WANG, J. C., LIU, C. T. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys. **Scripta Materialia**, V. 94, pp. 28-31, 2015.

YEH, J. W., CHEN, S. K., LIN, S. J., GAN, J. Y., CHIN, T. S., SHUN, T. T., TSAU, C. H. CHANG, S. Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiprincipal elements—novel alloy design concepts and outcomes. **Advanced Engineering Materials**, V. 6, n. 5, 2004a.

YEH, J. W., W., CHEN, S. K., GAN, J. W., LIN, S. J., CHIN, T. S., SHUN, T. T., TSAU, C. H., CHANG, S. Y. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 35, n. 8, pp. 2533-2536, 2004b.

YEH, J. W. Recent Progress in High-entropy Alloys. **Annales De Chimie – Science des Materiaux**, V. 31, n. 6, pp. 633-648, 2006.

YEH, J. W., CHANG, S.Y., HONG, Y.D., CHEN, S.K., LIN, S. J. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements. **Materials Chemistry and Physics**, V. 103, pp. 41-46, 2007.

YEH, J. W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. **The Minerals, Metals & Materials Society**, V. 65, n. 12, 2013.

YURCHENKO, N., STEPANOV, N., SHAYSULTANOV, D. G., TIKHONOVSKY, M. A., SALISHCHEV, G. A. Effect of Al content on structure and mechanical properties of the Al_xCrNbTiVZr (x = 0; 0.25; 0.5; 1) high-entropy alloys. **Materials Characterization**, V. 121, pp. 125-134, 2016.

YURCHENKO, N., STEPANOV, N., SALISHCHEV, G. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys. **Materials Science and Technology**, V. 33, 2017.

YURCHENKO, N., STEPANOV, N., ZHEREBTSOV, S. V., TIKHONOVSKY, M. A., SALISHCHEV, G. A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0-1.5$) high-entropy alloys. **Materials Science & Engineering A**, V. 704, pp. 82-90, 2017.

ZHANG, Y., ZUO, T. Y., LIN, J. P., CHEN, G. L., LIAW, P. K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. **Advanced Engineering Materials**, V. 10, pp. 534-538, 2008.

ZHANG, Y., ZUO, T. T., TANG, Z., GAO, M. C., DAHMEN, K. A., LIAW, P. K., LU, Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. **Progress in Materials Science**, V. 61, pp. 1-93, 2014.

APÊNDICE A
Conversão atômico-massa das ligas estudadas.

Tabela 13 – Conversão atômico-massa das ligas BZr.

Liga	% atômica					% em massa				
	Nb	Ti	Al	Zr	V	Nb	Ti	Al	Zr	V
BZr1	20	20	20	20	20	29,9787	15,4459	8,7055	29,4334	16,4365
BZr2	25	25	25	20	10	38,7765	19,9788	9,0082	15,2285	17,0081
BZr3	25	25	25	20	5	40,1256	20,6739	9,3216	7,8791	21,9998
BZr4	25	25	25	15	10	38,0162	19,5871	6,6237	14,9299	20,8432
BZr5	30	30	25	13	5	45,2024	19,4080	5,6880	7,3967	22,3049
BZr6	12	12	27	26	8	21,3831	24,7887	13,4537	13,9961	26,3784
BZr7	27	27	29	8	8	40,0173	22,1454	3,4431	11,6413	22,7530

Fonte: Autoria do autor.

Tabela 14 – Conversão atômico-massa das ligas BCr.

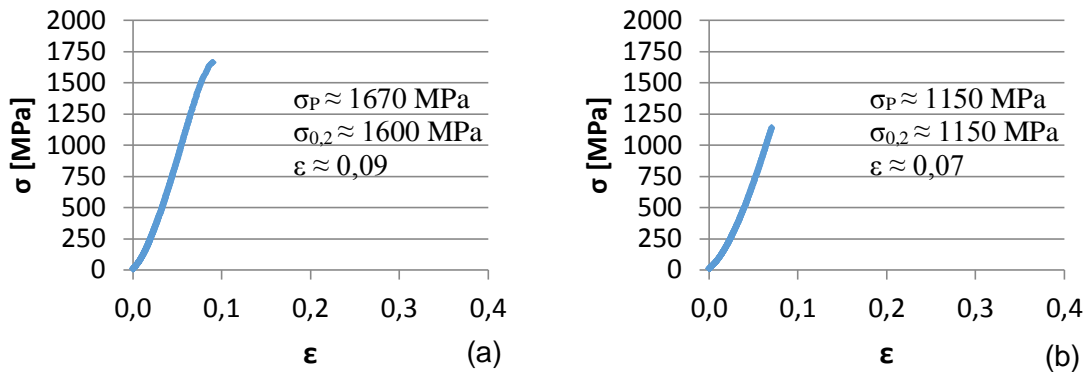
Liga	% atômica					% em massa				
	Nb	Ti	Al	Zr	V	Nb	Ti	Al	Zr	V
BCr1	20	20	20	20	20	34,3221	17,6838	9,9668	19,2095	18,8179
BCr2	23	19	20	16	22	38,5815	16,4212	9,7423	15,0215	20,2335
BCr3	21	22	20	15	22	35,8362	19,3431	9,9109	14,3263	20,5836
BCr4	22,5	22,5	22,5	10	22,5	38,4226	19,7964	11,1575	9,5575	21,0660
BCr5	26	20	17	15	22	42,1405	16,7016	8,0012	13,6069	19,5499
BCr6	22,5	15	22,5	10	30	38,2606	13,1420	11,1105	9,5172	27,9697
BCr7	12,5	25	22,5	10	30	23,1655	23,8711	12,1086	10,3723	30,4825
BCr8	10	31	22	7	30	18,9658	30,2923	12,1164	7,4303	31,1952

Fonte: Autoria do autor.

APÊNDICE B

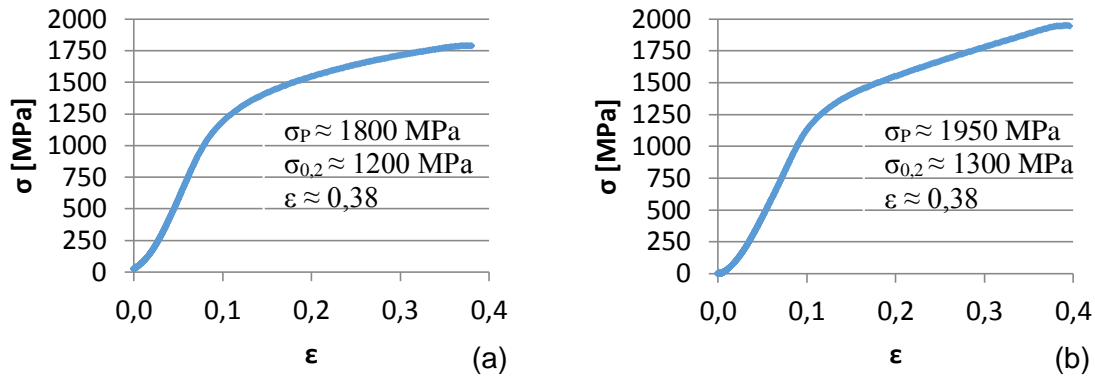
Diagramas tensão-deformação em compressão da composição de liga BZr na temperatura ambiente e BZr7, Inconel 625, Ti6Al4V e Tiβ21s a elevadas temperaturas.

Figura 38 - Diagramas tensão-deformação em compressão, na temperatura ambiente, da BZr1-TT.



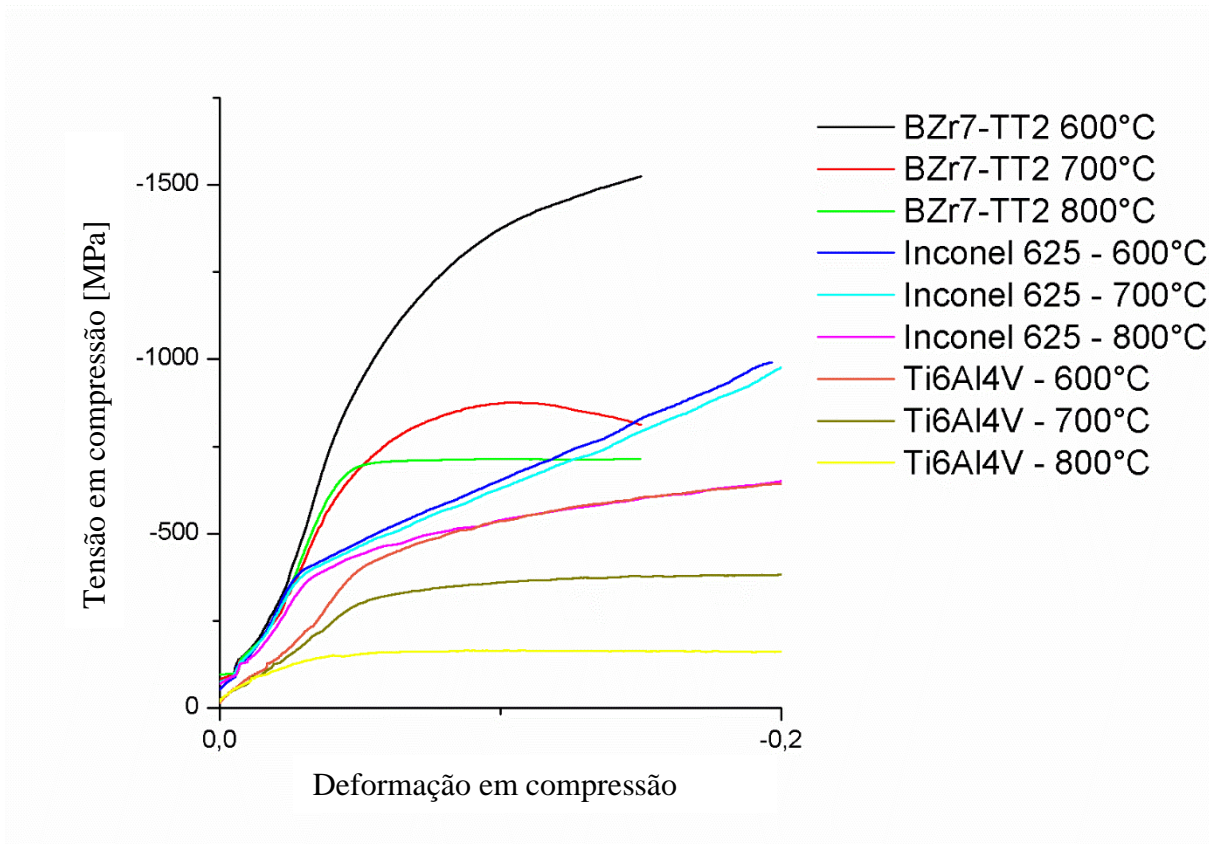
Nota: (a) CP1
 (b) CP2

Figura 39 - Diagramas tensão-deformação em compressão, na temperatura ambiente, da BZr7-ET.



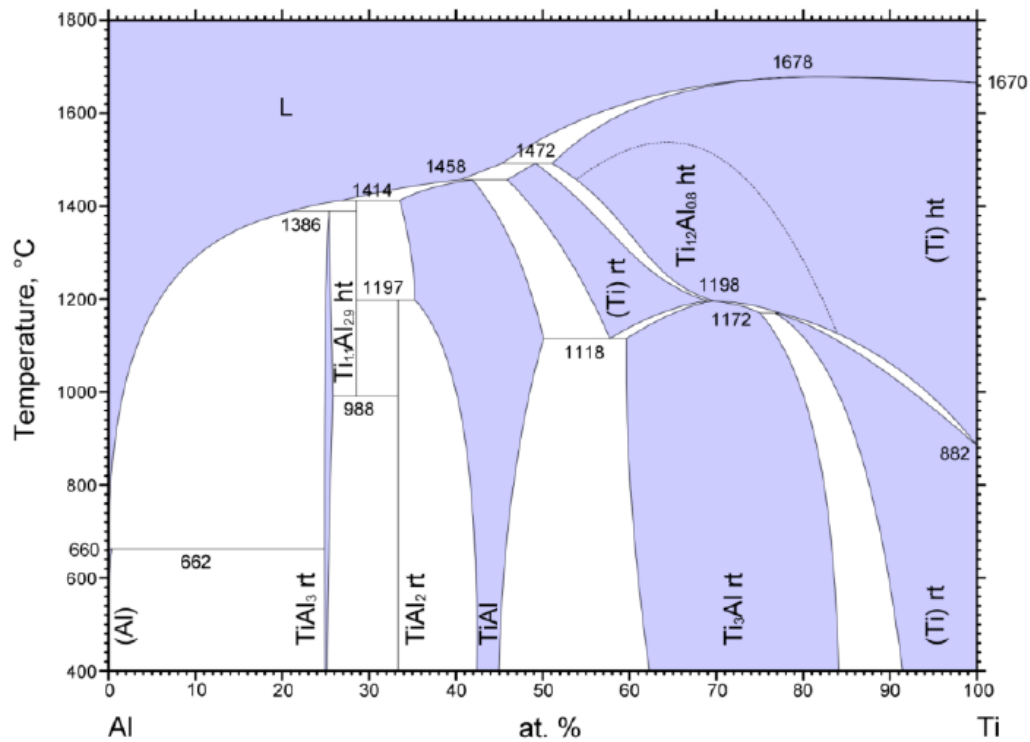
Nota: (a) CP1
 (b) CP2

Figura 40 – Curvas tensão-deformação em compressão a elevadas temperatura (600 °C, 700 °C e 800 °C) das ligas BZr7, Inconel 625, Ti6Al4V e Tiβ21s.



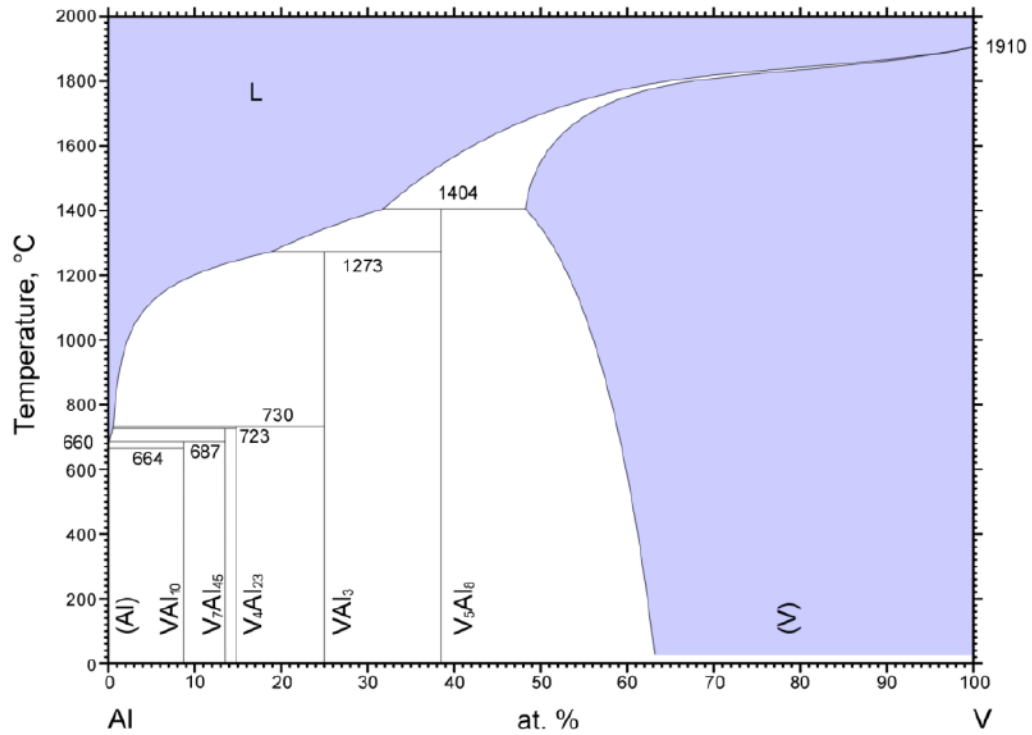
ANEXO A
Diagramas de fase binários dos elementos utilizados na confecção das ligas do presente trabalho.

Figura 41 – Diagrama de fase binário Al-Ti



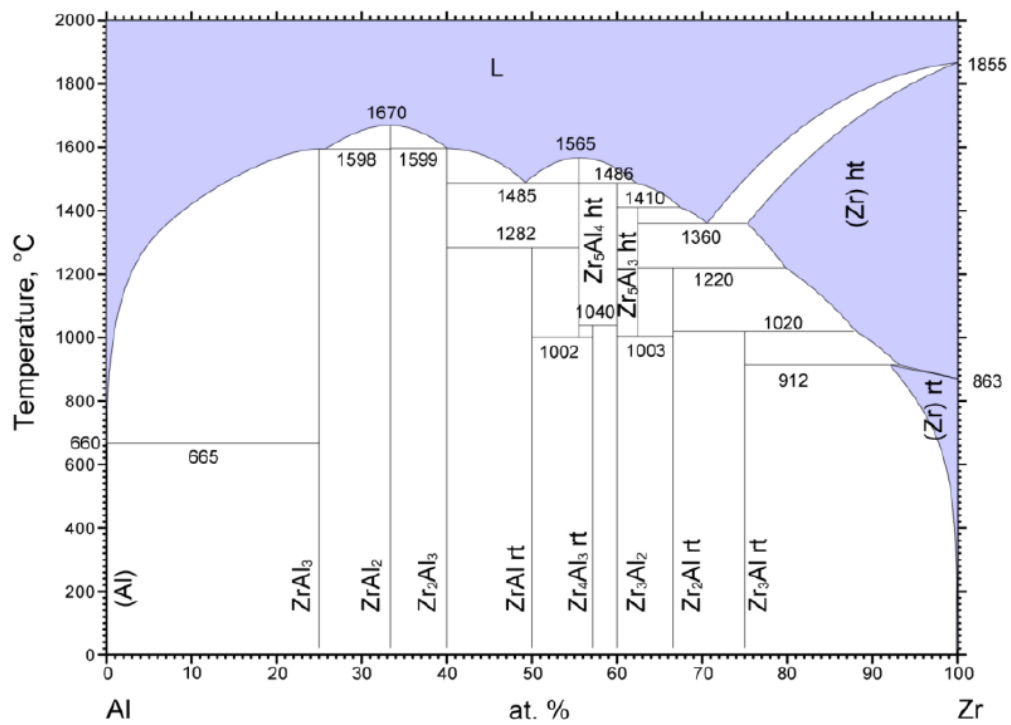
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 42 – Diagrama de fase binário Al-V



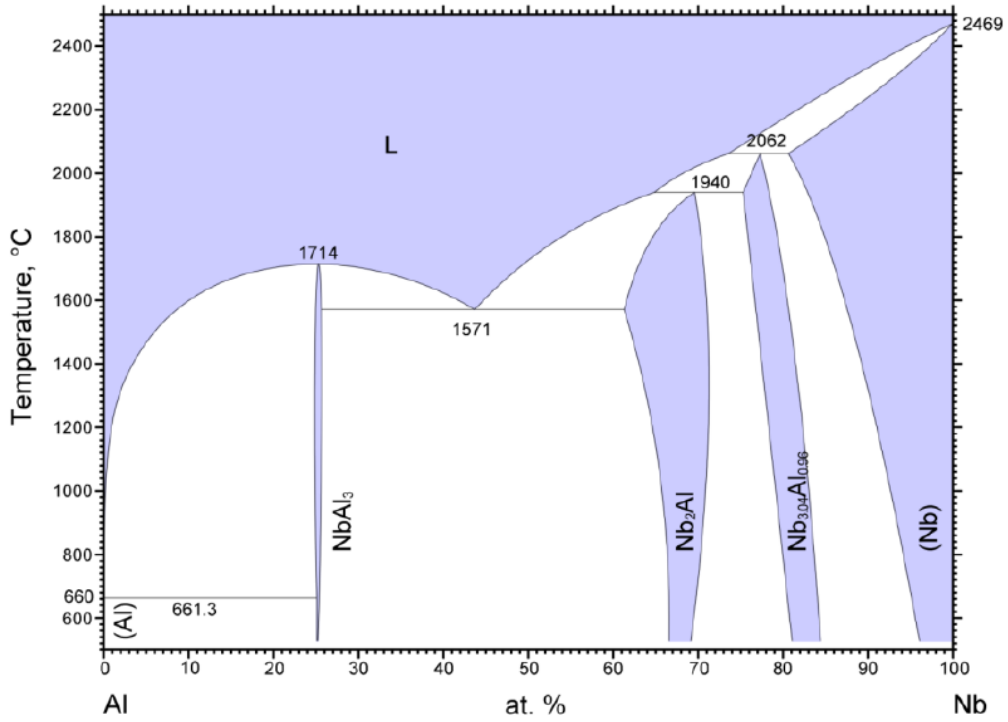
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 43 – Diagrama de fase binário Al-Zr



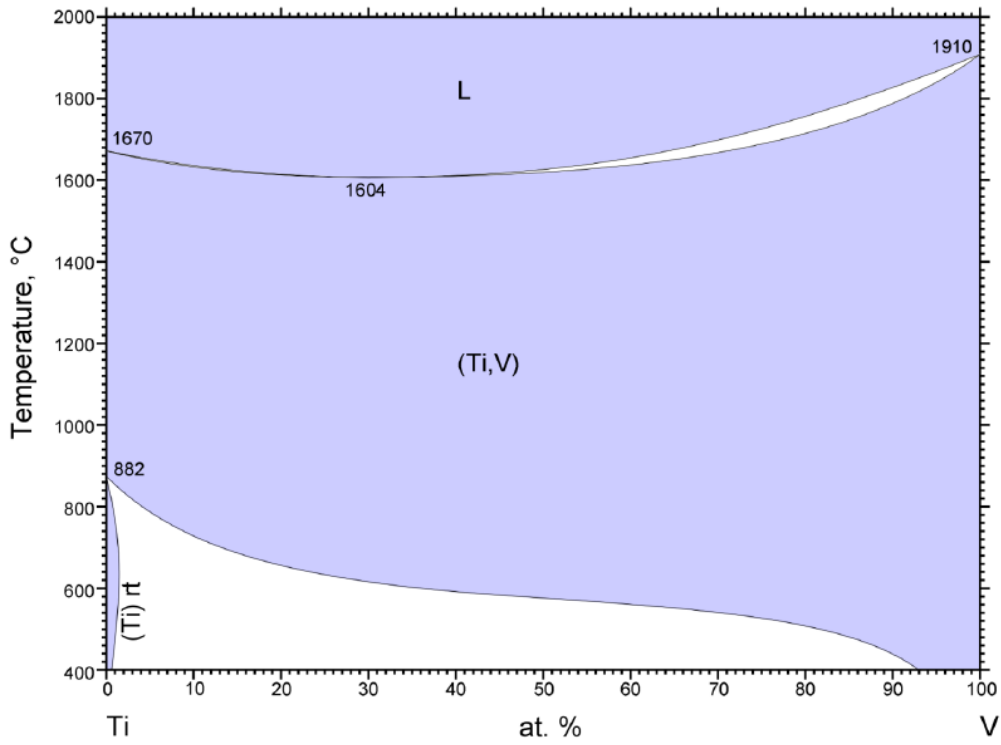
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 44 – Diagrama de fase binário Al-Nb



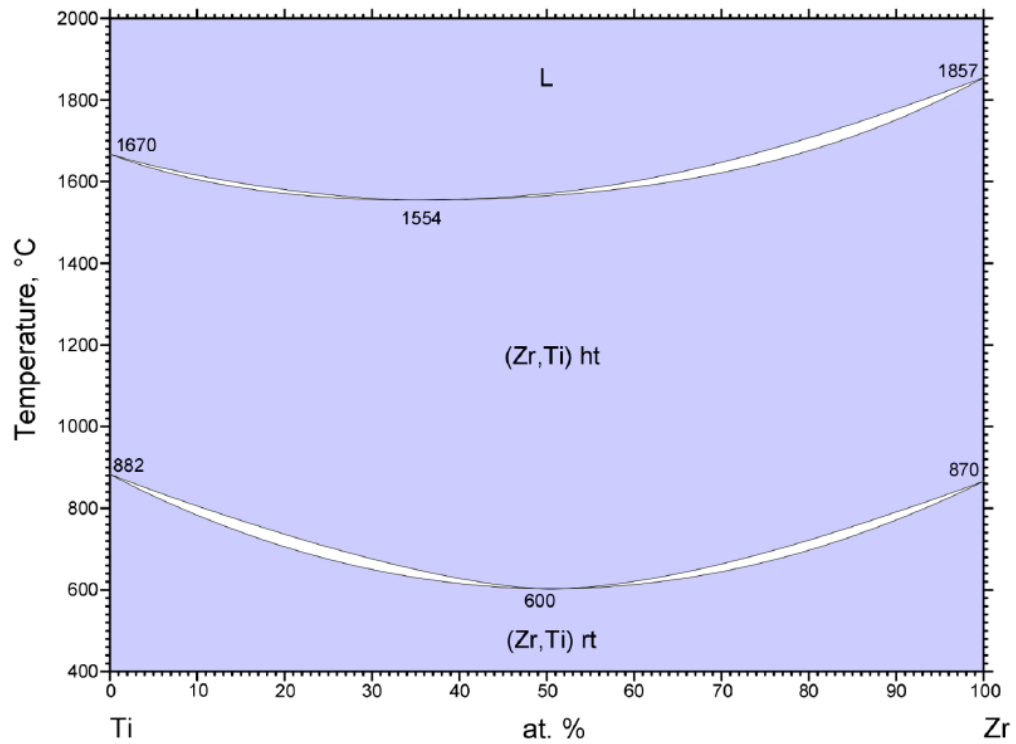
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 45 – Diagrama de fase binário Ti-V



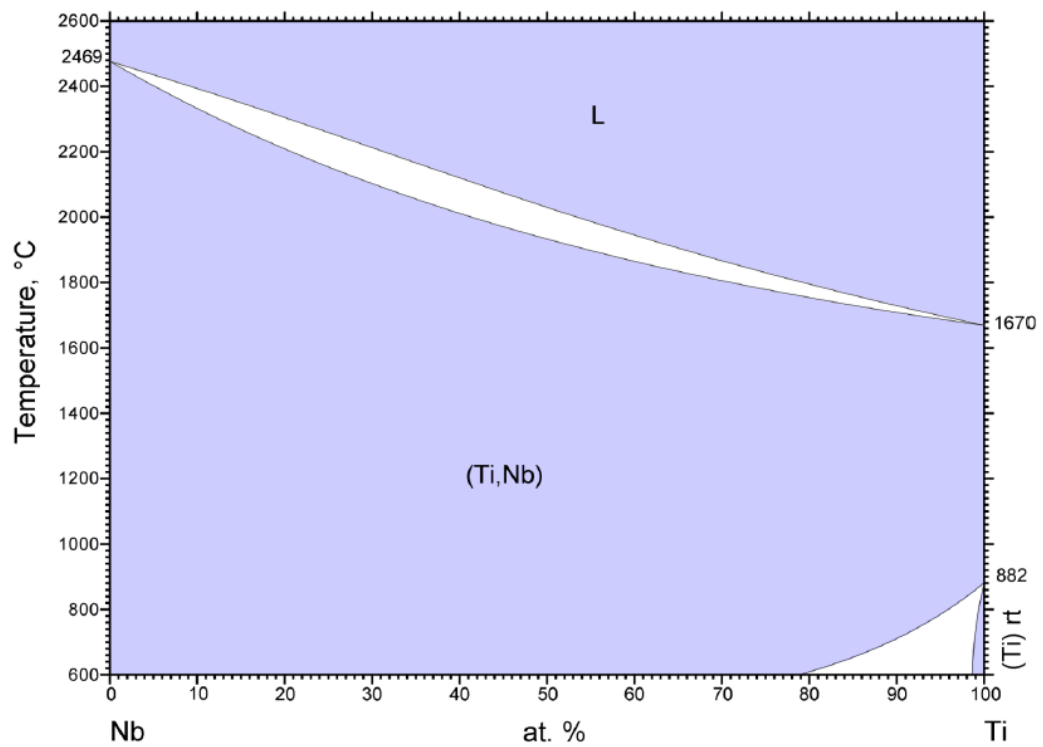
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 46 – Diagrama de fase binário Ti-Zr



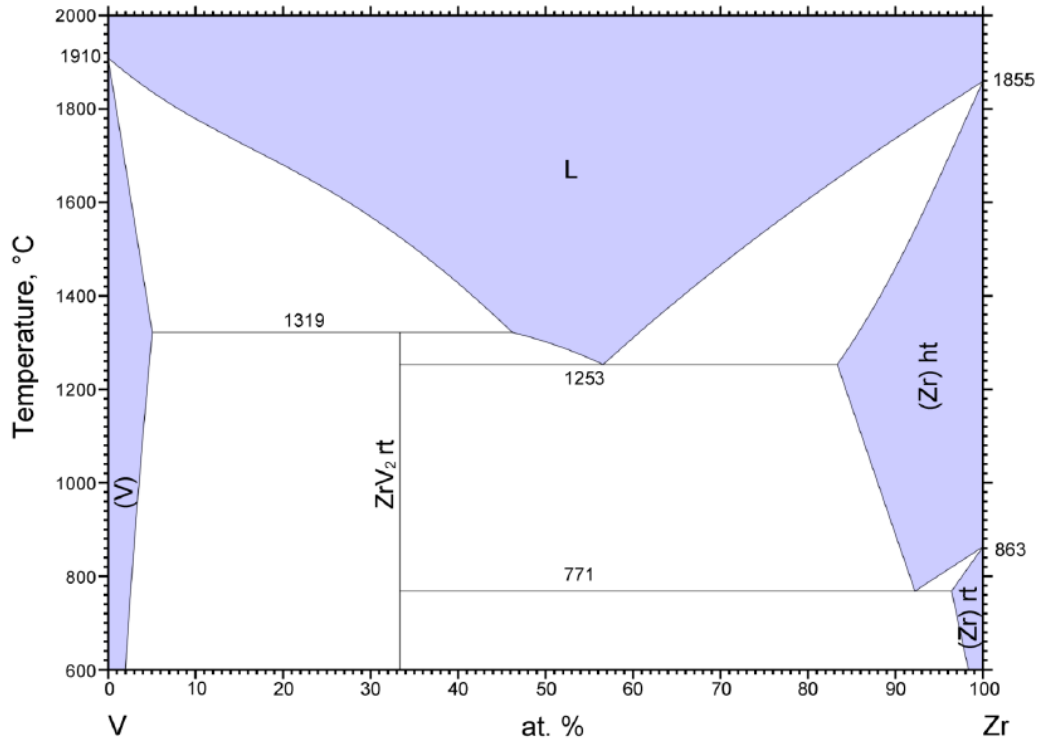
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 47 – Diagrama de fase binário Ti-Nb



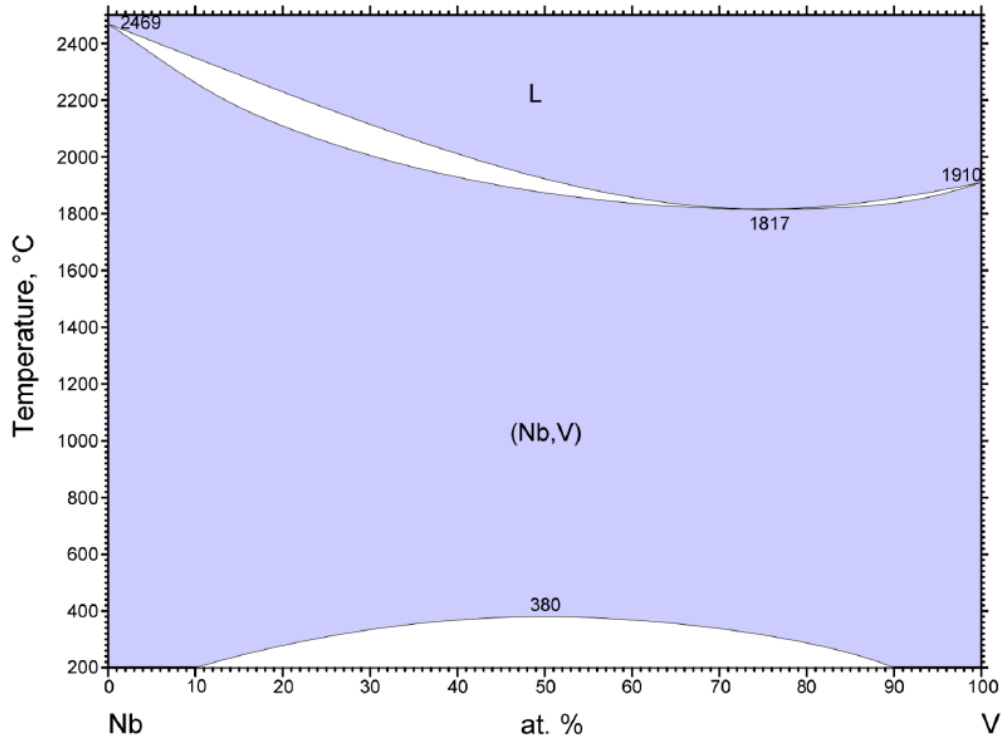
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 48 – Diagrama de fase binário V-Zr



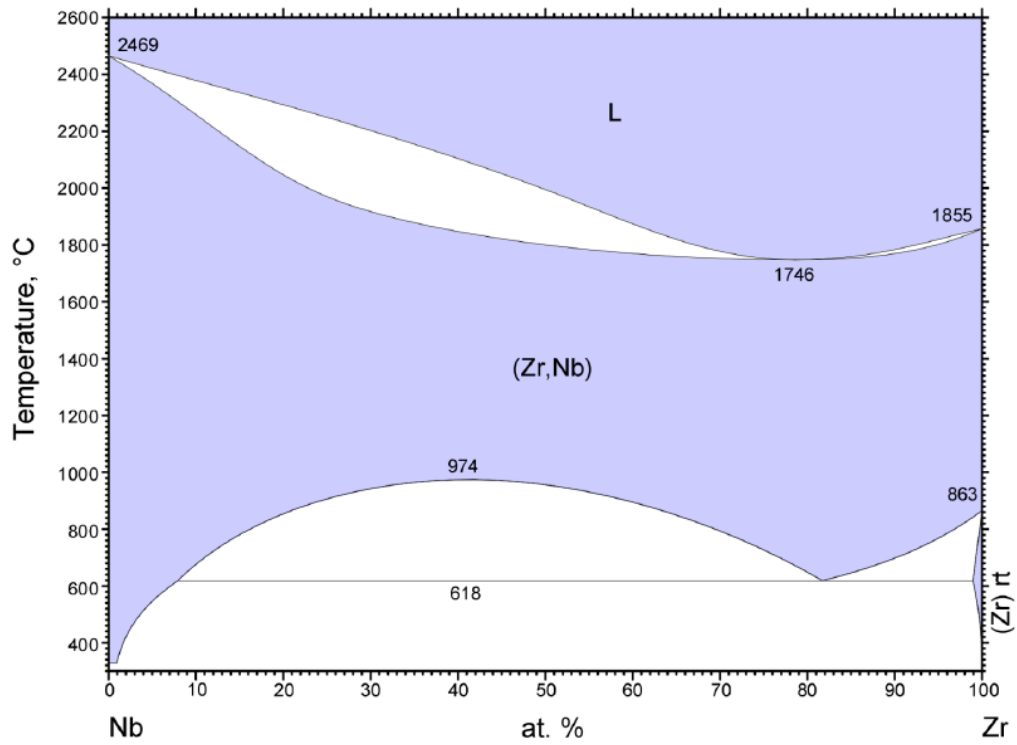
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 49 – Diagrama de fase binário V-Nb



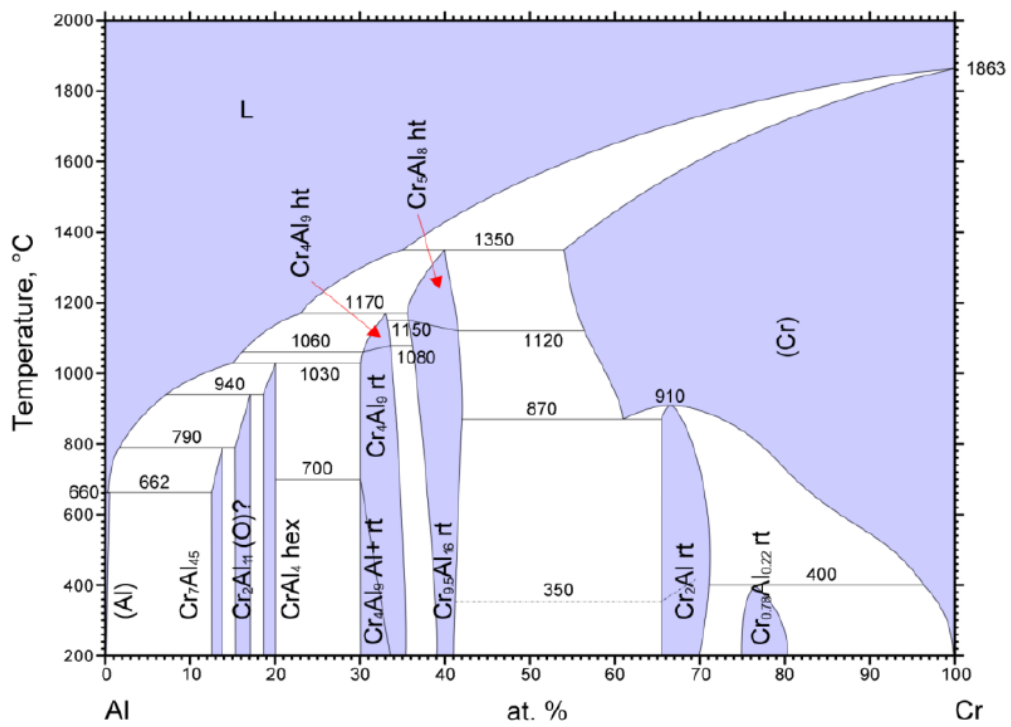
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 50 – Diagrama de fase binário Nb-Zr



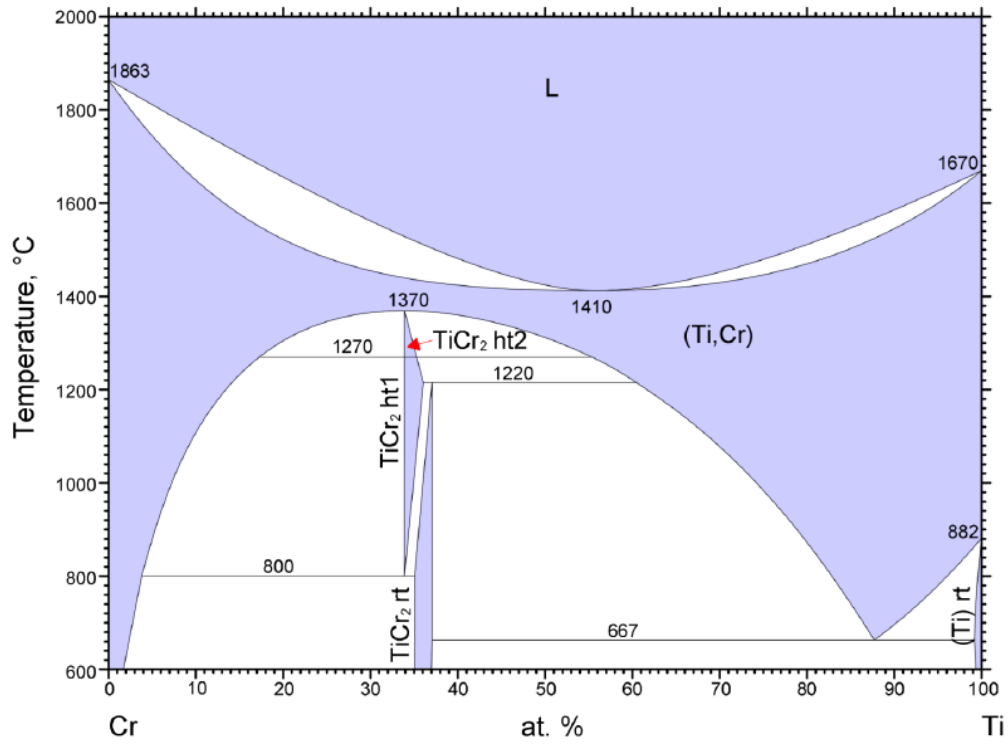
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 51 – Diagrama de fase binário Al-Cr



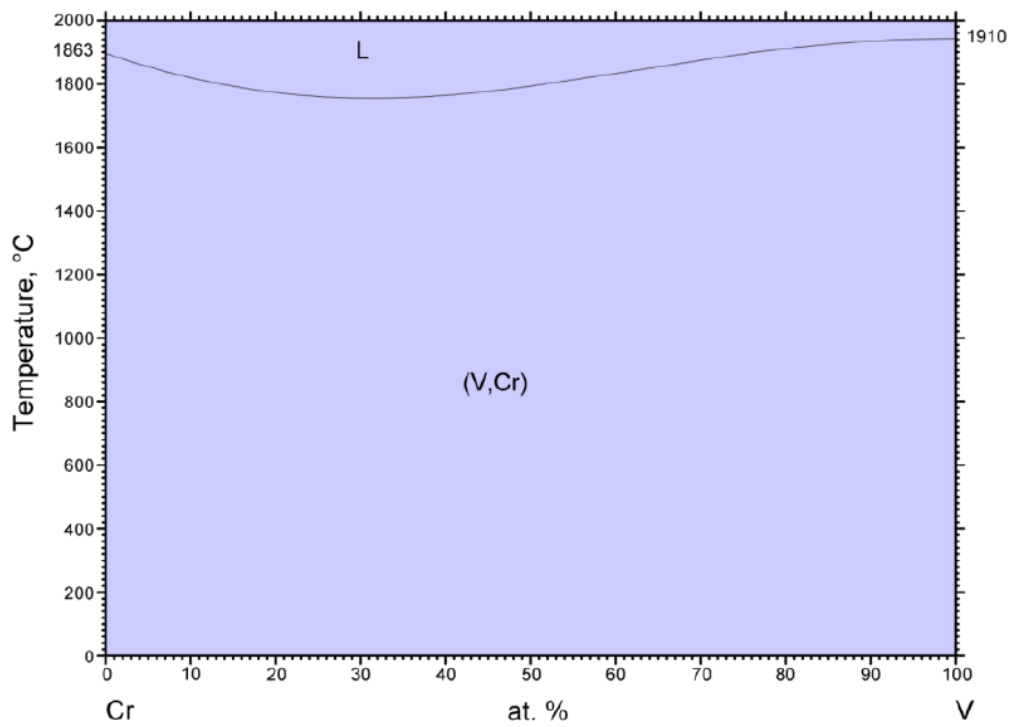
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 52 – Diagrama de fase binário Ti-Cr



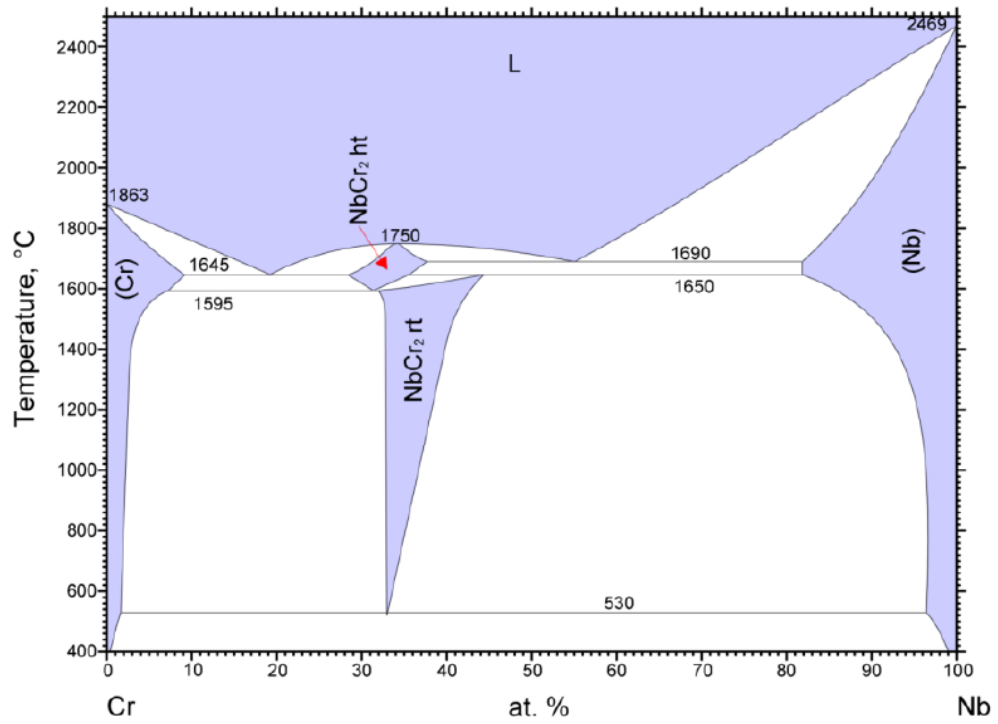
Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 53 – Diagrama de fase binário V-Cr



Fonte: ASM-APDD (2017)

Figura 54 – Diagrama de fase binário Nb-Cr



Fonte: ASM-APDD (2017)