UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUIZ GONZAGA MARTINS JÚNIOR

Fases de alta entropia com menor densidade combinando metais refratários com Al e Ti

São Carlos

2020

LUIZ GONZAGA MARTINS JÚNIOR

Fases de alta entropia com menor densidade combinando metais refratários com Al e Ti

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

Versão Corrigida

São Carlos

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO 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 pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M386f

Martins Júnior, Luiz Gonzaga
Fases de alta entropia com menor densidade combinando metais refratários com Al e Ti / Luiz Gonzaga Martins Júnior; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

1. Ligas de alta entropia. 2. refratários. 3. ligas metálicas. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **LUIZ GONZAGA MARTINS JÚNIOR.**

Título da dissertação: "Fases de alta entropia com menor densidade combinando metais refratários com Al e Ti".

Data da defesa: 06/07/2020.

Comissão Julgadora	**Resultado**
Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	Aprovado
Prof. Dr. **Francisco Gil Coury** (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	Aprovado
Prof. Dr. **Guilherme Zepon** (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, que me forneceram todas as ferramentas e oportunidades necessárias para chegar aqui e sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e etapas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família, em especial, meus pais, Luiz Gonzaga Martins e Maria do Socorro de Sousa, cujo suporte e incentivo me permitiu chegar até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira, pela oportunidade, orientação e apoio ao longo de todo esse trabalho.

A todos os meus colegas do Laboratório de Solidificação, por todo companheirismo e suporte durante a realização deste projeto.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP por fornecer toda a estrutura e condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através da disponibilização de uma bolsa de mestrado que permitiu produzir este trabalho.

EPÍGRAFE

Life before death. Strength before weakness.
Journey before destination.

-Brandon Sanderson

RESUMO

MARTINS, Luiz Gonzaga. **Produção de ligas refratárias de alta entropia.** 2019. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Ligas de alta entropia têm apresentado um grande potencial de aplicação em diversos setores da indústria. Dentre estes, o setor aeroindustrial em especial tem sido um grande motivador para produção de ligas de alta entropia refratárias que superam as ligas convencionais em condições de alta temperatura. No entanto, apesar de ser um campo que tem se expandido rapidamente, ainda existem muitas possibilidades de composições química, para novas ligas não exploradas. Neste contexto, o presente trabalho propôs-se a identificar possíveis fases de alta entropia formadas em sistemas de ligas refratárias que apresentam potencial para formulação de ligas de menor densidade combinando metais refratários (Nb, Zr, Hf, Mo e Cr) com Al e Ti. A produção das ligas foi realizada por meio de fusão por arco elétrico. A difração de raios-x (DRX) foi utilizada para determinação das estruturas cristalinas em busca do sistemas cristalinos CCC em conjunto com dados de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), usados para encontrar composições químicas que resultassem em uma entropia configuracional maior que 1,5R (sendo R a constante universal dos gases). Como resultado, cinco fases, das quais quatro ainda não reportadas na literatura, atenderam os critérios de classificação para fases CCC de alta entropia. As novas fases descobertas servem como base para a formulação de novas ligas e comprovam a efetividade da metodologia empregada em sua busca.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia; refratários; ligas metálicas.

ABSCTRACT

MARTINS, Luiz Gonzaga. **High entropy alloys production.** 2019. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

High entropy alloys have been presenting a great potential for many industrial applications. Among these, aerospace industry has been a great motivator for refractory high entropy alloys production that overcome conventional alloys in high temperature applications. Although this research field has been presenting an accelerated expansion, there is a great number of unexplored chemical composition possibilities. The purpose of this work was to identify potential high entropy phases forming from refractory metals (Nb, Zr, Hf, Mo, Cr) with lower density by combining them with Al and Ti. The alloys were manufactured by arc melting. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the crystalline structures for searching bcc systems. Energy dispersive spectroscopy (EDS) was used to identify the phases whose the chemical compositions results in a configurational entropy of, at least, 1.5R (R is the universal gas constant). As result, five bcc phases meet such criteria. Among these, four haven't yet been reported in the literature. These new phases can be used as a refence for the production of new refractory high entropy alloys with lower density.

Keywords: High entropy alloys; refractory; metallic alloys.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Utilização dos materiais ao longo da história humana..... 29
Figura 2 - Publicações na área Ligas de Alta Entropia..... 31
Figura 3 - Distorção do parâmetro de rede em ligas de alta entropia 35
Figura 4 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma liga NbMoTaW. (a) Imagem tratada do eixo de zona [1 0 0] de um cristal CCC; (b) representação das distorções na rede cristalina..... 36
Figura 5 - Relação entre limite de escoamento e densidade para as ligas de alta entropia e categorias de materiais clássicas em temperatura ambiente 39
Figura 6 - Forno de fusão por arco elétrico 44
Figura 7 - Disposição dos elementos no forno. 45
Figura 8 – Digrama de fases binário do sistema Mo-Zr. 47
Figura 9 – Elementos utilizados na preparação da liga 02 (AlCr)TiZrMo. 48
Figura 10 - Adaptação utilizada para determinação da densidade pelo método de Arquimedes..... 49
Figura 11 – (a) área utilizada para fazer o padrão; (b) fases presentes na liga 04 – (AlCr)TiZrhf. 52
Figura 12 – (a) Equipamento construído para transformar amostras em pó; (b) Fixação da amostra no equipamento. 53
Figura 13 - Pó produzido a partir da amostra 09 – (AlCr)TiZrMoHf. 54
Figura 14 – Comparação entre os difratogramas de raios-X de uma amostra maciça e outra em pó para a liga (AlCr)TiZrMo. 54
Figura 15 – Comparação entre a difração de raios-X utilizando uma fonte de luz síncrotron e uma fonte de radiação convencional (Cu-Kα). 56
Figura 16 - Ilustração de metodologia de quantificação de fases da liga 01 – (AlCr)TiZrNb. 58
Figura 17 - Ajuste realizado para medição da liga 01- (Al,Cr)TiZrNb. 59
Figura 18 - Fases que compõe o padrão de difração de raios-X da liga 01- (Al,Cr)TiZrNb. 60
Figura 19 - (a) Amostras pós-fusão; (b) Amostras cortadas..... 61
Figura 20 – Microestrutura da liga primária MoZr. 63

Figura 21 – Resíduo finamente pulverizado e depositado no interior do forno devido à evaporação de Cr e Al 63
Figura 22 - Microestrutura da liga 01 – (Al,Cr)TiZrNb. 66
Figura 23 - Fases formadas no sistema 01 – (Al,Cr)TiZrNb 66
Figura 24 - Padrão de difração da aliga 01 – (Al,Cr)TiZrNb. 68
Figura 25 – Microestrutura da liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo. 70
Figura 26 – Fases presentes na liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo. 71
Figura 27 - Padrão de difração da liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo. 72
Figura 28 – Microscopia da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo 74
Figura 29 - Região interdendrítica da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo. 74
Figura 30 - Fase presente no contorno de grão da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo. 75
Figura 31 - Padrão de difração da liga (Al,Cr)TiNbMo. 77
Figura 32 - Microestrutura formada na liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf. 78
Figura 33 - Fases formadas na liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf. 79
Figura 34 - Padrão de difração da liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf. 80
Figura 35 – Microestrutura formada na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo. 81
Figura 36 - Fases presentes na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo. 82
Figura 37 – Padrão de difração da liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo. 84
Figura 38 - Microestrutura formada na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf. 85
Figura 39 - Fases formadas na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf. 86
Figura 40 - Padrão de difração da liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf. 87
Figura 41 - Microestrutura formada na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf. 89
Figura 42 - Fases presentes na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf. 89
Figura 43 – Padrão de difração da liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf. 91
Figura 44 - Microestrutura formada na liga 08 – (Al,Cr)TiMoHf. 92
Figura 45 - Fases formadas na liga 08 – (Al,Cr)TiNbHf. 93
Figura 46 - Padrão de difração da liga 08 – (Al,Cr)ZrNbHf. 94
Figura 47 – Microestrutura formada na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf. 96
Figura 48 - Fases formadas na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf. 97
Figura 49 - Padrão de difração da liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf. 98
Figura 50 - Microestrutura formada na liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf. 100
Figura 51 - Fases formadas na liga10 – (Al,Cr)NbMoHf. 100
Figura 52 – Padrão de difração da liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de ligas propostas 43
Tabela 2 - Exemplo de variação da composição química de uma fase, medida por EDS, após correção do padrão para a liga 04 – (AlCr)TiZrHf. 52
Tabela 3 – Densidade das ligas desenvolvidas após fusão. 64
Tabela 4 – Composição das fases presentes na liga 01 – (Al,Cr)TiZrNb..... 67
Tabela 5 - Área dos picos de DRX presentes na liga 01 – (Al,Cr)TiZrNb..... 69
Tabela 6 – Composição química das fases presentes na liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo. 71
Tabela 7 - Área dos picos de DRX presentes na liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo. 73
Tabela 8 - Composição química da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo..... 75
Tabela 9 - Área dos picos de DRX presentes na liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo..... 77
Tabela 10 - Composição química das fases presentes na liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf. 79
Tabela 11 - Composição química das fases presentes na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo. 83
Tabela 12 - Área dos picos de DRX presentes na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo..... 83
Tabela 13 - Composição química das fases presentes na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf. 86
Tabela 14 - Área dos picos de DRX presentes na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf. 88
Tabela 15 – Composição química das fases presentes na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf. 90
Tabela 16 - Área dos picos de DRX presentes na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf. 92
Tabela 17 - Composição química das fases presentes na liga 08 – (Al,Cr)TiMoHf. 94
Tabela 18 - Área dos picos de DRX presentes na liga 08 – (Al,Cr)TiMoHf 95
Tabela 19 - Composição química das fases presentes na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf. 97
Tabela 20 - Área dos picos de DRX presentes na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf 99
Tabela 21 - Composição química das fases presentes da liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf. .. 101
Tabela 22 - Área dos picos de DRX presentes na liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf 103
Tabela 23 - Composições e estruturas definidas..... 104
Tabela 24 - Fases de alta entropia encontradas 105

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1): Entropia configuracional 31

Equação (2): Energia livre de Gibbs para uma mistura 31

Equação (3): Cálculo de densidade 48

Equação (4): Densidade teórica das amostras 48

Equação (5): Cálculo do espaço recíproco. 54

Equação (6): Volume atômico médio. 55

Equação (7): Raio atômico médio. 55

Equação (8): Parâmetro de rede teórico. 55

LISTA DE ABREVIAÇÕES

CCC – Cúbica de corpo centrado;

CFC – Cúbica de face centrada;

DRX – Difração de raios-X;

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

FEG - *Field Emission Gun* – Canhão de elétrons por emissão de campo;

BSE - *backscattered electrons* -Elétrons retroespalhados;

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔS_{conf} – Variação da entropia configuracional;

R – Constante universal dos gases;

ΔG_{mix} – Variação da energia livre de Gibbs na mistura;

ΔH_{mix} – Entalpia de mistura;

ΔS_{mix} – Entropia de mistura;

ΔH_{ss} – Entalpia de uma solução sólida ideal;

ΔS_{ss} – Entropia de uma solução sólida ideal;

ΔS_{IM} – Entropia de formação de um intermetálico;

ΔG_{IM} – Variação da energia livre de Gibbs para formação de um intermetálico;

ΔH_{IM} – Entalpia de formação de um intermetálico;

Tf – Temperatura de fusão

ρ_a – Densidade;

N_A – Número de Avagadro;

Q – Módulo do vetor de difração no espaço recíproco;

λ – Comprimento de onda;

θ – Ângulo de difração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 29

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 32

2.1 LIGAS DE ALTA ENTROPIA 32

2.1.1 Efeito da alta entropia 33

2.1.2 Efeito da distorção da rede cristalina 34

2.1.3 Efeito da difusão lenta 37

2.1.4 Efeito coquetel 38

2.2 PROPRIEDADES DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA 38

2.3 POTENCIAIS APLICAÇÕES 40

3 OBJETIVO 42

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 42

4 METODOLOGIA 43

4.1 SELEÇÃO DAS LIGAS 43

4.2 PRODUÇÃO DAS LIGAS 44

4.3 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE PRODUÇÃO 45

4.4 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA 49

4.5 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE 49

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 51

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 52

4.8 DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE TEÓRICO 57

4.9 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO RELATIVA DAS FASES PRESENTES EM CADA LIGA 58

5 RESULTADOS 61

5.1 PARÂMETROS DE PRODUÇÃO 61

5.2 DENSIDADE 64

5.3 LIGAS PRODUZIDAS 65

5.3.1 - (Al,Cr)TiZrNb 65

5.3.2 02 – (Al,Cr)TiZrMo 70

5.3.3 03 – (Al,Cr)TiNbMo 73

5.3.4 04 – (Al,Cr)TiZrHf 78

5.3.5 05 – (Al.Cr)ZrNbMo 81

5.3.6 06 – (Al,Cr)TiNbHf 85

5.3.7 07 – (Al,Cr)ZrNbHf 88

5.3.8 08 – (Al,Cr)TiMoHf 92

5.3.9 09 – (Al,Cr)ZrMoHf 96

5.3.10 10 – (Al,Cr)NbMoHf 99

6 CONCLUSÃO 106

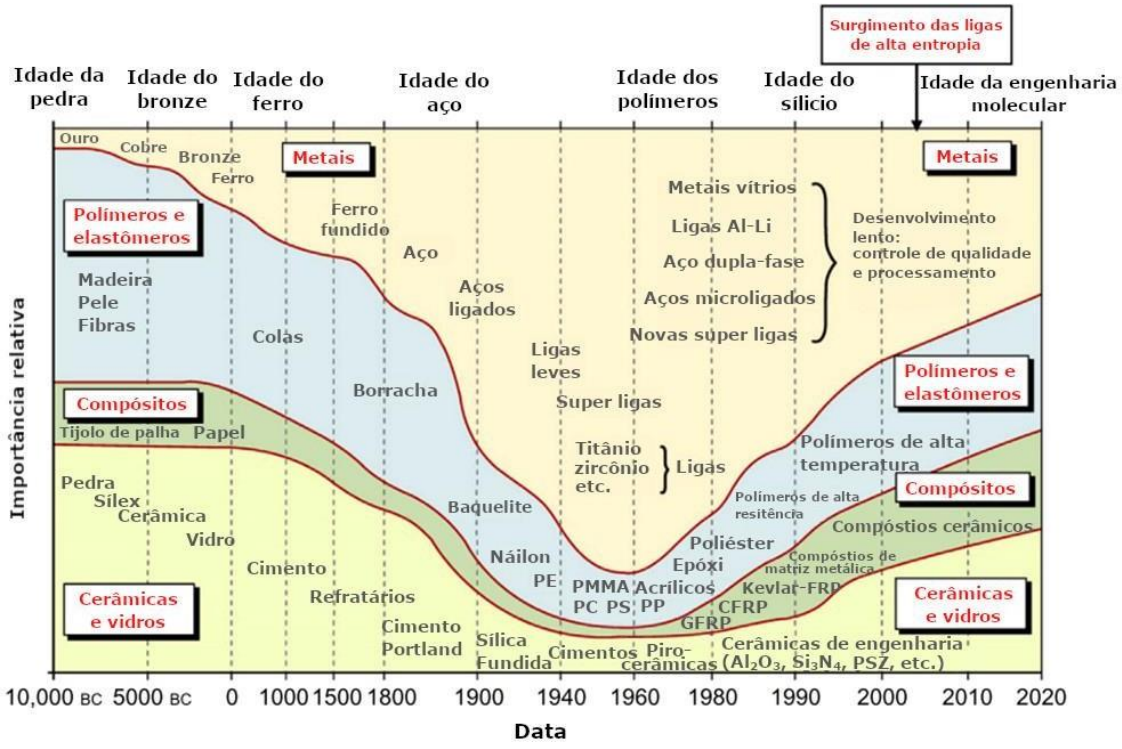
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 107

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 108

1 INTRODUÇÃO

A classe dos materiais metálicos sempre foi uma das mais utilizadas ao longo de muitos anos, como ilustra a figura 1, sendo tão importante para o desenvolvimento da civilização que a descoberta de novas tecnologias na fabricação e conformação de metais representam marcos que nomeiam períodos históricos da humanidade como a Idade do Cobre, Idade do Bronze e a Idade do Ferro, que juntos compõem a Idade dos Metais. Os primeiros materiais metálicos utilizados eram metais em sua forma pura proveniente de pepitas encontradas e de processamentos rudimentares de fusão. Nesse período, havia a formação de ligas acidentais que eram causadas pela presença de impurezas provenientes da matéria prima ou processamento. No entanto, as ligas metálicas só passaram ser efetivamente usadas a partir da descoberta das ligas de bronze, por meio da combinação de cobre e estanho, que resulta em um material com maior resistência mecânica que os metais originais. Esse novo material permitiu grandes avanços na construção de armas e ferramentas. Com o passar dos anos mais ligas metálicas foram desenvolvidas e passaram a substituir os metais puros em suas aplicações (MURR, 2015; REARDON, 2011).

Figura 1 - Utilização dos materiais ao longo da história humana.



Fonte: Adaptado de (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

As ligas metálicas normalmente são compostas por um elemento principal, escolhido por suas propriedades, e pequenas quantidades de elementos secundários que tem como objetivo melhorar características específicas. Em sua maioria, as ligas metálicas são definidas pelos dois elementos que se encontram em maior quantidade ou que são responsáveis pelos principais efeitos nas propriedades desejadas. Essa combinação de diferentes elementos em diversas composições possíveis possibilita uma grande expansão das propriedades alcançáveis nos metais puros. Por este motivo as ligas metálicas dominam o campo de aplicações dos materiais metálicos quando comparadas aos metais elementares. Isso é observável em diversos seguimentos da indústria onde o principal exemplo é o aço, uma liga de ferro e carbono extremamente difundida e indispensável na construção civil, ou as ligas de alumínio e cobre que permitiram diversos avanços na indústria aeroespacial (ZHANG et al., 2017).

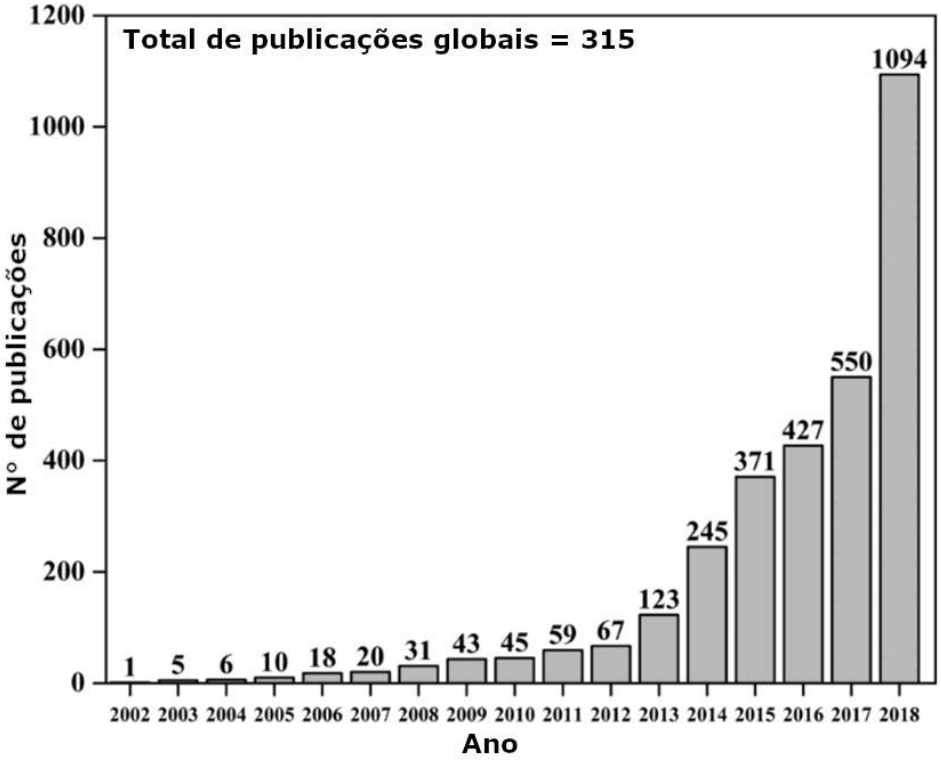
Embora a utilização de ligas metálicas continue a proporcionar diversos avanços científicos e tecnológicos, a maior parte das ligas utilizadas são ligas binárias que acabam limitando as possibilidades de descoberta de novas composições químicas e, consequentemente, novas combinações de propriedades para aplicações específicas. De modo a suprir essa vacância, a recente classe de materiais metálicos conhecida como ligas multicomponentes, ou ligas de alta entropia, surgiu de modo a investigar as diversas possibilidades abertas quando se combina diversos elementos diferentes em uma grande faixa de concentrações.

As ligas de alta entropia são ligas que apresentam cinco ou mais elementos diferentes em concentrações equimolares ou próximas. O primeiro registro de estudo desses materiais data do século XVIII, onde o metalurgista alemão Franz Karl Achard realizou um estudo com ligas equiatômicas contendo de cinco a sete elementos. Archad publicou um livro em francês chamado “Pesquisa das propriedades das ligas metálicas” (*Recherches sur les Propriétés des Alliages Métallique*) onde compilou os resultados de mais de 900 ligas produzidas a partir de 11 elementos diferentes (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Após esta publicação, este grupo de ligas não recebeu atenção por mais de 200 anos até o ano de 2003 quando Raghanatan publicou um artigo revisando três novos grupos de materiais: vidros metálicos, ligas superelásticas e ligas superplásticas. Esse é o primeiro artigo científico a mencionar ligas de alta entropia por meio da citação do trabalho não publicado de Yeah (GAO et al., 2016).

As ligas de alta entropia ganharam destaque a partir das publicações independentes de Jien-Wei Yeh e Cantor em 2004. Estes dois trabalhos introduziram diversos conceitos relacionados ao tema, assim como o próprio termo “ligas de alta entropia” (MIRACLE; SENKOV, 2017; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

A partir destes trabalhos pioneiros, as pesquisas relacionadas às ligas de alta entropia tiveram um crescimento acelerado, como exposto na Figura 2. Um grande motivador para o estudo dessas ligas se deve à grande faixa de propriedades adquiridas a partir da variação da composição, expandindo as possibilidades de aplicação nas mais diversas áreas.

Figura 2 - Publicações na área Ligas de Alta Entropia.



Fonte: Adaptado de (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2019)

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGAS DE ALTA ENTROPIA

Ao longo da expansão da ideia de produzir ligas metálicas com teores não convencionais de elementos diferentes e frações atômicas muito superiores às normalmente usadas em elementos de adição, vários termos têm sido usados para classificar essa categoria de materiais metálicos. Entre eles destacam-se Ligas Multicompontes (*Multi-principal elements alloy*) e ligas de Alta Entropia (*High entropy alloys*). Embora não exista um consenso definitivo a respeito do termo utilizado e o termo "Ligas de Alta Entropia" tenha ganhado popularidade ao longo dos últimos anos, alguns pesquisadores tentam fazer uma distinção baseada nos objetivos de produção da liga.

O termo Ligas Multicomponentes tem sido usado para descrever ligas com grande número de elementos, normalmente acima de quatro, em que o objetivo é explorar as diversas possibilidades de composições químicas apresentadas em diagramas de fases hiperdimencionais. Nesse caso, embora seja observável a contribuição da alta entropia na pequena quantidade de fases formadas, não há o objetivo de formação de uma única fase e algumas vezes a formação de fases intermetálicas é desejada a fim de estudar sua contribuição nas propriedades da liga (LU et al., 2015; MIRACLE; SENKOV, 2017).

O termo Liga de Alta Entropia foi introduzido por Yeh e refere-se a ligas metálicas que contêm cinco ou mais elementos onde o objetivo é maximizar o efeito da entropia configuracional e produzir uma única fase composta por solução sólida (YEH et al., 2004). Consequentemente, um dos principais objetivos na produção de ligas de alta entropia é eliminar a formação de fases intermetálicas (YEH, 2014).

Tendo em vista a definição dos termos normalmente empregados para essa nova classe de materiais, pode-se afirmar que ligas multicomponentes englobam uma vasta gama de composições metálicas que se afastam das ligas convencionais, enquanto ligas de alta entropia são um subgrupo dessas ligas, criado com o objetivo de produzir materiais com uma única estrutura cristalina formada por uma solução sólida.

As definições mais comuns para ligas de alta entropia encontradas na literatura giram em torno da quantidade de elementos presentes e o valor absoluto da entropia do sistema. Alguns trabalhos definem uma liga de alta entropia como sendo uma liga que contenha pelo menos cinco elementos principais e o percentual de cada elemento varia entre 5% e 35%

(MIRACLE; SENKOV, 2017; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Outra definição, e a mais usada na literatura, é baseada exclusivamente na entropia, em que uma liga de alta entropia é definida como uma liga que possua entropia configuracional maior ou igual a 1,5R (GAO et al., 2015; TSAI, 2016). Sendo esta definida pela Equação (1) (CHENG et al., 2017).

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^{n} X_i \ln X_i \quad (1)$$

Onde R representa a constante universal dos gases e X_i é a fração atômica de cada elemento. A equação acima representa o cálculo da entropia configuracional de uma solução sólida ideal. Embora a entropia de uma mistura seja formada de quatro componentes: configuracional, vibracional, dipolo magnético e densidade eletrônica, a primeira componente é muito maior que as outras e por isso a entropia configuracional é comumente usada para representar a entropia da liga (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Diversas ligas de alta entropia apresentam propriedades promissoras como alta resistência mecânica e ao desgaste, alta estabilidade térmica, altas propriedades mecânicas sob alta temperatura e resistência à oxidação (PAUL; BELOVA; MURCH, 2017). Muitas dessas propriedades são relacionadas a quatro principais efeitos que um sistema de alta entropia causa sobre a estrutura cristalina. Esses quatro principais efeitos, que normalmente são utilizados para descrever a origem das propriedades das ligas de alta entropia, são: Efeito da alta entropia; Efeito da distorção da rede cristalina; Efeito da difusão lenta e o Efeito coquetel (YE et al., 2016).

2.1.1 Efeito da alta entropia

A formação de fases em um sistema é definida pela variação de energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_{mix}). Dada uma mistura de elementos diferentes a formação de uma nova fase ocorrerá caso a energia livre de Gibbs da nova fase seja inferior às dos elementos separados. Existem, contudo, várias possíveis fases no sistema que competem para a redução da energia livre. A fase que será termodinamicamente favorecida será aquela que possui o valor de ΔG_{mix} mais negativo. A energia livre de Gibbs para uma mistura é definida como:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2)$$

Os termos ΔH_{mix} e ΔS_{mix} representam a entalpia de mistura e entropia de mistura respectivamente, e T é a temperatura absoluta. Para uma solução sólida ideal a entalpia de mistura é igual a zero ($\Delta H_{ss} = 0$) enquanto a entropia é representada pela entropia configuracional calculada a partir da Equação 1 ($\Delta S_{ss} = \Delta S_{conf}$). Em paralelo, considerando que a fase intermetálica seja perfeitamente ordenada, sua entropia de mistura é igual a zero ($\Delta S_{IM} = 0$) tornando a variação da energia de Gibbs para a fase intermetálica (ΔG_{IM}) diretamente proporcional à entalpia de formação dessa fase (ΔH_{IM}). Desse modo a formação de uma solução sólida ou de uma fase intermetálica é definida pela competição entre os valores ΔH_{IM} e $-T\Delta S_{ss}$, sendo o mais termodinamicamente favorecido aquele possuir o valor mais negativo (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Para uma liga formada com cinco elementos e proporções equimolares a entropia configuracional é de aproximadamente 1,61R. Esse valor é considerado alto o suficiente para competir com a entalpia de formação de compostos intermetálicos estáveis como NiAl e TiAl quando considerada a contribuição da temperatura em que a solidificação ocorre (CHEN et al., 2018a; GAO et al., 2015; GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019).

Este efeito é considerado como a principal característica a motivar o estudo dessas ligas, sendo o responsável por impedir a formação de fases intermetálicas frágeis, privilegiando a formação de fases de soluções sólidas com estruturas simples (PEŠIČKA et al., 2018). É importante ressaltar que esses cálculos são apresentados para condições ideais, que normalmente não representam a realidade da maior parte das ligas. Têm-se conhecimento de que outros parâmetros como a concentração de elétrons de valência e a diferença de tamanho atômico desempenham um papel importante na formação de ligas de alta entropia (CHEN et al., 2018b; MIRACLE; SENKOV, 2017) e, portanto, contribuem de alguma maneira para a entalpia e entropia de formação da mistura.

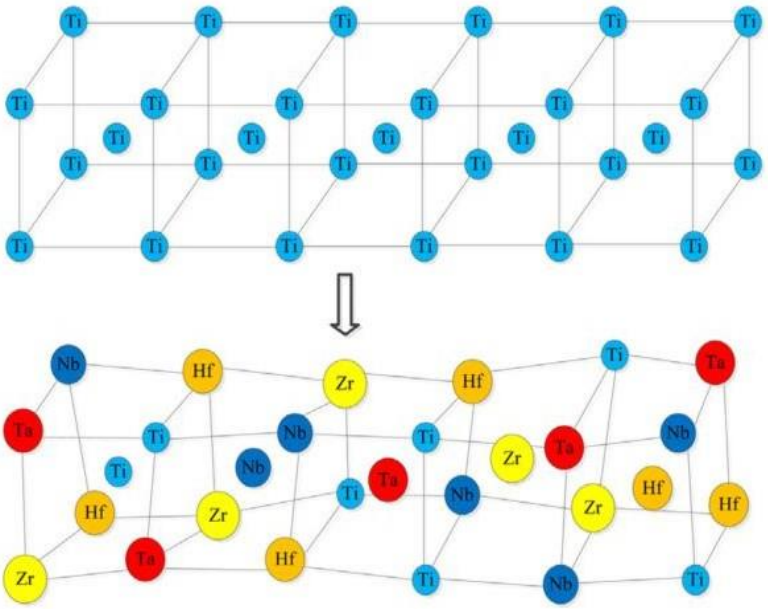
Esse efeito da alta entropia, fundamentalmente, está relacionado à estabilidade térmica da liga, uma vez que quanto maior T maior é o termo entrópico para a energia livre de Gibbs.

2.1.2 Efeito da distorção da rede cristalina

Ao considerar que a fase preferencial formada é uma solução sólida, pode-se dizer que cada átomo diferente presente na liga tem a mesma possibilidade de ocupar cada um dos sítios atômicos da estrutura cristalina. Desse modo, a diferença de tamanho entre os átomos leva à

formação de grandes distorções na rede cristalina afetando o parâmetro de rede de maneira similar ao esquematizado na Figura 3 (PEŠIČKA et al., 2018; PICKERING; JONES, 2016).

Figura 3 - Distorção do parâmetro de rede em ligas de alta entropia.



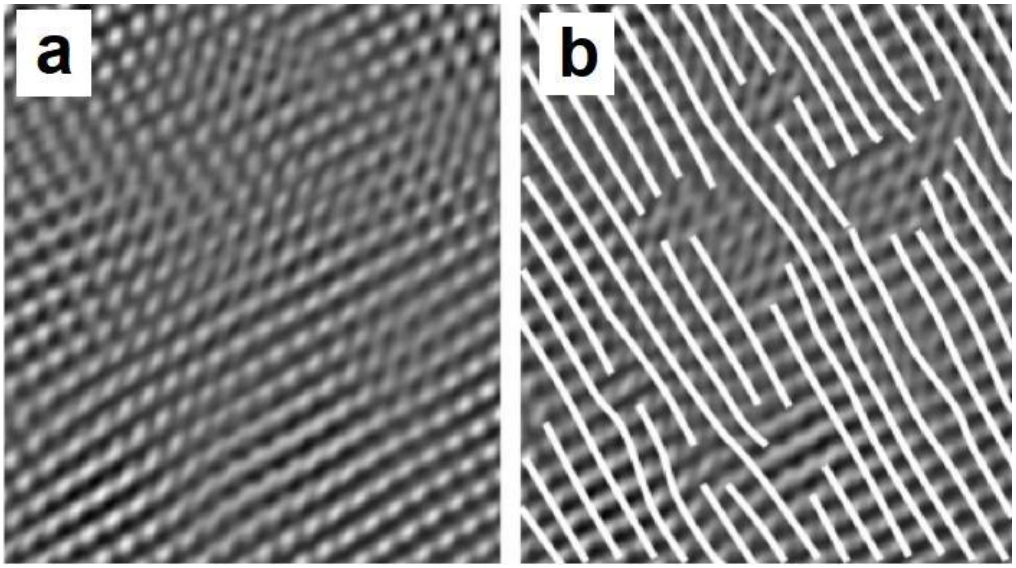
Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2017).

Admite-se que esta distorção no parâmetro de rede é muito mais severa neste tipo de liga do que em ligas convencionais e é um dos principais fatores responsáveis pelo aumento de resistência mecânica e dureza (TODA-CARABALLO; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, 2016). O aumento das propriedades mecânicas ocorre devido à diminuição da movimentação de discordâncias causada pela tensão proveniente dessas distorções. Modelos de aumento da resistência por solução sólida foram empregados e capazes de prever as propriedades mecânicas de ligas de alta entropia assumindo um sistema quase-binário separando átomos em grupos de soluto e solvente (SENKOV et al., 2011). A distorção da rede cristalina é usada para explicar as propriedades mecânicas de diversas ligas e proposta como um dos parâmetros para desenvolvimento de novas ligas voltadas para propriedades específicas (TODA-CARABALLO; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, 2016). A distorção da rede cristalina em uma solução sólida em sistemas de alta entropia é proporcional à diferença de tamanho dos átomos presentes. Entretanto, em condições extremas, a grande diferença de tamanho atômico leva à formação de fases intermetálicas ordenadas que podem diminuir as propriedades mecânicas da liga devido à sua fragilidade (TODA-CARABALLO et al., 2015; TSAI; FAN;

WANG, 2017; WANG et al., 2017). As distorções na rede cristalina também afetam o módulo de compressibilidade volumétrica do material e propriedades elétricas de ligas multicomponentes (MU et al., 2019). Suspeita-se que muitas das propriedades das ligas de alta entropia sejam pouco afetadas pela temperatura devido à amplitude de vibração térmica ser menor do que estas distorções, assim contribuindo para estabilidade térmica das ligas (GAO et al., 2015).

As tensões causadas por essas distorções são intrínsecas do material com a formação do cristal e possuem o valor médio final igual zero. Por isso, elas não podem ser detectadas como tensões residuais em ensaios comuns de difração de raios-X (DRX), entretanto, o efeito da distorção dos planos ainda é muito pronunciado nessa análise. Isso ocorre porque o parâmetro de rede do cristal não é constante e flutua em volta de um valor médio. Essa variação da distância entre os planos causa um alargamento nos picos de difração referentes às fases de alta entropia. Além disso, a deformidade dos planos cristalinos, causada pelas distorções, faz com que muitos feixes de raios-x não atendam as condições de difração provocando uma diminuição da intensidade dos picos com aumento do ruído de fundo (GAO et al., 2015; YE et al., 2016). A distorção nos planos cristalinos pode ser observada experimentalmente por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma liga NbMoTaW. (a) Imagem tratada do eixo de zona [1 0 0] de um cristal CCC; (b) representação das distorções na rede cristalina.



Fonte: Adaptado de (ZOU et al., 2014)

2.1.3 Efeito da difusão lenta

Um dos efeitos propostos para identificação das propriedades das ligas de alta entropia foi que a difusão nesse tipo de sistema ocorre de maneira mais lenta do que em ligas convencionais. É proposto que isso ocorra devido à grande variação do parâmetro de rede ao longo da estrutura cristalina, causando flutuações na energia potencial de cada sítio atômico e consequentemente um aumento na energia de ativação média necessária para ocorrer a difusão (CHENG et al., 2017). Acredita-se que a lenta difusão nas ligas de alta entropia ajudam a inibir a formação de fases intermetálicas enquanto favorecem a formação de uma única fase formada por solução sólida (FAZAKAS et al., 2014; NG et al., 2012). O efeito da difusão lenta pode ser visto como uma vantagem do ponto de vista tecnológico por facilitar a obtenção de uma solução supersaturada e de precipitados finos, promover lento crescimento de grão, diminuir o crescimento de partículas intermetálicas e aumentar a resistência à fluência (GAO et al., 2015). No entanto, poucos estudos diretos referentes às taxas de difusão foram feitos e não existe uma concordância quanto à escala ou mesmo existência desse efeito.

Estudos preliminares revelaram que, para sistemas de alta entropia, o aumento da energia de ativação é proporcional ao número de elementos presentes na liga (TSAI; TSAI; YEH, 2013). Esse fato foi usado como evidência da difusão lenta, que foi reafirmada como responsável de estabilização de fases de solução sólida em sistemas de alta entropia durante o resfriamento de ligas (NG et al., 2012). Medições da difusão de elementos como Fe e Ni mostraram uma diminuição da taxa de difusão em ligas de alta entropia quando comparados a ligas convencionais, o que é indicado como evidência direta do efeito (BEKE; ERDÉLYI, 2016). Entretanto, os poucos estudos referentes à difusão em ligas de alta entropia ou mesmo medidas diretas de pares de difusão foram feitos somente com ligas dos sistemas Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Fe-Ni e Co-Cr-Cu-Fe-Ni. Estudos recentes mostraram que as taxas de difusão absoluta para essas ligas não diferem das apresentadas em sistemas convencionais e que, quando considerada a taxa de difusão normalizada (em relação à temperatura de fusão), o comportamento de difusão lenta ocorre somente em sistemas em que o elemento Mn está presente. Portanto, a difusão lenta foi associada ao manganês nesses sistemas e pode ocorrer em sistemas convencionais também (DĄBROWA et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

Para completo entendimento desse efeito mais estudos precisam ser feitos em outros sistemas de ligas de alta entropia. Até então, não existem estudos diretos das taxas de difusão em sistemas de ligas refratárias e não se sabe se esse efeito pode agir na cinética de precipitação

de fases em altas temperaturas e, portanto, conferindo maior tempo de estabilidade das soluções sólidas.

2.1.4 Efeito coquetel

Para a seleção de elementos no projeto de ligas de alta entropia normalmente busca-se, nos elementos constituintes, as propriedades desejadas para o produto final. Como, por exemplo, a adição de elementos leves para diminuição da densidade ou a adição de elementos refratários para promover um aumento do ponto de fusão. No entanto, em alguns casos, a adição de alguns elementos gera o surgimento de comportamentos inesperados como, por exemplo, a adição de Al promover a formação de fases CCC mais duras ou o Cu favorecer o crescimento de fases intermetálicas. Este comportamento recebe o nome de feito coquetel que é um meio descrever a possibilidade de reação entre os componentes da liga dando origem a características imprevisíveis (CHEN et al., 2018a; CHENG et al., 2017; MIRACLE; SENKOV, 2017).

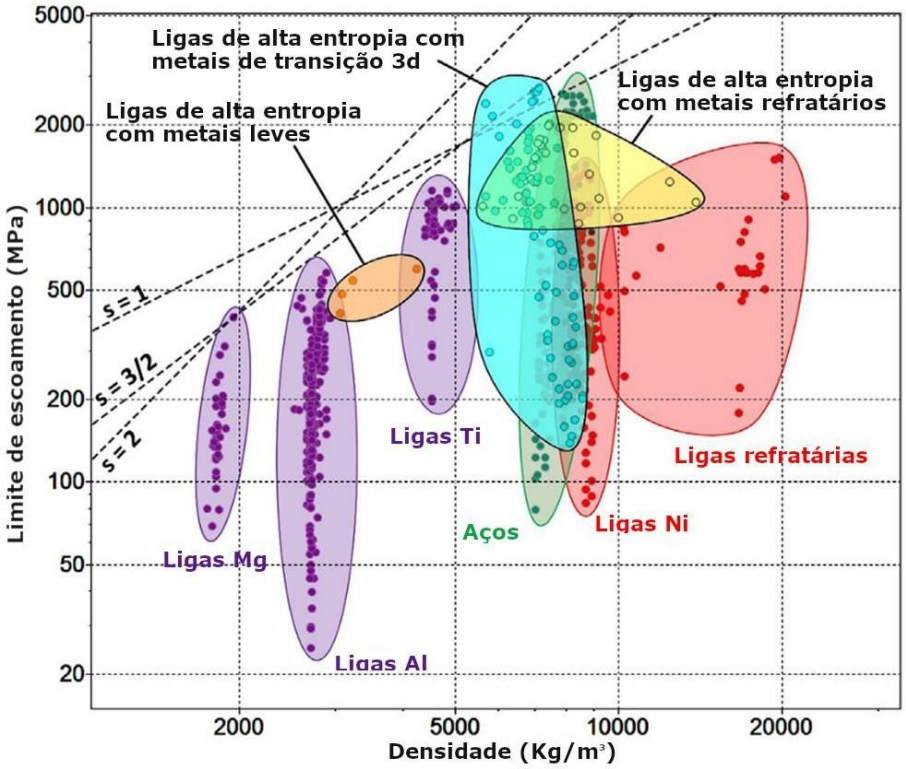
2.2 PROPRIEDADES DAS LIGAS DE ALTA ENTROPIA

Uma das principais motivações no estudo de ligas de alta entropia se deve ao fato de que a imensa variedade de composições possíveis implica em uma ampla variação das propriedades. Deste modo, o projeto de ligas pode ser feito de modo a suprir necessidades específicas.

Para a maior parte das ligas publicadas, os estudos concentram-se em avaliação do aprimoramento das propriedades mecânicas, tendo em vista a aplicação como materiais estruturais. As ligas pertencentes à família dos elementos de transição têm apresentado excelentes resultados, atingindo limites de escoamento superiores a 2700 MPa em ensaios de compressão (GORSSE et al., 2018). Embora essa família de ligas apresente os melhores resultados registrados em ligas de alta entropia, quando ensaiadas à temperatura ambiente, suas propriedades mecânicas caem rapidamente quando empregadas em temperaturas próximas a 800 °C (SENKOV et al., 2018b). Em comparação, os aços podem atingir valores de limite de escoamento de até 2400 MPa, mas quando a densidade do material é contabilizada, as ligas de alta entropia da família 3d possuem resistência específica maior em condições de compressão (GORSSE; MIRACLE; SENKOV, 2017). A Figura 5 mostra o limite de escoamento em relação à densidade para as ligas de alta entropia em comparação com materiais clássicos.

O destaque nas propriedades mecânicas sob altas temperaturas acontece ao avaliar-se os resultados referentes à família de ligas refratárias de alta entropia. Tem-se reportado ligas que atingiram um limite de escoamento superior a 400 MPa a 1600 °C. Em comparação, superligas de níquel, uma das principais classes de materiais empregados em alta temperatura, atingem valores inferiores a 200 MPa quando ensaiadas a 1000 °C (CHEN et al., 2018a). Em temperatura ambiente, a maior parte das ligas refratárias de alta entropia se apresentam frágeis, embora, ao comparar o limite de escoamento específico, algumas ligas dessa categoria apresentam resultados melhores do que algumas classes de aços (GORSSE; MIRACLE; SENKOV, 2017; HAN et al., 2017; SENKOV et al., 2018b).

Figura 5 - Relação entre limite de escoamento e densidade para as ligas de alta entropia e categorias de materiais clássicas em temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de (GORSSE; MIRACLE; SENKOV, 2017)

Considerando que no cenário atual muitas ligas de alta entropia possuem propriedades que competem com a de materiais clássicos em situações específicas, existe uma grande expectativa de que essa classe de materiais tenha aplicações reais no futuro visto que ainda existe espaço para aprimoramento. A aplicabilidade de mecanismos de aumento de resistência, dureza, ductilidade e outras características têm sido estudadas e técnicas como deformação

plástica severa, endurecimento por encruamento, endurecimento por solução sólida e por precipitação tem sido aplicadas com sucesso (COUZINIÉ; DIRRAS, 2019; LAROSA et al., 2019; LU et al., 2015).

2.3 POTENCIAIS APLICAÇÕES

A família de ligas refratárias de alta entropia foi a primeira classe desse grupo de materiais criada tendo em vista aplicações específicas. Desde sua fundação têm-se focado na produção de ligas que atinjam propriedades necessárias para operações em alta temperatura onde destacam-se a indústria aeroespacial e automobilística. A possibilidade de realizar operações em alta temperatura traz diversos benefícios em questão de desempenho e economia. Em indústrias de produção de energia, como a nuclear ou de queima de combustíveis, a operação em altas temperaturas reduzem o consumo de combustível e consequentemente diminuem a poluição e custos operacionais. Em aplicações aeronáuticas, a operação de turbinas em alta temperatura aumenta seu desempenho e permite o transporte de cargas mais pesadas a um custo menor de combustível (PINEAU; ANTOLOVICH, 2009).

Na maior parte das aplicações em alta temperatura têm-se usado superligas de níquel, entretanto, elas são limitadas a temperaturas próximas a 1000 °C devido à rápida diminuição de suas propriedades mecânicas já próximas a seu ponto de fusão que é em torno de 1300 °C. Como mostrado anteriormente, as ligas de alta entropia refratárias apresentam propriedades mecânicas muito superiores em altas temperaturas, no entanto, ainda existem alguns obstáculos a serem superados para sua aplicação real. Até o momento, as ligas com maior limite de escoamento registradas são as ligas NbMoTaW e VNbMoTaW produziadas por Senkov em 2010. Essas ligas atingem limites de escoamento superiores a 400 MPa quando ensaiadas a 1600 °C, mas também são as ligas com maior densidade produzidas até o momento, chegando a 13,8 g/cm^3 (CHEN et al., 2018a). Existem outras ligas desta categoria que apresentam propriedades superiores às superligas de níquel em temperaturas a partir de 1000 °C com menor densidade, como a liga $AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$ que possui um limite de escoamento de 953 MPa com uma densidade igual 7,4g/cm^3. Nessa temperatura as superligas de níquel, com densidade em torno de 8,2 g/cm^3, possuem limite de escoamento em torno de 200 MPa (GORSSE; MIRACLE; SENKOV, 2017; SENKOV et al., 2018a; ZHANG et al., 2019).

Embora possuam as propriedades mecânicas necessárias para suportar altas temperaturas e alguns exemplos de ligas desse grupo combinem essas propriedades com baixa

densidade, existem algumas outras propriedades que devem ser levadas em consideração para qualquer material que deve ser aplicado nessas condições. Os principais são a resistência à oxidação que limita as condições de aplicação do material e ductilidade à temperatura ambiente que limita suas aplicações estruturais, sem deixar de mencionar, a resistência à fluência. As ligas de alta entropia refratárias são ótimas candidatas para substituir muitas classes de materiais clássicos em vários seguimentos industriais, no entanto, mais estudos precisam ser feitos no campo de melhoria de propriedades chave assim como mais ensaios mecânicos, além de compressão, para melhor caracterização de suas propriedades (PRAVEEN; KIM, 2018).

3 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo investigar as possíveis fases de alta entropia formadas a partir da interação de elementos pertencentes ao grupo dos metais refratários, representados por cromo, zircônio, nióbio, molibdênio e háfnio combinados com titânio e alumínio para diminuição da densidade da liga. O critério para classificação da fase com sendo de alta entropia levou em consideração a entropia configuracional e a formação de uma estrutura cristalina simples (CCC ou CFC).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros de processamento para a produção de ligas refratárias de alta entropia por meio de fusão a arco elétrico;
- Analisar a microestrutura formada e composição química presente nas fases formadas em cada liga na condição bruta de fusão;
- Selecionar as fases formadas com maior potencial para produção de novas ligas refratárias de alta entropia.

4 METODOLOGIA

4.1 SELEÇÃO DAS LIGAS

Embora seja possível prever a formação de estruturas simples por meio de métodos teóricos e simulações com softwares específicos, estes ainda apresentam uma grande variação em relação aos resultados experimentais, pois a produção de ligas multicomponentes é relativamente nova em relação às ligas clássicas. Ainda existe uma falta de bancos de dados precisos e compreensão dos processos de formação microestrutural bem como das reações multifásicas que ocorrem durante o resfriamento das ligas. (HECHT et al., 2004)

Levando isso consideração, os elementos constituintes das ligas foram selecionados de acordo com as propriedades desejadas, sendo estas, baixa densidade e alto ponto de fusão, com a concentração dos elementos próxima à equimolar a fim de maximizar a entropia da liga.

Os elementos selecionados para produção das ligas foram: Alumínio, Cromo, Titânio, Zircônio, Nióbio, Molibdênio e Háfnio. As ligas produzidas possuíam cinco elementos em sua composição, tendo como elementos fixos Al e Cr em percentual menor que o equimolar, visto que estes elementos têm baixa solubilidade com os demais e alta solubilidade entre si, podendo, portanto, ser responsáveis pela formação de fases de Laves quando empregados em quantidades superiores, conforme apontado pela literatura. (CHEN et al., 2018a) Tendo estas duas, das cinco posições da liga, fixadas, uma simples análise combinatória mostra que o número de ligas a ser produzido inicialmente era de dez, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Relação de ligas propostas.

01	(Al,Cr)TiZrNb	06	(Al,Cr)TiNbHf
02	(Al,Cr)TiZrMo	07	(Al,Cr)ZrNbHf
03	(Al,Cr)TiNbMo	08	(Al,Cr)TiMoHf
04	(Al,Cr)TiZrHf	09	(Al,Cr)ZrMoHf
05	(Al,Cr)ZrNbMo	10	(Al,Cr)NbMoHf

Fonte: Próprio autor

4.2 PRODUÇÃO DAS LIGAS

A produção das ligas estudadas foi realizada através de um forno que opera por fusão a arco elétrico. O forno conta com um eletrodo de tungstênio que é utilizado para manter o arco elétrico e fundir a amostra. A amostra permanece depositada em cima de uma base de cobre que possui um sistema de refrigeração para impedir que se funda no processo de síntese da liga e ainda auxilia na extração de calor da amostra, agilizando o resfriamento da mesma. O fornecimento de energia foi feito através de uma fonte geradora de corrente contínua que permitia o controle da amperagem usada e era ativada por um pedal, deste modo, também permitindo o controle do tempo no qual a amostra era aquecida.

O forno possuía um sistema de vácuo que era utilizado para remover o oxigênio do interior da câmara de fusão, sendo preenchida posteriormente com argônio de alta pureza (99,999%) que tinha como função gerar um meio para formação do arco elétrico sem reagir com a amostra. Antes de ser introduzido na câmara o argônio passava por um *getter* de estado sólido comercial (OMI da Sigma-Aldrich) baseado em hidreto de lítio para remoção de resquícios de oxigênio e água. No interior da câmara era colocado um botão de titânio que auxiliava na abertura do arco. A Figura 6 apresenta uma imagem do forno a arco utilizado neste trabalho.

Figura 6 - Forno de fusão por arco elétrico.

Fonte: Próprio autor

Como matéria prima das ligas foram utilizadas barras dos metais com pureza igual ou superior a 99,9% para cada elemento conforme certificados dos fabricantes. Após cortadas e pesadas elas passavam por um banho ultrassônico em acetona com objetivo de remover impurezas da superfície. A variação de massa em cada um dos elementos constituintes da amostra foi inferior 0,1% e a massa final de cada uma das ligas produzidas é igual 10 gramas.

4.3 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE PRODUÇÃO

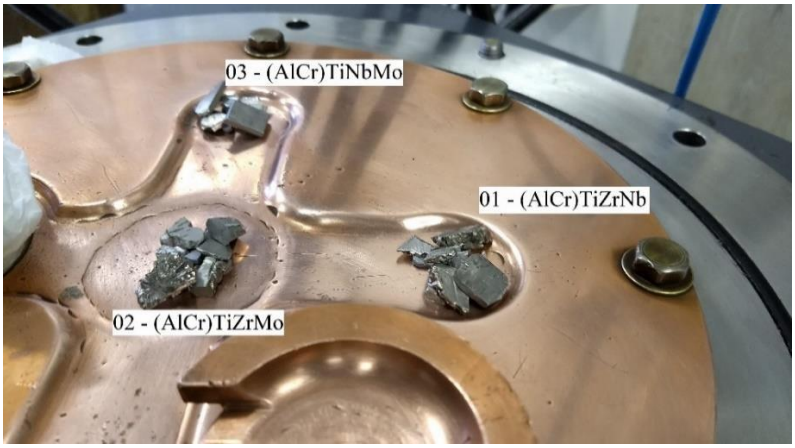
Para produção das ligas selecionadas foram testadas diversas metodologias de processamento para fusão e mistura dos elementos. Foram variados parâmetros como tempo de fusão, corrente utilizada e ordem de adição de modo a selecionar a maneira mais eficiente de produção de uma liga totalmente homogênea. As metodologias empregadas estão descritas a seguir:

- 1º método: Fusão convencional dos elementos

A produção das ligas por fusão convencional se dava pela fusão de todos os elementos da liga, previamente cortados e limpos, em uma única vez. Após a fusão inicial, o botão formado era virado e refundido para promover melhor homogeneização da liga. Este procedimento era repetido até que não houvesse nenhuma mudança visível na superfície da amostra, totalizando até oito refusões.

Nesta metodologia, a corrente utilizada foi de 260 A e o tempo médio de fusão para cada etapa foi de aproximadamente 25 segundos. A Figura 7 mostra a disposição dos elementos na superfície interna do forno.

Figura 7 - Disposição dos elementos no forno.



Fonte: Próprio autor

Após a fusão, as amostras eram pesadas para verificação da perda de massa e em seguida embutidas e cortadas para verificação da homogeneização na parte interna do botão.

- 2º método: Fusão dos elementos separados em grupos referentes ao ponto de fusão

A segunda tentativa de produção empregada constitui-se em fundir os elementos da liga em grupos separados definidos a partir do ponto de fusão de cada elemento. Em seguida, após a fusão inicial de cada grupo, os botões eram homogeneizados até que não fosse visível alteração na superfície, e só depois eram fundidos juntos. Após a união dos botões o botão final ainda era refundido cinco vezes a fim de promover a homogeneização da liga.

Cada fusão teve um tempo aproximado de 25 segundos e a corrente utilizada foi de 350 A. Para a liga 02 – (AlCr)TiZrMo, por exemplo, os grupos eram elementos com alto ponto de fusão Zr, Mo e Cr e elementos com baixo ponto de fusão, Al e Ti.

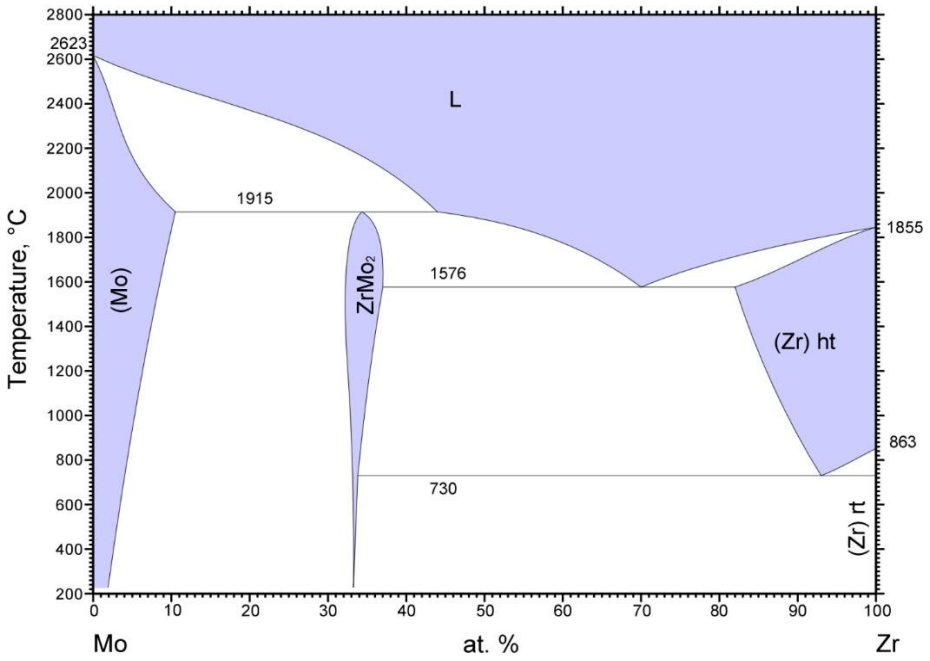
Após a fusão as ligas foram pesadas e em seguida cortadas para verificação da variação da massa e da homogeneização das amostras

- 3º método: Fusão de uma liga primária de menor temperatura de fusão com adição dos demais elementos

Nesta metodologia de produção foi adotada a sintetização de uma liga inicial com menor temperatura de fusão utilizando o elemento com maior ponto de fusão. Esta liga era selecionada a partir da análise de diagramas de fase binários de todos os elementos presentes na amostra. Os elementos que normalmente formam uma composição próxima de um sistema eutético tendem a ser os melhores candidatos para a liga primária.

No caso da liga 02 (AlCr)TiZrMo, por exemplo, o elemento com maior ponto de fusão era o Mo. Ao analisar o diagrama binário Mo-Zr observou-se que em frações de 50% at. para cada elemento o sistema ficava próximo a um ponto eutético, apresentado na Figura 8. Assim era possível fazer a liga primária com ponto de fusão em torno de 1900 °C em contraste com o Mo que possui T_f de 2623°C.

Figura 8 – Digrama de fases binário do sistema Mo-Zr.



Fonte: (ASM, 2006)

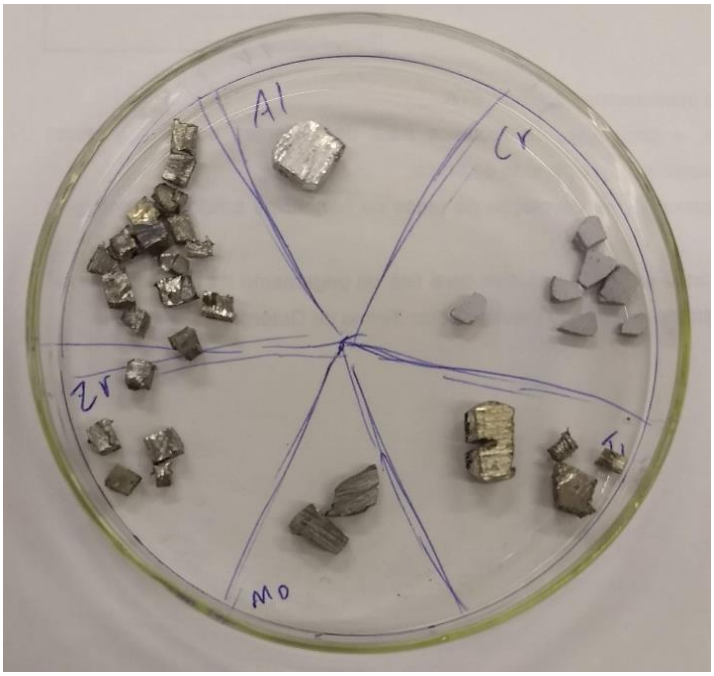
Após a fusão deste par inicial, o mesmo foi refundido vinte vezes e em seguida os demais elementos foram adicionados. Após a adição dos demais elementos o botão final foi homogeneizado mais dez vezes. Em seguida a liga foi pesada e cortada para verificação da variação da massa e da homogeneização. A corrente utilizada foi de 350 A e o tempo de cada fusão foi de aproximadamente 25 segundos.

- 4º método: Fusão de uma liga primária com menor ponto de fusão em partes com adição dos demais elementos

Para esta metodologia de processamento a seleção do par que compunha a liga primária foi feito de maneira semelhante ao método anterior. No entanto, o segundo elemento que possuía o menor ponto de fusão deste par era cortado em diversos pedaços e adicionado em etapas ao elemento com maior ponto de fusão. Ao fundir o elemento com maior ponto de fusão mais um pedaço do segundo elemento pretendia-se garantir que os dois pedaços estivessem em estado líquido para que ocorresse assim a homogeneização. O botão da liga primária era virado e refundido a cada pedaço adicionado. Deste modo evitava-se que o algum pedaço do elemento com maior ponto de fusão se alojasse, em geral devido à sua maior densidade, no fundo do

botão parcialmente líquido, onde ficaria em contato com a base refrigerada do forno e, portanto, com probabilidade de ficar sólido. A Figura 9 mostra como os pedaços dos elementos eram preparados para a síntese da liga segundo essa metodologia.

Figura 9 – Elementos utilizados na preparação da liga 02 (AlCr)TiZrMo.



Fonte: Próprio autor

Após a produção da liga primária os demais elementos eram adicionados um de cada vez e o botão final era refundido mais de dez vezes para garantir a homogeneização da liga.

A ordem dos demais elementos adicionados à liga principal era feita de modo que o Al e Cr fossem adicionados em conjunto e por último. Isto era feito mesmo que algum desses dois elementos fosse mais favorável à liga primária. Como o cromo e o alumínio possuem pressões de vapor muito elevadas em alta temperaturas (superiores a 2000 °C) a exposição a muitas fusões poderia provocar muita evaporação dos mesmos.

Para esta metodologia de produção foi utilizada uma corrente de 350 A para as fusões iniciais e 260A para a etapa de adição do Al e Cr. O tempo de cada fusão foi de aproximadamente 25 segundos. Após a produção as amostras eram pesadas e cortadas para verificação da variação de massa e da homogeneização. Esta metodologia foi a escolhida para produção de todas as ligas desse estudo em razão de melhor homogeização observada em comparação às demais. Mais detalhes são apresentados nos resultados.

4.4 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

A preparação metalográfica das amostras para microscopia foi feita da forma descrita a seguir.

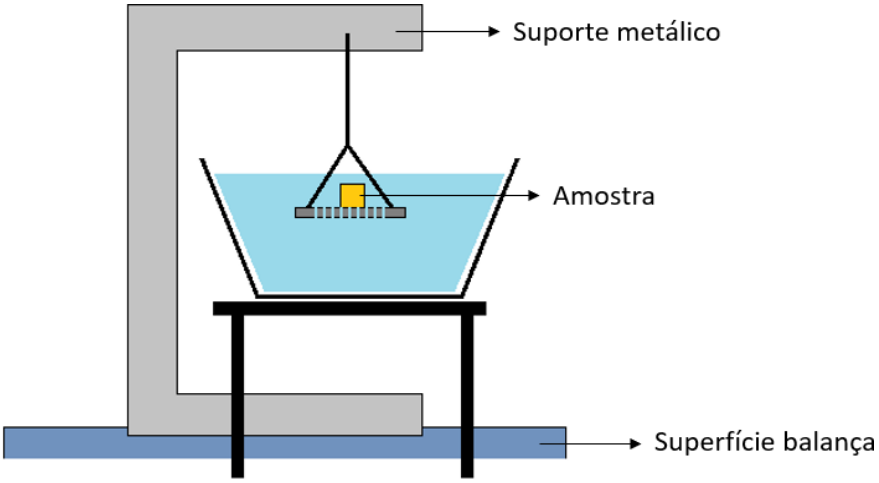
Inicialmente, pedaços desejados de cada liga foram cortados por meio de uma cortadeira *cut-off* de precisão. Para realização deste corte foi utilizado um disco de diamante com 0,2 mm de espessura. O tempo necessário para cada corte variou entre 1 e 20 horas, dependendo da dureza da liga. Após o corte as amostras foram embutidas a frio utilizando resina de epóxi.

As amostras embutidas foram lixadas utilizando lixas de granulometria 80, 120, 220, 360, 400, 600, 1200 e 1500 *mesh* de carbeto de silício. Em seguida as amostras foram polidas com óxido de cromo e posteriormente com suspensão de alumina 1 μm. Ao final da preparação as amostras passaram por um banho ultrassônico em acetona por dez minutos com uma frequência de 50 Hz.

4.5 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

Para determinação da densidade pelo método de Arquimedes foi realizada uma adaptação em uma balança da marca Sartorius modelo CPA1245 de modo a se determinar a massa submersa da amostra metálica. A temperatura da água destilada foi aferida com um termômetro durante o ensaio. A Figura 10 exemplifica como a medição foi realizada.

Figura 10 - Adaptação utilizada para determinação da densidade pelo método de Arquimedes.



Fonte: Próprio autor

A densidade foi calculada seguindo a equação (3) a seguir (SPIERINGS; SCHNEIDER; EGGENBERGER, 2011):

$$\rho_a = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{H2O} \quad (3)$$

Onde: ρ_a é a densidade da amostra a ser determinada;

m_1 é a massa da amostra;

m_2 é a massa aparente da amostra submersa em água;

ρ_{H2O} é a densidade da água na temperatura de medição.

Para estimativa da densidade foi realizado o cálculo com base no raio atômico médio e massa atômica média dos elementos que compunham as ligas. O cálculo foi realizado considerando uma solução sólida com estrutura CCC, tendo em vista que esta é a que possui menor densidade possível e a de formação mais provável para a família de ligas refratárias sendo estudadas. É importante ressaltar que o valor obtido era usado apenas para ordenar as ligas por densidade, pois eram utilizados os raios atômicos dos elementos em sua forma pura e não representavam, portanto, as condições reais dos átomos quando imersos em uma fase de alta entropia. O raio atômico utilizado para cada elemento foi obtido a partir do parâmetro de rede quando este possui uma estrutura cristalina CCC. Além disso a densidade medida também incluía a presença de intermetálicos caso a composição não caísse sobre um campo monofásico CCC. O cálculo era realizado utilizando a Equação 4.

$$\rho_{ac} = \frac{2A}{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3} R_A\right)^3 N_A} \quad (4)$$

Onde: ρ_{ac} é a densidade da amostra calculada

R_A é o raio de um átomo médio da liga

A é a media ponderada das massas atômicas

N_A é o número de Avogadro

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A preparação metalográfica das amostras a serem caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi realizada conforme descrito anteriormente. Após polidas e limpas, as amostras foram fixadas num suporte de alumínio com auxílio de uma fita condutora de carbono. As análises foram feitas em um equipamento FEI Inspect F-50 equipado com uma fonte FEG (*Field Emission Gun*).

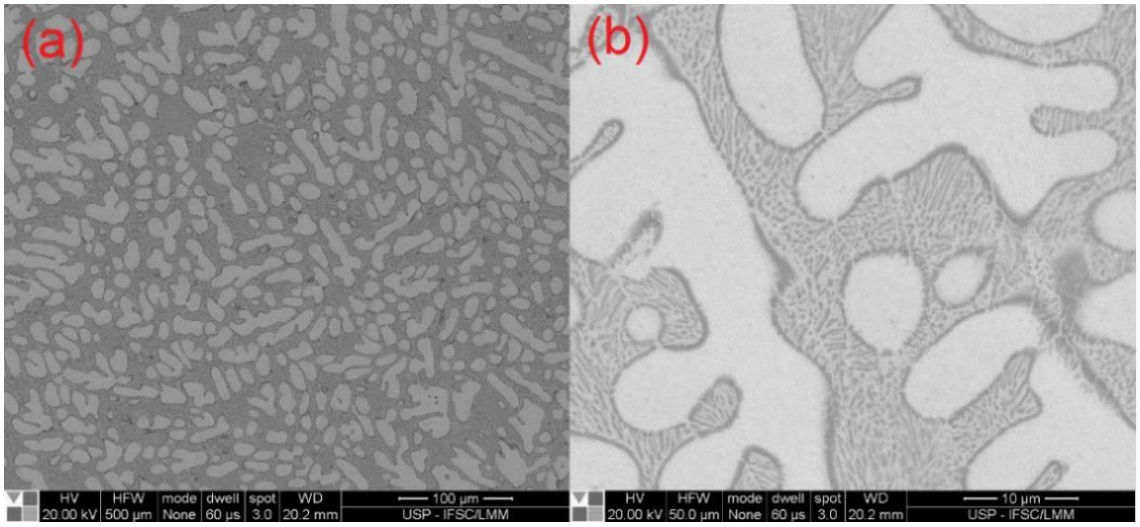
Não foi utilizado nenhum tipo de ataque químico nas amostras e para captação das imagens de MEV foi utilizado o detector de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons - BSE)* de modo a diferenciar as fases formadas por meio de contraste químico.

A composição química de cada fase encontrada nas ligas foi obtida por EDS. Entretanto, devido ao grande número de elementos e o percentual relativo entro eles, próximo ao equimolar, a calibração padrão baseada no banco de dados do equipamento não era capaz de fornecer uma medida precisa das frações atômicas presentes.

Para solucionar este problema, uma medida geral de uma grande área de cada amostra homogeneizada foi realizada e corrigida de acordo com a composição nominal da liga. Deste modo um novo padrão era criado para cada amostra por meio da alteração dos valores de correção “ZAF” do EDS, sendo “Z” a influência do número atômico, “A” a probabilidade de absorção de um raio-X antes ser detectado e “F” a contribuição dos raios-X emitidos por outro elemento da amostra.

É importante ressaltar que durante o corte e pesagem dos metais para preparação das ligas, admitiu-se uma variação máxima de 0,1% para cada elemento. Valor que corresponde à incerteza da balança utilizada para medição no caso dos elementos de menor densidade. A Figura 11 (a), por exemplo, mostra a área usada para fazer o padrão da liga 04 - (AlCr)TiZrHf e a Tabela 2 mostra a diferença causada na composição de uma fase após a correção realizada dessa maneira.

Figura 11 – (a) área utilizada para fazer o padrão; (b) fases presentes na liga 04 – (AlCr)TiZrhf.



Fonte: Próprio autor

Devido à resolução espacial mínima da técnica de EDS, não foi possível coletar a composição de fases com dimensões próximas a 1 µm como, por exemplo, a fase mais escura visível na Figura 11 (b).

Tabela 2 - Exemplo de variação da composição química de uma fase, medida por EDS, após correção do padrão para a liga 04 – (AlCr)TiZrHf.

Elementos	**Geral (%)**	**Fase Branca (%)**	**Geral corrigida (%)**	**Fase Branca Corrigida (%)**
Al	17,21	17,57	12,5	12,82
Zr	21,82	25,485	25	27,02
Ti	29,78	34,145	25	28,05
Cr	15,45	5,325	12,5	4,65
Hf	15,74	17,475	25	27,46

Fonte: Próprio autor

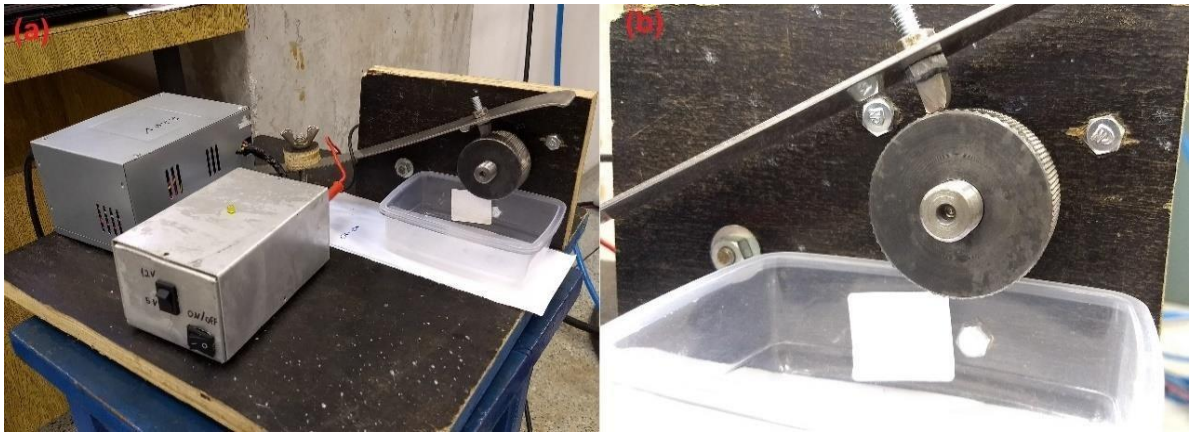
4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Inicialmente as análises de difração de raios-x foram realizadas em um equipamento BRUKER D8 Advance com 15 rpm de rotação da amostra, 2θ variando de 20 a 100°, utilizando radiação de Cu-Kα, 1,54 Å, e fenda de 0,6 mm.

Testes iniciais mostraram que a realização do ensaio com amostras massivas ocultava alguns picos do difratograma. Isso ocorria devido à grande orientação dos cristais na amostra devido ao resfriamento do botão a partir da base refrigerada do forno. Deste modo, não havia como garantir que todos os planos estivessem em uma orientação favorável para que a difração ocorresse.

De maneira a contornar esse problema as amostras foram transformadas em pó com auxílio de uma lima rotativa construída para este propósito. O equipamento consistia de um cilindro de aço VND 95 de 3 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro com a superfície recartilhada. O cilindro passou por uma têmpera de modo a atingir uma dureza superficial de 62 HRC. O cilindro era fixado a um motor que mantinha uma rotação de aproximadamente 1,0 Hz. A amostra era fixada no equipamento de modo que ficasse em constante contato com cilindro em rotação. A pulverização da amostra ocorria por remoção de cavacos da mesma. As figuras 12 (a) e (b) mostram o equipamento utilizado e a fixação da amostra.

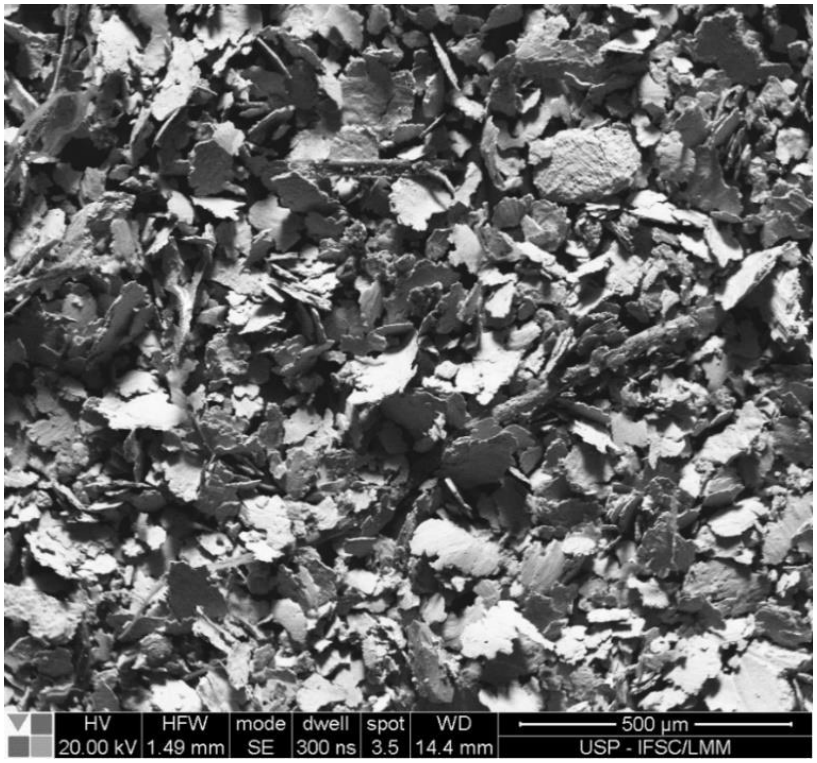
Figura 12 – (a) Equipamento construído para transformar amostras em pó; (b) Fixação da amostra no equipamento.



Fonte: Próprio autor

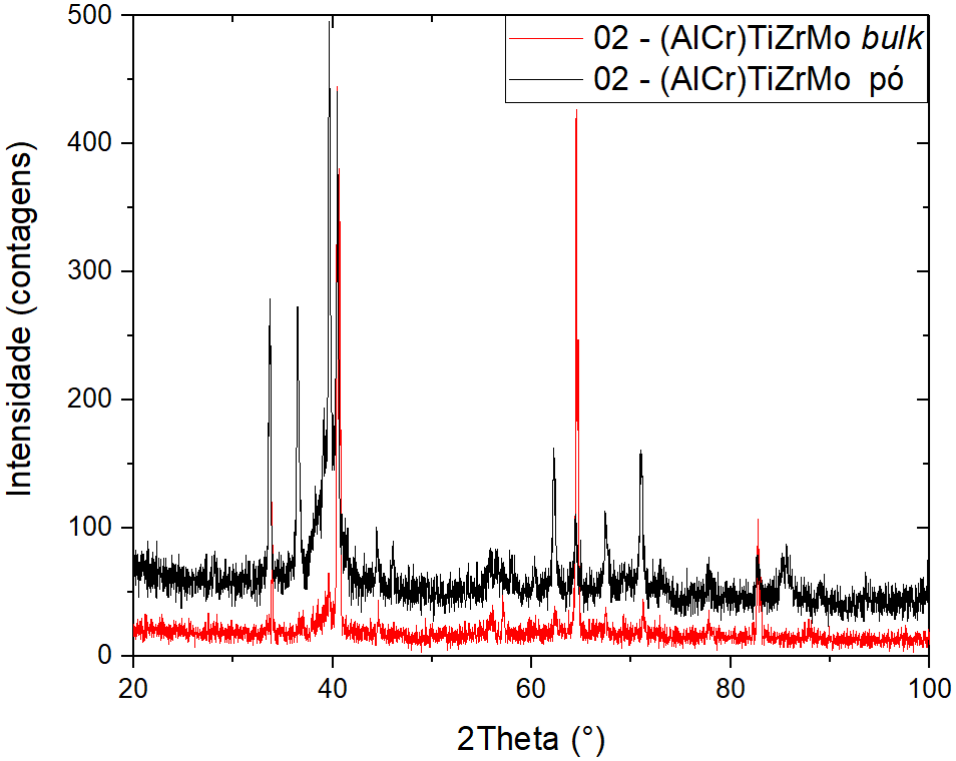
Análises de MEV e EDS do pó produzido mostraram que havia contaminação das amostras por ferro e óxido de ferro ou outras fases do aço VND durante o processamento. No entanto, durante o tratamento de dados obtidos por difração de raios-X os picos referentes a essas contaminações foram devidamente identificados pois efetuou-se a difração de raios-X do material da lima como referência. A Figura 13 mostra a morfologia pó produzido.

Figura 13 - Pó produzido a partir da amostra 09 – (AlCr)TiZrMoHf.



Fonte: Próprio autor

Figura 14 – Comparação entre os difratogramas de raios-X de uma amostra maciça e outra em pó para a liga (AlCr)TiZrMo.



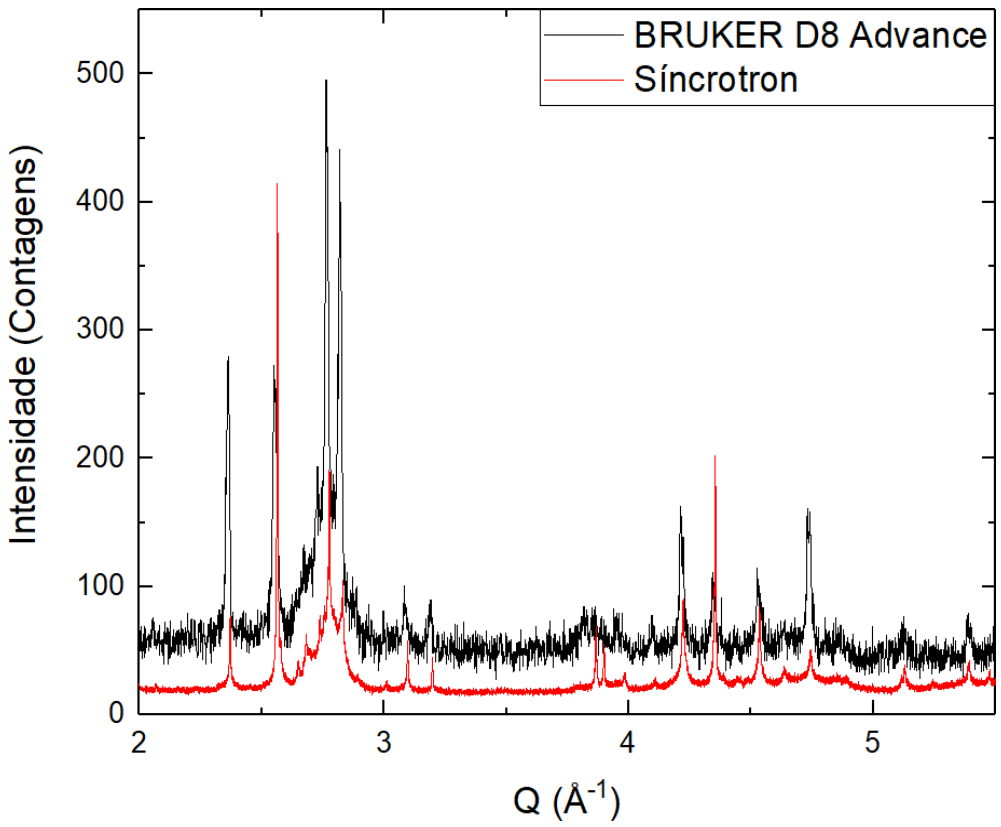
Fonte: Próprio autor

No decorrer do projeto houve a possibilidade de utilizar uma fonte de luz síncrotron para realizar a caracterização por difração de raios-X. A luz síncrotron é produzida quando partículas altamente carregas, como elétrons, são aceleradas em órbitas circulares em velocidades próximas à da luz. A luz produzida por uma fonte síncrotron possui energia muito alta e permite maior resolução nos experimentos (SHAM; RIVERS, 2002). No caso de ligas de alta entropia análises com luz síncrotron podem revelar a presença de superestruturas e distorções locais na rede cristalina (GAO et al., 2015).

As análises foram conduzidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha dedicada à difração de raios-X em policristais (XPD). As amostras analisadas se encontravam na condição de pó produzido pela metodologia descrita anteriormente. Para a análise foi utilizado um feixe de raios-X com comprimento de onda igual a 1,768426 Å, determinado por meio de um padrão NIST de Al_2O_3. As análises foram conduzidas em uma faixa de 30° a 100°, com o passo igual a 0,003°. Cada passo era coletado dez vezes e uma média do sinal era calculada.

A caracterização por meio da luz síncrotron possibilitou uma grande diminuição no ruído de fundo com aumento na intensidade dos picos e ainda possibilitou a observação de picos não observados pela técnica convencional. Uma comparação entre as medidas de síncrotron e o equipamento convencional é exibida na Figura 15.

Figura 15 – Comparação entre a difração de raios-X utilizando uma fonte de luz síncrotron e uma fonte de radiação convencional (Cu-Kα).



Fonte: Próprio autor

Como as medidas foram obtidas utilizando fontes de radiação diferente, 1,54 Å para o as medidas obtidas no equipamento BRUKER Advance D8 e 1,768426 Å para as medidas obtidas no LNLS, a comparação entre elas foi feita no espaço recíproco pela medida do módulo do vetor "Q" que é calculado por meio da Equação (5) (BEDNARCIK et al., 2013).

$$Q = \frac{2\ sen\ (\theta)}{\lambda} \tag{5}$$

Onde: Q representa o módulo do vetor de difração no espaço recíproco;

λ é o comprimento de onda da radiação usada para se obter a medida;

θ é o ângulo de difração da medida.

Para tratamento dos dados de DRX foi utilizado o software X'Pert da distribuidora PanAlytical. O sotware TOPAS 5, da BRUKER, foi utilizado para a busca de possíveis sistemas cristalinos.

4.8 DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE TEÓRICO

O parâmetro de rede teórico das possíveis fases de alta entropia formadas entre os sistemas de ligas produzidas foi calculado com objetivo de comparação com o valor determinado por DRX. Para realização do cálculo,foi utilizada a composição química encontrada na análise de MEV. O cálculo foi realizado considerando-se uma estrutura cubica de corpo centrado formada a partir de um átomo médio calculado de acordo com a composição química da fase.

Inicialmente foi calculado o volume atômico médio (Vm) da fase por meio da média ponderada em relação à fração molar de cada elemento presente. O cálculo para Vm é mostrado na Equação 6:

$$Vm = \frac{\sum_{i=1}^{n} xi\, Vi}{n} \tag{6}$$

Onde: Vi representa o volume do átomo i;

xi representa a fração molar do átomo i;

Vm representa o volume médio dos átomos presentes na fase.

A partir do volume atômico médio, calculou-se um raio médio (Rm) para ser utilizado na determinação do parâmetro de rede. O cálculo está exposto na equação 7:

$$Rm = \sqrt[3]{\frac{3\, Vm}{4\, \pi}} \tag{7}$$

Utilizando o Rm determinado anteriormente, é possível calcular o parâmetro de rede teórico que uma fase de estrutura CCC para a solução sólida conforme a equação 8.

$$a = \frac{4\, Rm}{\sqrt{3}} \tag{8}$$

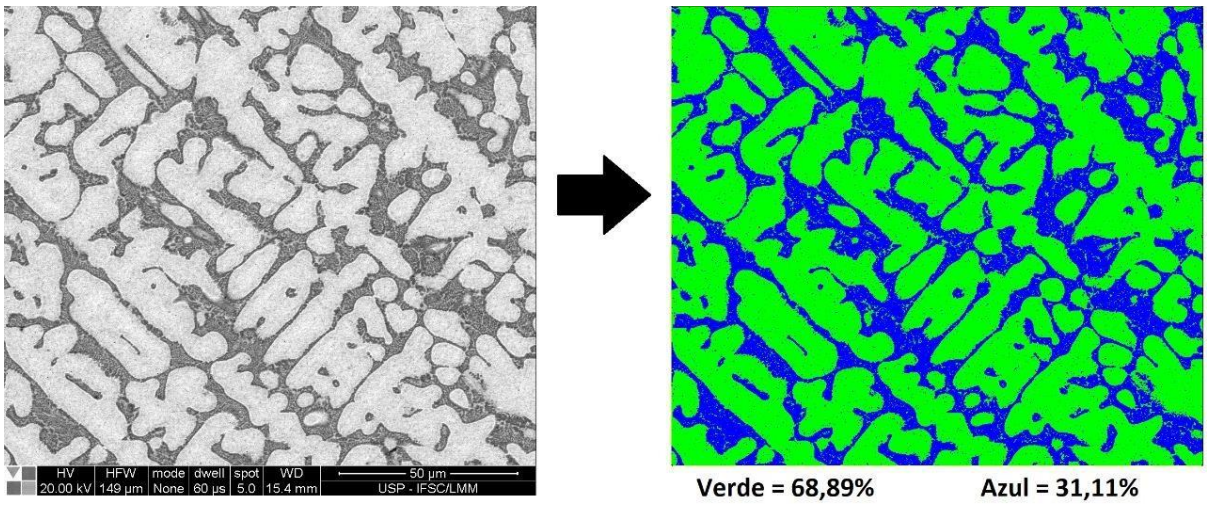
Onde: Rm representa o raio atômico médio dos átomos presentes na fase;

a corresponde ao parâmetro de rede da célula unitária CCC.

4.9 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO RELATIVA DAS FASES PRESENTES EM CADA LIGA

O percentual em área que cada fase determinada ocupa em cada uma das ligas foi determinado por meio das imagens de MEV. Para análise foi utilizado o software ImageJ, onde uma conversão da imagem para 8-bits é realizada. A medida é feita por meio da quantidade de pixels presentes na imagem cuja intensidade em uma escala de cinza corresponde a uma faixa específica. A Figura 16 ilustra o tratamento aplicado na imagem.

Figura 16 - Ilustração de metodologia de quantificação de fases da liga 01 – (AlCr)TiZrNb.

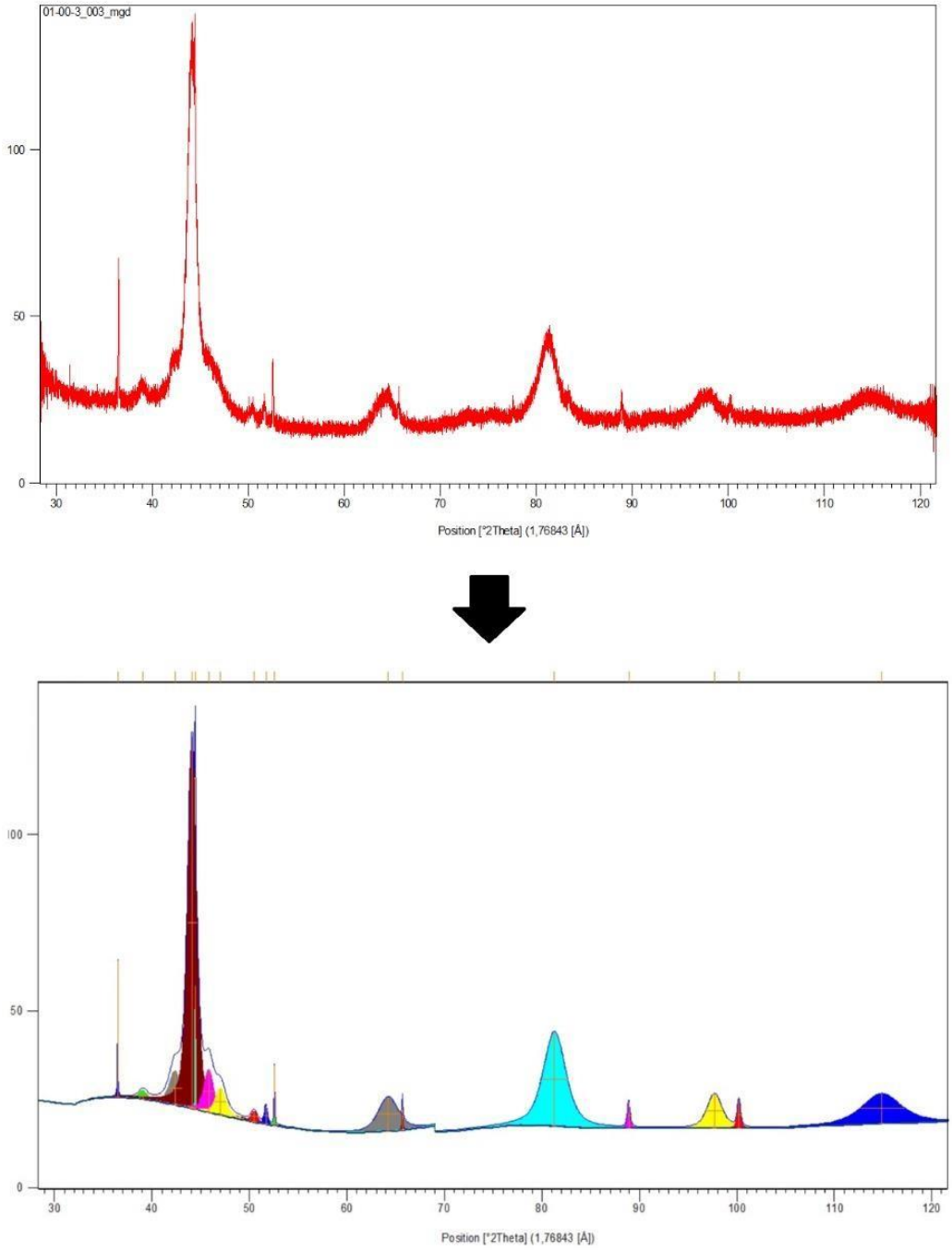


Fonte: Próprio autor

Devido ao grande ruído presente nos dados de DRX e a presença de picos não identificados, tornasse difícil a realização de refinamentos que poderiam determinar o percentual exato de cada uma das fases presentes na amostra, que permitiria a associação das fases encontradas no MEV com as estruturas determinadas por DRX. Então, a relação entre as análises foi feita com base na fração da área que cada uma das fases ocupa no difratograma de raios-x.

Para medição, foi realizada a identificação dos picos e um *fitting* automático para ajuste da área e altura de cada um. Diversos ajustes manuais foram necessários para melhorar a correspondência entre os dados experimentais e a curva determinada. A Figura 17 demonstra o processo.

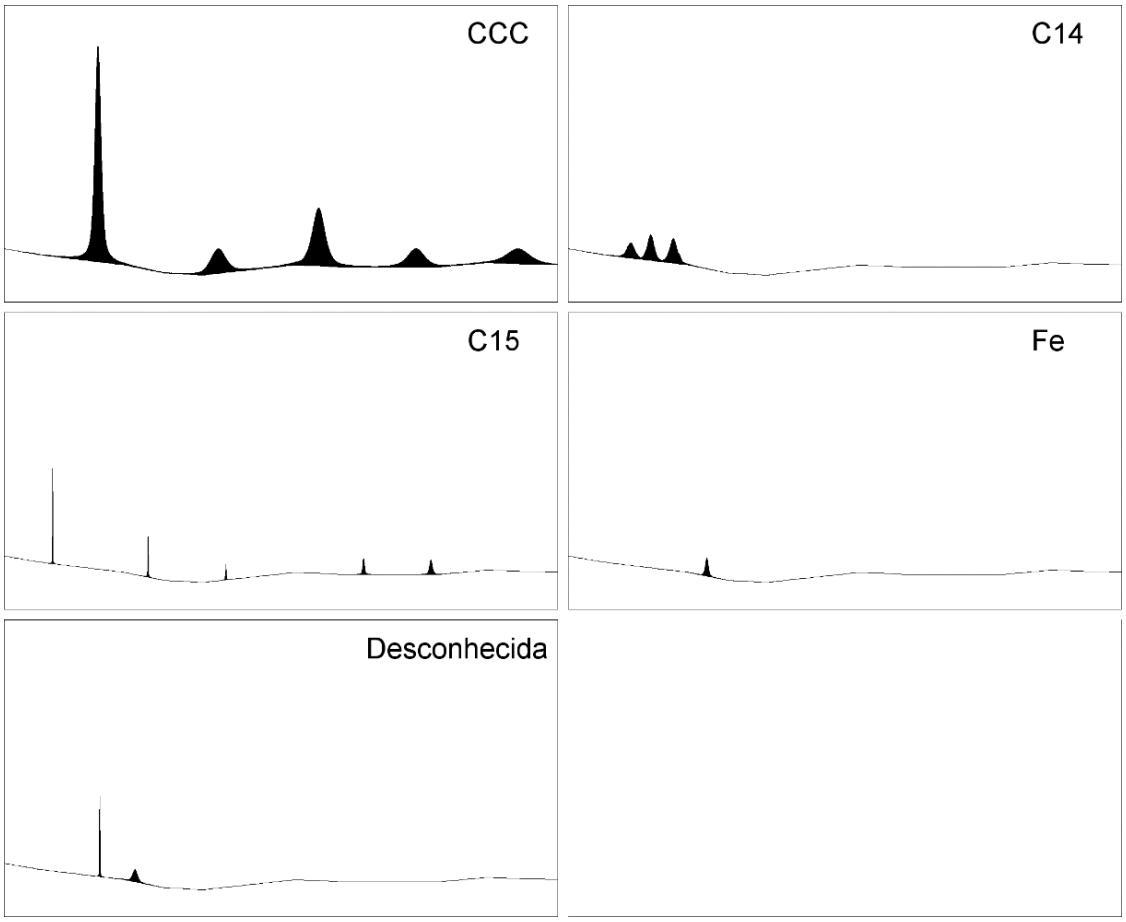
Figura 17 - Ajuste realizado para medição da liga 01- (Al,Cr)TiZrNb.



Fonte: Próprio autor

Após os ajustes, os picos são separados de acordo com as fases previamente determinadas. Cada fase tem seus picos agrupados em uma única imagem. Primeiramente mede-se a quantidade de pixels pretos para cada uma das imagens geradas, e em seguida é calculado a proporção de cada uma das fases em relação soma de picos medidos. A Figura 18 mostra o tratamento realizado para separação das fases.

Figura 18 - Fases que compõe o padrão de difração de raios-X da liga 01- (Al,Cr)TiZrNb.



Fonte: Próprio autor

Embora não seja um método de refinamento baseado nas características físicas das fases, a medida da área ocupada pela fase pode servir de estimativa da proporção volumétrica de cada uma das estruturas na amostra. Deste modo, a estrutura com maior área sobre os picos no padrão de difração de raios-x é associada com a fase com maior área relativa na análise de MEV.

5 RESULTADOS

5.1 PARÂMETROS DE PRODUÇÃO

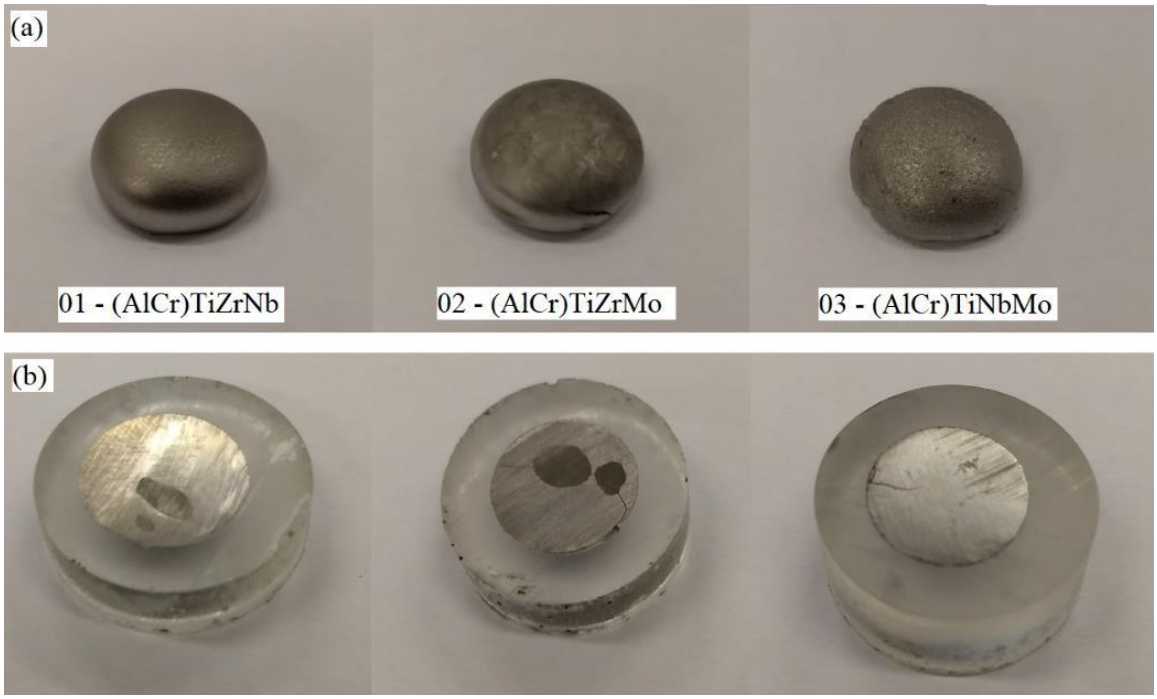
A seguir é apresentado como os parâmetros de produção empregados em cada uma das metodologias testadas afetou a homogenidade da liga produzida.

- 1º método: Fusão convencional dos elementos.

A pesagem do botão de fusão final da liga mostrou que ocorreu uma variação de massa de 0,032% em relação à soma das massas dos elementos cortados e medidos para a produção da liga. É provável que esta variação tenha ocorrido devido à evaporação dos elementos alumínio e cromo devido ao baixo ponto de vaporização no caso do alumínio, 2470 °C, e alta pressão de vapor para o cromo na mesma temperatura (RUMBLE, 2018).

Na Figura 19 é possível observar que a metodologia aplicada não foi suficiente para garantir a homogeneização das ligas. No interior de cada um dos botões era possível observar uma mancha com diferente coloração. Análises de EDS mostraram que as heterogeneidades eram de Nb para a liga (AlCr)TiZrNb, Mo para a liga (AlCr)TiZrMo e uma combinação de ~50% Nb e ~50% Mo para a liga (AlCr)TiNbMo.

Figura 19 - (a) Amostras pós-fusão; (b) Amostras cortadas.



Fonte: Próprio autor

- 2º método: Fusão dos elementos separados em grupos referentes ao ponto de fusão.

A medição final da liga produzida por esta metodologia revelou uma variação de massa de 0,035% em relação à massa total dos elementos fundidos. Acredita-se que assim como no caso anterior, essa variação ocorreu devido à vaporização de elementos presentes na liga.

Uma análise da sessão transversal do botão de fusão da liga 02 – (AlCr)TiZrMo produzido por esta metodologia, representada na Figura 19, mostra a presença de heterogeneidae no centro.

- 3º método: Fusão de uma liga primária de menor temperatura de fusão com adição dos demais elementos.

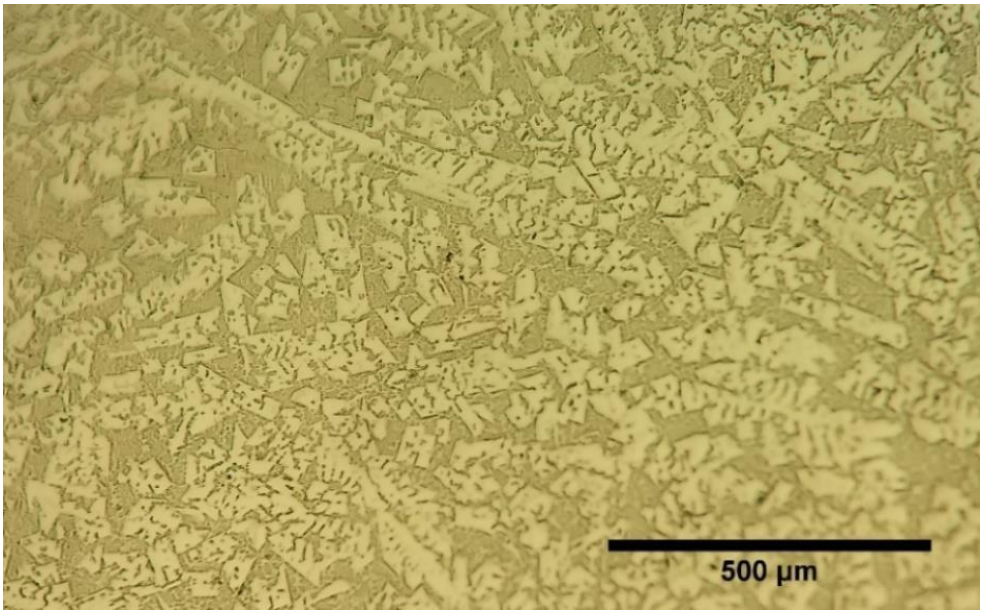
A análise do botão de fusão das ligas produzidas revelou uma variação de massa equivalente a 0,35%. Valor muito maior do que o encontrado em metodologias anteriores. É provável que isto se deva à adição de elementos como Al e Cr em etapas inicais do processo, expondo-os a muitos ciclos de fusão ao longo da produção da liga o que favorece sua vaporização.

Embora a presença de heterogeneidades tenha sido muito menor nessa liga, ainda foi possível detectá-las após diversos cortes de seções transversais do botão produzido.

- 4º método: Fusão de uma liga primária com menor ponto de fusão em partes com adição dos demais elementos.

O processo de fusão da liga primária em partes mostrou-se satisfatório, não sendo encontrada nenhuma heterogeneidade durante os cortes transversais realizados na liga. A Figura 20 mostra a microestrutura obtida ao fundir o par Nb e Mo da liga 02 – (AlCr)TiNbMo utilizando este método.

Figura 20 – Microestrutura da liga primária MoZr.



Fonte: Próprio autor

A comparação entre a massa total dos elementos adicionados e a massa final do botão bruto de fusão mostrou uma variação de 0,21%. Embora a metodologia de adiconar os elementos Cr e Al nas etapas finais de fusão tenham diminuído a quantidade de material evaporado, ela ainda ocorreu como é evidenciado na Figura 21. A figura mostra um resíduo finamente pulverizado e depositado no interior do forno. Análises químicas desse resíduo por EDS mostraram que era composto majoritariamente por Al e Cr.

Figura 21 – Resíduo finamente pulverizado e depositado no interior do forno devido à evaporação de Cr e Al.

Fonte: Próprio autor

Em algumas das ligas produzidas, observou-se que existia a possibilidade de fratura do botão de fusão após a adição do alumíno. Provavelmente isso ocorria devido à grande diferença de expansão térmica entre a fração de alumínio ainda não homogeneizada e o restante da liga. Nas ocasiões em que a fratura ocorria, o processo de fusão precisava ser reiniciado. Embora ainda exitam problemas na metodologia de produção, o 4° método foi aplicado para produção de todas as ligas deste trabalho devido ao melhor desempenho quanto à homogenização dos elementos. Todas as ligas puderam ser produzidas com sucesso e apresentaram uma microestrutura homogênea em todas a secções transversais observadas.

5.2 DENSIDADE

A densidade de cada uma das amostras foi determinada de acordo com a metodologia previamente apresentada e seus valores estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Densidade das ligas desenvolvidas após fusão.

Liga	**Composição**	**ρ_a Exp.**	**ρ_a Cal.**
01	(Al,Cr)TiZrNb	6,09 ± 0,03	6,11
02	(Al,Cr)TiZrMo	6,09 ± 0,03	6,38
03	(Al,Cr)TiNbMo	6,85 ± 0,03	6,88
04	(Al,Cr)TiZrHf	7,40 ± 0,03	7,46
05	(Al,Cr)ZrNbMo	7,43 ± 0,01	7,44
06	(Al,Cr)TiNbHf	8,08 ± 0,02	7,97
07	(Al,Cr)ZrNbHf	8,39 ± 0,02	8,42
08	(Al,Cr)TiMoHf	8,76 ± 0,02	8,31
09	(Al,Cr)ZrMoHf	9,46 ± 0,02	8,74
10	(Al,Cr)NbMoHf	9,51 ± 0,02	9,36

Fonte: Próprio autor

Como é observável, as ligas produzidas apresentam uma grande variação de densidades, sendo o aumento da densidade relacionado diretamente à densidade dos elementos e proporção relativa deles na amostra. A comparação entre as densidades calculadas e experimentais mostra que as amostras produzidas possuem densidades até 10% superiores ao estimado inicialmente.

Essa variação ocorre, em menor parte, pelo fato de que os raios atômicos utilizados no cálculo são dos átomos em seu estado fundamental e provavelmente não representam a condição real dos mesmos devido à interação eletrônica de todos os átomos presentes na solução sólida (MIRACLE; SENKOV, 2017). O principal fator para a diferença entre as densidades calculadas e experimentais, contudo, deve-se ao fato de que o cálculo considerou a formação de uma única fase CCC com a composição nominal de cada liga. Portanto, a formação de fases intermetálicas de estrutura mais complexa tende a aumentar a discrepância entre os valores medidos e os calculados. Nota-se que a maior discrepância ocorreu para a liga 08 (diferença de 5,17%) enquanto a menor discrepância ocorreu para a liga 05 (diferença pouco maior que 0,17%).

5.3 LIGAS PRODUZIDAS

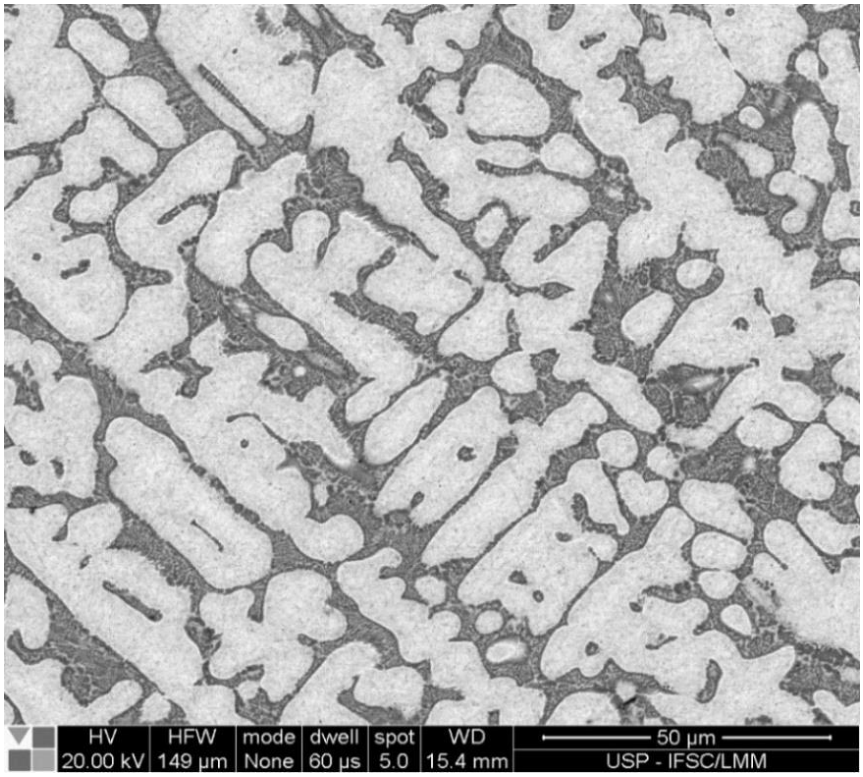
A seguir são apresentados os resultados referentes às caracterizações microestruturais realizadas nas ligas produzidas.

5.3.1 - (Al,Cr)TiZrNb

A análise de MEV da amostra 01 – (Al,Cr)TiZrNb revela que a liga é formada por uma fase primária de crescimento dendrítico e um microconstituinte eutético na região interdentrítica, como é mostrado na Figura 22.

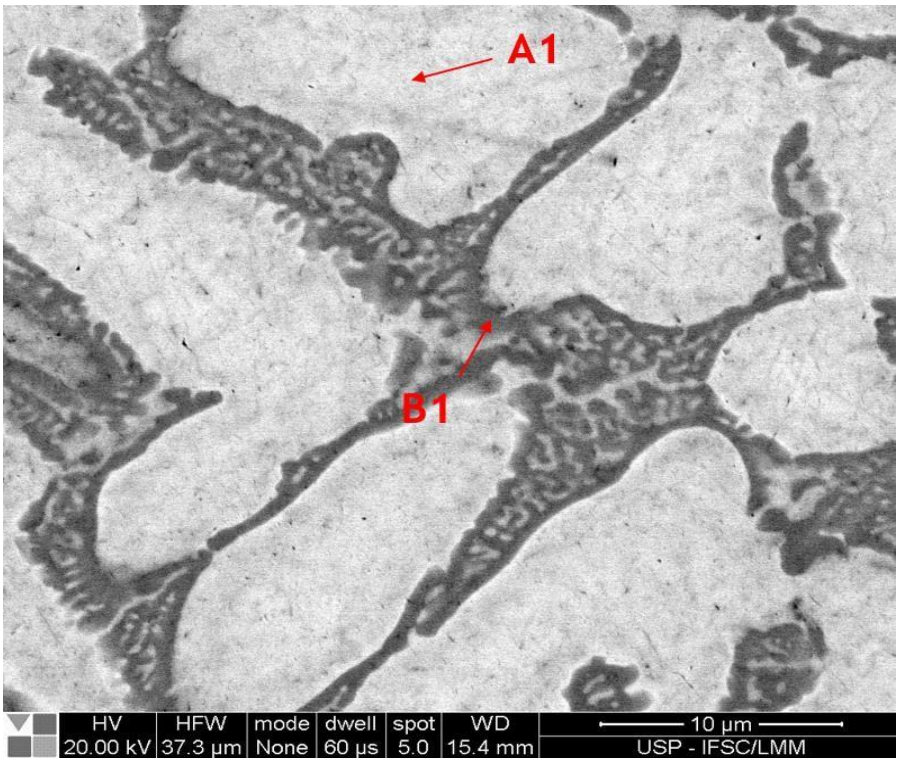
Uma imagem mais detalhada da liga é apresentada na Figura 23, onde é possível observar que a fase primária, nomeada de A1, é mais rica em elementos pesados devido à sua coloração mais clara em BSE (elétrons retroespalhados). A região eutética da liga é formada por uma fase mais escura, chamada de B1, rica em elementos leves além da mesma fase A1. Os pequenos pontos pretos na imagem são artefatos de preparação metalográfica.

Figura 22 - Microestrutura da liga 01 – (Al,Cr)TiZrNb.



Fonte: Próprio autor

Figura 23 - Fases formadas no sistema 01 – (Al,Cr)TiZrNb



Fonte: Próprio autor

Nota-se que existe heterogeneidade química na fase A1 que provavelmente ocorreu durante a solidificação devido à partição de soluto. A composição de cada uma das fases encontradas no MEV foi obtida por meio de EDS, listadas na tabela 4 junto a fração volumétrica de cada fase. A partir da composição das fases encontradas é possível calcular a entropia configuracional de cada uma, caso sejam formadas por uma solução sólida. Seguindo a equação (Eq. 1) descrita anteriormente determinou-se que a entropia configuracional da fase A1 é igual a -1,50R e da fase B1 é -1,58R. Sendo, portanto, fases de alta entropia caso possuam estrutura cristalina simples.

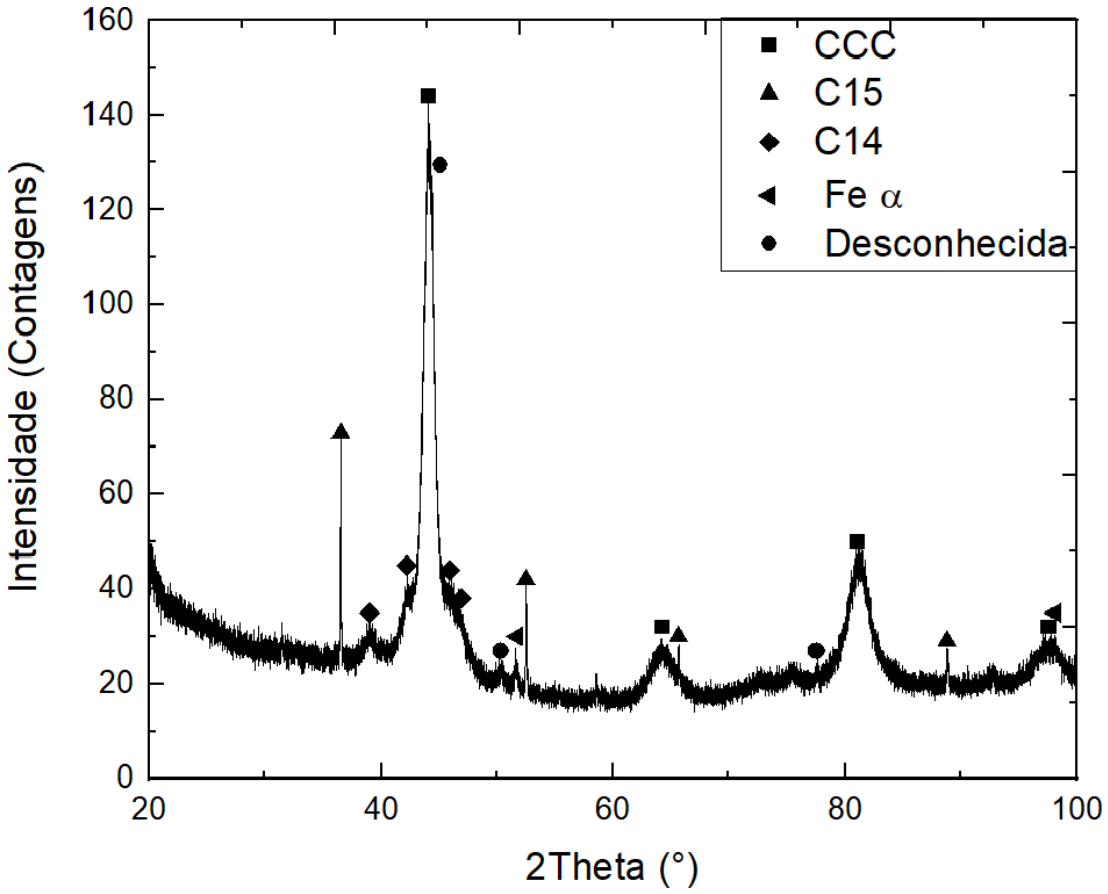
Tabela 4 – Composição das fases presentes na liga 01 – (Al,Cr)TiZrNb

Elementos	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Ti**	**Zr**	**Nb**
A1	73,39%	11,1 ± 0,7	7,7 ± 0,3	28,5 ± 0,9	22,4 ± 0,5	30,3 ± 0,7
B1	26,61%	12,9 ± 0,7	18,7 ± 0,5	21,4 ± 0,6	25,0 ± 0,5	22,0 ± 0,5

Fonte: Próprio autor

Na Figura 24 é apresentado o padrão de difração da liga 01 – (Al,Cr)TiZrNb. A partir do padrão de difração, foi determinada a presença de pelo menos três fases. Inicialmente foram determinados os picos correspondentes a uma fase CCC com parâmetro de rede a = 3,3191 Å. Observa-se que o conjunto de picos correspondente à fase CCC aparecem no gráfico de forma alargada e com intensidades relativas reduzidas. É possível que, embora tenha sido transformada em pó, ainda exista direcionamento preferencial na amostra proveniente do resfriamento. O alargamento dos picos pode estar relacionado à distorção da rede cristalina, comum em ligas de alta entropia, que faz com que o parâmetro de rede da fase flutue em torno de um valor médio (MIRACLE; SENKOV, 2017). Esse efeito também é o responsável pela diminuição da intensidade dos picos e grande quantidade de ruído (GAO et al., 2015).

Figura 24 - Padrão de difração da aliga 01 – (Al,Cr)TiZrNb.



Fonte: Próprio autor

Outra fase presente na liga (Al,Cr)TiZrNb é a fase C15, responsável pelos picos bem definidos observados no gráfico. Essa fase é CFC com grupo espacial Fd-3m do tipo $MgCu_2$. Essa é uma das fases de Laves mais relatadas na literatura para ligas de alta entropia, inclusive na família de ligas refratárias (CHEN et al., 2018a; WANG et al., 2018) . No sistema atual o parâmetro de rede encontrado para essa fase foi a = 8,0124 Å.

A terceira fase determinada nessa liga era C14, tendo seus picos presentes na região entre 40 e 50 graus. Esta é uma fase hexagonal com grupo espacial P63/mmc do tipo $CrZr_2$ (GMBH; DÜSSELDORF, 2011). Essa é mais uma das fases de Laves com maior ocorrência nas ligas de alta entropia (YURCHENKO et al., 2018). A fase C14 encontrada na liga (Al,Cr)TiZrNb possui os parâmetros de rede a = 5,3152 Å e c = 8,7592 Å. Além dessas fases formadas, foram identificados picos de estrutura CCC grupo Im-3m com parâmetro de rede igual a 6,8660 Å. Esse conjunto de picos corresponde ao Fe-α, um contaminte proveniente da lima utilizada no processo de produção do pó. Essa contaminação foi confirmada por EDS do

pó produzido. Além disso, existe um conjunto de picos que não puderam ser identificados e foram marcados como desconhecidos. Possivelmente são provenintes de alguma contaminação decorrida da produção do pó ou ainda de alguma fase minoritária não identificada no MEV.

Um refinamento do difratograma permitiria confirmar de imediato qual das fases encontradas no MEV corresponde a cada uma das fases encontradas na análise de DRX. No entanto, devido às limitações dos dados disponíveis, a relação é feita com base na comparação entre a área dos picos e fração volumétrica das fases identificadas por MEV. A Tabela Y apresenta a área total dos picos correspondente a cada fase. Deste modo, a estrutura CCC corresponde a fase A1 (73,9% vol). Analisando os valores de parâmetro de rede teórico, a fase A1 possui a = 3,339 Å (diferença de 0,61%) e B1 possui a = 3,306 Å (diferença de -0,38%). Tais valores indicam o oposto da relação entre a área dos picos e fração volumétrica das na liga. No entanto, ressalta-se que para os dois casos a diferença entre o valor medido e o valor calculado é pequena e que este valor é depende do raio atômico resultante das interações entre os átomos nesta liga. Portanto, nesta liga a fase com estrutura CCC é A1, que tendo entropia configuracional igual a -1,50R, classifica-se como uma fase de alta entropia. Até onde foi possível investigar nenhuma fase de alta entropia neste sistema foi reportada na literatura até o momento.

Tabela 5 - Área dos picos de DRX presentes na liga 01 – (Al,Cr)TiZrNb.

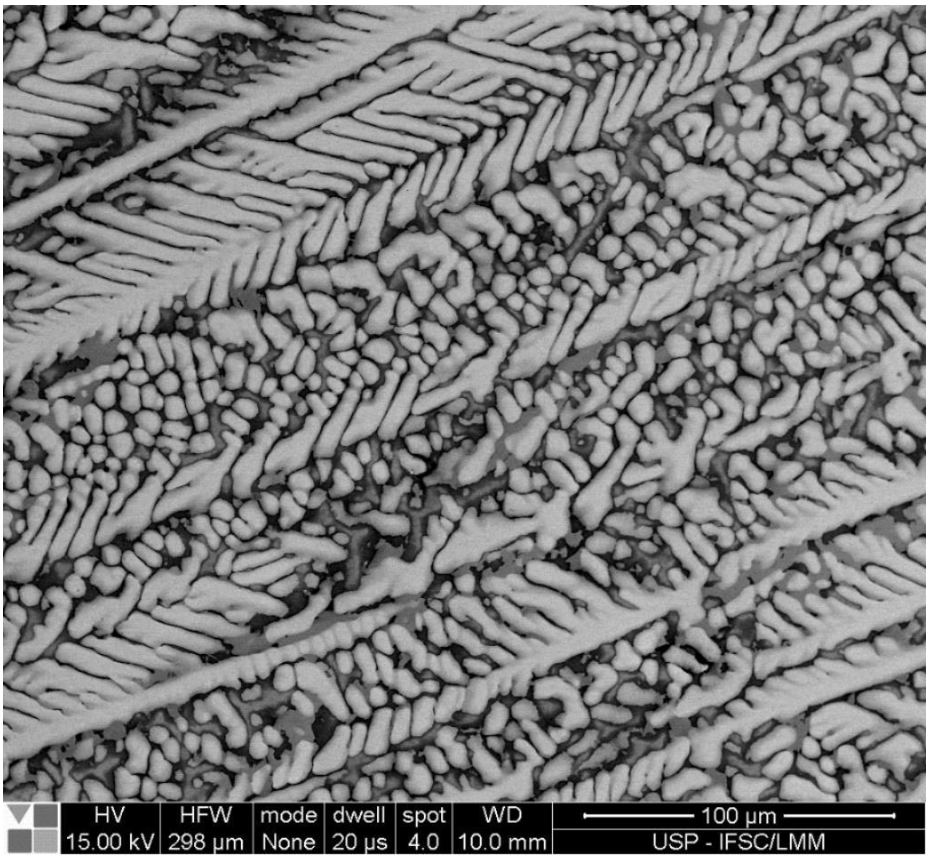
Fase	**Pixels medidos**	**Fração de pixels ocupados**	**Pixels ocupados**	**área ocupada**
CCC	660450	3,085%	20375	67,9%
C14	660450	0,586%	3870	12,9%
C15	660450	0,353%	2331	7,8%
Fe	660450	0,225%	1486	5,0%
Desconhecida	660450	0,294%	1942	6,5%

Fonte: Próprio autor

5.3.2 02 – (Al,Cr)TiZrMo

Em seguida são apresentadas as análises da liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo. Analisando a Figura 25 obtida por MEV, observa-se a formação de estruturas dendríticas ricas em elementos pesados devido à sua coloração mais clara com elétrons retroespalhados. Também se observa a formação de fases com maior concentração de elementos leves na região interdendendrítica, evidenciadas por sua coloração mais escura.

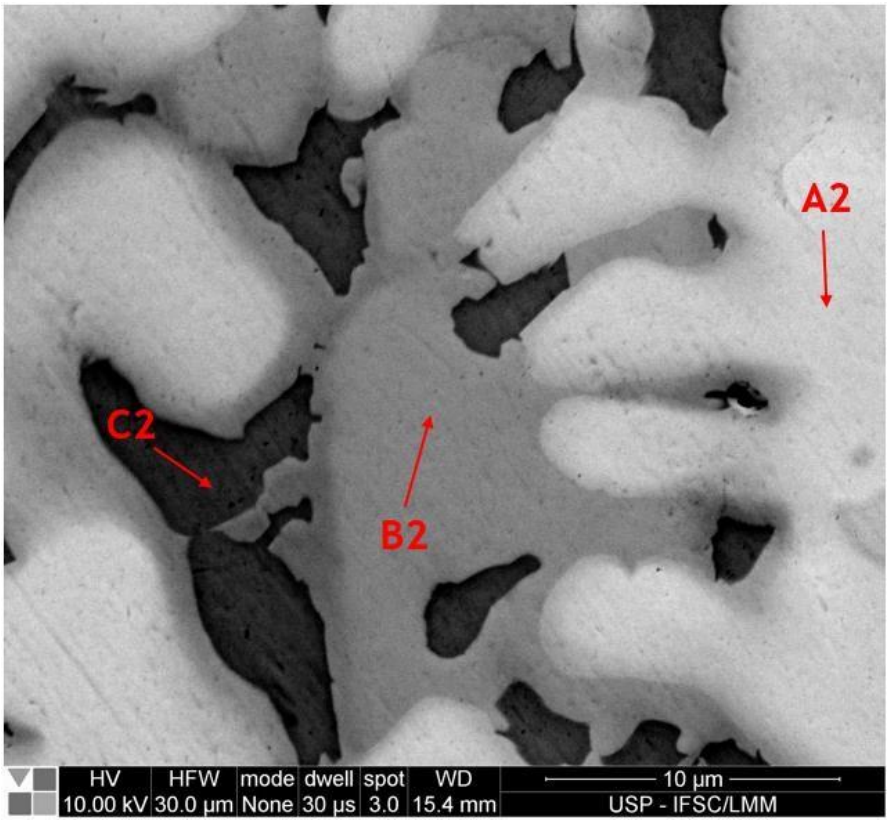
Figura 25 – Microestrutura da liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo.



Fonte: Próprio autor

Uma análise mais detalhada da amostra a partir da Figura 26 revela que a liga possui pelo menos três fases distintas. Primeiramente a fase nomeada de A2, sendo a fase primária de crescimento dendrítico que concentra mais elementos pesados. A fase de coloração cinza, B2, formada provavelmente pela segregação de elementos leves durante o crescimento da fase dendrítica e uma fase escura que concentra a maior parte dos elementos leves da liga, chamada de C2.

Figura 26 – Fases presentes na liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo.



Fonte: Próprio autor

A composição química de cada uma das fases encontradas no MEV foi obtida por EDS e estão dispostas na Tabela 6. Analisando a tabela, nota-se que a maior parte do zircônio e molibdênio da liga encontram-se na fase A2. A fase B2 possui uma grande concentração de titânio em relação aos demais elementos, no entanto a maior parte do titânio da liga concentra-se na fase C2. A grande concentração desse elemento leve faz com que essa fase apareça muito mais escura do que as outras na imagem obtida por BSE.

Tabela 6 – Composição química das fases presentes na liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo.

Fases	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Ti**	**Zr**	**Mo**
A2	55,47%	11,9 ± 0,6	12,5 ± 0,4	23,4 ± 0,7	24,8 ± 0,5	28,2 ± 0,9
B2	28,19%	13,5 ± 0,7	13,31 ± 0,5	27,49 ± 0,9	15,32 ± 0,7	12,36 ± 0,5
C2	16,34%	9,8 ± 0,5	4,98 ± 0,2	53,13 ± 1,5	17,16 ± 0,4	9,2 ± 0,3

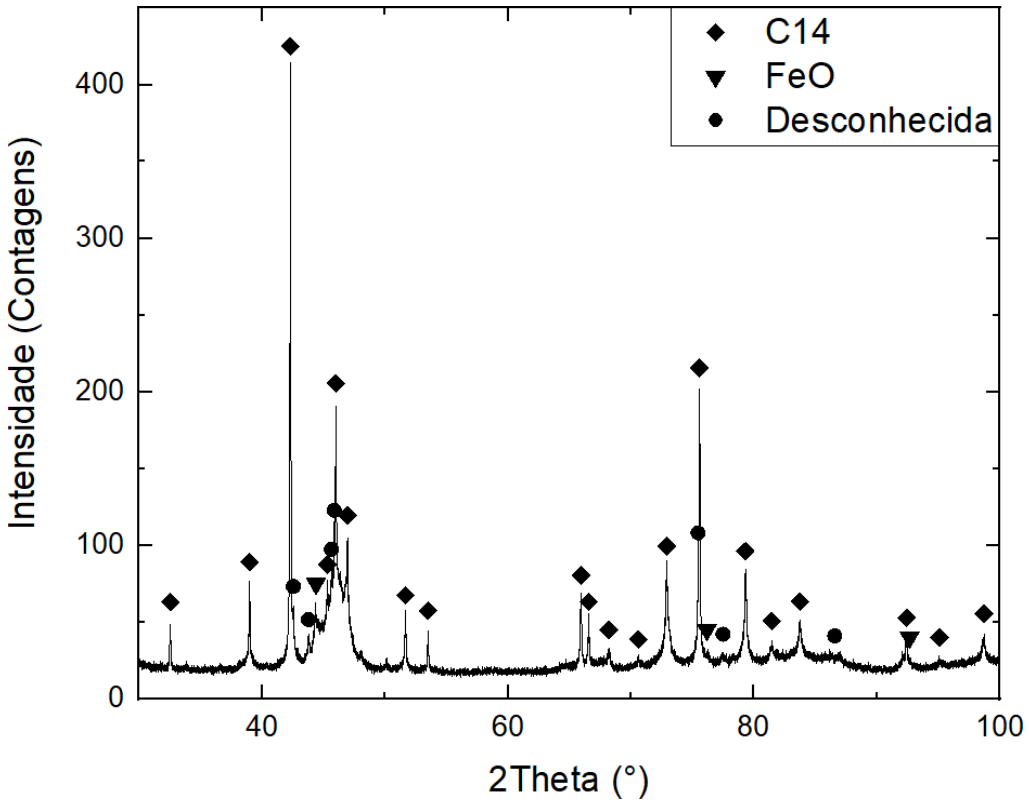
Fonte: Próprio autor

A entropia configuracional é calculada para cada fase a partir da composição química obtida. Considerando que sejam formadas por soluções sólidas simples, as entropias das fases

são 1,56R para A2, 1,52R para B2 e 1,24R para C2. Sendo, portanto, as fases A2 e B2 candidatas a fases de alta entropia.

O padrão de difração resultante da liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo é apresentado na Figura 27. Por meio da análise do difratograma foi identificada uma fase C14, possuindo o mesmo grupo espacial descrito anteriormente. A fase identificada possui os parâmetros de rede a = 5,2988 Å e c = 8,6896 Å. Também foi encontrado um conjunto de picos que corresponde ao FeO com estrutura do tipo NaCl do grupo Fm-3m e parâmetro de rede a = 4,0540 Å. Como na liga anterior, essa fase é proveniente de contaminação que ocorreu no processo de transformação da liga em pó. Além das fases identificadas, outros sete picos são visíveis no gráfico, mas não puderam ser associados a nenhuma fase. É importante ressaltar que não foram identificados picos referentes a sistemas cristalinos simples como CCC e CFC indicando que provavelmente não existem fases de estrutura simples e compostas por solução sólida nessa amostra sendo todas, provavelmente, intermetálicas. Portanto, pode-se afirmar que não houve a formação de nenhuma fase simples de alta entropia e de interesse na liga (Al,Cr)TiZrMo (DEL GROSSO; BOZZOLO; MOSCA, 2012).

Figura 27 - Padrão de difração da liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo.



Fonte:Próprio autor

Embora somente uma fase tenha sido identificada a partir do padrão de difração, as análises de MEV para essa liga confirmam a presença de pelo menos três fases com composição química distinta. A Tabela 7 exibe os resultados da a área dos picos de cada uma das fases encontradas. Com base nesses resultados é provável que a estrutura C14 corresponda a fase A2 (55,47% vol). É possível que os picos não identificados sejam relacionados as fases B2 e C2 identificadas no MEV

Tabela 7 - Área dos picos de DRX presentes na liga 02 – (Al,Cr)TiZrMo.

Fase	**Pixels medidos**	**Fração de pixels ocupados**	**Pixels ocupados**	**área ocupada**
C14	660450	1,380%	9114	72,0%
FeO	660450	0,223%	1473	11,6%
Desconhecida	660450	0,314%	2074	16,4%

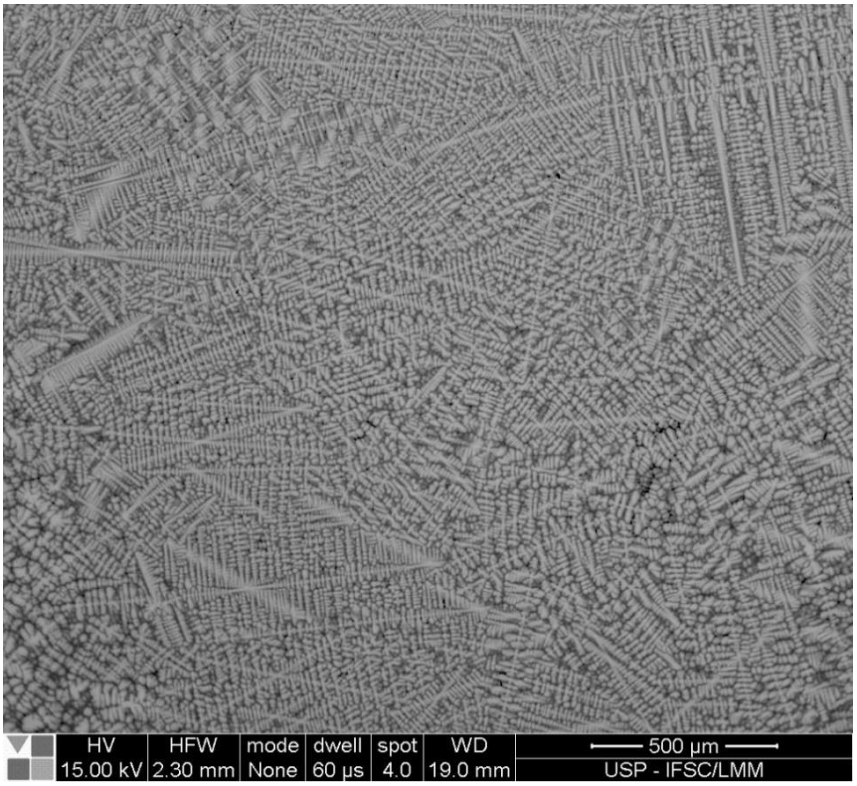
Fonte: Próprio autor

5.3.3 03 – (Al,Cr)TiNbMo

A seguir, a Figura 28 apresenta uma micrografia obtida a partir da amostra 03 – (Al,Cr)TiNbMo. Em uma análise inicial a liga aparenta ser formada por uma única fase com crescimento dendrítico. Análises mais detalhadas da liga na Figura 29 mostram que existe uma segregação de elementos leves para a região interdendrítica provocando um gradiente de composição. É evidente também a presença de poros interdendríticos causados por retração do material durante a solidificação da amostra.

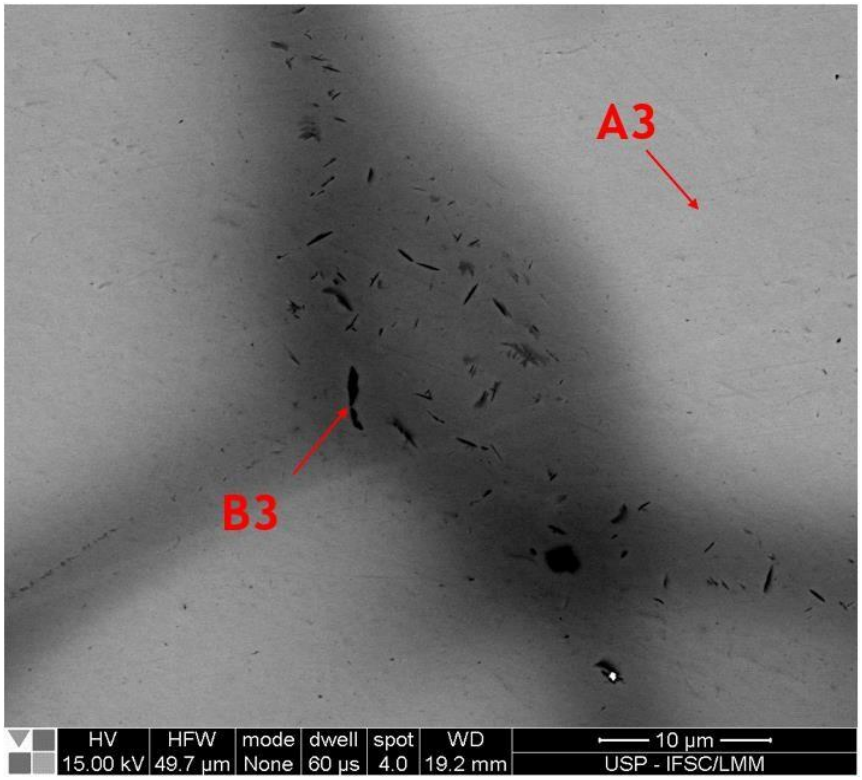
A Figura 29 mostra uma micrografia em destaque da região interdendrítica. Nessa região é possível notar a formação de uma segunda fase na região de contorno. Dada sua coloração essa fase provavelmente é formada devido à segregação de elementos leves nesta região. Como observado na Figura 30, essa segunda fase possui espessura inferiores a 1 µm e por isso sua composição não pôde ser determinada por EDS. A fase dendrítica presente nessa liga foi nomeada de A3 e a fase escura no contorno de B3.

Figura 28 – Microscopia da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo



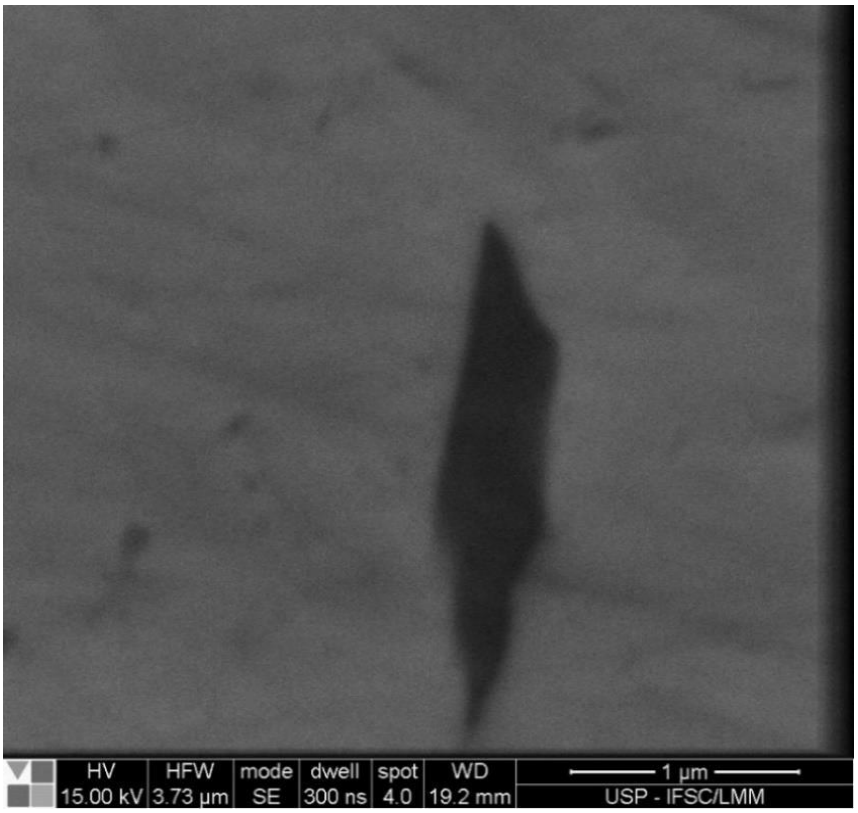
Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Região interdendrítica da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo.



Fonte: Próprio autor

Figura 30 - Fase presente no contorno de grão da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo.



Fonte: Próprio autor

As composições químicas foram obtidas por meio de EDS para a região do centro e da periferia da dendrita e estão dispostas na Tabela 8. Observando a tabela, vê-se que a segregação se deu principalmente quanto aos elementos alumínio, titânio e cromo em direção à região interdendrítica, sendo esses os possíveis elementos majoritários da fase B3.

Tabela 8 - Composição química da liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo

Elementos	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Ti**	**Nb**	**Mo**
A3 centro	58,60%	8,2 ± 0,4	7,0 ± 0,3	19,3 ± 0,7	29,4 ± 0,5	36,1 ± 0,8
A3 interdendrítico	41,40%	16,3 ± 0,8	17,1 ± 0,6	29,2 ± 0,9	21,4 ± 0,4	16,1 ± 0,4

Fonte: Próprio autor

Para essa liga, considera-se a composição da fase A3 como a composição nominal da liga, dada a presença mínima da segunda fase formada na região de contorno. Sendo assim, a

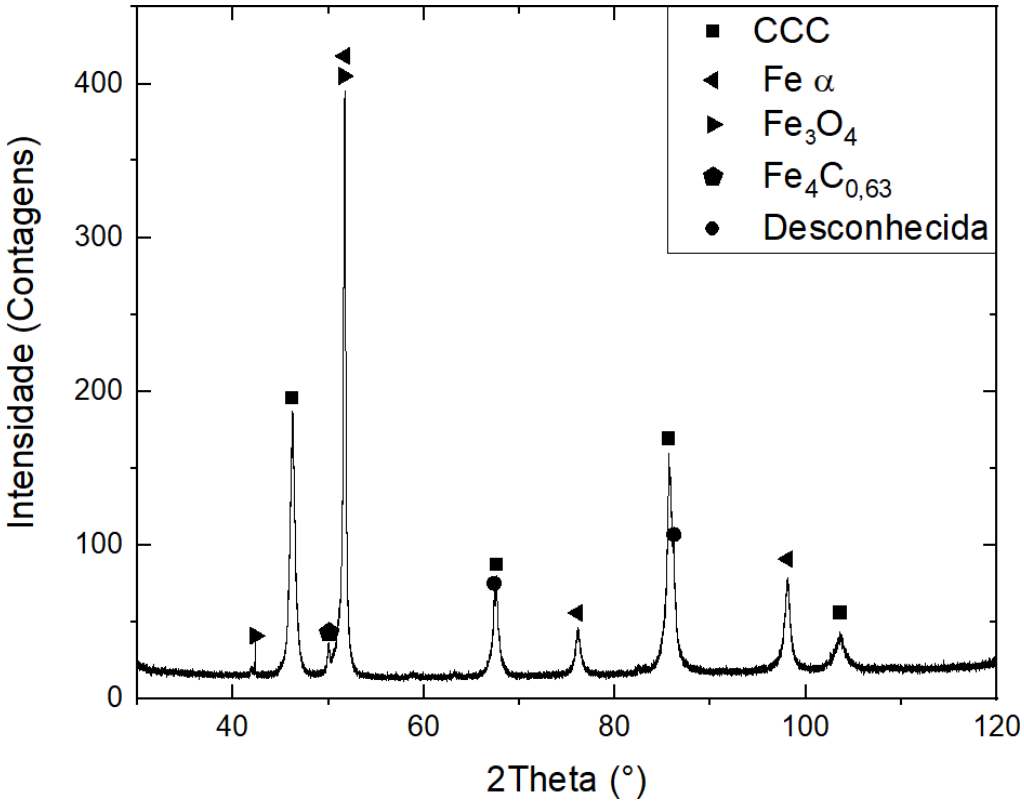
entropia calculada para a fase A3, que é majoritária, é igual a 1,56R. A fase A3 é portanto, uma fase de alta entropia caso apresente estrutura cristalina simples. Convém notar que essa liga foi a que apresentou a menor discrepância entre a densidade medida e a densidade calculada, sendo este um forte indicativo de que a fase A3 trata-se, provavelmente, de uma solução sólida CCC de alta entropia.

A Figura 31 mostra o padrão de difração referente à liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo. Analisando o padrão de difração foi possível determinar a presença de duas fases CCC distintas. A primeira fase CCC, com marcação preta na imagem, possui um parâmetro de rede a = 3,1823 Å. A segunda fase CCC marcada em azul possui um parâmetro de rede determinado de a = 2,8683 Å.

A primeira fase CCC é associada com a fase dendrítica A3 observada no MEV por possuir o parâmetro de rede esperado para a faixa de composição determinada por EDS, que retornou o valor teórico de a = 3,2366 Å. Embora ainda exista grande segregação, a fase A1 é formada por uma única fase CCC com solução sólida, o que indica, portanto, que se trata de uma fase de alta entropia.

A segunda fase CCC corresponde ao prâmetro de rede comum do ferro α. Como nos casos anteriores, esse material é proveniente de contaminação no processo de produção do pó. O que foi confirmado por EDS. Além dessa fase, também foram encontrados traços de contaminação por óxido de ferro (Fe_3O_4) com estrutura Fm-3m e a = 8,1275 Å; e carbeto de ferro ($Fe_4C_{0,63}$) com estrutura Pmna e parâmetros de rede iguais a =b =4,0500 Å e c = 36,6720 Å. Todas essas contaminação são provenintes da lima utilizada para transformar a liga em pó.

Figura 31 - Padrão de difração da liga (Al,Cr)TiNbMo.



Fonte: Próprio autor

A fase B3 identificada nas análises de MEV não pôde ser determinada por meio dos padrões de DRX. É possível que corresponda aos picos não identificados ou até mesmo que, devido à sua pequena quantidade, não tenha sido revelada pela técnica. A Tabela 9 mostra a proporção relativa das fases determinadas por DRX.

Tabela 9 - Área dos picos de DRX presentes na liga 03 – (Al,Cr)TiNbMo

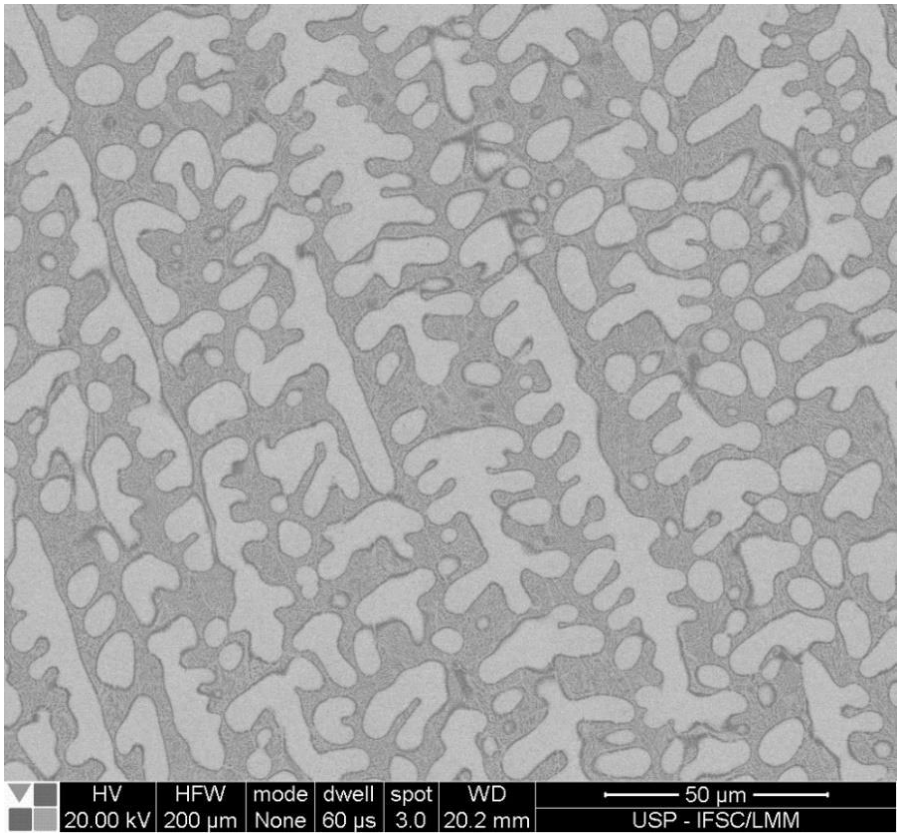
Fase	**Pixels medidos**	**Fração de pixels ocupados**	**Pixels ocupados**	**área ocupada**
CCC	660450	1,143%	7549	16,2%
Fe	660450	0,937%	6188	13,3%
Fe_3O_4	660450	0,174%	1149	2,5%
Desconhecida	660450	0,251%	1658	3,6%

Fonte: Próprio autor

5.3.4 04 – (Al,Cr)TiZrHf

Na Figura 32, exibida a seguir, é apresentada a microestrutura formada na liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf. Na imagem observa-se que a liga é constituída por uma fase primária mais clara de crescimento dendrítico imersa em uma matriz formada por um microconstituinte eutético.

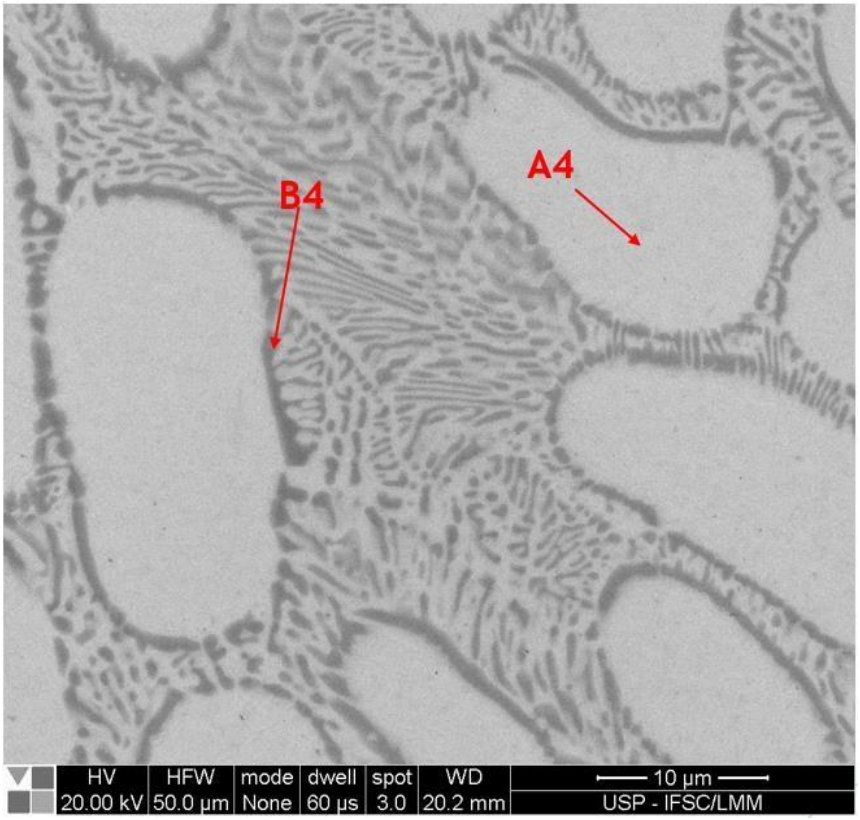
Figura 32 - Microestrutura formada na liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf.



Fonte: Próprio autor

Em uma análise mais detalhada na Figura 33 vê-se que a matriz eutética é formada por uma fase de coloração similar à da fase primária e uma fase escura rica em elementos leves. A fase escura presente na região eutética também parece envelopar a fase primária e possui dimensões muito pequenas, o que prejudica a precisão da análise química por EDS. A fase primária foi nomeada de A4, enquanto a fase escura da região eutética foi nomeada de B4.

Figura 33 - Fases formadas na liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf.



Fonte: Próprio autor

As composições químicas das duas fases encontradas no MEV foram obtidas por EDS e são descritas na Tabela 10. Nota-se que existe muito mais cromo na fase B4 em relação à fase A4, enquanto a fase A4 concentra percentuais maiores de titânio, zircônio e Háfnio. A entropia configuracional calculada para as fases são 1,47R para A4 e 1,57R para B2. A fase A4, portanto, não se enquadra na definição de uma fase de alta entropia levando-se em conta a entropia configuracional.

Tabela 10 - Composição química das fases presentes na liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf.

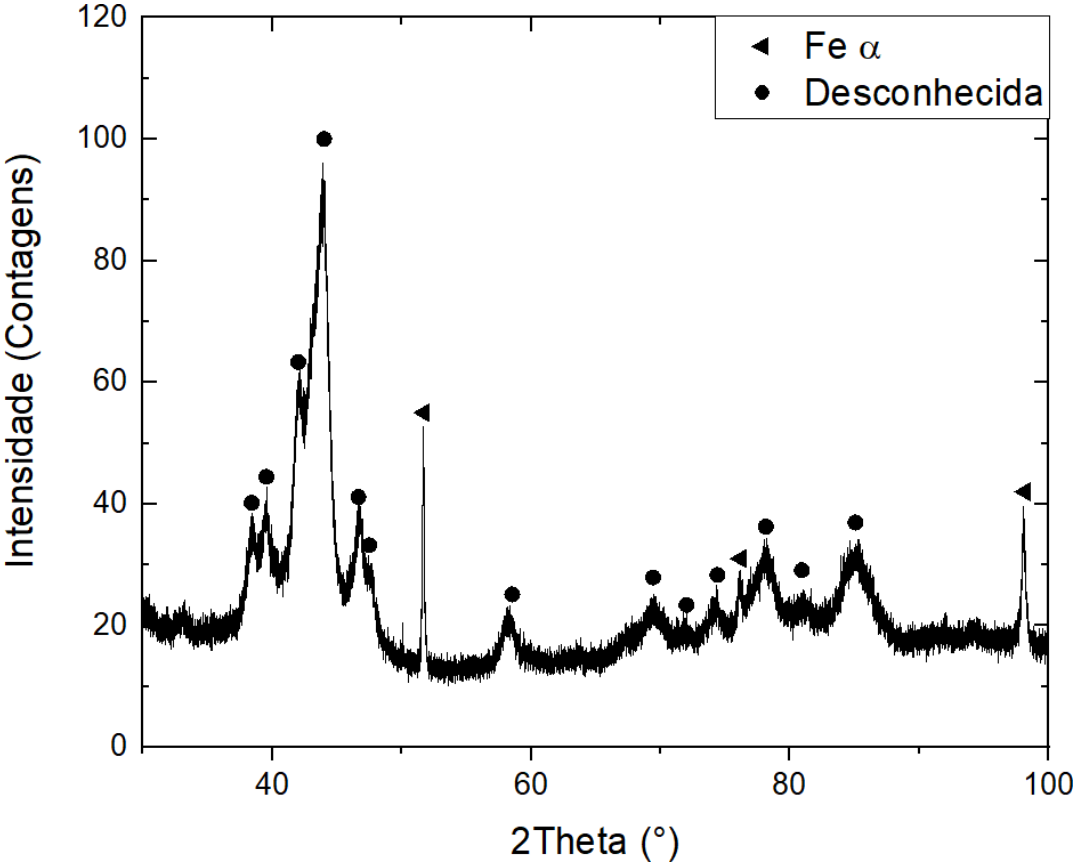
Elementos	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Ti**	**Zr**	**Hf**
A4	24,90%	12,8 ± 0,7	4,6 ± 0,3	28,1 ± 0,9	27,0 ± 1,4	27,5 ± 1,0
B4	75,10%	12,6 ± 0,7	14,1 ± 0,5	24,3 ± 0,8	23,8 ± 1,3	25,2 ± 0,9

Fonte: Próprio autor

O padrão de difração referente à liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf é apresentado na Figura 34. Inicialmente pôde-se identificar um conjunto de picos bem definidos que correspondem à fase Fe-α. Uma fase CCC com parâmetro de rede de a = 2,8660 Å. Mais uma vez, proveniente de contaminação no processo de transformação da liga em pó para realização da análise de DRX. Além dessa fase, existem diversos picos alargados que não puderam ser identificados.

É provável que os picos não identificados sejam pertencentes às duas fases visualizas por meio do contraste químico nas imagens de MEV. No entanto, não foi possível identificar a que sistema cristalino pertencem ou qual conjunto de picos corresponde a cada uma das fases.

Figura 34 - Padrão de difração da liga 04 – (Al,Cr)TiZrHf.



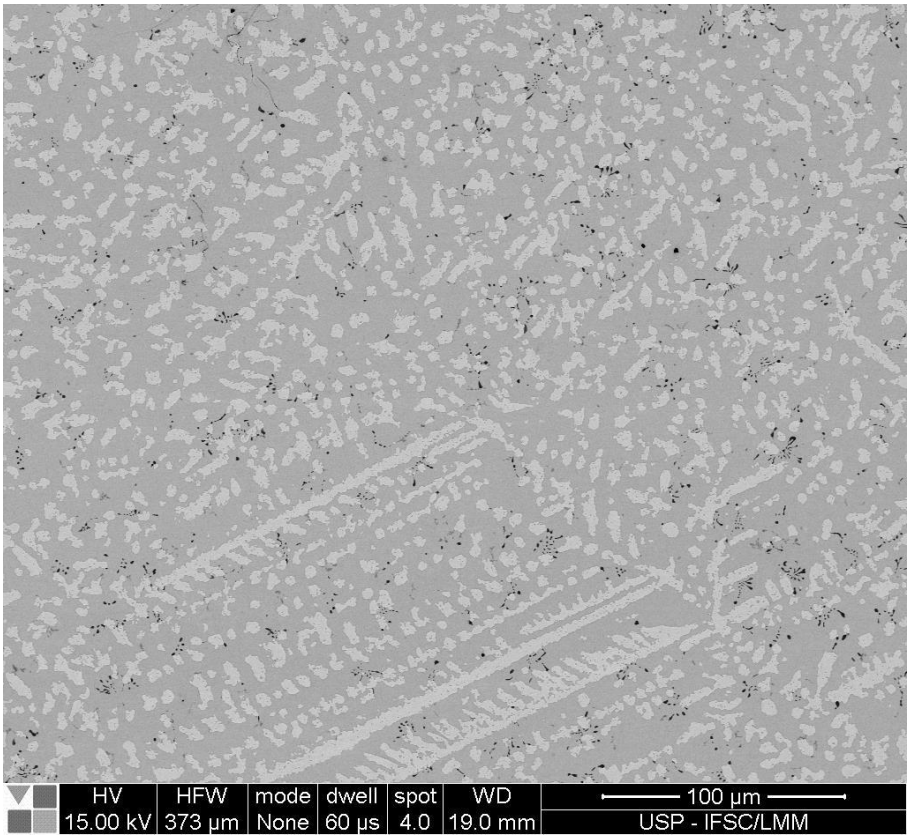
Fonte: Próprio autor

Nenhum sistema cristalino simples como CCC ou CFC corresponde aos picos observados. Portanto, pode-se concluir que não existe nenhuma fase de alta entropia de interesse na liga (Al,Cr)TiZrHf, tratando-se todas, de, provavelmente, intermetálicos.

5.3.5 05 – (Al.Cr)ZrNbMo

A microestrutura formada na amostra 05 – (Al,Cr)ZrNbMo pode ser observada na Figura 35. Analisando a imagem, nota-se que houve a formação de uma fase dendrítica de coloração mais clara, indicando acúmulo de elementos mais pesados. A fase primária dendrítica está imersa em uma matriz de coloração cinza que indica uma composição química intermediária. Ainda é observável uma terceira fase de coloração bem escura que aparenta ser mais leve que as demais.

Figura 35 – Microestrutura formada na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo.

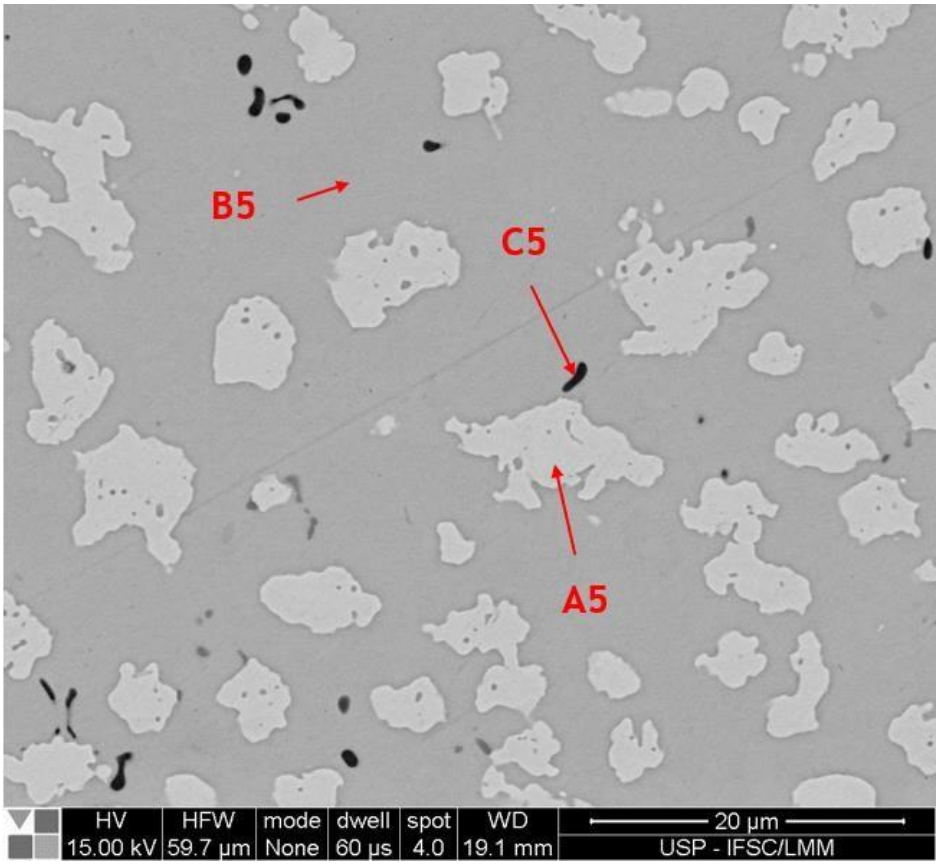


Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 36 é possível uma análise mais detalhada das fases formadas. É possível notar que dentro da fase primária clara, nomeada de A5, existem pequenas regiões com coloração mais escura. É provável que estas regiões sejam da mesma fase da matriz, devido à coloração semelhante. A matriz B5, assim como a fase A5, parecem ser bem homogêneas e não aparentam segregação química. A fase representada pelas manchas escuras apresenta um

contraste muito grande em relação às demais presentes, o que indica que é formada majoritariamente por elementos de baixo peso atômico. Essa fase foi nomeada de C5.

Figura 36 - Fases presentes na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo.



Fonte: Próprio autor

As composições químicas de cada uma das fases presentes na liga foram determinadas por EDS e estão dispostas na Tabela 11. Observando a tabela nota-se que a fase A5 é muito rica em nióbio e molibdênio enquanto a fase B5 é mais rica em zircônio. Os resultados de EDS mostram que a fase C5 é óxido de zircônio, o que indica uma provável contaminação durante a produção da amostra ou da matéria prima utilizada. A entropia configuracional calculada para a fase A5 é 1,21R e para a fase B5 é 1,57R. Portanto, só esta última se enquadraria na definição de alta entropia quanto à entropia configuracional.

Tabela 11 - Composição química das fases presentes na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo.

Elementos	Fração	Al	Cr	Zr	Nb	Mo	O
A5	26,43%	4,2 ± 0,3	5,8 ± 0,3	6,9 ± 02	38,1 ± 0,7	45,1 ± 1,1	-
B5	72,26%	15,3 ± 0,7	14,4 ± 0,5	30,6 ± 0,6	19,6 ± 0,5	20,1 ± 0,8	-
C5	1,31%	-	-	29,0 ± 0,5	-	-	71,0 ± 9,2

Fonte: Próprio autor

Na Figura 37 é representado o padrão de difração da liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo. Analisando o padrão de difração, foi possível determinar duas estruturas cristalinas distintas. Primeiramente, foi possível identificar a presença de uma fase CCC com parâmetro de rede *a* = 3,2248 Å. Também foi identificada uma fase de Laves C14 com parâmetros iguais *a* = 5,3087 Å e *c* = 8,7361 Å.

Tabela 12 - Área dos picos de DRX presentes na liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo

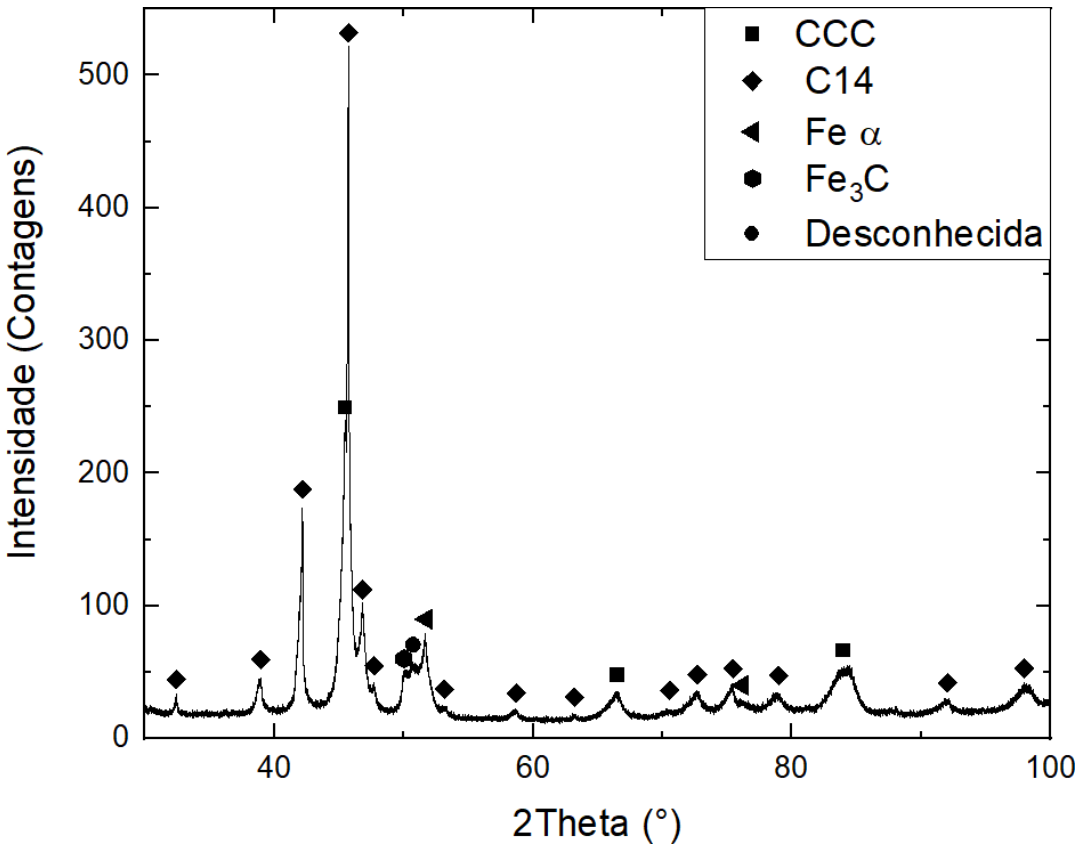
Fase	Pixels medidos	Fração de pixels ocupados	Pixels ocupados	área ocupada
CCC	660450	1,034%	6829	22,8%
C14	660450	1,208%	7978	26,6%
Fe	660450	0,273%	1803	6,0%
Fe_3C	660450	0,239%	1578	5,3%
Desconhecida	660450	0,244%	1611	5,4%

Fonte: Próprio autor

A partir das áreas dos picos apresentadas na Tabela 12, é possível traçar uma relação entre a fração volumétrica das estruturas determinadas e das fases observadas pelo MEV. Deste modo, a fase em maior quantidade B5 (72,26% vol.) corresponde a estrutura que apresentou a maior área sobre os picos, C14. É importante observar que a proporção relativa entre os picos da fase C14 não está de acordo com o esperado para uma orientação aleatória de cristalitos. O primeiro pico apresenta uma intensidade muito maior do que o esperado, podendo ser efeito de textura, o que pode influenciar na medida da área sobre o pico. Seguindo essa lógica, a segunda fase em maior quantidade na liga é a A5 (26,4% vol.) que pode ser relacionada a estrutura CCC.

Para esta liga, os valores teóricos de parâmetro de rede são a = 3,2322 Å para fase A5 (diferença de 0,23%) e a = 3,3078 Å para B5 (diferença de 2,57%), considerando uma estrutura CCC em ambos os casos. Devido à grande coincidência entre o valor teóricos e o medido, é possível afirmar que a fase A5 é, de fato, a fase com estrutura CCC.

Figura 37 – Padrão de difração da liga 05 – (Al,Cr)ZrNbMo.



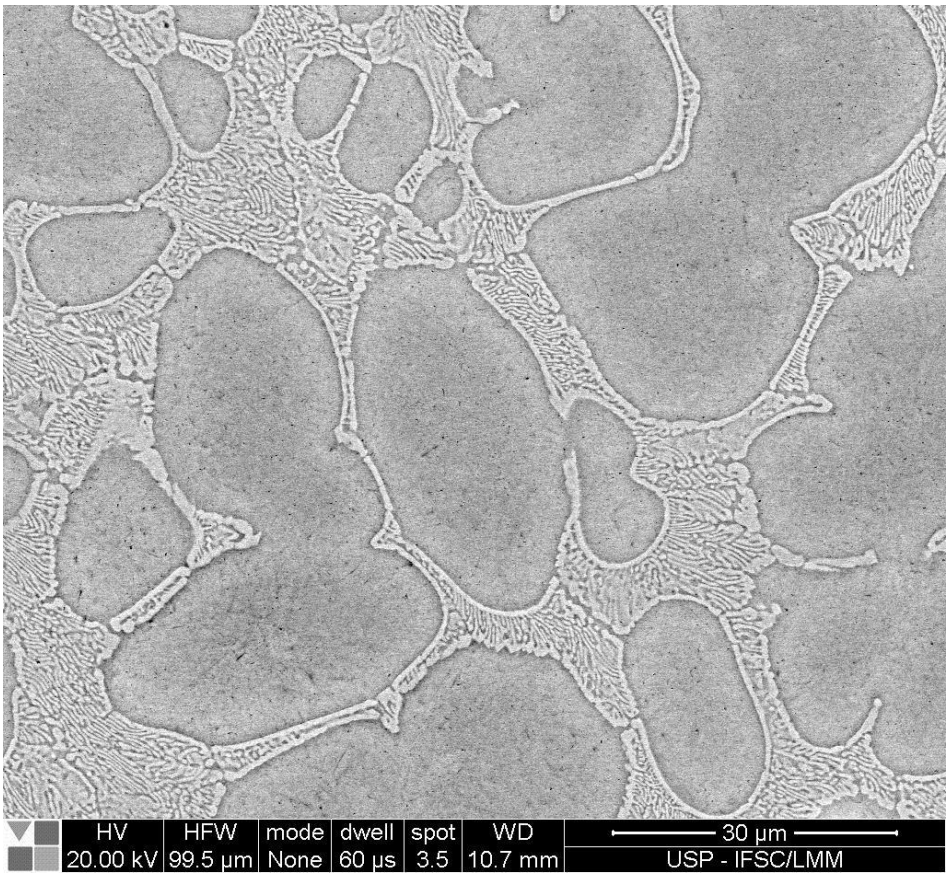
Fonte: Próprio autor

No padrão de difração, também foi identificado um conjunto de picos que equivale a uma fase CCC corresponde ao ferro-α com parâmetro de rede a = 2,8660 Å. Além disso, uma fase corresponde ao carbeto de ferro (Fe_3C) que possui estrutura P 63 2 2 e parâmetros de rede de a = 4,7670 Å e c = 4,3540 Å. É provável que todas essas fases sejam provenientes de contaminações durante o processamento da liga. Ainda foi possível encontrar um conjunto de picos cuja estrutura não pôde ser determinada e que foram marcados como desconhecidos.

5.3.6 06 – (Al,Cr)TiNbHf

Na Figura 38 é observada a microestrutura formada na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf. Observando a imagem, nota-se a formação de uma fase primária com coloração cinza e a presença de uma região eutética. A região eutética é formada por duas fases lamelares, sendo uma de coloração mais clara do que a fase primária indicando o acúmulo de elementos mais pesados nessa região.

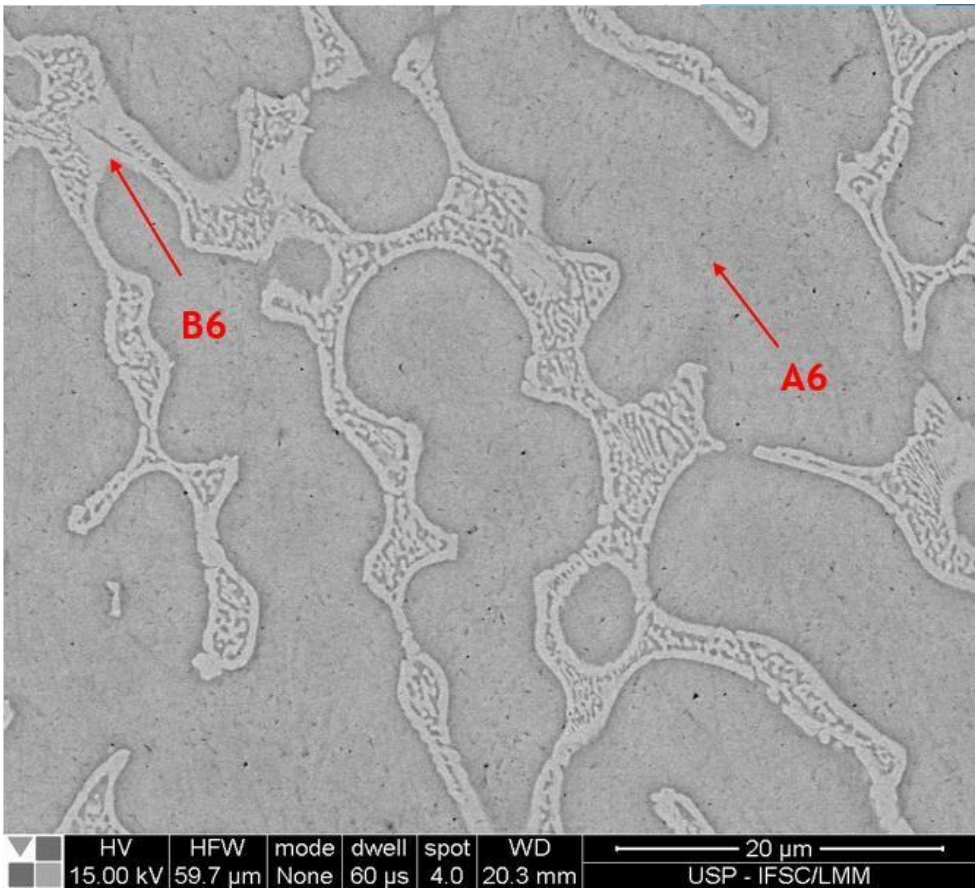
Figura 38 - Microestrutura formada na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf.



Fonte: Próprio autor

Uma região mais detalhada da liga é apresentada na Figura 39, onde é possível ver com maior nitidez as lamelas que compõem a região eutética. A fase cinza foi nomeada de A6 e fase mais clara de B6. Analisando cuidadosamente a fase A6 (Figura 38) é possível notar que existe um gradiente de cinza que se torna mais claro em direção à interface entre os grãos. Isso indica uma segregação de elementos pesados para região de contorno. A maior concentração desses elementos nessa região pode ser o motivo da formação da fase B6.

Figura 39 - Fases formadas na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf..



Fonte: Próprio autor

As composições químicas das duas fases presentes na amostra foram determinadas com EDS e estão expostas na Tabela 13. Os valores da tabela mostram que existe uma maior concentração de nióbio na fase B6, enquanto a fase A6 é mais rica em cromo. A entropia configuracional calculada para cada uma das fases é 1,53R para A6 e 1,58R para B6 e ambas, portanto, se enquadram na definição de alta entropia caso sejam de estrutura cristalina simples.

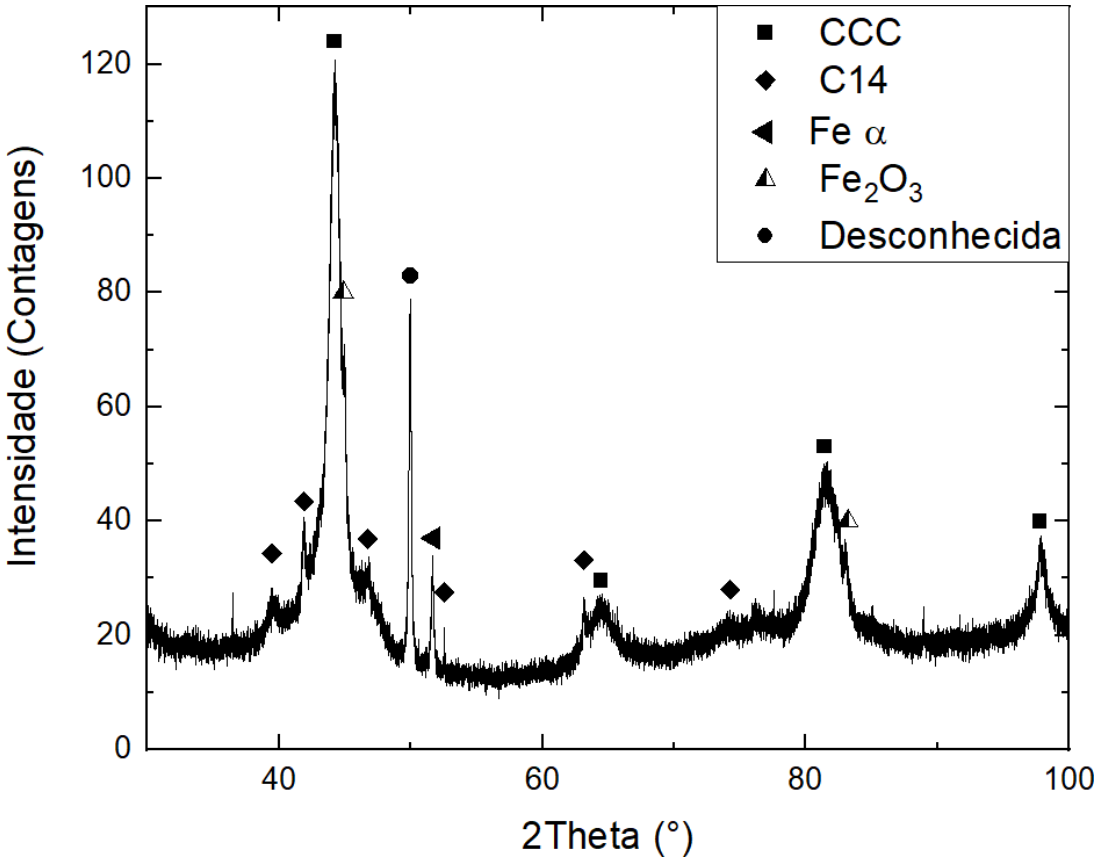
Tabela 13 - Composição química das fases presentes na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf.

Elementos	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Ti**	**Nb**	**Hf**
A6	85,14%	12,4 ± 0,6	9,1 ± 0,5	26,05± 0,9	28,0 ± 1,3	24,4 ± 1,5
B6	14,86%	12,7 ± 0,6	23,0 ± 0,9	19,7 ± 0,7	18,5 ± 1,0	26,1 ± 1,6

Fonte: Próprio autor

Na Figura 40 é apresentado o padrão de difração obtido para a liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf. Analisando o difratograma foi possível identificar uma fase com estrutura CCC e parâmetro de rede igual *a* = 3,3194 Å. Também foi identificada uma estrutura C14 com parâmetros de rede iguais a *a* = 5,3260Å e *c* = 8,8038 Å.

Figura 40 - Padrão de difração da liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf.



Fonte: Próprio autor

Por meio da Tabela 14, é possível fazer a associação das fases determinadas por meio de DRX com àquelas visualizadas por meio de MEV. Observando a estrutura CCC encontrada como aquela que possui a maior área sobre os picos, pode-se facilmente associá-la à fase A6 (85,14% vol) que se apresenta em maior quantidade na imagem. Deste modo, é provável que a fase pertencente ao microconstituinte eutético B6 (14,85% vol.) seja o intermetálico C14. Comparando os valores teóricos de parâmetro de rede calculados na condição de estrutura CCC com o valor medido, temos: a = 3,3531 Å para a fase A6 (diferença de 1,02%) e a = 3,3084 Å (diferença de -0,33%). Mais uma vez não existe concordância entre os dados dos parâmetros de rede e da fração volumétrica das fases. No entanto, como os parâmetro de rede teóricos

apresenta pouca diferença entre si e do valor real, adotou-se o método anterior como definitivo para determinação das fases. Assim, a fase A6 é definida como uma nova fase de alta entropia ainda não reportada na literatura.

Tabela 14 - Área dos picos de DRX presentes na liga 06 – (Al,Cr)TiNbHf.

Fase	**Pixels medidos**	**Fração de pixels ocupados**	**Pixels ocupados**	**área ocupada**
CCC	660450	3,368%	22244	74,1%
C14	660450	0,977%	6453	21,5%
Fe_3O_4	660450	0,197%	1301	4,3%
Fe_3C	660450	0,37%	2444	8,1%
Desconhecida	660450	0,22%	1453	4,8%

Fonte: Próprio autor

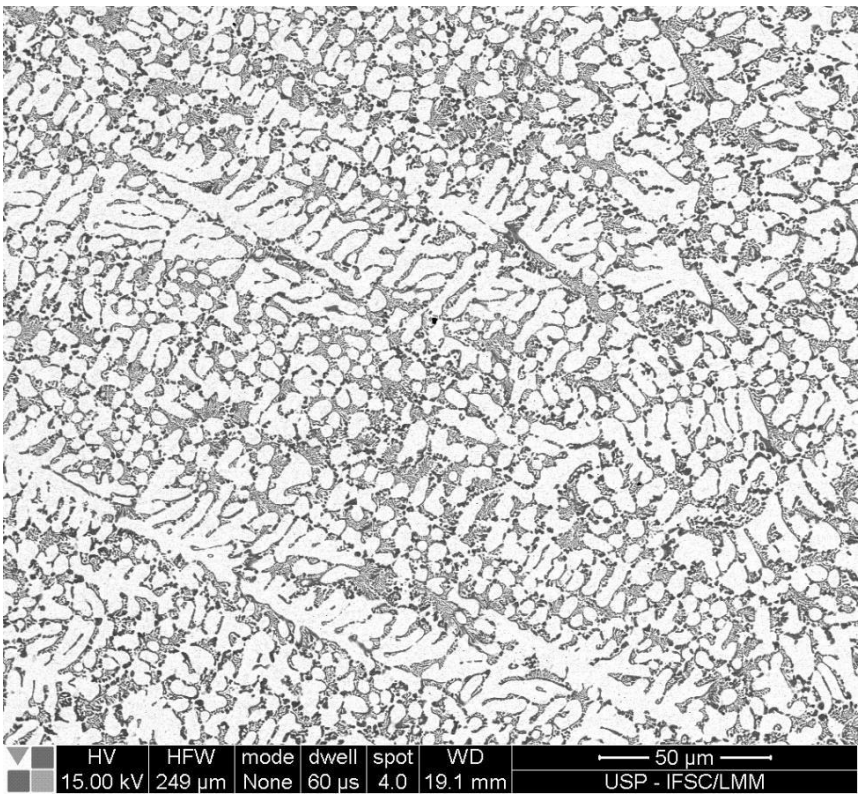
Nesta liga, também foi possível encontrar contaminações provenientes do processamento da amostra para análise de DRX como ferro-α e óxido de ferro. O ferro α possui uma estrutura CCC e a = 2,8660 Å. O óxido de ferro encontrado (Fe_2O_3) possui estrutra Aba2 e parâmetros a = 6,5240 Å, b = 4,7020 Å e c = 4,603 Å. Além dessas fases, houve um pico que não pôde ser determinado e foi marcado como desconhecido.

5.3.7 07 – (Al,Cr)ZrNbHf

Na Figura 41 é observada a microestrutura formada na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf. Analisando a imagem, nota-se a formação de uma fase branca com crescimento dendrítico que parece concentrar a maior parte dos elementos pesados da liga. Também se observa a formação de um microconstituinte eutético na região interdendrítica.

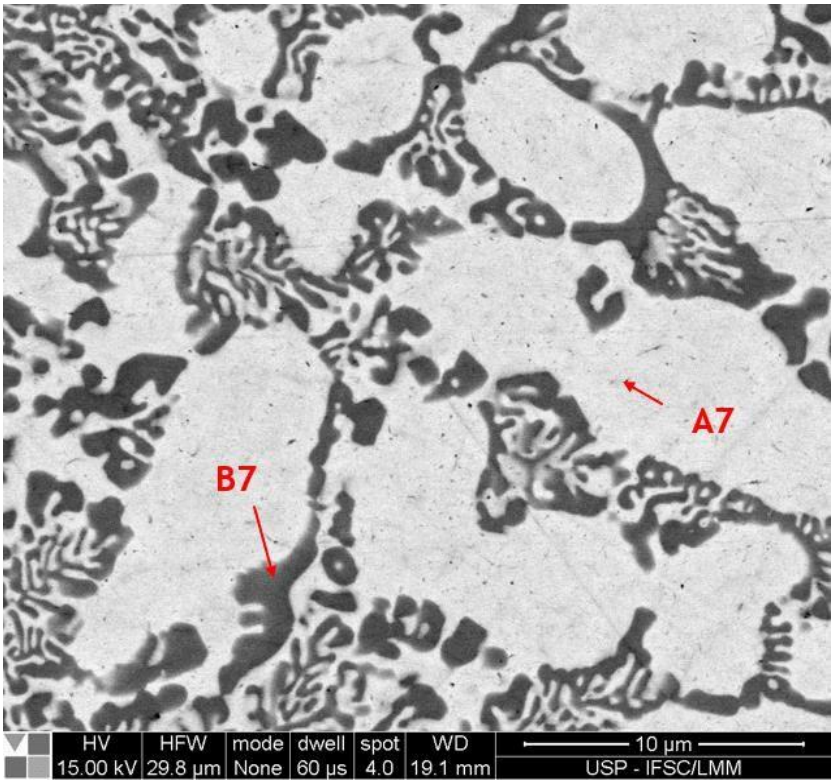
Analisando a imagem mais detalhada, disponível na Figura 42, observa-se que a região eutética é formada pela fase primária e uma segunda fase de coloração mais escura. A fase primária foi nomeada de A7 e a fase escura de B7. O grande contraste entre as duas fases indica que houve uma grande segregação dos elementos leves durante a formação da fase primária.

Figura 41 - Microestrutura formada na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf.



Fonte: Próprio autor

Figura 42 - Fases presentes na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf.



Fonte: Próprio autor

As composições químicas das duas fases encontradas na amostra foram obtidas por EDS e estão dispostas na Tabela 15. Observando os valores da tabela, nota-se que houve um acúmulo de maior parte do cromo da liga na fase B7, enquanto a fase A7 possui a maior quantidade de zircônio, nióbio e háfnio. A entropia configuracional determinada para cada uma das fases foi de 1,45R para A7 e 1,57R para B7. Portanto, só esta última se enquadraria na definição de alta entropia caso apresente estrutura cristalina simples.

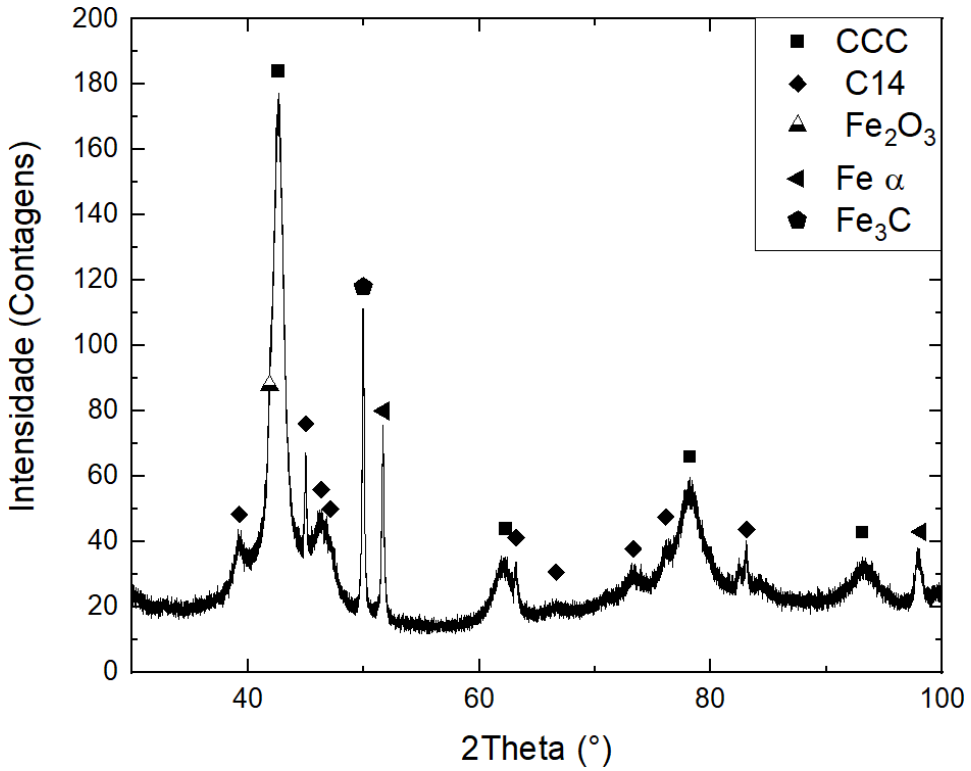
Tabela 15 – Composição química das fases presentes na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf.

Elementos	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Zr**	**Nb**	**Hf**
A7	70,59%	11,2 ± 0,6	4,1 ± 0,3	27,0 ± 1,3	30,7 ± 1,5	27,1 ± 1,7
B7	29,41%	15,0 ± 0,8	30,7 ± 1,0	16,9 ± 0,8	18,4 ± 0,9	19,0 ± 1,2

Fonte: Próprio autor

O padrão de difração para a liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf é apresentado na Figura 43. Analisando o difratograma da amostra foi possível identificar uma fase com estrutura CCC e parâmetro de rede de a = 3,4306 Å. Os picos referentes a esta fase apresentam-se alargados em relação aos demais picos do gráfico podendo indicar uma fase de alta entropia. Além da fase CCC, foi identificada uma fase de Laves C14 com parâmetros de rede iguais a a = 5,3185 Å e c = 8,5992 Å.

Figura 43 – Padrão de difração da liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf.



Fonte: Próprio autor

Seguindo a metodologia anterior, os dados da Tabela 16 são utilizados para relacionar as estruturas determinadas por DRX às fases visualizadas no MEV. Sendo assim, a estrutura CCC corresponde à fase A7 (70,59% vol.) enquanto a fase C14 corresponde à fase B7 (29,41% vol.). o parâmetro de rede teórico para fase A7, considerando uma estrutura CCC, é equivalente a a = 3,4512 Å (diferença de 0,60%), enquanto para a fase B7 equivale a a = 3,3036 Å (diferença de -3,70%). Embora a fase A7 possua estrutura CCC, sua entropia configuracional é de -1,45R, que não atende aos critérios para classificação como alta entropia. Portanto, na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf não houve formação de fases de alta entropia.

Também foram encontradas as contaminações de Fe-α, parâmetro de rede a = 2,8660 Å, óxido de ferro (Fe_2O_3) com estrutura Pbcn e parâmetros a =7,0620 Å, b = 4,8110 Å e c = 5,0020 Å, e carbeto de ferro (Fe_3C) com estrutura P 63 2 2 e parâmetros de rede a = 4,7670 Å e c = 4,3540 Å. Todas essas contaminações são provenientes da lima utilizada na produção do pó a partir da liga.

Tabela 16 - Área dos picos de DRX presentes na liga 07 – (Al,Cr)ZrNbHf.

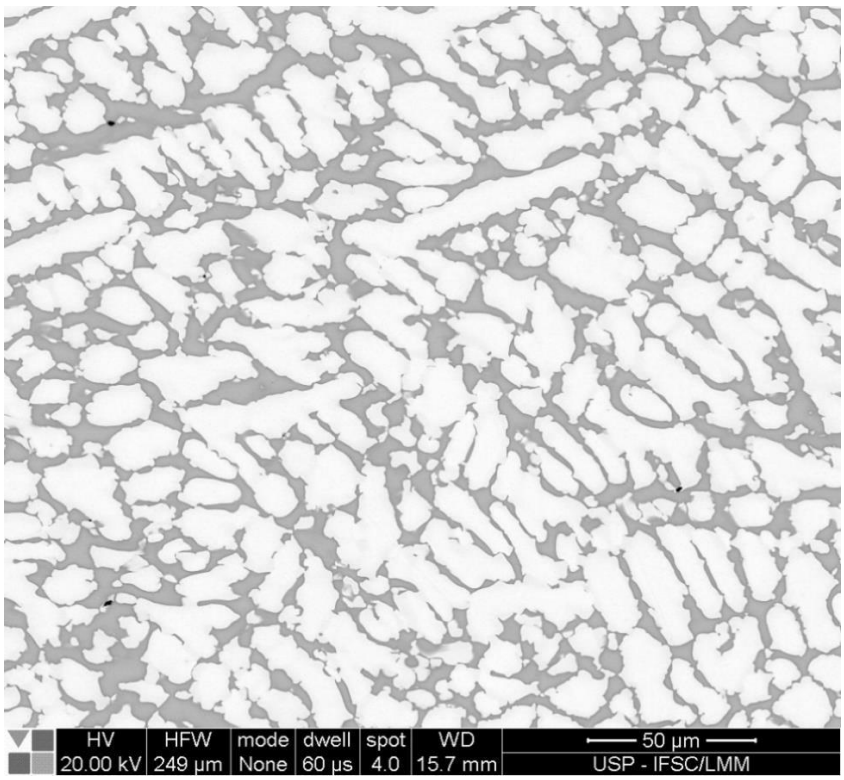
Fase	Pixels medidos	Fração de pixels ocupados	Pixels ocupados	área ocupada
CCC	660450	2,998%	19800	66,0%
C14	660450	1,662%	10977	36,6%
Fe_2O_3	660450	0,204%	1347	4,5%
Fe_3C	660450	0,387%	2556	8,5%
Fe	660450	0,348%	2298	7,7%

Fonte: Próprio autor

5.3.8 08 – (Al,Cr)TiMoHf

A microestrutura formada na liga 08 – (Al,Cr)TiMoHf é observada na Figura 44. Analisando a imagem, é possível ver a formação de uma fase primária dendrítica de coloração mais clara em uma matriz cinza. Os pequenos pontos pretos visíveis na imagem são poros.

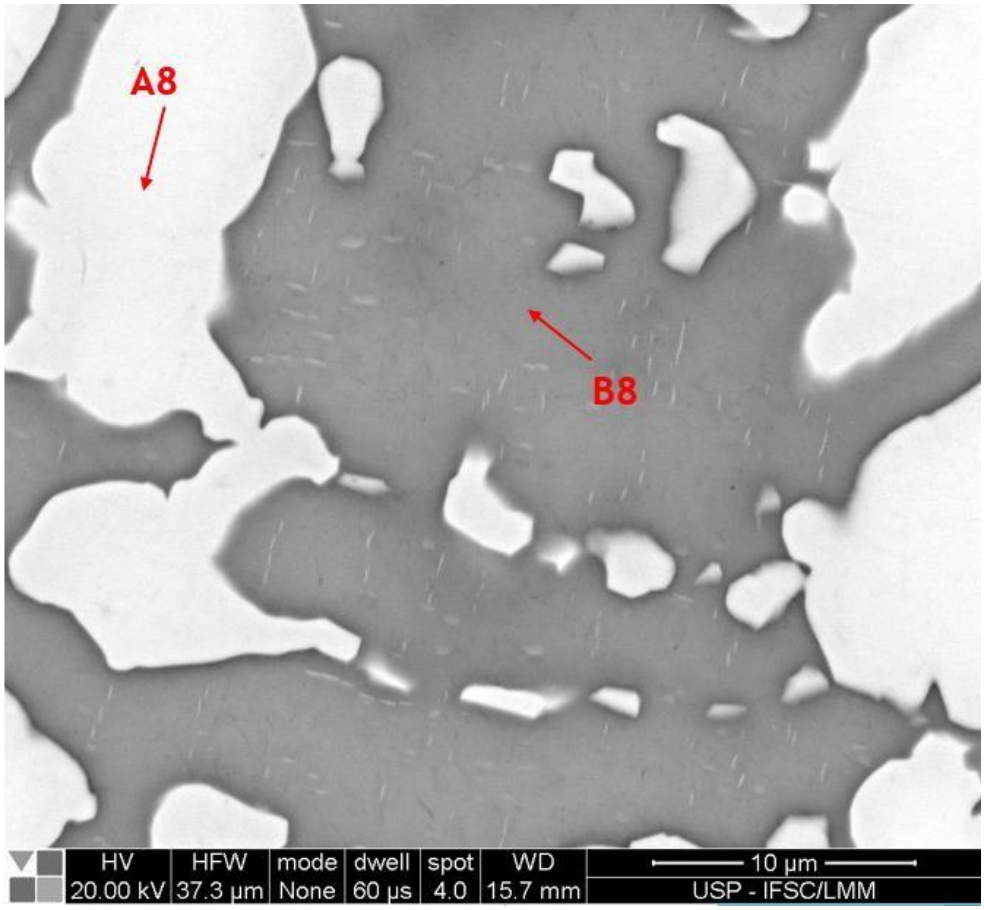
Figura 44 - Microestrutura formada na liga 08 – (Al,Cr)TiMoHf.



Fonte: Próprio autor

Observando a Figura 45, nota-se a presença de uma fase clara com formato acicular e dispersa na fase cinza, que parece crescer em direções cristalográficas específicas, indicando, portanto, uma provável precipitação no estado sólido. A fase primária foi nomeada de A8 e a fase cinza foi nomeada de B8. Como a fase dispersa possui dimensões muito pequenas, não foi possível obter sua composição química por EDS.

Figura 45 - Fases formadas na liga 08 – (Al,Cr)TiNbHf.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 17 mostra a composição química obtida para as fases presentes na amostra. Nota-se que existe um maior acúmulo de molibdênio e háfnio na fase primária A8, enquanto a fase B8 concentra a maior parte do titânio da liga. A entropia calculada para cada uma das fases é 1,54R para A8 e 1,44R para B8. Portanto, somente a fase A8 se enquadraria na definição de alta entropia.

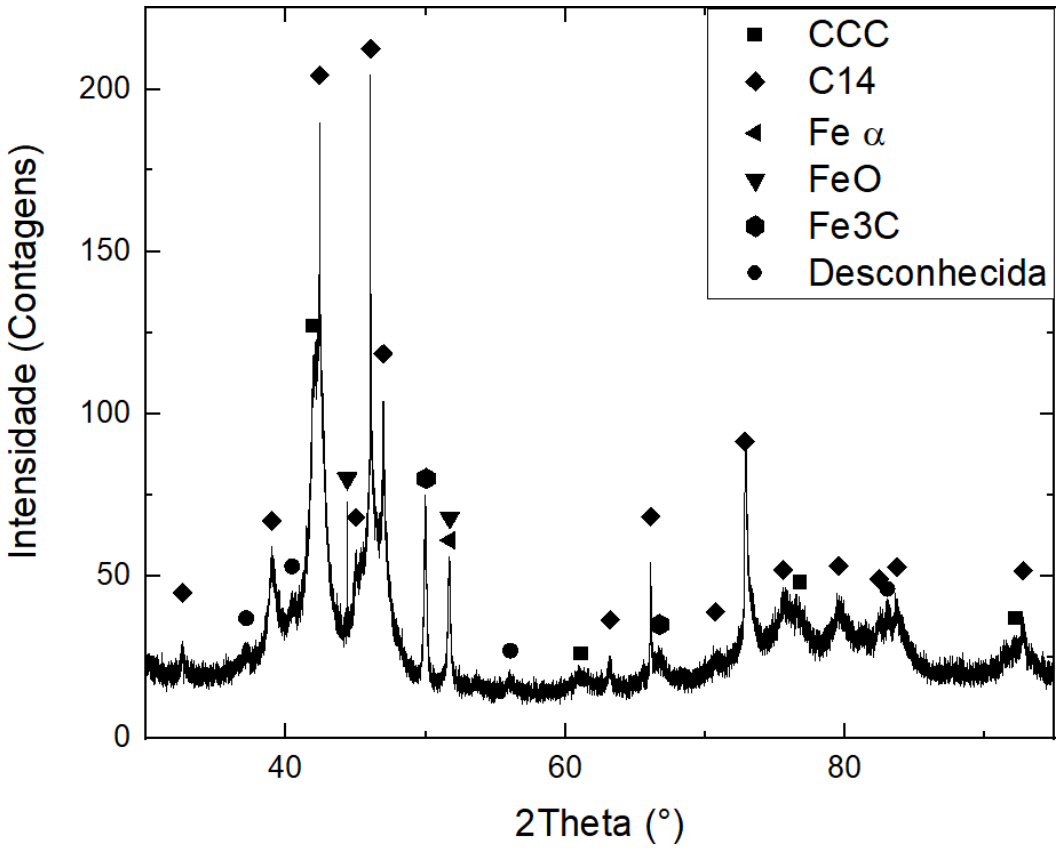
Tabela 17 - Composição química das fases presentes na liga 08 – (Al,Cr)TiMoHf.

Fases	Fração	Al	Cr	Ti	Mo	Hf
A8	69,28%	13,4 ± 0,8	14,6 ± 0,5	13,3 ± 0,5	29 ± 2	29,4 ±0,7
B8	30,72%	13,9 ± 0,8	7,5 ± 0,3	42 ± 2	19,8 ± 0,9	16,0 ± 0,4

Fonte: Próprio autor

A Figura 46 apresenta o padrão de difração obtido a partir da liga 08 – (Al,Cr)ZrNbHf. Analisando o difratograma obtido, é possível identificar um conjunto de picos com intensidade reduzida e alargamento que são associados a uma fase CCC com parâmetro de rede de a = 3,47682 Å. Também foi identificada uma fase C14 com parâmetros de rede iguais a a = 5,29399 Å e c = 8,66498 Å que corresponde aos picos finos com alta intensidade. É possível que haja alguma textura dessa fase devido à intensidade relativa dos picos não corresponder ao esperado.

Figura 46 - Padrão de difração da liga 08 – (Al,Cr)ZrNbHf.



Fonte: Próprio autor

Também foram encontrados picos referentes a contaminações que ocorreram durante o processamento da liga. Esses picos são referentes as fases seguintes: Fe–α, a = 2,8660 Å, óxido de ferro (FeO) com estrutura Fm-3m e a = 4,0540 Å, e carbeto de ferro (Fe_3C) com estrutura P 63 2 2 e parâmetros a = 4,7670 Å e c = 4,3540 Å. Também foram encontrados diversos picos cujo sistema cristalino não pôde ser identificado. Tais picos foram marcados como desconhecidos.

É possível que esses picos sejam referentes à fase com crescimento acicular visualizada nas imagens de MEV da amostra. Para determinação das estruturas referentes as fases A8 e B8, foi realizada uma comparação entre as frações volumétricas de cada uma das com a área dos picos das fases dispostas na Tabela 18. Seguindo os valores da expostos, é possível afirmar que a fase A8 (69,28% vol.) possui a estrutura CCC, enquanto a fase B18 (30,72% vol.) é relacionada a estrutura C14. Observando o parâmetro de rede teórico para cada uma das fases do MEV, caso possuam estrutura CCC, temos os valores: a = 3,3071 Å para a fase A8 (diferença de -4,88%) e a = 3,3028 Å para fase B8 (diferença de -5,00%). A comparação entre os parâmetros de rede experimental e calculado estão de acordo com os resultados da comparação da área dos picos de DRX, no entanto, vale ressaltar que os valores são muito próximos entre si e apresentam grande discrepância em relação ao valor experimental. Deste modo, a fase A8, possuindo estrutura CCC e entropia configuracional equivalente à -1,54R, é definida como uma nova fase de alta entropia não registrada na literatura até o momento.

Tabela 18 - Área dos picos de DRX presentes na liga 08 – (Al,Cr)TiMoHf

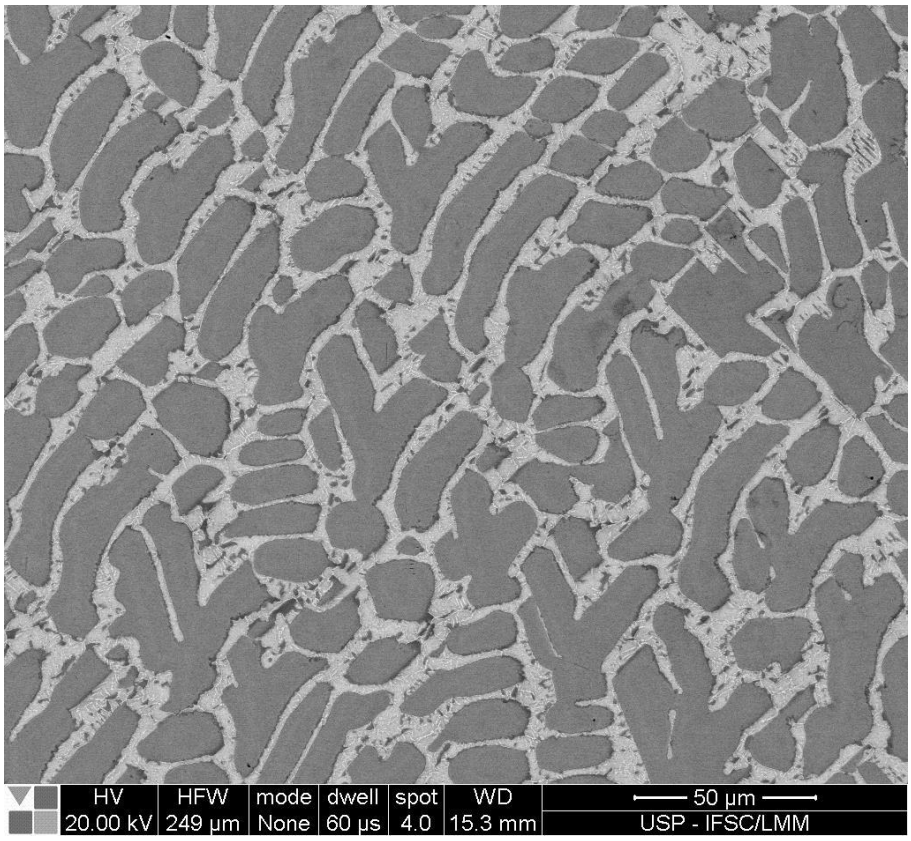
Fase	**Pixels medidos**	**Fração de pixels ocupados**	**Pixels ocupados**	**área ocupada**
CCC	660450	1,409%	9306	31,0%
C14	660450	1,315%	8685	28,9%
Fe_3O_4	660450	0,347%	2292	7,6%
Fe	660450	0,254%	1678	5,6%
FeO	660450	0,232%	1532	5,1%
Desconhecida	660450	0,386%	2549	8,5%

Fonte: Próprio autor

5.3.9 09 – (Al,Cr)ZrMoHf

A Figura 47 mostra a microestrutura formada na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf. Analisando a imagem, vê-se a formação de uma fase primária de coloração mais escura que aparenta acumular mais elementos leves. Além desta fase, existe uma região mais clara que aparenta ser formada por diversas fases.

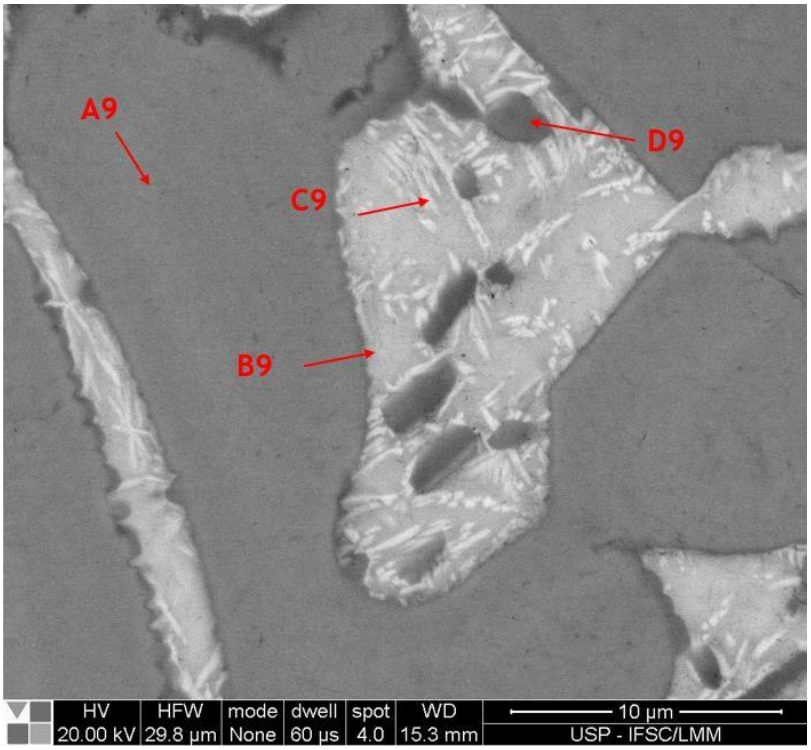
Figura 47 – Microestrutura formada na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf.



Fonte: Próprio autor

A Figura 48 mostra uma maior ampliação da amostra permitindo a observação de mais detalhes. Primeiramente, observa-se que a fase primária, chamada de A9, aparenta ter um crescimento facetado em algumas regiões. Existe uma matriz de coloração cinza que foi nomeada de B9 onde estão dispersas outras duas fases. A fase marcada como C9 apresenta um crescimento acicular e sua coloração indica que é formada majoritariamente por elementos pesados. A última fase encontrada nessa liga foi chamada de D9 e aparece dispersa tanto em meio à fase B9 como na fase A9. Sua coloração mais escura indica que possui maior concentração de elementos leves.

Figura 48 - Fases formadas na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf.



Fonte: Próprio autor

As composições químicas das fases presentes na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf foram obtidas por EDS e estão dispostas na Tabela 19. Observa-se que a fase A9 acumula a maior quantidade de molibdênio, enquanto as fases B9 e C9 possuem maiores concentrações de zircônio e háfnio. A fase D9 é que acumula a maior quantidade de cromo na liga. A entropia configuracional calculada para as fases A9, B9, C9 e D9 são respectivamente -1,53R, -1,22R. -1,16R e -1,59R. Sendo, portanto, somente as fases A9 e D9 candidatas a fases de alta entropia caso apresentem estrutura cristalina simples. Convém lembrar que esta liga foi a que apresentou a maior discrepância entre a densidade medida e a teórica calculada para uma fase CCC. A presença de muitas fases indica a origem dessa discrepância.

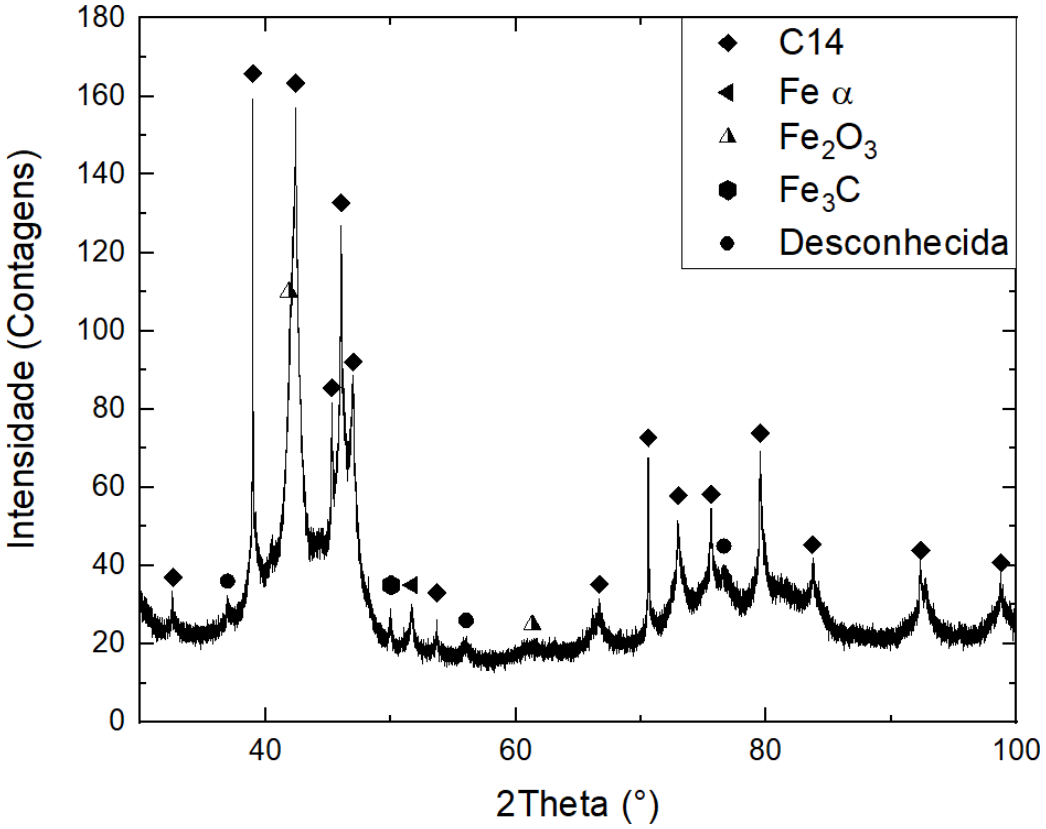
Tabela 19 - Composição química das fases presentes na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf.

Elementos	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Zr**	**Mo**	**Hf**
A9	68,72%	10,9 ± 0,6	16,9 ± 0,6	15,7 ± 0,9	34 ± 2	22,4 ± 0,6
B9	23,67%	13,3 ± 0,7	2,1 ± 0,2	47 ± 3	5,3 ± 0,5	31,5 ± 0,8
C9	2,86%	7,9 ± 0,5	3,45 ± 0,2	51 ± 3	4,3 ± 0,5	33,7 ± 0,8
D9	4,75%	15,4 ± 0,9	24,9 ± 0,8	21 ± 1	17,7 ± 0,9	20,7 ± 0,6

Fonte: Próprio autor

O padrão de difração obtido para a liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf é apresentado na Figura 49. Analisando o difratograma foi possível identificar os picos referentes a uma estrutura C14 com parâmetros de rede iguais a *a* = 5,30451 Å e *c* = 8,6552 Å. Além destas. Foram encontradas as fases contaminantes a seguir. Fe α com estrutura CCC e a = 2,8660 Å. Óxido de ferro (Fe_2O_3) com estrutura Aba2 e parâmetros a = 6,5240 Å, b = 4,7020 Å e c = 4,603 Å. Carbeto de ferro (Fe_3C) com estrutura P 63 2 2 e parâmetros a = 4,7670 Å e c = 4,3540 Å. Pelas imagens de MEV feitas anteriormente foram identificadas quatro fases com composições distintas, no entanto é possível que os picos referentes as estas fases estejam mascarados pelo alto ruído presente no padrão de difração das amostras. No gráfico existe um conjunto de picos não identificados que podem ser referentes às demais fases presentes na amostra.

Figura 49 - Padrão de difração da liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 20 apresenta os valores determinados para a área sobre os picos das fases determinadas por DRX da liga 09 – (Al,Cr)ZrMohf. A partir destes dados, é possível associar a fase intermetálica C14 a fase A9 que se apresenta em maior quantidade.

Tabela 20 - Área dos picos de DRX presentes na liga 09 – (Al,Cr)ZrMoHf

Fase	**Pixels medidos**	**Fração de pixels ocupados**	**Pixels ocupados**	**área ocupada**
C14	660450	3,177%	20982	69,9%
Fe_2O_3	660450	0,332%	2193	7,3%
Fe	660450	0,197%	1301	4,3%
Fe_3C	660450	0,182%	1202	4,0%
Desconhecida	660450	0,465%	3071	10,2%

Fonte: Próprio autor

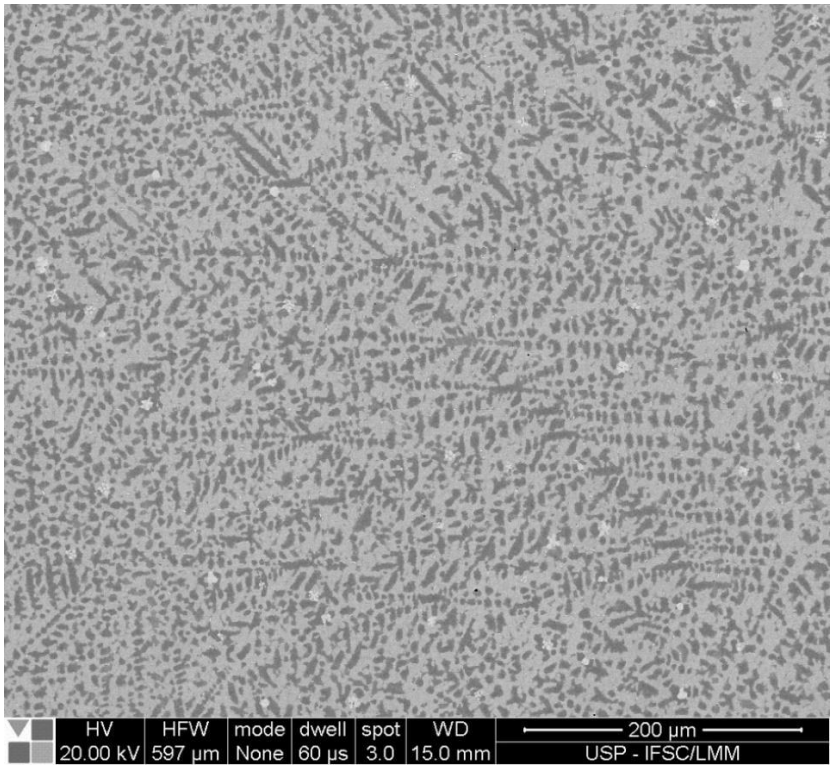
Como não foi possível identificar nenhuma estrutura cristalina simples, CCC ou CFC, conclui-se que nenhuma das fases seja composta por solução sólida simples e que não existe nenhuma fase de alta entropia de interesse nessa liga.

5.3.10 10 – (Al,Cr)NbMoHf

A micrografia da liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf é exibida na Figura 50. Analisando a imagem, observa-se uma matriz com coloração cinza e a presença de uma fase que concentra elementos mais leves. Também é visível a presença de fases mais claras distribuídas na matriz.

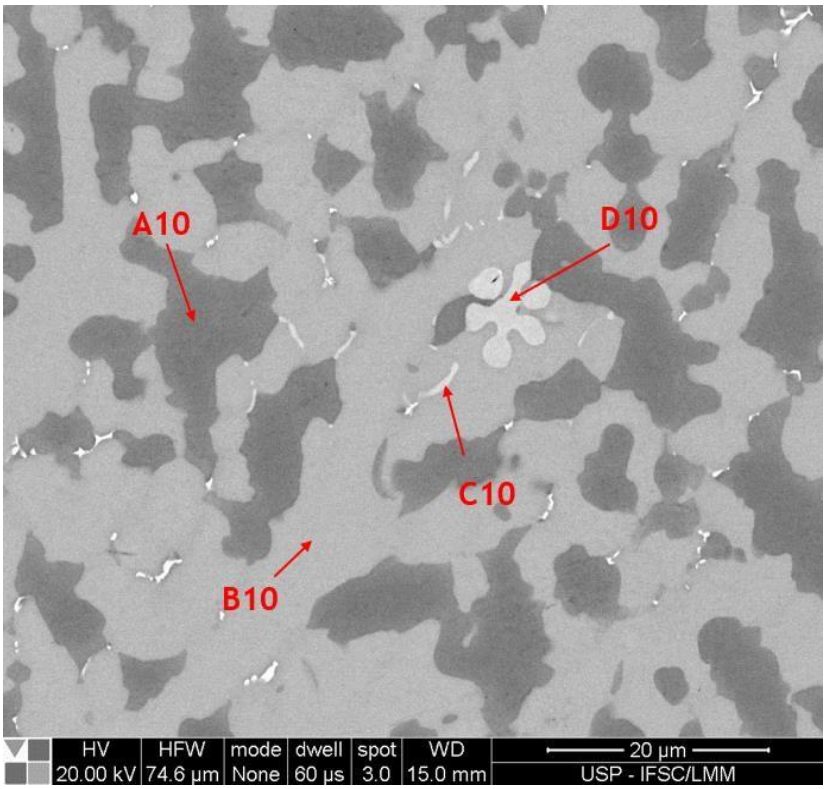
A Figura 51 mostra uma região mais detalhada da amostra. Observando a imagem, nota-se que, além da fase nomeada como A10, existe mais duas fases brancas C10 e D10 imersas na matriz B10. Embora possuam coloração semelhante, as fases C10 e D10 apresentam diferenças muito grandes em sua morfologia. A fase C10 cresce de maneira acicular enquanto a fase D10 parece ter um crescimento mais simétrico e equiaxial.

Figura 50 - Microestrutura formada na liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf.



Fonte: Próprio autor

Figura 51 - Fases formadas na liga10 – (Al,Cr)NbMoHf.



Fonte: Próprio autor

As composições químicas das fases encontradas foram determinadas por EDS e estão dispostas na Tabela 21. Devido ao tamanho pequeno da fase C10, a composição química determinada não possui grande precisão podendo ser influenciada pela fase da matriz B10. Observando a tabela, nota-se que a fase A10 é mais rica em molibdênio, a fase B10 é mais rica em háfnio e a fase C10 é mais rica em nióbio. As análises mostraram que a fase D10 é composta basicamente por háfnio e oxigênio, indicando que esta fase é, muito provavelmente, HfO_2. A presença dessa grande quantidade de oxigênio na amostra pode ser proveniente de alguma contaminação durante o processamento ou de óxidos embebidos na matéria prima. A entropia calculada para as fases A10, B10 e C10 são respectivamente -1,40R, -1,57R e -1,43R. Sendo, portanto, somente a fase B10 candidata a uma fase de alta entropia caso apresente estrutura cristalina simples.

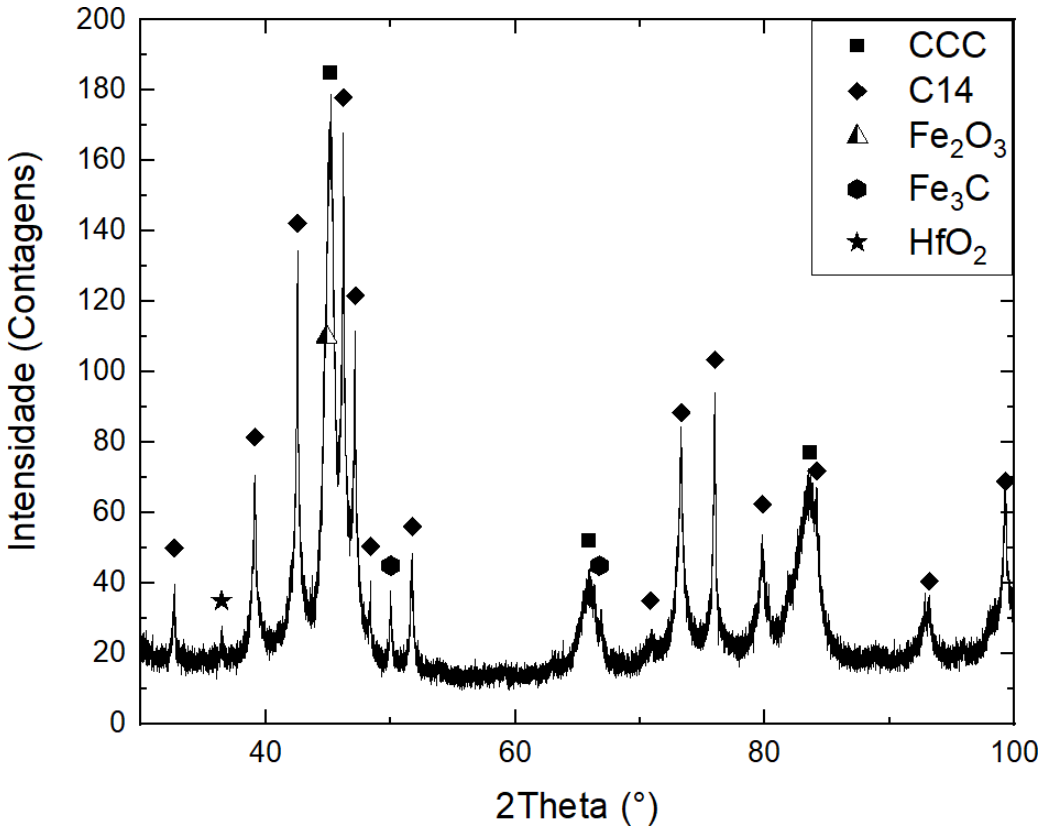
Tabela 21 - Composição química das fases presentes da liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf.

Elementos	**Fração**	**Al**	**Cr**	**Nb**	**Mo**	**Hf**	**O**
A10	36,82%	6,8 ± 0,5	6,7 ± 0,4	33 ± 2	36 ± 2	17,4 ± 0,8	-
B10	61,77%	15 ± 1	17 ± 1	15,5 ± 0,7	23 ± 1	30 ± 1	-
C10	0,67%	10,5 ± 0,7	6,9 ± 0,4	40 ± 2	18 ± 1	25 ± 1	-
D10	0,74%	-	-	-	-	27,8 ± 0,8	72 ± 6

Fonte: Próprio autor

A Figura 52 apresenta o padrão de difração obtido a partir da a liga 10 (Al,Cr)NbMoHf. Analisando o difratograma da amostra pôde-se identificar uma estrutura CCC referente ao conjunto de picos alargados. O parâmetro de rede para essa estrutura é a = 3,2510 Å. Além dessa estrutura, também foi identificada uma fase de Laves C14 com parâmetros de rede de a = 5,28 Å e c = 8,64 Å. Também foram encontradas fases provenientes de contaminações: óxido de ferro (Fe_2O_3) com estrutura Aba2 e parâmetros a = 6,5240 Å, b = 4,7020 Å e c = 4,603 Å, carbeto de ferro (Fe_3C) com estrutura P 63 2 2 e parâmetros a = 4,7670 Å e c = 4,3540 Å e HfO_2, identificado, portanto, como a fase D10 na análise de MEV

Figura 52 – Padrão de difração da liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf.



Fonte: Próprio autor

Realizando a comparação entre os parâmetros de rede calculados para cada uma das fases encontradas no MEV, supondo uma célula CCC, temos os seguintes valores e suas diferenças: a = 3,2839 Å para fase A10 (diferença de 1,01%), a = 3,3070 Å para fase B10 (diferença de 1,72%) e a = 3,3465 Å para fase C10 (diferença de 2,94%). Uma análise inicial sugeriria que a fase mais provável de possuir estrutura CCC seria A10. No entanto, esse padrão não se repete ao analisar área dos picos obtidos por DRX. Ao observar os dados Tabela 22, a fase CCC, que se apresenta em maior quantidade corresponde a fase B10 (61,77% vol.). Enquanto a A10 (36,82%) em menor quantidade seria melhor associada a fase intermetálica C14. A imprecisão do método de determinação de fases por comparação dos parâmetros de rede calculados discutida anteriormente leva a escolha do método alternativo para definir a quais fases do MEV as estruturas determinadas por DRX pertencem. Portanto, a fase B10, possuindo estrutura CCC e valor de entropia configuracional equivalente a -1,57R é definida como uma nova fase de alta entropia não listada na literatura.

Tabela 22 - Área dos picos de DRX presentes na liga 10 – (Al,Cr)NbMoHf

Fase	**Pixels medidos**	**Fração de pixels ocupados**	**Pixels ocupados**	**área ocupada**
CCC	660450	3,283%	21683	72,3%
C14	660450	2,921%	19292	64,3%
Fe_3C	660450	0,232%	1532	5,1%
Fe_2O_3	660450	0,189%	1248	4,2%
HfO_2	660450	0,182%	1202	4,0%

Fonte: Próprio autor

A seguir é apresentada a Tabela 23, que resume as fases encontradas em todas as ligas por microscopia eletrônica de varredura e as respectivas estruturas determinadas a partir das difrações de raios-x.

É importante ressaltar que todas as ligas possuem fases não identificadas e que em alguns casos não foi possível associar a composição química com a estrutura das fases encontradas.

Embora seja necessária a realização de refinamentos ou de ensaios mais detalhados para associar as estruturas identificadas por DRX às fases visualizadas por MEV, as intensidades e áreas relativas dos picos, bem como o cálculo da célula unitária CCC, usados para correlacionar a composição química ao sistema cristalino, foram suficientes para uma conclusão razoável.

Desse modo, as fases associadas a estruturas CCC são: A1, A3, A5, A7, A8 e B10. Dessas sete fases com estrutura CCC, apenas A5 e A7 não possuem entropia configuracional maior ou igual a 1,5R. Portanto, pelas definições mais usadas na literatura, foram encontradas cinco fases de alta entropia com estrutura CCC.

Pesquisas na literatura feitas durante o desenvolvimento deste estudo encontraram trabalhos publicados com fases do sistema Al-Cr-Ti-Nb-Mo em composições diferentes da encontrada neste trabalho (SENKOV et al., 2018b). As ligas desse sistema apresentadas na literatura apresentam uma fase CCC com crescimento dendrítico na condição bruta de fusão e precipitação de Ti-β na região interdendrítica (CHEN et al., 2016; LIU et al., 2014). É possível que essa fase primária corresponda à mesma fase encontrada neste trabalho, mas com composição química diferente já que as fases de alta entropia apresentam uma grande faixa de composição química.

Tabela 23 - Composições e estruturas definidas.

Liga	Fase	Composição	ΔS	Estrutura
01-00 (AlCr)TiZrNb	A1	$Al_{11,1}Cr_{7,7}Ti_{28,5}Zr_{22,4}Nb_{30,3}$	1,50	CCC
	B1	$Al_{12,9}Cr_{18,7}Ti_{21,4}Zr_{25,0}Nb_{22,0}$	1,58	C14 / C15
02-00 (AlCr)TiZrMo	A2	$Al_{11,9}Cr_{12,5}Ti_{23,4}Zr_{24,8}Mo_{28,2}$	1,56	C14 / Desconhecido
	B2	$Al_{13,5}Cr_{13,3}Ti_{27,5}Zr_{15,3}Mo_{12,4}$	1,52	
	C2	$Al_{9,8}Cr_{5,0}Ti_{53,1}Zr_{17,2}Mo_{9,2}$	1,24	
03-00 (AlCr)TiNbMo	A3	$Al_{12,8}Cr_{12,5}Ti_{24,9}Nb_{24,9}Mo_{24,9}$	1,56	CCC
	B3	-	-	-
04-00 (AlCr)TiZrHf	A4	$Al_{12,8}Cr_{4,6}Ti_{28,1}Zr_{27,00}Hf_{27,5}$	1,47	Desconhecido
	B4	$Al_{12,6}Cr_{14,1}Ti_{24,3}Zr_{23,8}Hf_{25,2}$	1,57	
05-00 (AlCr)ZrNbMo	A5	$Al_{4,2}Cr_{5,8}Zr_{6,9}Nb_{38,1}Mo_{45,1}$	1,21	CCC
	B5	$Al_{15,3}Cr_{14,4}Zr_{30,6}Nb_{19,6}Mo_{20,1}$	1,57	C14
	C5	$Zr_{71,0}O_{29,0}$	-	-
06-00 (AlCr)TiNbHf	A6	$Al_{12,4}Cr_{9,1}Ti_{26,1}Nb_{28,0}Hf_{24,4}$	1,53	CCC
	B6	$Al_{12,7}Cr_{23,0}Ti_{19,7}Nb_{18,5}Hf_{26,1}$	1,58	C14
07-00 (AlCr)ZrNbHf	A7	$Al_{11,2}Cr_{4,1}Zr_{27,0}Nb_{30,7}Hf_{27,1}$	1,45	CCC
	B7	$Al_{15,0}Cr_{30,7}Zr_{16,9}Nb_{18,4}Hf_{19,0}$	1,57	C14
08-00 (AlCr)TiMoHf	A8	$Al_{13,4}Cr_{14,6}Ti_{13,3}Mo_{29,0}Hf_{29,4}$	1,54	CCC
	B8	$Al_{13,9}Cr_{7,5}Ti_{42,0}Mo_{19,8}Hf_{16}$	1,44	C14
09-00 (AlCr)ZrMoHf	A9	$Al_{10,9}Cr_{16,9}Zr_{15,7}Mo_{34,0}Hf_{22,4}$	1,53	C14 / Desconhecido
	B9	$Al_{13,3}Cr_{2,1}Zr_{48,0}Mo_{5,3}Hf_{31,5}$	1,22	
	C9	$Al_{7,9}Cr_{3,4}Zr_{51,0}Mo_{4,3}Hf_{33,7}$	1,16	
	D9	$Al_{15,4}Cr_{24,9}Zr_{21,0}Mo_{17,7}Hf_{20,7}$	1,59	
10-00 (AlCr)NbMoHf	B10	$Al_{15,0}Cr_{17,0}Nb_{15,5}Mo_{23,0}Hf_{30,0}$	1,57	CCC
	A10	$Al_{6,8}Cr_{6,7}Nb_{33,0}Mo_{36,0}Hf_{17,4}$	1,40	C14 / Desconhecido
	C10	$Al_{10,5}Cr_{6,9}Nb_{40,0}Mo_{18,0}Hf_{25,0}$	1,43	
	D10	$Hf_{27,8}O_{72,0}$	-	-

Fonte: Próprio autor

Para as demais ligas produzidas neste trabalho, não foram encontrados estudos semelhantes na literatura. Conclui-se, portanto, que ao menos 4 novas fases refratárias CCC de

alta entropia foram encontradas no presente trabalho. A Tabela 24, abaixo, resume as fases de alta entropia encontradas em comparação com a literatura.

Tabela 24 - Fases de alta entropia encontradas

Liga produzida	**Nomenclatura fase**	**Composição química**	**ΔS/R**	**Menção na literatura**
01-(AlCr)TiZrNb	A1	$Al_{11.1}Cr_{7.7}Ti_{28.6}Zr_{22.4}Nb_{30.3}$	1.50	Não
03-(AlCr)TiNbMo	A3	$Al_{12.8}Cr_{12.5}Ti_{24.9}Nb_{24.9}Mo_{24.9}$	1.56	Provável
06-(AlCr)TiNbHf	A6	$Al_{12.5}Cr_{9.1}Ti_{26.1}Nb_{28.0}Hf_{24.4}$	1.53	Não
08-(AlCr)TiMoHf	A8	$Al_{13.5}Cr_{14.6}Ti_{13.3}Mo_{29.2}Hf_{29.4}$	1.54	Não
10-(AlCr)NbMoHf	B10	$Al_{15.0}Cr_{17.2}Nb_{15.5}Mo_{22.7}Hf_{29.6}$	1.57	Não

Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida para o processamento de ligas refratárias de alta entropia, por meio de fusão a arco elétrico, mostrou-se bem-sucedida, promovendo a completa homogeneização dos elementos com alto ponto de fusão e ainda atingindo variação máxima de 0,21% na massa final das amostras devido à evaporação dos elementos com maior pressão de vapor. Dado que indica, portanto, pouca evaporação desses elementos, no caso deste trabalho, cromo e alumínio. O melhor método de síntese corresponde ao 4° método testado, onde a produção de uma liga primária é feita com adição gradual do elemento de maior ponto de fusão movendo a composição para uma próxima de um eutético.

Em meio a todas as ligas produzidas no trabalho, foram encontradas cinco fases em que as composições químicas e estrutura cristalina CCC atendem às definições mais comuns na literatura para ligas de alta entropia. A saber:

- Fase A1 - $Al_{11,1}Cr_{7,7}Ti_{28,5}Zr_{22,4}Nb_{30,3}$
- Fase A3 - $Al_{12,8}Cr_{12,5}Ti_{24,9}Nb_{24,9}Mo_{24,9}$
- Fase A5 - $Al_{4,2}Cr_{5,8}Zr_{6,9}Nb_{38,1}Mo_{45,1}$
- Fase A9 - $Al_{10,9}Cr_{16,9}Zr_{15,7}Mo_{34,0}Hf_{22,4}$
- Fase B10 - $Al_{6,8}Cr_{6,7}Nb_{33,0}Mo_{36,0}Hf_{17,4}$

Destas 5 fases somente uma delas, A3, possui composição química semelhante a uma fase já reportada na literatura. Quanto às outras quatro fases, até onde foi possível pesquisar, não há citações na literatura até o momento, e, provavelmente, correspondem a fases refratárias de alta entropia inéditas.

As fases de alta entropia encontradas abrem a possibilidade para a tentativa de sintetização de ligas refratárias monofásicas ainda não reportadas. Ainda existe a possibilidade de que mais duas das fases encontradas, com estrutura CCC neste estudo (A5 e A7), possam ser ajustadas em sua composição química para atendam à definições de alta entropia (mínimo 1,5R) já que ambas possuem estrutura simples CCC.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar novas ligas com a composição química das fases de alta entropia formadas para obtenção de ligas monofásicas e submetê-las a ensaios mecânicos para avaliar seu desempenho em comparação a materiais destinados para operação em altas temperaturas.
- Aprimoramento da metodologia de processamento para minimizar a contaminação das ligas.
- Estudo do comportamento térmico das ligas por meio de ensaios de DSC para avaliar se as fases determinadas se mantêm em altas temperaturas a fim de encontrar uma possível temperatura limite de aplicação.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEDNARCIK, Jozef; MICHALIK, Stefan; KOLESAR, Vladimir; RÜTT, Uta; FRANZ, Hermann. In situ XRD studies of nanocrystallization of Fe-based metallic glass: A comparative study by reciprocal and direct space methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, *[S. l.]*, v. 15, n. 22, p. 8470–8479, 2013. DOI: 10.1039/c3cp44445g.

BEKE, D. L.; ERDÉLYI, G. On the diffusion in high-entropy alloys. **Materials Letters**, *[S. l.]*, v. 164, p. 111–113, 2016. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.028. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.028.

CHEN, H.; KAUFFMANN, A.; GORR, B.; SCHLIEPHAKE, D.; SEEMÜLLER, C.; WAGNER, J. N.; CHRIST, H. J.; HEILMAIER, M. Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al. **Journal of Alloys and Compounds**, *[S. l.]*, v. 661, p. 206–215, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.11.050.

CHEN, Jian; ZHOU, Xueyang; WANG, Weili; LIU, Bing; LV, Yukun; YANG, Wei; XU, Dapeng; LIU, Yong. **A review on fundamental of high entropy alloys with promising high–temperature propertiesJournal of Alloys and Compounds**Elsevier B.V., , 2018. a. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.067. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067.

CHEN, Ruirun; QIN, Gang; ZHENG, Huiting; WANG, Liang; SU, Yanqing; CHIU, Yu Lung; DING, Hongsheng; GUO, Jingjie; FU, Hengzhi. Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility. **Acta Materialia**, *[S. l.]*, v. 144, p. 129–137, 2018. b. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.10.058. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.058.

CHENG, Chun-Yang; YANG, Ya-Chu; ZHONG, Yi-Zhen; CHEN, Yang-Yuan; HSU, Tung; YEH, Jien-Wei. Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, *[S. l.]*, p. 1–13, 2017. DOI: 10.1016/j.cossms.2017.09.002. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028617300591.

COUZINIÉ, J. P.; DIRRAS, G. Body-centered cubic high-entropy alloys: From processing to underlying deformation mechanisms. **Materials Characterization**, *[S. l.]*, v. 147, n. July 2018, p. 533–544, 2019. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.07.015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.07.015.

DĄBROWA, Juliusz; ZAJUSZ, Marek; KUCZA, Witold; CIEŚLAK, Grzegorz; BERENT, Katarzyna; CZEPPE, Tomasz; KULIK, Tadeusz; DANIELEWSKI, Marek. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, *[S. l.]*, v. 783, p. 193–207, 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.300.

DEL GROSSO, M. F.; BOZZOLO, G.; MOSCA, H. O. Modeling of high entropy alloys of refractory elements. **Physica B: Condensed Matter**, *[S. l.]*, v. 407, n. 16, p. 3285–3287, 2012. DOI: 10.1016/j.physb.2011.12.088. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.088.

FAZAKAS, E.; ZADOROZHNYY, V.; VARGA, L. K.; INOUE, A.; LOUZGUINE-LUZGIN, D. V.; TIAN, Fuyang; VITOS, L. Experimental and theoretical study of Ti20Zr20Hf20Nb20X20(X = v or Cr) refractory high-entropy alloys. **International Journal**

of Refractory Metals and Hard Materials, *[S. l.]*, v. 47, p. 131–138, 2014. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.07.009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.009.

GAO, M. C.; ZHANG, B.; YANG, S.; GUO, S. M. Senary Refractory High-Entropy Alloy HfNbTaTiVZr. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, *[S. l.]*, v. 47, n. 7, p. 3333–3345, 2016. DOI: 10.1007/s11661-015-3105-z.

GAO, Michael C.; YEH, Jien-Wei; ZHANG, Yong; LIAW, Peter K. **High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1007/978-3-319-27013-5_12.

GEORGE, E. P.; RAABE, Dierk; RITCHIE, R. O. High entropy alloys. **Nature Reviews Materials**, *[S. l.]*, v. 15, n. 7–8, p. 761–767, 2019. DOI: 10.1038/s41578-019-0121-4. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4.

GMBH, Max-planck-institut Eisenforschung; DÜSSELDORF, D. Consequences of Crystal Structure Differences between C14, C15, and C36 Laves Phase Polytypes for their Coexistence in Transition-Metal-Based Systems. *[S. l.]*, v. 12, p. 299–310, 2011. DOI: 10.1557/opl.2011.211.

GORSSE, S.; NGUYEN, M. H.; SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B. Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys. **Data in Brief**, *[S. l.]*, v. 21, p. 2664–2678, 2018. DOI: 10.1016/j.dib.2018.11.111. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.111.

GORSSE, Stéphane; MIRACLE, Daniel B.; SENKOV, Oleg N. Mapping the world of complex concentrated alloys. **Acta Materialia**, *[S. l.]*, v. 135, p. 177–187, 2017. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.06.027.

HAN, Z. D.; CHEN, N.; ZHAO, S. F.; FAN, L. W.; YANG, G. N.; SHAO, Y.; YAO, K. F. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys. **Intermetallics**, *[S. l.]*, v. 84, p. 153–157, 2017. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.01.007. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.01.007.

HECHT, U. et al. Multiphase solidification in multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering R: Reports**, *[S. l.]*, v. 46, n. 1–2, p. 1–49, 2004. DOI: 10.1016/j.mser.2004.07.002.

LAROSA, Carlyn R.; SHIH, Mulaine; VARVENNE, Céline; GHAZISAEIDI, Maryam. Solid solution strengthening theories of high-entropy alloys. **Materials Characterization**, *[S. l.]*, v. 151, n. February, p. 310–317, 2019. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.02.034. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.02.034.

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**, *[S. l.]*, v. 583, p. 162–169, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.102. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.102.

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**, *[S. l.]*, v. 66, p. 67–76, 2015. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.06.021.

MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related

concepts. **Acta Materialia**, *[S. l.]*, v. 122, p. 448–511, 2017. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081.

MU, Sai; WIMMER, S.; MANKOVSKY, S.; EBERT, H.; STOCKS, G. M. Influence of local lattice distortions on electrical transport of refractory high entropy alloys. **Scripta Materialia**, *[S. l.]*, v. 170, p. 189–194, 2019. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.05.032. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.032.

MURR, Lawrence E. **Handbook of Materials Structures , Properties , Processing and Performance**. [s.l: s.n.].

MURTY, B. S.; YEH, J. W.; RANGANATHAN, S. **High-Entropy Alloys**. [s.l: s.n.]. v. 5 DOI: 10.1016/B978-0-12-800251-3.00002-X. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012800251300002X.

NG, Chun; GUO, Sheng; LUAN, Junhua; SHI, Sanqiang; LIU, C. T. Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an Al0.5CoCrCuFeNi high entropy alloy. **Intermetallics**, *[S. l.]*, v. 31, p. 165–172, 2012. DOI: 10.1016/j.intermet.2012.07.001. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979512002531%5Cnhttps://drive.google.com/open?id=0B0fTxDBXtHZMRk44ZFc0RHdFMnM.

PAUL, Tumpa R.; BELOVA, Irina V.; MURCH, Graeme E. Analysis of diffusion in high entropy alloys. **Materials Chemistry and Physics**, *[S. l.]*, p. 4–11, 2017. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.06.039. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.039.

PEŠIČKA, Josef; KRÁL, Robert; DANIŠ, Stanislav; MINÁRIK, Peter; VESELÝ, Jozef; ŠÍMA, Vladimír; ŠMILAUEROVÁ, Jana. Structure and mechanical properties of FeAlCrV and FeAlCrMo medium-entropy alloys. **Materials Science and Engineering A**, *[S. l.]*, v. 727, n. April, p. 184–191, 2018. DOI: 10.1016/j.msea.2018.04.062.

PICKERING, E. J.; JONES, N. G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. **International Materials Reviews**, *[S. l.]*, v. 61, n. 3, p. 183–202, 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1180020. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09506608.2016.1180020.

PINEAU, Andre; ANTOLOVICH, Stephen D. High temperature fatigue of nickel-base superalloys - A review with special emphasis on deformation modes and oxidation. **Engineering Failure Analysis**, *[S. l.]*, 2009. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2009.01.010.

PRAVEEN, Sathiyamoorthi; KIM, Hyoung Seop. **High-Entropy Alloys: Potential Candidates for High-Temperature Applications – An OverviewAdvanced Engineering Materials**, 2018. DOI: 10.1002/adem.201700645.

REARDON, A. C. Discovering Metals — A Historical Overview. *[S. l.]*, 2011.

RUMBLE, John R. ed. **Handbook of Chemistry and Physics 99th Edition**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1007/978-3-642-14998-6_4. Disponível em: http://hbcponline.com.ezproxy.lib.vt.edu/faces/contents/InteractiveTable.xhtml?search=false&tableId=404%0Ahttp://hbcponline.com.ezproxy.lib.vt.edu/faces/contents/InteractiveTable.xhtml?search=true&tableId=33&subsCrc=101930%0Ahttp://hbcponline.com/faces/co.

SENKOV, O. N.; JENSEN, J. K.; PILCHAK, A. L.; MIRACLE, D. B.; FRASER, H. L.

Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy AlMo0.5NbTa0.5TiZr. **Materials and Design**, *[S. l.]*, v. 139, p. 498–511, 2018. a. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.11.033. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.033.

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**, *[S. l.]*, v. 509, n. 20, p. 6043–6048, 2011. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.171. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171.

SENKOV, Oleg N.; MIRACLE, Daniel B.; CHAPUT, Kevin J.; COUZINIE, Jean Philippe. Development and exploration of refractory high entropy alloys - A review. **Journal of Materials Research**, *[S. l.]*, v. 33, n. 19, p. 3092–3128, 2018. b. DOI: 10.1557/jmr.2018.153.

SHAM, T. K.; RIVERS, Mark L. A brief overview of synchrotron radiation. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, *[S. l.]*, v. 49, 2002. DOI: 10.2138/gsrmg.49.1.117.

SPIERINGS, A. B.; SCHNEIDER, M.; EGGENBERGER, R. Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts. **Rapid Prototyping Journal**, *[S. l.]*, v. 17, n. 5, p. 380–386, 2011. DOI: 10.1108/13552541111156504.

TODA-CARABALLO, I.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion. **Intermetallics**, *[S. l.]*, v. 71, p. 76–87, 2016. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.12.011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.011.

TODA-CARABALLO, I.; WRÓBEL, J. S.; DUDAREV, S. L.; NGUYEN-MANH, D.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J. Interatomic spacing distribution in multicomponent alloys. **Acta Materialia**, *[S. l.]*, v. 97, p. 156–169, 2015. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.010.

TSAI, K. Y.; TSAI, M. H.; YEH, J. W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. **Acta Materialia**, *[S. l.]*, v. 61, n. 13, p. 4887–4897, 2013. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.04.058. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058.

TSAI, Ming-Hung. Three Strategies for the Design of Advanced High-Entropy Alloys. **Entropy**, *[S. l.]*, v. 18, n. 7, p. 252, 2016. DOI: 10.3390/e18070252. Disponível em: http://www.mdpi.com/1099-4300/18/7/252.

TSAI, Ming Hung; FAN, An Chen; WANG, Heng An. Effect of atomic size difference on the type of major intermetallic phase in arc-melted CoCrFeNiX high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, *[S. l.]*, v. 695, p. 1479–1487, 2017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.286. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.286.

WANG, Yi et al. Computation of entropies and phase equilibria in refractory V-Nb-Mo-Ta-W high-entropy alloys. **Acta Materialia**, *[S. l.]*, v. 143, p. 88–101, 2018. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.10.017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.017.

WANG, Zhipeng; FANG, Qihong; LI, Jia; LIU, Bin; LIU, Yong. Effect of lattice distortion on solid solution strengthening of BCC high-entropy alloys. **Journal of Materials Science**

and Technology, *[S. l.]*, 2017. DOI: 10.1016/j.jmst.2017.07.013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2017.07.013.

YE, Y. F.; WANG, Q.; LU, J.; LIU, C. T.; YANG, Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. **Materials Today**, *[S. l.]*, v. 19, n. 6, p. 349–362, 2016. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.

YEH, Jien-wei. Recent progress in high-entropy alloys. *[S. l.]*, n. December 2006, 2014. DOI: 10.3166/acsm.31.633-648.

YEH, Jien Wei; CHEN, Swe Kai; LIN, Su Jien; GAN, Jon Yiew; CHIN, Tsung Shune; SHUN, Tao Tsung; TSAU, Chun Huei; CHANG, Shou Yi. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. **Advanced Engineering Materials**, *[S. l.]*, v. 6, n. 5, p. 299- 303+274, 2004. DOI: 10.1002/adem.200300567.

YURCHENKO, N. Yu.; STEPANOV, N. D.; GRIDNEVA, A. O.; MISHUNIN, M. V.; SALISHCHEV, G. A.; ZHEREBTSOV, S. V. Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, *[S. l.]*, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.099. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818317845.

ZHANG, Chuan; ZHANG, Fan; JIN, Ke; BEI, Hongbin; CHEN, Shuanglin. Understanding of the Elemental Diffusion Behavior in Concentrated Solid Solution Alloys. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, *[S. l.]*, v. 38, n. 4, p. 434–444, 2017. DOI: 10.1007/s11669-017-0580-5.

ZHANG, Z. H.; ZHOU, Y. H.; ZHOU, S. Y.; ZHANG, L.; YAN, M. Mechanically Blended Al: Simple but Effective Approach to Improving Mechanical Property and Thermal Stability of Selective Laser-Melted Inconel 718. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, *[S. l.]*, v. 50, n. 8, p. 3922–3936, 2019. DOI: 10.1007/s11661-019-05299-6. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11661-019-05299-6.

ZOU, Yu; MAITI, Soumyadipta; STEURER, Walter; SPOLENAK, Ralph. Size-dependent plasticity in an Nb25Mo25Ta25W25refractory high-entropy alloy. **Acta Materialia**, *[S. l.]*, v. 65, p. 85–97, 2014. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.11.049. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.049.