

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JÉSSICA VICENTE LUIZ

Avaliação experimental do sistema Cr-Nb-V: projeção *liquidus* e seção
isotérmica a 1100°C

Lorena
2023

JÉSSICA VICENTE LUIZ

Avaliação experimental do sistema Cr-Nb-V: projeção *liquidus* e seção isotérmica a 1100°C

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Versão Corrigida

Lorena

2023

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

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

Luiz, Jéssica Vicente

Avaliação experimental do sistema Cr-Nb-V:
Avaliação experimental do sistema Cr-Nb-V: projecção
liquidus e seção isotérmica a 1100°C / projecção liquidus e
seção isotérmica a 1100°C / Jéssica Vicente Luiz;
orientador Gilberto Carvalho Coelho - Versão
Corrigida. - Lorena, 2023.
103 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2023

1. Sistema cr-nb-v. 2. Projecção liquidus. 3. Seção
isotérmica a 1100 °c. I. Título. II. Coelho, Gilberto
Carvalho , orient.

Dedico minha dissertação aos meus pais Celso e Roberta

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder o dom da vida e pela tua graça.

Aos meus pais, Celso Vicente e Roberta Viana, que sempre me incentivaram e estiveram ao meu lado nos momentos difíceis e felizes da minha vida.

Aos meus irmãos, Milene Rosa e Pedro Viana, que sempre foram minhas maiores alegrias e melhores amigos.

Ao meu noivo, Marcello Salerno que participou dos meus momentos de aflições e alegrias durante esta caminhada. Agradeço o companheirismo, conforto e paciência.

Ao Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho, meu orientador, por toda paciência e os conhecimentos transmitidos durante o mestrado.

Aos colegas do grupo *Phase* por todas as discussões, conhecimentos compartilhados e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Às companheiras de departamento nesta jornada da pós-graduação, Mariana, Rafaela e Gabriela, por todos os momentos de descontração que tornaram esta caminhada mais alegre. Agradeço em especial pela amizade.

A todos os funcionários, em especial ao Serginho, aos professores e técnicos, do DEMAR que permitiram a conclusão deste trabalho.

*Aqueles que passam por nós, não vão sós,
não nos deixam sós. Deixam um pouco de
si, levam um pouco de nós.*

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

LUIZ, J.V. **Avaliação experimental do sistema Cr-Nb-V: projeção *liquidus* e seção isotérmica a 1100°C**. 2023. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

Atualmente, uma nova classe de ligas está sendo investigada pela comunidade científica, e são conhecidas como ligas de alta entropia (HEAs - *High Entropy Alloys*), ou ligas de elementos multi-principais, as quais combinam cinco ou mais elementos em proporções equiatômicas ou semi-equiatômicas. Visando futuras aplicações estruturais em elevadas temperaturas, como na indústria aeroespacial, os metais de alto ponto de fusão e baixa densidade são importantes constituintes destas ligas. Para essas aplicações, as microestruturas das ligas tendem a se aproximar do equilíbrio termodinâmico quando em uso. Neste contexto, é importante o conhecimento do equilíbrio de fases em sistemas ternários tais como o Cr-Nb-V, objeto de estudo deste trabalho. Desta forma, uma projeção *liquidus* e uma seção isotérmica a 1100 °C são propostas neste trabalho, as quais não há informações disponíveis na literatura. Essas propostas são baseadas nos resultados de caracterização microestrutural de ligas nos estados bruto de fusão e após tratamento térmico, realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX). Os resultados das amostras brutas de fusão sugerem uma projeção *liquidus* com predominância de precipitação primária da fase CCC, e duas diferentes regiões de precipitação primária das fases intermetálicas, uma delas sendo da fase de Laves C15, proveniente do binário Cr-Nb, e a outra sendo da fase de Laves C14/C36, que se transforma em C15 no resfriamento, localizada na região mais central do ternário. As análises das ligas tratadas a 1100 °C da seção isotérmica mostraram que a solubilidade máxima de vanádio na fase de Laves (C15) foi de ~34 % at. V, que é compatível com o aumento de solubilidade de vanádio com a diminuição da temperatura indicados em outras seções isotérmicas (1350 e 1000 °C) publicadas na literatura.

Palavras-chave: Sistema Cr-Nb-V. Projeção *liquidus*. Seção isotérmica a 1100 °C.

ABSTRACT

LUIZ, J.V. **Experimental evaluation of the Cr-Nb-V system: liquidus projection and isothermal section at 1100°C**. 2023. 103 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

Currently, a new class of alloys is being investigated by the scientific community, and they are known as high entropy alloys (HEAs), or multi-principal element alloys, which combine five or more elements in equiatomic or semi-atomic proportions. Aiming at future structural applications at high temperatures, such as in the aerospace industry, metals with a high melting point and low density are important constituents of these alloys. For these applications, the microstructures of the alloys tend to approach thermodynamic equilibrium when in use. In this context, it is important to know the phase equilibrium in ternary systems such as Cr-Nb-V, the object of study in this work. Thus, a liquidus projection and an isothermal section at 1100 °C are proposed in this work, in which there is no information available in the literature. These proposals are based on the results of microstructural characterization of alloys in the as-cast states and after heat treatment, carried out by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The results of the crude melting samples suggest a liquidus projection with a predominance of primary precipitation of the CCC phase, and two different regions of primary precipitation of the intermetallic phases, one of them being from the Laves C15 phase, from the Cr-Nb binary, the other being from the Laves phase C14/C36, which turns into C15 on cooling, located in the most central region of the ternary. The analysis of the alloys treated at 1100 °C of the isothermal section showed that the maximum solubility of vanadium in the Laves phase (C15) was ~34 % at. V, which is compatible with the increase in vanadium solubility with decreasing temperature indicated in other isothermal sections (1350 and 1000 °C) published in the literature.

Keywords: Cr-Nb-V System. *Liquidus* projection, Isothermal. section at 1100°C.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de ligas equiatômicas e convencionais através do triângulo de Gibbs.	20
Figura 2 - Diagramas de fases para o sistema Cr-V.	25
Figura 3 - Diagramas de fases do sistema Nb-V.	28
Figura 4 - Diagramas de fases para o sistema Cr-Nb.	32
Figura 5 - Diagramas de fases para o sistema Cr-Nb-V.	35
Figura 6 - Fluxograma ilustrativo da metodologia experimental empregada no presente trabalho.	37
Figura 7 - Projeção liquidus do sistema Cr-Nb-V obtida por extrapolação dos binários, utilizando o método CALPHAD e os parâmetros binários otimizados por Kumar et al. (1994), Gosh (2002), Lu et al. (2015)	41
Figura 8 - Projeção liquidus extrapolada para o sistema ternário Cr-Nb-V com as composições nominais (●), medidas por EDS (●) e os intervalos de composições possíveis (o) para cada amostra.	46
Figura 9 - Proposta de projeção liquidus para o sistema ternário Cr-Nb-V.	47
Figura 10 - Diagrama de fases binário (Cr-Nb) calculado proposto por Lu et al. 2015.	49
Figura 11 - Micrografias das as-cast (a) #24, (b) #21, (c) #23 e (d) #22.	50
Figura 12 - Sistema ternário Cr-Nb-V com as composições do microconstituente eutético medido por meio de EDS para a ligas #21-#24.	52
Figura 13 - Difractogramas das ligas binárias #21, #24, #23 e #22 com as fases identificadas.	52
Figura 14 - Micrografias das ligas as-cast do Grupo (2) (a) #1, (b) #11, (c) #2, (d) #17.	54

Figura 15 - Difractogramas do Grupo (2) das ligas #1, #11, #2, #3 e #17 com as fases identificadas.	55
Figura 16 - Proposta de projeção liquidus para o sistema ternário Cr-Nb-V com as ligas do grupo (2).	56
Figura 17 - Micrografias das ligas as-cast do Grupo (3) (a) -(b) #12, (c)-(d) #7.	59
Figura 18 - Mapa de fases obtido por EBSD para as ligas as-cast (a) #12 e (b) #7.	60
Figura 19 - Imagens do mapeamento elemental por EDS da liga #7.	61
Figura 20 - Difractogramas das ligas #12, #7, #13 e #15-16 com as fases identificadas.	62
Figura 21 - Proposta de projeção liquidus para o sistema ternário Cr-Nb-V com as ligas do grupo (3).	63
Figura 22 - Micrografias das ligas as-cast (a) #4, (b) #14, (c) #20 e (d) #19.	65
Figura 23 - Difractogramas das ligas #4, #14, #20, #8 e #18-19 com as fases identificadas.	67
Figura 24 - Proposta de projeção liquidus para o sistema ternário Cr-Nb-V com as ligas do grupo (4).	68
Figura 25 - Proposta de projeções liquidus para o sistema ternário Cr-Nb-V com a identificação de duas regiões de precipitação primária intermetálica.	70
Figura 26- Diagrama de fases binário (Cr-Nb) calculado proposto por Lu et al. 2015.	72
Figura 27 - Micrografias das ligas tratadas a 1100 °C por 20 dias (a) #24, (b) #21, (c) #23 e (d) #22.	74

- Figura 28 - Sistema binário Cr-Nb (a) e sistema ternários Cr-Nb-V (b) com as tie-lines demarcadas para as ligas #21-#24. 76
- Figura 29 - Difractogramas das ligas binárias #21- #24 tratadas a 1100 °C por 20 dias com as fases identificadas. 77
- Figura 30 - Micrografias das ligas tratadas e as-cast (a) #1, (b) #3, (c) #7, (d) #16, (e) #4 e (f) #5. 80
- Figura 31 – Proposta de seção isotérmica a 1100°C para o sistema ternário Cr-Nb-V com as tie-lines demarcadas. 83
- Figura 32 - Difractogramas das ligas a) #1, #2, #3, b) #12, #7, #16 e c) #4, #18, #6 e #5 tratadas a 1100 °C por 20 dias com as fases identificadas. 84
- Figura 33 - Difractogramas das ligas a) #1, #2, #3, b) #12, #7, #16 e c) #4, #18, #6 e #5 tratadas a 1100 °C por 20 dias com as fases identificadas. 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados cristalográficos dos elementos e das fases dos binários Cr-V, Nb-V e Cr-Nb.	36
Tabela 2 - Transformações invariantes e congruentes dos sistemas binários Cr-V, Nb-V e Cr-Nb.	36
Tabela 3 - Composição das ligas confeccionadas para o sistema ternário Cr-Nb-V.	42
Tabela 4 - Composições nominais e aquelas medidas por EDS nas amostras no estado bruto de fusão.	45
Tabela 5 - Reações monovariante e invariantes ternárias proposta para o sistema Cr-Nb-V.	47
Tabela 6 - Fases identificadas via DRX + EDS e caminhos de solidificação para as ligas.	48
Tabela 7 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS das ligas binárias #21-#24.	51
Tabela 8 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 2 das ligas #1-3, #11 e #17.	55
Tabela 9 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 3 das ligas #12, #7, #13 e #15-16.	63
Tabela 10 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 4 das ligas #4, #14, #20, #8, #18 e #19.	67
Tabela 11-- Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS das ligas binárias #21-#24 tratadas a 1100 °C por 20 dias.	75
Tabela 12- Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS das ligas #1-3, #12, #7, #13, #15-16, #18 #4, #6, #5 e #25 tratadas a 1100 °C por 20 dias.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Calphad	<i>CAL</i> culat <i>ion of PH</i> ase <i>Diagrams</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrada
C15	<i>Fase de Laves</i> com estrutura cúbica C15
DRX	Difratometria de Raios X
CFC	Cúbica de Face Centrada
EBSD	<i>Electron backscatter diffraction</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
HEAs	<i>High Entropy Alloys</i> (Ligas de Alta Entropia)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO	Microscopia Óptica
DFT	<i>Density Functional Theory</i>

SUMÁRIO

1	Introdução	19
2	Objetivos	22
2.1	Objetivos Gerais	22
2.2	Objetivos Específicos	22
3	Revisão da Literatura	23
3.1	Sistemas binários limítrofes	23
3.1.1	Sistema Cr-V	23
3.1.2	Sistema Nb-V	26
3.1.3	Sistema Cr-Nb	29
3.2	Sistema ternário Cr-Nb-V	33
4	Procedimento experimental	37
4.1	Fusão a arco	38
4.2	Tratamento térmico	38
4.3	Preparação metalográfica	38
4.4	Caracterização microestrutural: MEV e EDS	39
4.5	Caracterização microestrutural por EBSD	39
4.6	Caracterização microestrutural: DRX	39
5	Resultados e Discussão	40
5.1	Projeção <i>liquidus</i>	44
5.1.1	Grupo 1- ligas #21-#24	49
5.1.2	Grupo 2 (Ligas #1-3, #11 e #17)	53
5.1.3	Grupo 3 (Ligas #7, #12-13, #15- #16 e #25)	56
5.1.4	Grupo 4 (Ligas #4-6, #8, #14, #20, #18 e #19)	64
5.1.5	Conclusões da projeção <i>liquidus</i>	69
5.2	Seção isotérmica a 1100 °C	71
5.2.1	Grupo 1 (Ligas #21-#24)	71

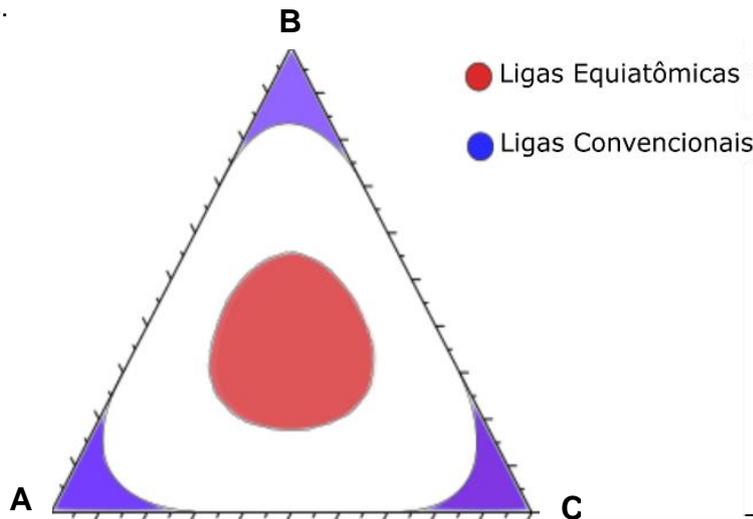
5.2.2 Grupo 2 - ligas ternárias (#1-#7, #12-#13, #15-16, #18 e #25)	78
5.2.3 Conclusões da seção isotérmica a 1100°C	85
6 Conclusões gerais	86
7 Agradecimentos	87
Referências	88
Apêndice A: Projeção <i>liquidus</i> do sistema Cr-Nb-V obtido por extrapolação dos binários utilizando o método <i>CALPHAD</i> e os parâmetros binários otimizados por Kumar (1994), Gosh (2002), Lu <i>et al.</i> (2015)	94
Anexo A: Micrografias das ligas <i>as-cast</i> em diferentes aumentos utilizadas para a interpretação da projeção <i>liquidus</i> .	98

1 Introdução

Desde os primórdios da história, a evolução da civilização humana está atrelada ao desenvolvimento de novos materiais. Um grande progresso no desenvolvimento de materiais ocorreu na Revolução Industrial, com a produção de novas ligas para aplicações tecnológicas. Estas ligas são baseadas em um elemento em maior quantidade, enquanto os outros são adicionados em menores quantidades para conferir propriedades específicas, como os aços convencionais, aços inoxidáveis, ligas de alumínio e superligas de titânio (CANTOR *et al.*, 2004; YEH *et al.*, 2004; YEH., 2016).

Recentemente, um novo conceito de desenvolvimento de materiais metálicos tem atraído o interesse da comunidade científica. Trata-se de ligas com elementos multi-principais, também conhecidas como ligas de alta entropia ou *High Entropy Alloys* (HEAs). As HEAs, por não apresentarem um elemento predominante e estarem próximas à estequiometria, as ligas equiatômicas são representadas esquematicamente no interior do triângulo de Gibbs como pode ser observado na Figura 1. Por outro lado, as ligas convencionais são representadas nos vértices por possuírem um elemento em maior quantidade. As ligas de alta entropia possuem cinco ou mais elementos metálicos em proporções equiatômicas ou semi equiatômicas (5-35 at.% para cada componente) (YEH *et al.*, 2004). De acordo com Otto *et al.* (2013) e Yeh (2016), a equimolaridade entre os elementos resulta em um aumento da entropia de mistura do sistema, o que reduz a energia livre de Gibbs da mistura, tendendo a resultar em uma microestrutura mais simples, com a formação de uma solução sólida desordenada.

Figura 1 - Representação esquemática de ligas equiatômicas e convencionais através do triângulo de Gibbs.



Fonte: Adaptado de YE *et al.* (2016).

Nas HEAs, são observadas algumas características, como elevada entropia, distorção do parâmetro de rede e a lenta difusão. A elevada entropia é importante, pois tende a estabilizar uma solução sólida simples, como CFC (cúbica de corpo centrada) e CCC (cúbica de corpo centrada). O efeito da distorção nos parâmetros de rede influencia nas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Por fim, a lenta difusão pode levar as ligas a uma maior estabilidade microestrutural, principalmente em aplicações em altas temperaturas, dificultando a precipitação de uma segunda fase que pode prejudicar as propriedades do material.

Um dos possíveis ramos para futuras aplicações das HEAs é na indústria aeroespacial, como materiais estruturais para trabalho em elevadas temperaturas. Nesta conjuntura, são requeridos materiais com baixa massa específica e boa combinação de propriedades, tais como resistência mecânica, ductilidade, tenacidade, resistência à fadiga e à fluência (YE *et al.*, 2015; CHIKUMBA; RAO, 2015; GAO, 2016). Senkov *et al.* (2013), Yurchenko *et al.* (2018), Yan *et al.* (2020), Klimenko *et al.* (2020) e Panina *et al.* (2020) estudaram HEAs constituídas de elementos de alto ponto de fusão e baixa densidade (Cr, Nb, Ti, V, Zr, por exemplo).

No contexto de aplicações em altas temperaturas, as ligas tendem a alcançar o estado de equilíbrio termodinâmico quando submetidas às condições de operação. Desta forma, estudos de sistemas ternários são importantes ferramentas

para conhecer as relações de equilíbrio de fases nas ligas de alta entropia e determinar as composições químicas apropriadas para a produção destas ligas.

Atualmente, HEAs contendo Al-Ti-V-MR1-MR2 (MR=Metal Reativo/Refratário) estão sendo estudadas pelo Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do Demar-EEL-USP. Um dos sistemas ternários de interesse é o Cr-Nb-V, para o qual existem na literatura seções isotérmicas, a 1450 °C (ENGLISH, 1961), a 900 e 1000 °C (FEDOTOV, 1974) e 1350 °C (TAKASUGI; YOSHIDA; HANADA, 1995), porém sem informações sobre projeção *liquidus*.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar experimentalmente as relações de fases no sistema ternário Cr-Nb-V complementando os estudos presentes na literatura, visando contribuir para o desenvolvimento das HEAs para aplicações em altas temperaturas.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a projeção *liquidus* do sistema Cr-Nb-V, para a qual não há informações na literatura;
- Determinar a seção isotérmica do sistema ternário Cr-Nb-V a 1100°C, no sentido de verificar e complementar as informações disponíveis na literatura para o equilíbrio de fases em temperaturas entre 1000°C e 1450°C.

3 Revisão da Literatura

3.1 Sistemas binários limítrofes

Para se investigar experimentalmente as relações de fases em um sistema ternário é importante conhecer, além das informações disponíveis para esse ternário, os estudos disponíveis na literatura a respeito dos binários limítrofes que o compõem. As informações mais relevantes sobre os binários e o ternário Cr-Nb-V são apresentadas nas próximas seções, onde são também citadas as informações sobre modelagens termodinâmicas mais recentes. O planejamento inicial da investigação experimental da projeção *liquidus* do ternário foi feito com base em uma extrapolação usando o método CALPHAD.

3.1.1 Sistema Cr-V

O sistema Cr-V apresenta completa solubilidade dos seus componentes na estrutura da fase CCC e líquida. O diagrama foi investigado experimentalmente por Carlson e Eustice (1959) que apresentaram a proposta para o diagrama de fases mostrado na Figura 2 (a). Estes autores prepararam amostras por fusão a arco a partir de elementos de alta pureza (mín 99 wt% para o Cr e ~99,7 wt% para o V), caracterizando suas microestruturas por Microscopia Ótica (MO) e Difratomia de raios X (DRX) e medindo as temperaturas *solidus* pela técnica de Pirani-Althertum. Eles reportaram a existência de um ponto de mínimo (fusão congruente) nas linhas *solidus* e *liquidus* em uma composição de aproximadamente 70 %at. Cr a 1750 °C, além dos pontos de fusão do cromo e vanádio em aproximadamente 1800 e 1870 °C, respectivamente.

Rudy (1969) realizou experimentos por meio de amostras fundidas a arco e as análises foram feitas por meio de MO e DRX. O diagrama proposto pelo autor está apresentado na Figura 2 (b) e foi reportada a não existência de um ponto de fusão congruente como mencionado por Carlson e Eustice (1959). Outra divergência encontrada pelo autor é na determinação do ponto de fusão do cromo em 1860 °C e do vanádio em 1926 °C, sendo superior em ambos os casos das temperaturas reportadas anteriormente.

Kocherzhinskij e Vasilenko (1971) confeccionaram amostras fundidas a arco e fizeram análise térmica e o diagrama proposto está apresentado na Figura 2 (c).

Eles reportaram a existência de um ponto mínimo em aproximadamente 25 %at. de Cr a 1795 °C, sendo localizado no lado oposto ao proposto por Carlson e Eustice (1959). Os pontos de fusão reportados pelos autores para os componentes foram de 1860 °C para o Cr, o mesmo mencionado por Rudy (1969), e de aproximadamente 1840 °C para o V, estando próximo do valor reportado por Carlson e Eustice (1959).

Smith, Bailey e Carlson (1982) modelaram termodinamicamente o sistema com base nos dados de atividade de pressão de vapor propostos por Aldred e Myles (1964) para os elementos puros e os resultados das amostras feitas por Carlson e Eustice (1959). O diagrama proposto pelos autores está apresentado na Figura 2 (d) onde o ponto de fusão do cromo é indicado em 1857 °C e do vanádio em 1910 °C além de indicarem o ponto de mínimo em aproximadamente 70% at. Cr a 1768 °C. A modelagem realizada por estes autores não é compatível com as bases de dados termodinâmicos atualmente disponíveis, que consideram a referência adotada pelo SGTE DINSDALE (2022) para os elementos puros.

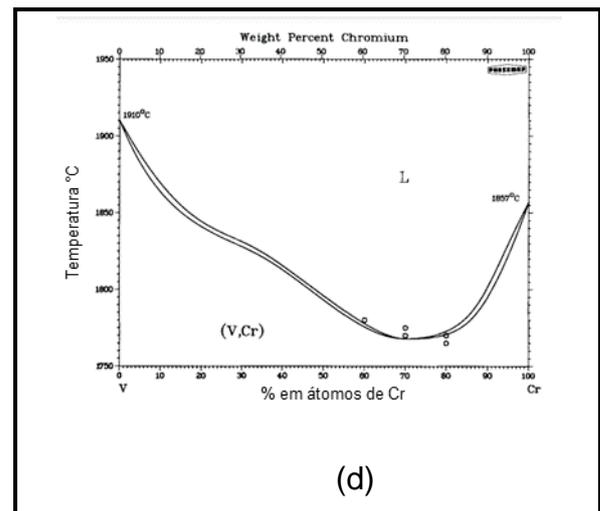
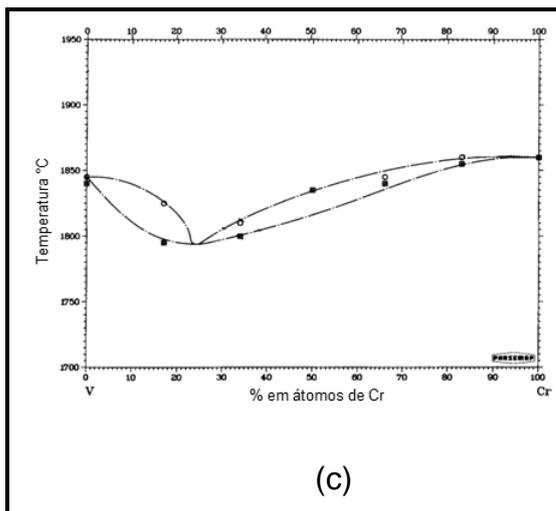
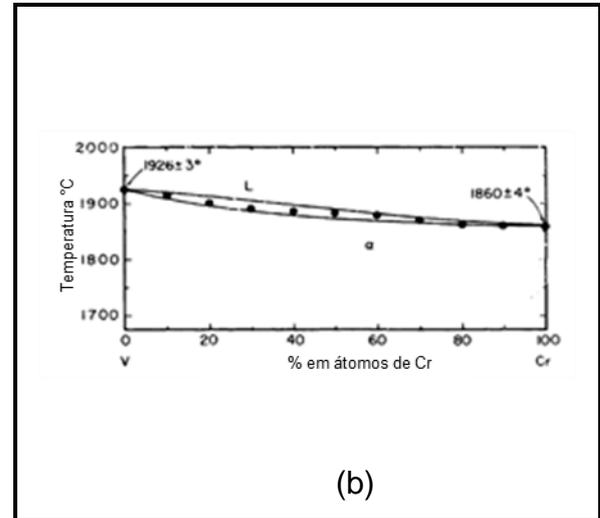
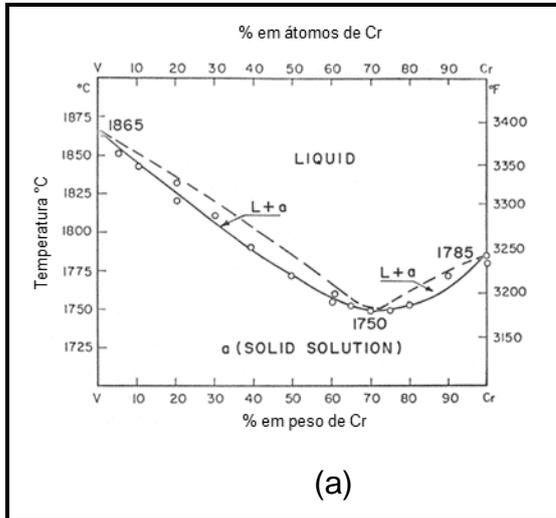
O sistema também foi investigado por Kocherzhinskij, Vasilenko e Kulik (1985) experimentalmente por meio de amostras fundidas a arco, utilizando um equipamento de Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis*, DTA) para determinação da temperatura *solidus* do sistema. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2 (e), os autores não reportaram a existência de um ponto mínimo no sistema como havia sido citado anteriormente. A temperatura de fusão do cromo foi indicada ser de 1855 °C e, do vanádio, de 1885 °C.

Gosh (2002) realizou a modelagem do sistema usando a referência de energia recomendada pelo SGTE, tomando como base os resultados reportados por Aldred e Myles (1964) para os elementos puros e na revisão feita por Smith, Bailey e Carlson (1982) e do diagrama de atividade de Aldred e Myles (1964) de forma equivalente ao trabalho de Smith, Bailey e Carlson. O diagrama resultante está apresentado na Figura 2 (f) e o autor reportou o ponto de fusão do cromo a 1907°C e do vanádio a 1910°C além do ponto de mínimo em aproximadamente 70% at. Cr em ~ 1770 °C. O autor cita que a modelagem não prevê a possibilidade de compostos metaestáveis em baixas temperaturas.

Gao *et al.* (2013) propuseram uma outra versão para este binário com base em cálculos *ab-initio* por meio de cálculos de estrutura eletrônica por primeiros

princípios usando DFT (*Density Functional Theory*). Os resultados apresentaram a estabilidade de vários compostos, como Cr_{15}V_1 , Cr_{14}V_2 , Cr_{12}V_4 , Cr_{10}V_6 , Cr_1V_{11} , Cr_4V_{12} e Cr_2V_{14} , a temperatura de 0 K. Porém, estes compostos se tornam instáveis com o aumento da temperatura devido a entropia configuracional da solução sólida da fase de estrutura CCC.

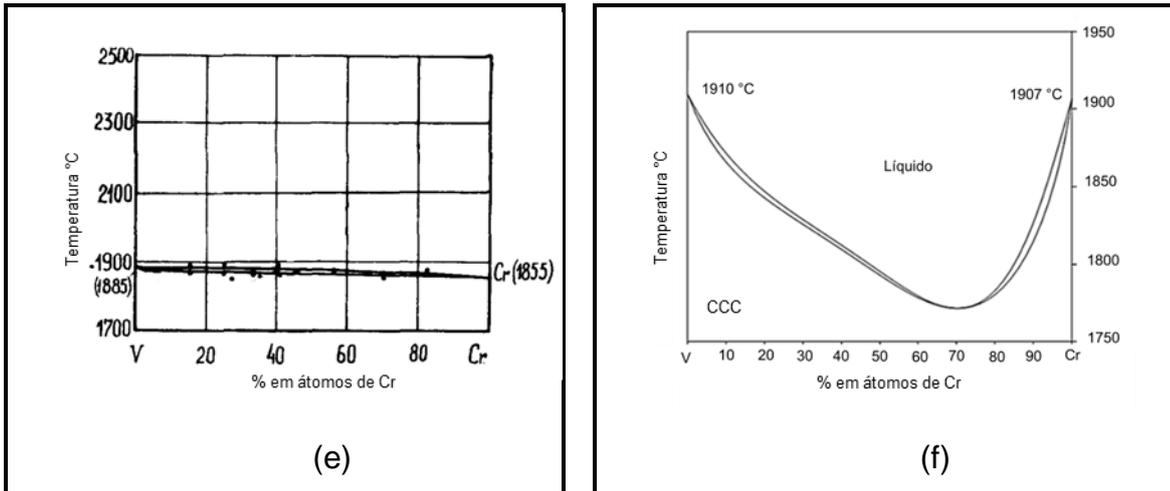
Figura 2 - Diagramas de fases para o sistema Cr-V.



Continua

Conclusão

Figura 2 - Diagramas de fases para o sistema Cr-V.



Fonte: (a) Carlson e Eustice (1959), (b) Rudy (1969), (c) Kocherzhinsky e Vasilenko (1971), (d) Smith, Bailey e Carlson (1982), (e) Kocherzhinsky, Vasilenko e Kulik (1985) e (f) Gosh (2002).

3.1.2 Sistema Nb-V

O sistema binário Nb-V possui solubilidade completa entre os seus componentes nas fases CCC e líquida (L) em toda a extensão do diagrama, este sistema foi estudado experimentalmente por Wilhem, Carlson e Dickinson (1954) com amostras fundidas a arco em atmosfera inerte e com pureza inferior a 1% e o vanádio com 200, 500, 800 e 1000 ppm. As análises foram realizadas por MO, DRX e a temperatura da curva *solidus* foi determinada pela técnica de análise térmica de Pirani-Althertum. Os resultados mostraram um ponto de fusão congruente nas linhas *liquidus* e *solidus* a 35 %at. Nb na temperatura de 1810 °C e o diagrama proposto pelos autores está apresentado na Figura 3 (a). O ponto de fusão do nióbio foi em 2420 °C e do vanádio em 1860 °C.

Rudy (1969) investigou o sistema com amostras fundidas e as análises experimentais foram realizadas por meio de MO e DRX, o diagrama proposto pelo autor está apresentado na Figura 3 (b). O ponto de fusão dos componentes puros foi determinado, sendo do Nb em 2468 ± 10 °C e do V em 1926 ± 6 °C, assim como um ponto mínimo em $\sim 1860 \pm 10$ °C na composição de ~ 22 % at. Nb que se difere dos reportados anteriormente por Wilhem, Carlson e Dickinson (1954).

Smith e Carlson (1983) realizaram a modelagem termodinâmica no sistema com base nos resultados experimentais obtidos por Wilhem, Carlson e Dickinson (1954) e Rudy (1969) e o diagrama proposto pelos autores está apresentado na

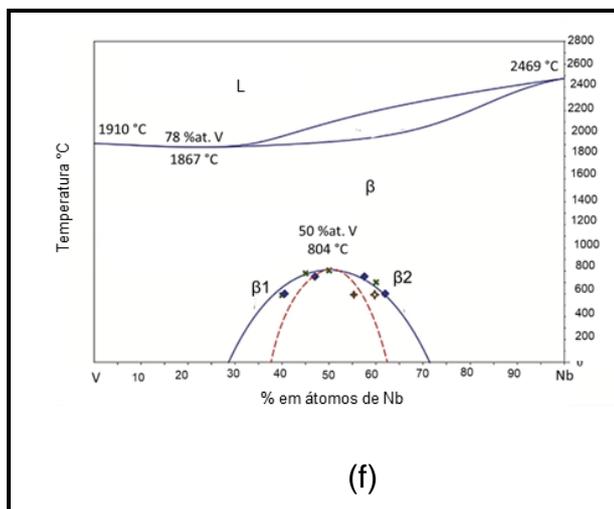
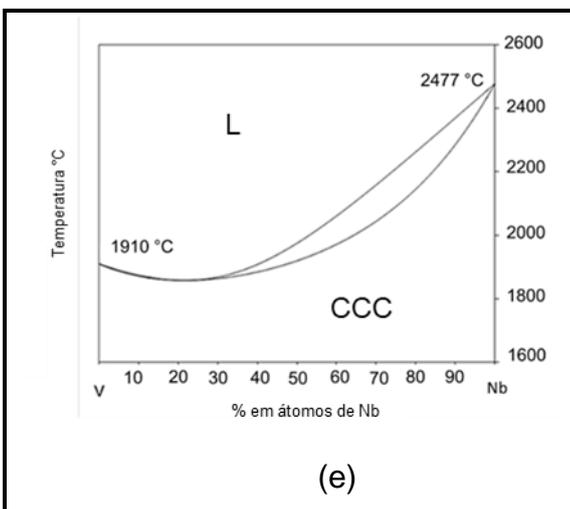
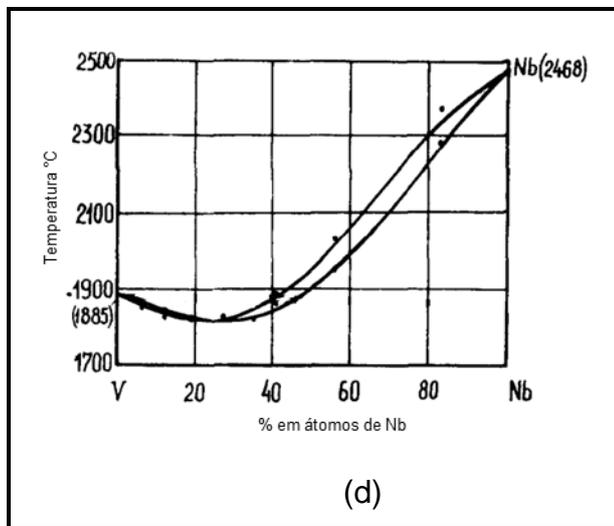
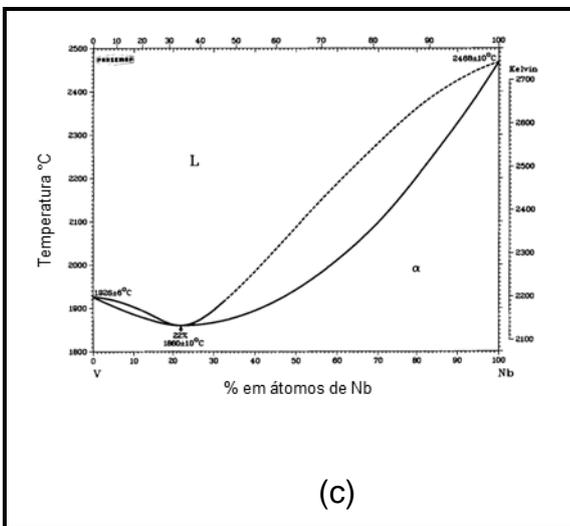
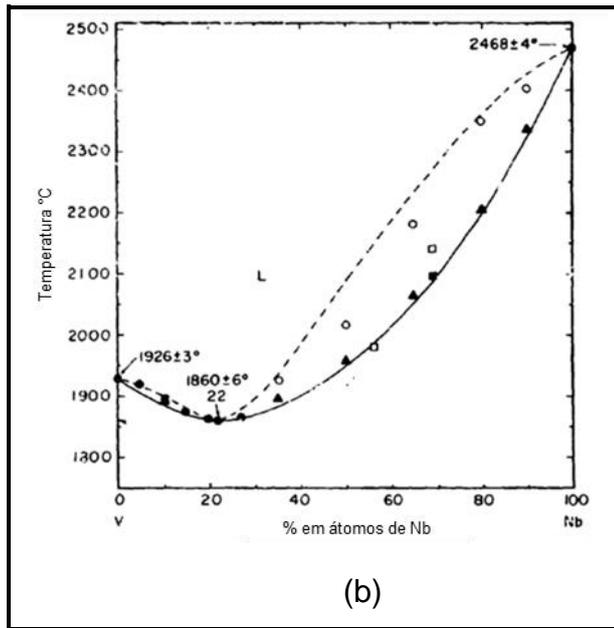
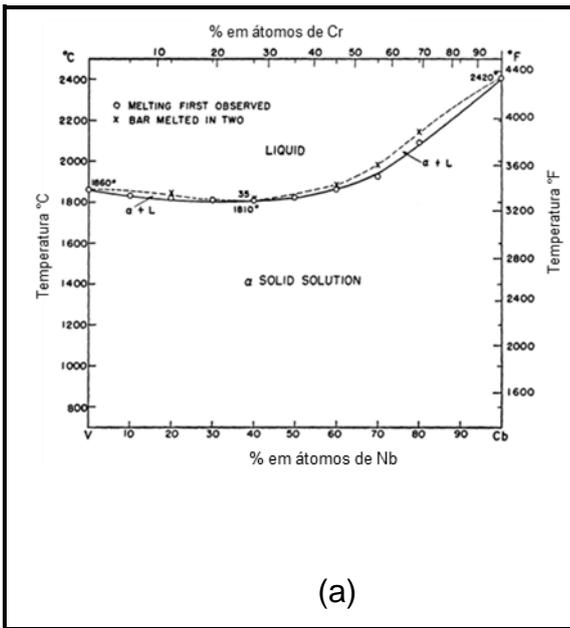
Figura 3 (c). Os autores reportam a temperatura de fusão do nióbio a 2467 °C, do vanádio a 1910 °C e um ponto de fusão congruente em aproximadamente 23 %at. de Nb na temperatura de 1841 °C.

O sistema foi investigado experimentalmente por Kocherzhinskij, Vasilenko e Kulik (1985) que fizeram análises térmicas por meio de amostras fundidas e o diagrama proposto pelos autores está apresentado na Figura 3 (d). Os autores determinam o ponto de fusão do Nb em 2468 °C, do V em 1885 °C e o ponto de fusão congruente do sistema a ~25 %at. de Nb em ~1850 °C.

Kumar *et al.* (1994) modelaram termodinamicamente o sistema com os resultados obtidos experimentalmente por Wilhem, Carlson e Dickinson (1954) e Rudy (1969) cujo diagrama é apresentado na Figura 3 (e). O sistema proposto pelo autor apresenta o ponto de fusão congruente em aproximadamente 20 %at. Nb a 1858 °C e os pontos de fusão dos elementos puros a 2477 °C para o nióbio e do vanádio de 1910 °C.

Gao *et al.* (2018) realizaram experimentos para investigar o equilíbrio de fases para o sistema Nb-V em temperaturas inferiores a 850 °C. Os experimentos foram realizados por meio de pares de difusão com elementos de elevado grau de pureza (mín = 99,99 wt%) tratados por 600 e 750 °C por 1680 horas (70 dias) e as análises foram realizadas por meio de DRX, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os resultados (Figura 3 (f)) mostraram que, em baixas temperaturas, ocorre uma imiscibilidade na fase CCC, tendo sido observada a separação da fase CCC a 600°C em duas regiões com diferentes composições uma rica em Nb (~38 %at. V) e outra rica em vanádio (~59 %at. V).

Figura 3 - Diagramas de fases do sistema Nb-V.



Fonte: (a) Wilhem, Carlson e Dickinson (1954), (b) Rudy (1969), (c) Smith e Carlson (1983), (d) Kocherzhinsky, Vasilenko e Kulik (1985), (e) Kumar *et al.* (1994) e (f) Gao *et al.* (2018).

3.1.3 Sistema Cr-Nb

O sistema binário foi investigado experimentalmente por English¹ (1961 apud MISENČIK, 1959; ELYUTIN; FUNKE, 1956), cujo diagrama, proposto pelo autor, está apresentado na Figura 4 (a). As amostras foram fundidas à arco e submetidas à caracterização microestrutural, por meio de MO, DRX e análises de temperaturas invariantes. O autor adotou o ponto de fusão do nióbio em 2460 °C e do cromo em aproximadamente 1800 °C. Foi determinado no sistema duas reações invariantes do tipo eutética, onde a fase líquida se transforma, no resfriamento, em CCC e na fase de Laves C15. A composição dos dois eutéticos foram determinadas um a 37,5 %at. Cr a 1717 °C e o outro a 71 %at. Cr a 1660 °C. É determinado também a fusão congruente da fase de laves de estrutura cúbica de face centrada à 53 %at. Cr, em aproximadamente 1730 °C.

Em 1961, Goldschmidt e Brand (1961) investigaram experimentalmente amostras confeccionadas por meio de fusão a arco utilizando elementos com elevada pureza, de aproximadamente 99,80 %wt. As amostras foram tratadas termicamente a 1000 °C por 336 horas (14 dias). As análises microestruturais foram realizadas por meio de MO e DRX e o diagrama proposto pelos autores está apresentado na Figura 4 (b). O ponto de fusão do nióbio no diagrama reportado foi de ~2400 °C e o do cromo em ~1880 °C, além de um ponto de fusão congruente da fase de Laves cúbica NbCr₂ em ~1750 °C e um intervalo de solubilidade de 32 a 38 %at. Nb, que não foi encontrado por English (1961) apud Misencik (1959) e Elyutin e Funke (1956). As composições da fase líquida nas transformações eutéticas e as temperaturas das transformações foram determinadas a ~47 %at. Cr em 1660 °C e ~88 %at. Cr em 1700 °C.

Petzow e Junker (1963) investigaram o sistema Cr-Nb a partir de amostras fundidas à arco em atmosfera inerte, com nióbio de elevado grau de pureza de 99,8 %wt. contendo apenas contaminantes metálicos, como o tântalo e ferro. Já o cromo utilizado apresentou pureza de 99,98 %wt. com contaminantes como carbono,

¹ ENGLISH, J.J. **Binary and ternary phase diagrams of columbium, molybdenum, tantalum, and tungsten.** Ohio: Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, 1961.

enxofre e oxigênio. Para estas amostras, foram realizadas análises microestruturais (MO e DRX) e análises térmicas resultando no diagrama apresentado na Figura 4 (c). No sistema binário proposto pelos autores o ponto de fusão dos elementos puros, sendo o Nb em 2470 °C e do Cr a 1890 °C, além das composições da fase líquida nos eutéticos a 80 %at. Cr em 1650 °C e a ~50 %at. Cr em 1700 °C. Eles determinaram o ponto de fusão congruente da fase de Laves cúbica C15 em aproximadamente 65 %at. de Nb em ~1780°C, e não encontraram com base em seus experimentos um intervalo de solubilidade como reportado por Goldschmidt e Brand (1961).

Rudy (1969) examinou experimentalmente o sistema por meio de amostras fundidas a arco e as análises experimentais foram realizadas por MO e DRX (e análise térmica diferencial (DTA)). O diagrama proposto pelo autor está apresentado na Figura 4 (d) onde está reportado o ponto de fusão do Nb em aproximadamente 2468 ± 10 °C e do Cr em 1860 ± 6 °C, além de um ponto de fusão congruente da fase de Laves em ~ 66,5 %at. Cr em 1730 ± 12 °C, apresentando um intervalo de solubilidade da fase como reportado por Goldschmidt e Brand (1961).

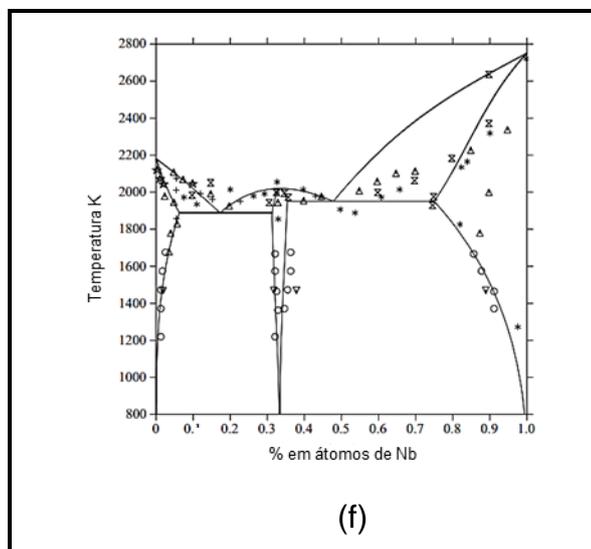
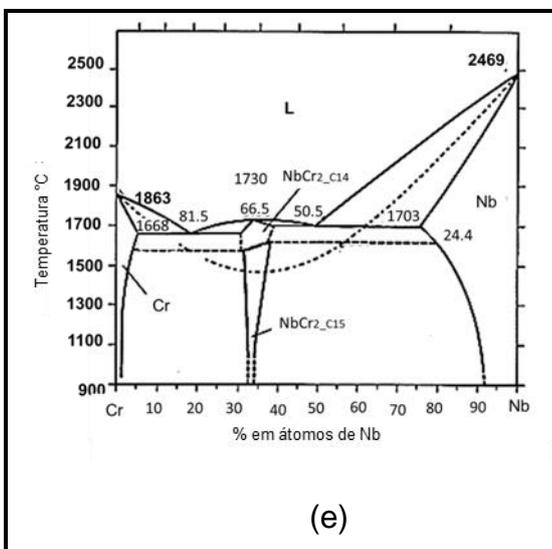
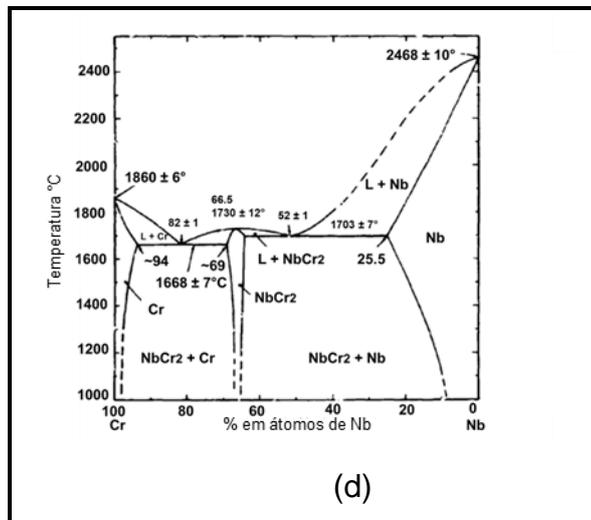
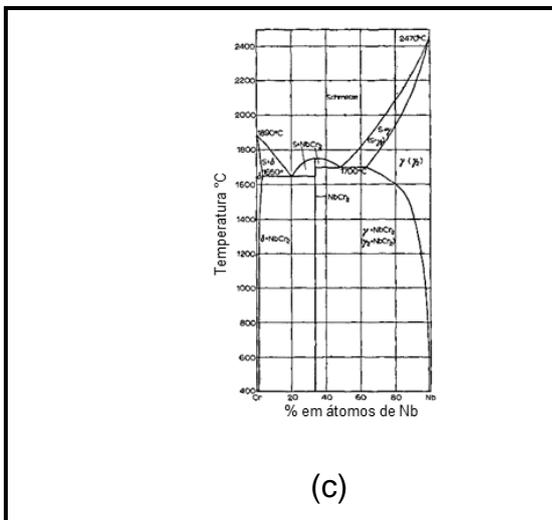
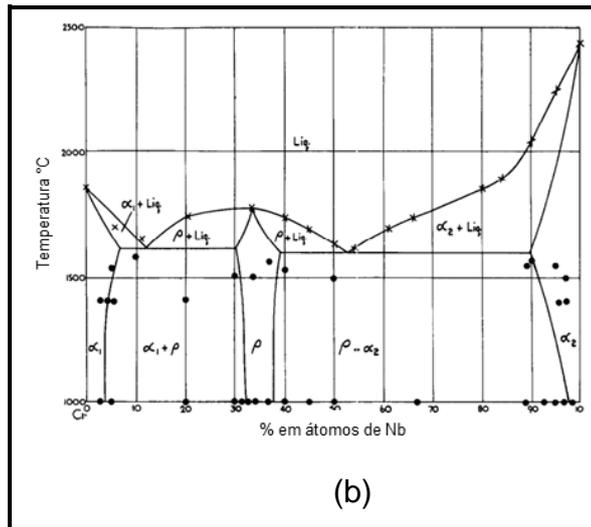
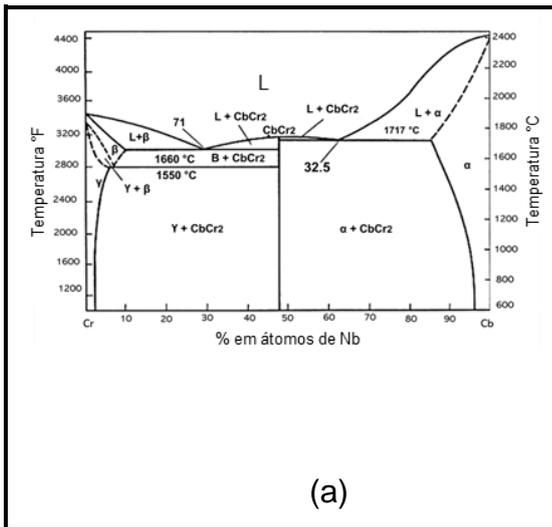
Thoma e Perepezko (1992) produziram amostras com elementos de elevada pureza (99,99 %at.) preparadas por fusão a arco e tratadas termicamente a 1400 °C durante 100 horas, sendo o diagrama resultante apresentado na Figura 4 (e). As análises microestruturais foram realizadas através do MEV e DRX, e foi identificado a possibilidade da estabilidade de outra fase de Laves NbCr₂, que possui estrutura hexagonal C14, em altas temperaturas, além da já conhecida variante estrutural cúbica (C15). Os autores observaram que a posição dos eutéticos ficavam em 50,5 e 81,5 %at. Cr e que a fase CCC rica em nióbio possuía aproximadamente 10,72 at.% Cr, enquanto a CCC rica em cromo possuía cerca de 98,31 at.% Cr (ou 1,69 %at. Nb). Os autores sugerem que ocorre uma transformação da fase C14 para a C15 rapidamente, e a possibilidade da formação da fase C36 em alguma temperatura intermediária entre as temperaturas de estabilidade das fases (C14 e C15).

Aufrecht *et al.* (2010) fizeram análises com intuito de verificar a possibilidade de estabilidade da fase de Laves nas estruturas hexagonais C14 e C36 além da cúbica C15 no sistema binário de Cr-Nb. As amostras foram produzidas por fusão a arco com metais de elevada pureza e posteriormente tratadas na temperatura de

1500 °C por 62 horas. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de DRX e a análise térmica por DTA. Os autores relatam que em investigações anteriores foram encontrados carbeto se fundem em ~1600°C e essa transformação foi confundida erroneamente com a transformação da fase C15 para C14 no aquecimento. Assim, os autores concluíram a estabilidade somente da fase de Laves cúbica C15.

Lu *et al.* (2015) propuseram uma versão para este binário, apresentado na Figura 4 (f), a partir de modelagem termodinâmica pelo método CALPHAD com base em dados experimentais e resultados de cálculos *ab-initio*. Os autores adotaram a estabilidade da fase de Laves C15 e a metaestabilidade da C14 com base nas análises experimentais obtidas por Aufrecht *et al.* (2010). O sistema apresenta a formação em equilíbrio de duas fases sólidas CCC (rica em Cr e rica em Nb) e a fase de Laves C15 cúbica (NbCr_2) que se transforma de maneira congruente em aproximadamente 33 %at. Nb. O binário apresenta duas reações eutéticas com as composições da fase líquida nestas transformações localizadas em ~20 %at. Nb e ~50 %at. de Nb.

Figura 4 - Diagramas de fases para o sistema Cr-Nb.



Fonte: (a) Adaptado de por English (1961) apud Misencik (1959) e Elyutin e Funke (1956), (b) Goldschmidt e Brand (1961), (c) Petzow e Junker (1963), (d) Adaptado de Rudy (1969), (e) Adaptado de Thoma e Perezco (1992) e (f) Lu *et al.* (2015).

3.2 Sistema ternário Cr-Nb-V

O sistema ternário Cr-Nb-V possui algumas seções isotérmicas disponíveis na literatura. Uma seção isotérmica a 1450 °C foi proposta por English² (1961 apud SVECHNIKOV *et al.*, 1959) que está apresentada na Figura 5 (a). As amostras foram fundidas a arco e tratadas termicamente a 1450 °C e caracterizadas microestruturalmente por meio de MO e DRX. As análises apresentaram um grande intervalo de estabilidade da fase CCC no sistema e a solubilidade de V na fase de Laves C15 (NbCr₂) é observada com nióbio constante até aproximadamente 20 %at. de vanádio.

Posteriormente, Fedotov (1974) analisou o sistema ternário por meio de amostras fundidas a arco e tratadas em 900 °C e 1000 °C pelo período de 5 dias (120 horas), as seções reportadas e apresentadas nas Figuras 5 (b) e 5 (c). A caracterização microestrutural, realizada por meio de MO e DRX, indicam a presença de uma anomalia, principalmente na seção a 1000 °C, no campo de formação da fase C15 que tem um aumento considerável de estabilidade em direção ao vanádio com a diminuição da temperatura (da seção a 1450 °C proposta por English (1961)). O autor reporta um aumento do parâmetro de rede da fase C15 sendo de 6,992 Å no binário Cr-Nb e de 7,135 Å para a amostra de composição Nb(V_{0,75}-Cr_{0,25})₂.

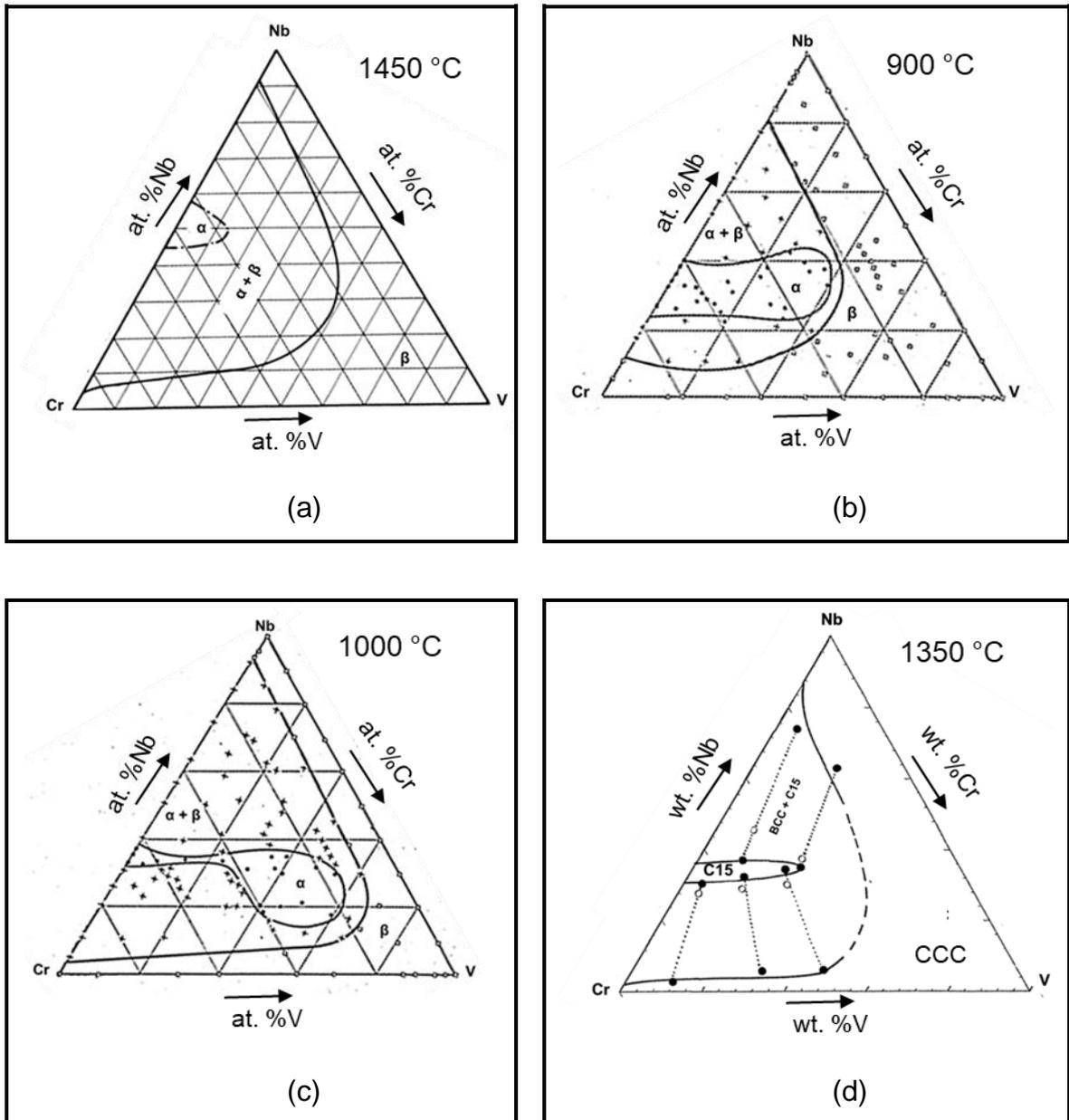
Takasugi; Yoshida; Hanada, (1995) assim como Yoshida; Takasugi, 1996 e Yoshida e Takasugi, 1997 estudaram o sistema ternário Cr-Nb-V e analisaram a formação de compostos hipotéticos de dois grupos, em que se analisa a substituição do vanádio na fase de Laves na posição do cromo ou do nióbio formando respectivamente NbV₂ e VCr₂. As amostras foram preparadas com elementos de elevada pureza (99,99 %wt. Cr, 99,5 %wt. Nb e 99,7 %at. V) fundidas a arco e tratadas em 1350 °C por 15 a 20 horas. As análises microestruturais ocorreram por meio de MO e DRX (TAKASUGI; YOSHIDA; HANADA, 1995) assim como por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (YOSHIDA; TAKASUGI,

² ENGLISH, J.J., **Columbium-Chromium System, Binary and Ternary Phase Diagrams of Cb, Mo, Ta, and W**, DMIC Rep. v. 152, p. 9, 1961.

1996; YOSHIDA; TAKASUGI, 1997). O diagrama proposto está apresentado na Figura 5 (d). Os autores relataram a estabilização da fase de Laves cúbica C15 e a não ocorrência da transformação para as estruturas de Laves hexagonais C14 e C36 com a adição de vanádio. Os resultados mostraram que nesta temperatura (1350 °C) a solubilidade máxima de vanádio na estrutura C15 é maior que 10 %at. V e a substituição de Cr por V acarreta o aumento do parâmetro de rede da fase, uma vez que seus raios atômicos são de 0,140 nm para o Cr e de 0,135 nm para o V. Os autores concluem que os pseudos binários consistem em uma microestrutura duplex entre a fase C15 e a solução sólida de CCC e a máxima solubilidade encontrada para o vanádio na fase de Laves foi de 26% at. V. Relataram em seus resultados uma variação do parâmetro de rede com o aumento do vanádio na fase C15 que se estende em direção a estequiometria de NbV₂. Os autores também reportam o aumento do parâmetro de rede da fase C15 com o aumento da solubilidade do vanádio. Ademais, os autores analisaram o efeito da adição de vanádio na fase de Laves C15 e os resultados mostraram que o vanádio é um estabilizador da fase de laves C15 podendo promover a transformação da fase C14(ou 36) para a fase C15 (TAKASUGI; YOSHIDA, 1998).

Skripov *et al.* (2003) analisaram o sistema ternário Cr-Nb-V com composições Nb(V_{1-y}Cr_y)₂ com o y assumindo os valores y=0,23; 0,30; 0,38 e 0,50). As amostras foram preparadas por fusão a arco em atmosfera inerte. Os autores observaram que as amostras com y= 0,23; 0,30 e 0,38 no estado bruto de fusão formaram soluções sólida homogêneas da fase CCC com parâmetros de rede 3,143; 3,135 e 3,126 Å, respectivamente. Na amostra com y=0,5, além da presença da fase CCC (3,114 Å) também foi observada a fase C15. Os autores realizaram tratamento térmico por 110 horas a 850 °C que resultou na formação de microestruturas contendo as fases C15 e CCC, esta última em quantidades inferiores a 7%, cujos parâmetros de rede de C15 nas amostras com y= 0,23 e 0,38 foram iguais a 7,134 e 7,094 Å, respectivamente, sugerindo que as microestruturas das amostras não atingiram a condição de equilíbrio termodinâmico. CCC para as amostras com as composições y=0,30 e 0,50 os parâmetros de rede da fase C15 ficaram em torno de 7,110 e 7,079 Å, respectivamente.

Figura 5 - Diagramas de fases para o sistema Cr-Nb-V.



Fonte: reportados por (a) English (1961) apud Svechnikov (1959) – 1450 °C, (b) Fedotov (1974) – 900 °C, (c) Fedotov (1974) – 1000 °C, (d) Takasugi, Yoshida e Hanada, (1995) – 1350 °C.

Os dados cristalográficos das fases presentes nos três binários limítrofes (Cr-V, Nb-V e Cr-Nb) são apresentados na Tabela 1, enquanto as transformações invariantes e as respectivas temperaturas de transformação são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1 - Dados cristalográficos dos elementos e das fases dos binários Cr-V, Nb-V e Cr-Nb.

Fase	Protótipo	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Parâmetro de Rede (nm)	Referências
CCC (Cr elementar)	W	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i>	a=b=c= 0,2885	Straumanis e Weng, (1956).
CCC (Nb elementar)	W	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i>	a=b=c= 0,303	Rasmussen, (1977).
CCC (V elementar)	W	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i>	a=b=c= 0,302	Karen, Suard, Fauth, (2005).
NbCr ₂ (C15)	MgCu ₂	<i>cF24</i>	<i>FD-3m</i>	a=b=c= 0,697	Kornilov, Alisova, Budberg, (1965).

Fonte: Straumanis e Weng, (1956), Kornilov, Alisova, Budberg, (1965), Rasmussen, (1977) e Karen, Suard, Fauth, (2005).

Tabela 2 - Transformações invariantes e congruentes dos sistemas binários Cr-V, Nb-V e Cr-Nb.

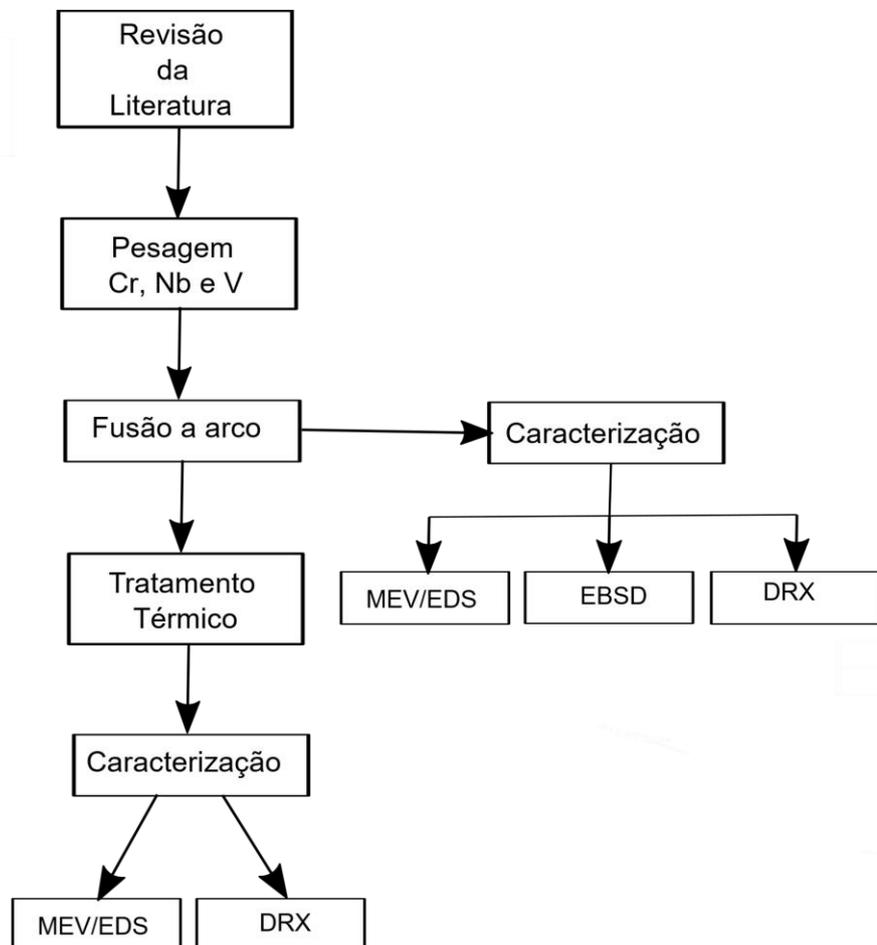
Transformação	Classe	Temperatura (°C)	Referências
L → CCC + C15	Eutética (20 %at. Nb)	1586	Lu <i>et al.</i> (2015).
L → CCC + C15	Eutética (50 %at. Nb)	1555	Lu <i>et al.</i> (2015).
L → CCC (binário Nb-V)	Congruente (mín em 20%at Nb)	1858	Kumar <i>et al.</i> (1994).
L → CCC (binário Cr-V)	Congruente (mín em 30%at Cr)	1770	Gosh (2002).
L → C15 (binário Cr-Nb)	Congruente (33%at Nb)	1642	Lu <i>et al.</i> (2015).

Fonte: Kumar *et al.* (1994), Gosh (2002) e Lu *et al.* (2015).

4 Procedimento experimental

Os metais Cr, Nb e V com elevada pureza (mín. 99,7% p.) foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Posteriormente, as matérias-primas foram encaminhadas para a fusão a arco. Após a etapa de fusão, as amostras de aproximadamente 2 g foram seccionadas em quatro partes em uma cortadeira de precisão *Isomet*. Um dos pedaços foi encaminhado para a preparação metalográfica e analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV e/ou EBSD) e a outra couminuída para a caracterização por difratometria de raios X (DRX). As duas partes restantes foram tratadas termicamente a 1100 °C objetivando analisar o equilíbrio de fases nesta temperatura. O fluxograma ilustrativo da metodologia experimental empregada para a realização das atividades do presente trabalho está apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma ilustrativo da metodologia experimental empregada no presente trabalho.



Fonte: (O autor)

4.1 Fusão a arco

A fusão das amostras foi realizada em um forno a arco voltaico utilizando eletrodo não consumível de tungstênio, em um cadinho de cobre refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. Antes da fusão de cada amostra, foi realizado o procedimento de purga (vácuo e injeção de argônio de elevada pureza) por quatro vezes com o intuito de minimizar o teor de oxigênio/nitrogênio no interior do forno. As amostras foram, então, fundidas por cinco vezes, girando-as por 180° horizontalmente entre cada etapa de fusão, de maneira a maximizar sua homogeneidade composicional. Para minimizar contaminações residuais no interior do forno, foi fundido um *getter* de titânio antes de cada etapa de fusão.

4.2 Tratamento térmico

Após a etapa de fusão, as amostras foram cortadas com o auxílio de uma máquina de corte de precisão (*Isomet*) e as frações seccionadas foram separadas e envolvidas em folhas de zircônio para proteção contra oxidação durante o tratamento. Posteriormente, elas foram encapsuladas a vácuo em tubo sendo tratadas termicamente pelo período de 480 horas (20 dias) na temperatura de 1100 °C em um forno da marca *Thermal Technology*, modelo Lindberg. Esta temperatura de tratamento foi pré-determinada com base nas temperaturas e nos tempos de tratamento térmico reportados em estudos anteriores do sistema Cr-Nb-V a 900 °C-1000 °C por 120 horas (5 dias), (FEDOTOV, 1974) e 1350 °C e de 15 a 20 horas (TAKASUGI; YOSHIDA 1995).

4.3 Preparação metalográfica

As amostras para a análise no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram embutidas a quente utilizando resina fenólica para melhor manuseio durante a preparação. Posteriormente, foram lixadas utilizando lixas de carbetto de silício de 300, 500, 800, 1200 e 2400 *mesh*, em rotações de 300 RPM. O polimento da superfície também foi realizado com o auxílio da politriz em rotações de 600 RPM utilizando suspensão de sílica coloidal com granulometria de 0,05 µm.

4.4 Caracterização microestrutural: MEV e EDS

Após a etapa de preparação metalográfica, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento modelo TM3000 da marca HITACHI e do MEV-FEG Tescan, onde as imagens foram obtidas pelo modo *backscattering* e de elétrons retroespalhados. Microanálises eletrônicas via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas para as medidas das composições globais das amostras e das fases presentes em suas microestruturas. As medidas de composição global foram realizadas em 3 regiões distintas de cada amostra, no modo área, enquanto as medidas de composição das fases foram feitas no modo pontual.

4.5 Caracterização microestrutural: EBSD

A ligas nas condições *as-cast* foram embutidas em resina fenólica preparadas metalograficamente e analisadas por EBSD (*Electron backscatter diffraction*). A caracterização foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura modelo MEV-FEG Tescan com o *step size* de 0,12 μm . A identificação das fases foi feita através da comparação com padrões criados com base nas informações cristalográficas de Straumanis e Weng, (1956), Kornilov; Alisova; Budberg, (1965), Rasmussen, (1977) e Karen; Suard; Fauth, (2005) removendo, nos mapeamentos dos pontos, aqueles com *Confidence Index* (CI) < 0,1.

4.6 Caracterização microestrutural: DRX

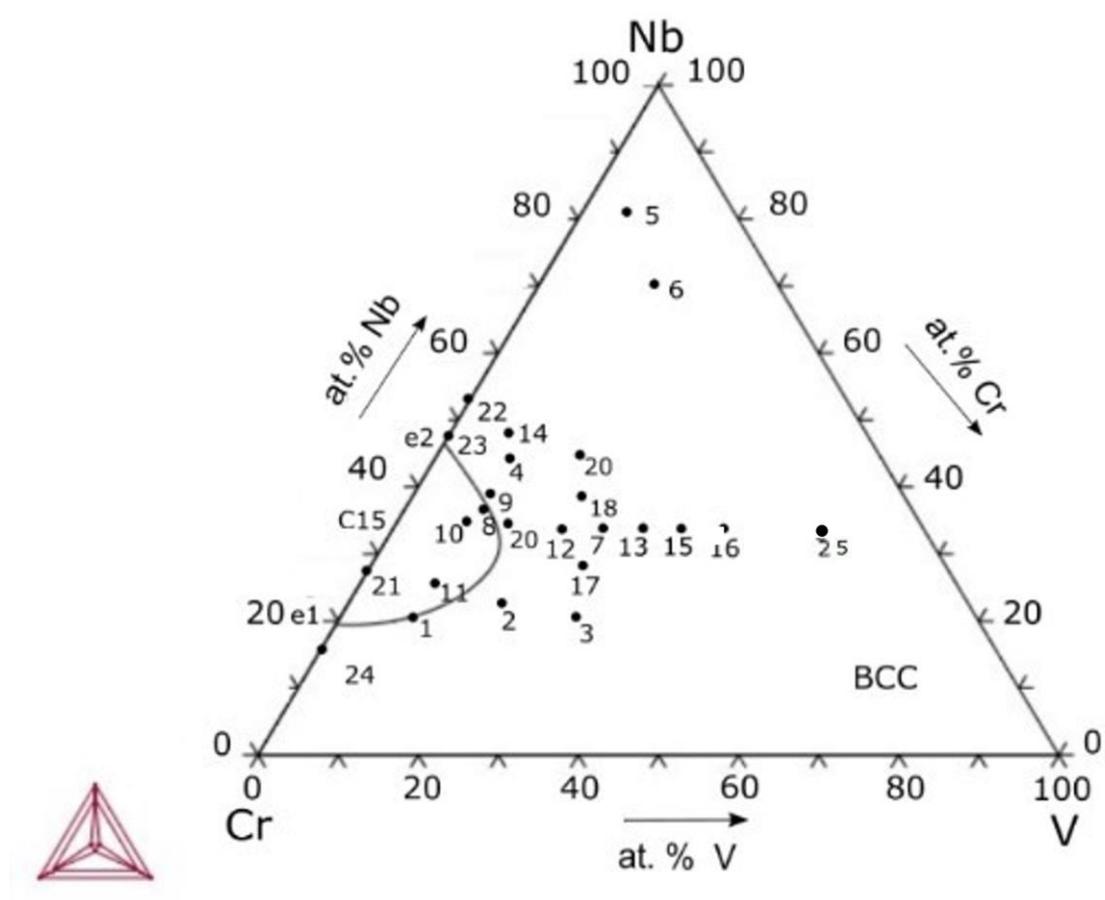
Para a identificação das fases presentes, também foram realizados ensaios de difratometria de raios X. As amostras foram cominuídas com o auxílio de um pilão de aço. Posteriormente, as amostras em pó foram levadas para o difratômetro modelo *Empyrean* da marca *Panalytical*, usando radiação de Cu-K α e adotando as seguintes condições: ângulo de varredura variando de 10 a 90°, passo angular de 0,02° e tempo de 150 segundos por passo. Os difratogramas obtidos foram analisados por meio do *software PowderCell* (KRAUS; NOLZE, 1996) com base nos dados cristalográficos reportados por (DWIGHT, 1961), (SKRIPOV *et al.* 2003) para a fase C15 e por (RASSAERTS; BENESOVSKY; NOWOTNY, 1965) para a fase CCC compilados por (VILLARS; CALVERT, 1959).

5 Resultados e Discussão

Neste trabalho, foram produzidas vinte e quatro ligas para a determinação da projeção *liquidus* e da seção isotérmica a 1100 °C do sistema ternário Cr-Nb-V. A Figura 7 foi obtida por meio de extrapolação dos binários utilizando o método CALPHAD (Thermo-Calc®) e parâmetros binários dos sistemas Cr-V, Nb-V e Cr-Nb otimizados por Kumar *et al.* (1994), Gosh (2002), Lu *et al.* (2015) com o intuito de orientar a escolha inicial das amostras do presente trabalho. A Tabela 3 apresenta os intervalos possíveis de composição química das amostras calculados, para cada elemento (Cr, Nb e V) separadamente, pela atribuição da variação total da massa (diferença entre a soma das massas dos elementos puros e da liga após fusão a arco). A perda de massa em cada amostra durante a fusão a arco foi inferior a 2 %. Os três componentes deste sistema possuem somente a estrutura cristalina CCC até a temperatura de fusão. Essa fase pode, assim, conter diferentes proporções desses elementos em toda a extensão do sistema ternário. Para indicar os teores dos elementos majoritários nas soluções sólidas CCC, eles serão especificados entre parênteses e posicionados como subscritos na forma CCC_(i).

Os resultados de caracterização obtidos nas amostras do sistema Cr-Nb-V são apresentados e discutidos nas próximas seções. As informações estão organizadas em dois blocos: (i) o primeiro é referente à projeção *liquidus* com base em amostras no estado bruto de fusão e (ii) o segundo se refere à seção isotérmica a 1100 °C com base nas microestruturas de amostras tratadas pelo período de 480 horas (20 dias).

Figura 7 - Projeção *liquidus* do sistema Cr-Nb-V obtida por extrapolação dos binários, utilizando o método CALPHAD e os parâmetros binários otimizados por Kumar *et al.* (1994), Gosh (2002), Lu *et al.* (2015)



Fonte: (O autor)

Tabela 3 - Composição das ligas confeccionadas para o sistema ternário Cr-Nb-V.

Amostra	Composição nominal	Intervalo de composição possível calculado pelas perdas de massa (at %)		
		Cr	Nb	V
1	Cr70-Nb20-V10	69,7	20,2	10,1
		70,8	20,2	8,9
		70,5	19,5	10,1
2	Cr58-Nb22-20	57,5	22,3	20,2
		58,7	22,3	19,0
		58,4	21,5	20,1
3	Cr40-Nb20-V40	39,3	20,2	40,5
		40,5	20,2	39,3
		40,3	19,5	40,3
4	Cr46-Nb44-V10	46,3	43,6	10,1
		47,6	43,6	8,8
		47,4	42,6	10,1
5	Cr13-Nb81-V6	11,6	82,3	6,1
		13,2	82,4	4,4
		13,1	80,8	6,1
6	Cr15-Nb70-V15	13,7	71,1	15,2
		15,2	71,1	13,6
		15,1	69,7	15,1
7	Cr40-Nb33-V27	39,2	33,4	27,3
		40,5	33,4	26,1
		40,3	32,5	27,2
8	Cr53-Nb37-V10	52,4	37,5	10,1
		53,7	37,5	8,8
		53,4	36,5	10,1
9	Cr52-Nb40-V8	51,4	41,5	7,1
		52,7	41,6	5,7
		52,4	40,6	7,1
10	Cr55-Nb36-V9	54,4	36,5	9,1
		55,7	36,5	7,8
		55,4	35,5	9,1
11	Cr65-Nb25-V10	64,6	25,3	10,1
		65,8	25,3	8,9
		65,4	24,5	10,1

Continua

Conclusão

Tabela 3 - Composição das ligas confeccionadas para o sistema ternário Cr-Nb-V.:

Amostra	Composição nominal	Intervalo de composição possível calculado pelas perdas de massa (at %)		
		Cr	Nb	V
12	Cr45-Nb33-V22	44,3	33,4	22,3
		45,6	33,4	21,0
		45,3	32,5	22,2
13	Cr35-Nb33-V32	34,2	33,4	32,4
		35,5	33,4	31,1
		35,2	32,5	32,2
14	Cr44-Nb47-V9	43,2	47,6	9,1
		44,6	47,7	7,7
		44,3	46,6	9,1
15	Cr32-Nb33-V35	30,3	33,8	35,9
		32,8	33,9	33,3
		32,5	32,0	35,5
16	Cr27-Nb33-V40	25,1	33,8	41,0
		27,7	33,9	38,4
		27,4	32,0	40,6
17	Cr45-Nb28-V27	43,6	28,7	27,7
		46,1	28,7	25,2
		45,6	27,0	27,4
18	Cr40-Nb38-V22	38,4	39,0	22,6
		41,1	39,0	19,9
		40,6	37,1	22,3
19	Cr51-Nb36-V13	49,7	36,9	13,4
		52,4	36,9	10,7
		51,7	35,1	13,2
20	Cr38-Nb45-V17	36,3	46,2	17,5
		39,1	46,3	14,6
		38,6	44,1	17,3
21	Cr74-Nb26	74,4	25,6	-
		76,8	23,2	-

Continua

Conclusão

Tabela 3 - Composição das ligas confeccionadas para o sistema ternário Cr-Nb-V.:

Amostra	Composição nominal	Intervalo de composição possível calculado pelas perdas de massa (at %)		
		Cr	Nb	V
22	Cr52-Nb48	53,8	46,2	-
		58,3	41,7	-
23	Cr48-Nb52	47,3	52,7	-
		52,7	47,3	-
24	Cr84-Nb16	83,4	16,6	-
		86,8	13,2	-
25	Cr12-Nb33-V55	11,8	33,8	54,4
		10,4	33,9	55,7
		12,6	32,0	55,4

Fonte: (O autor)

5.1 Projeção *liquidus*

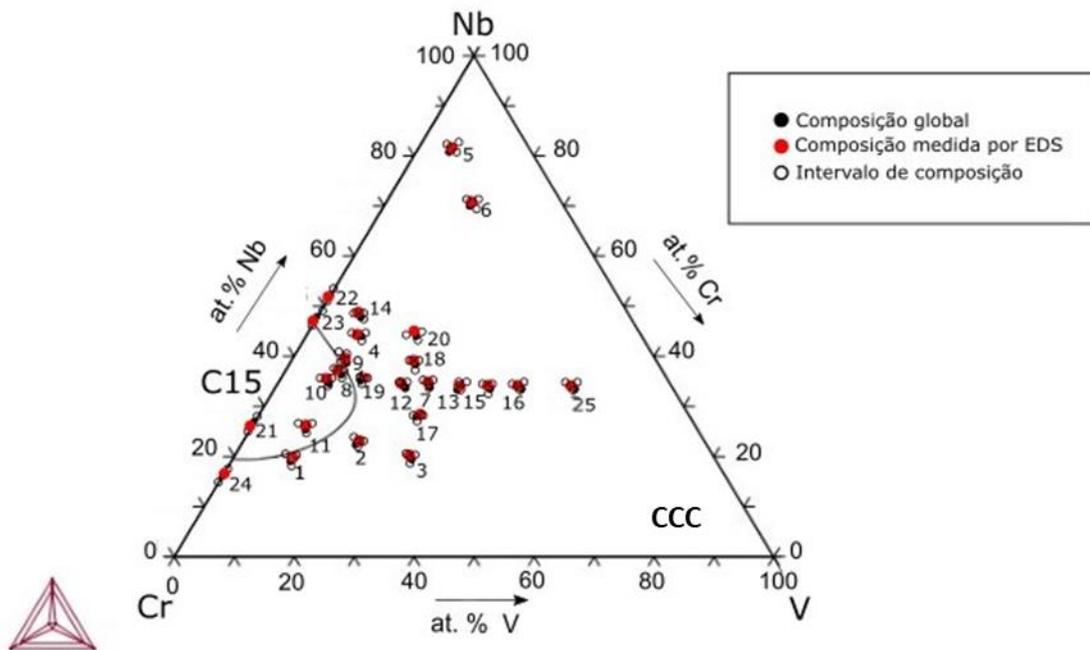
A Tabela 4 apresenta (i) as composições nominais e (ii) as composições globais das amostras no estado bruto de fusão (*as-cast*) medidas por EDS (mínimo em três áreas). Vale ressaltar que as composições medidas por EDS estão compreendidas nos intervalos de composição calculados pelas variações de massa (Tabela 3). As composições medidas indicam perda de massa em relação ao cromo e vanádio, e ganho em relação ao nióbio, o que é esperado pelas diferenças entre seus pontos de fusão/ebulição (Cr = 1907 °C / 2671 °C, V = 1910 °C / 3407 °C, Nb = 2477 °C / 4744 °C) (WINTER, 2022) e pressões de vapor calculadas a 3000 °C (Cr = 4240 mbar, V = 196 mbar, Nb = 0,168 mbar) (SCHMID, 2022). Desta forma, as pressões de vapor relativamente mais altas do Cr e V acarretaram a perda de forma preferencial destes elementos, como pode ser observado na Tabela 4. A Figura 8 exibe a composição nominal (●) e as composições globais medidas por EDS (modo área) para as amostras *as-cast* (●). Os intervalos de composição possíveis são representados por três círculos vazios para cada liga (○).

Tabela 4 - Composições nominais e aquelas medidas por EDS nas amostras no estado bruto de fusão.

Amostra	Nominal	Composição (%at)		
		Medida do EDS		
		Cr	Nb	V
1	Cr70-Nb20-V10	69,8 ± 0,6	20,2 ± 0,5	10,0 ± 0,4
2	Cr58-Nb22-V20	57,9 ± 0,6	22,3 ± 0,5	19,8 ± 0,2
3	Cr40-Nb20-V40	39,8 ± 0,7	20,2 ± 0,4	39,9 ± 0,5
4	Cr46-Nb44-V10	45,9 ± 0,3	44,6 ± 0,2	9,5 ± 0,1
5	Cr13-Nb81-V6	12,8 ± 0,2	81,3 ± 0,5	5,9 ± 0,4
6	Cr15-Nb70-V15	14,9 ± 0,6	70,1 ± 0,4	15,0 ± 0,3
7	Cr40-Nb33-V27	39,8 ± 0,2	33,4 ± 0,3	26,8 ± 0,1
8	Cr53-Nb37-V10	52,8 ± 0,8	37,4 ± 0,7	9,8 ± 0,2
9	Cr53-Nb38-V9	53,3 ± 0,4	38,6 ± 0,5	8,1 ± 0,4
10	Cr55-Nb36-V9	54,9 ± 0,3	36,1 ± 0,4	8,8 ± 0,3
11	Cr65-Nb25-V10	64,8 ± 0,6	25,3 ± 0,2	9,9 ± 0,6
12	Cr45-Nb33-V22	44,5 ± 0,3	34,1 ± 0,3	21,4 ± 0,4
13	Cr35-Nb33-V32	34,5 ± 0,3	33,3 ± 0,3	32,2 ± 0,1
14	Cr44-Nb47-V9	43,9 ± 0,2	47,3 ± 0,2	8,8 ± 0,3
15	Cr32-Nb33-V35	31,7 ± 0,2	33,7 ± 0,2	34,6 ± 0,3
16	Cr27-Nb33-V40	26,5 ± 0,1	33,7 ± 0,4	39,8 ± 0,3
17	Cr45-Nb28-V27	43,9 ± 0,4	28,6 ± 0,7	27,5 ± 0,6
18	Cr40-Nb38-V22	39,1 ± 0,5	39,1 ± 0,3	21,8 ± 0,7
19	Cr51-Nb36-V13	49,8 ± 0,7	36,4 ± 0,8	13,8 ± 0,4
20	Cr38-Nb45-V17	37,8 ± 0,9	46,3 ± 0,7	15,3 ± 0,9
21	Cr74-Nb26	74,8 ± 0,4	25,2 ± 0,4	-
22	Cr48-Nb52	52,4 ± 0,2	47,6 ± 0,7	-
23	Cr52-Nb48	55,7 ± 0,3	44,3 ± 0,9	-
24	Cr84-Nb16	83,6 ± 0,4	16,4 ± 0,1	-
25	Cr12-Nb33-V55	11,9 ± 0,2	33,4 ± 0,4	54,7 ± 0,5

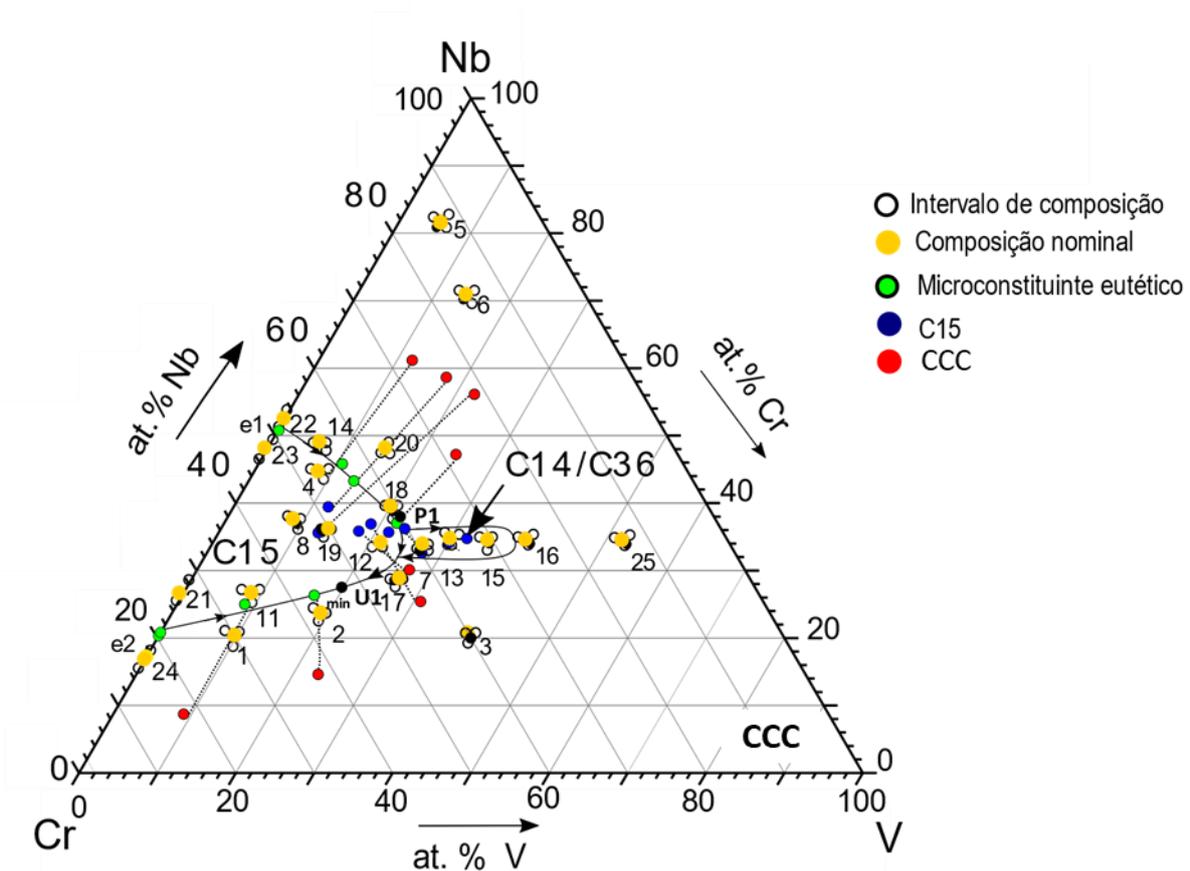
Fonte: (O autor)

Figura 8 - Projeção *liquidus* extrapolada para o sistema ternário Cr-Nb-V com as composições nominais (●), medidas por EDS (●) e os intervalos de composições possíveis (○) para cada amostra.



Fonte: (O autor)

As análises microestruturais das ligas no estado bruto de fusão por meio de MEV/EDS, EBSD e DRX permitiram a determinação das extensões dos campos de precipitação primária das fases C15 e CCC, bem como a natureza das linhas monovariantes e das reações invariantes (Tabela 5). As fases identificadas por DRX e os caminhos de solidificação das ligas são apresentados na Tabela 6 e a proposta de projeção *liquidus* apresentada na Figura 9. Os resultados obtidos para a determinação desta proposta de projeção *liquidus* do sistema ternário apresentados nesta seção serão discutidos por conjuntos de amostras da seguinte forma: grupos (1) ligas #21-#24, (2) ligas #1-3, #11 e #17, (3) ligas #7, #12-13 e #15-16, e (4) ligas #4-6, #8, #14, #18, #20 e #25.

Figura 9 - Proposta de projeção *liquidus* para o sistema ternário Cr-Nb-V.

Fonte: (O autor)

Tabela 5 - Reações monovariante e invariantes ternárias proposta para o sistema Cr-Nb-V.

Identificação	Tipo	Natureza/Classe	Reação
PI	Invariante	Classe III	$L + C15 + CCC \rightarrow C14/C36$
UI	Invariante	Classe II	$L + C14/C36 \rightarrow CCC + C15$
e ¹ -PI	Monovariante	Eutética	$L \rightarrow CCC + C15$
e ² -UI	Monovariante	Eutética	$L \rightarrow CCC + C15$

Fonte: (O autor)

Tabela 6 - Fases identificadas via DRX + EDS e caminhos de solidificação para as ligas.

Amostra	Nominal	Caminhos de solidificação	Fases identificadas (DRX+EDS)
1	Cr70-Nb20-V10	L → CCC L → CCC + C15	CCC e C15
2	Cr58-Nb22-V20	L → CCC L → CCC + C15	CCC e C15
3	Cr40-Nb20-V40	L → CCC	CCC
4	Cr46-Nb44-V10	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
5	Cr13-Nb81-V6	L → CCC	CCC
6	Cr15-Nb70-V15	L → CCC	CCC
7	Cr40-Nb33-V27	L → C15II L → CCC + C15I	CCC e C15
8	Cr53-Nb37-V10	L → C15	C15
11	Cr65-Nb25-V10	L → CCC + C15	CCC e C15
12	Cr45-Nb33-V22	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
13	Cr35-Nb33-V32	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
14	Cr44-Nb47-V9	L → CCC + C15	CCC e C15
15	Cr32-Nb33-V35	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
16	Cr27-Nb33-V40	L → CCC	CCC
17	Cr45-Nb28-V27	L → CCC L → CCC + C15	CCC e C15
18	Cr40-Nb38-V22	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
19	Cr51-Nb36-V13	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
20	Cr38-Nb45-V17	L → CCC L → CCC + C15	CCC e C15
21	Cr74-Nb26	L → CCC + C15	CCC e C15
22	Cr48-Nb52	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
23	Cr52-Nb48	L → C15 L → CCC + C15	CCC e C15
24	Cr84-Nb16	L → CCC L → CCC + C15	CCC e C15

Continua

Conclusão

Tabela 6- Fases identificadas via DRX + EDS e caminhos de solidificação para as ligas.

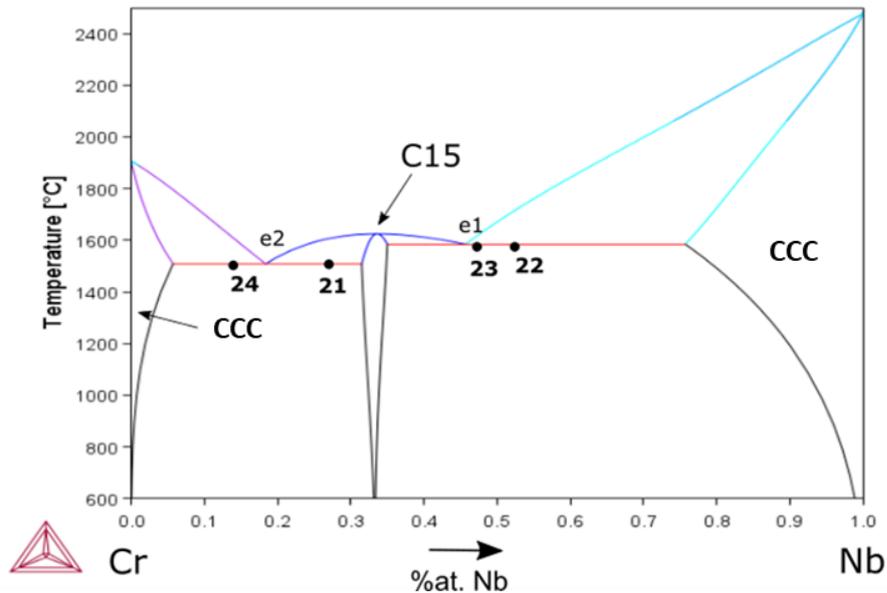
Amostra	Nominal	Caminhos de solidificação	Fases identificadas (DRX+EDS)
25	Cr12-Nb33-V55	L → CCC	CCC

Fonte: (O autor)

5.1.1 Grupo 1- ligas #21-#24

O estudo das ligas binárias foi realizado com o intuito de determinar as composições dos eutéticos (e^1 e e^2) no sistema Cr-Nb. Desta forma, foram confeccionadas quatro amostras (#21-#24) binárias. A Figura 10 apresenta o sistema binário de Cr-Nb modelado termodinamicamente pelo método CALPHAD por Lu *et al.*, 2015 que foi utilizada como base para o desenvolvimento destas ligas. Os autores reportaram a composição do eutético e^2 (L → C15 + CCC_(Cr)) em ~19 %at. Nb e o e^1 (L → C15 + CCC_(Nb)) em ~48 %at. Nb. A fase de Laves C15 se funde de maneira congruente em 33 %at. Nb.

Figura 10 - Diagrama de fases binário (Cr-Nb) calculado proposto por Lu *et al.* 2015.



Fonte: Adaptado de Lu *et al.* 2015.

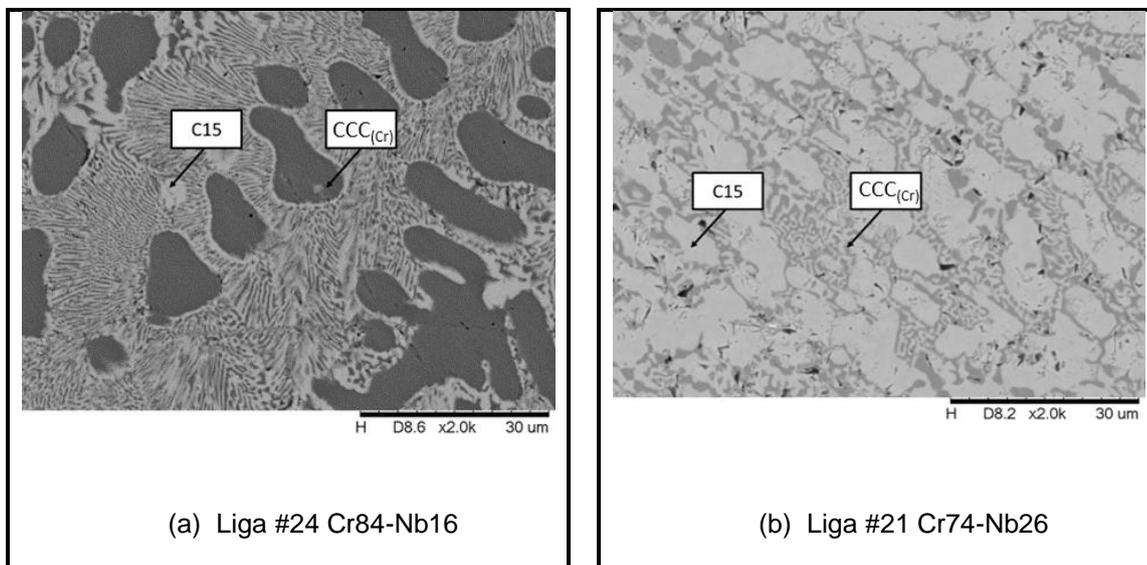
As micrografias das amostras binárias (#21-#24) estão apresentadas na Figura 11 e as medidas de EDS para as fases e microconstituintes estão apresentadas na Tabela 7. As composições medidas para os eutéticos estão

demarcadas sobre a Figura 12 e seus difratogramas na Figura 13, usando o seguinte código de cores: azul para a fase de Laves C15, vermelho para a CCC e verde para o microconstituente eutético.

A liga #24, que possui sua composição à esquerda do eutético e^2 , apresenta precipitação primária da fase $CCC_{(Cr)}$ seguida pela precipitação do microconstituente eutético ($CCC_{(Cr)}+C15$) circundando os precipitados primários (Figura 11 (a)). A composição de Nb medida no microconstituente é de $\sim 20,3$ %at. Nb. A liga #21 apresentou precipitados primários da fase de Laves C15 envolvidos pela precipitação do microconstituente eutético ($C15 + CCC_{(Cr)}$) (Figura 11 (b)) com a composição de $\sim 20,8$ %at. Nb. Essas composições encontradas no microconstituente eutético das duas ligas (#24 e #21) estão próximas às reportadas por Thoma e Perepezko (1992), 19,5 %at. Nb, e Lu *et al.* (2015), 20,0 %at. Nb.

As ligas #23 e #22 apresentam teores de nióbio superiores ao da composição do eutético e^1 modelada por Lu *et al.* (2015), como apresentado na Figura 10. A liga #23 apresenta precipitação primária da fase C15 seguida pelo microconstituente eutético ($C15 + CCC_{(Nb)}$), com composição de 51,6 %at. Nb. A liga #22 apresenta característica eutética não sendo possível distinguir a fase primária nesta liga, mostrando que a composição do eutético está próxima àquela da liga #22 e à do eutético medida na liga #23, estando próxima (49,5 %at. Nb) reportada por Thoma e Perepezko (1992).

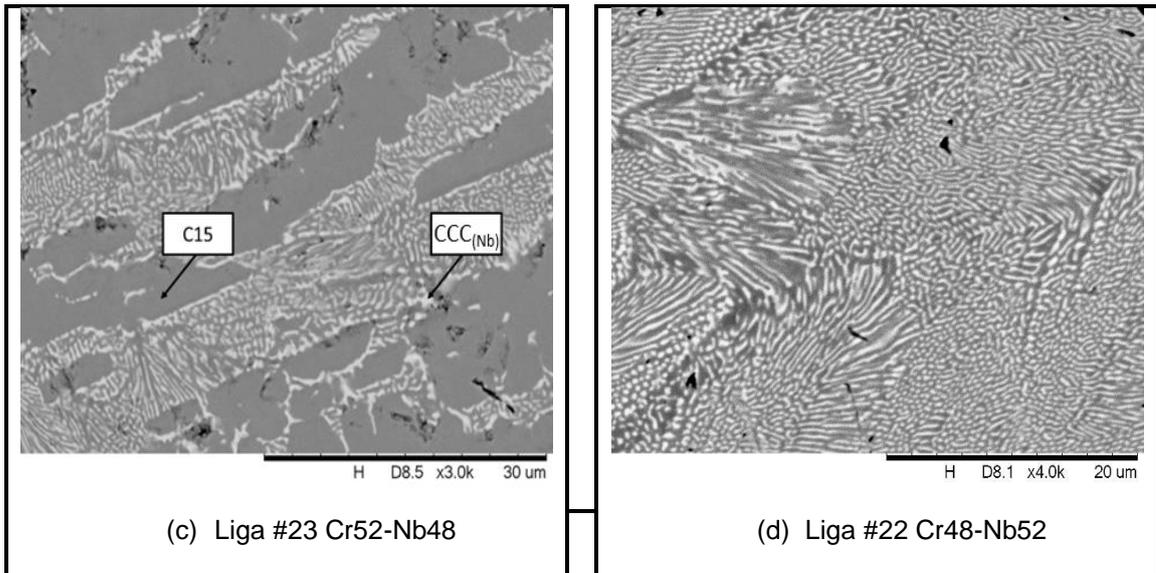
Figura 11 - Micrografias das as-cast (a) #24, (b) #21, (c) #23 e (d) #22.



Continua

Conclusão

Figura 11 - Micrografias das as-cast (a) #24, (b) #21, (c) #23 e (d) #22.



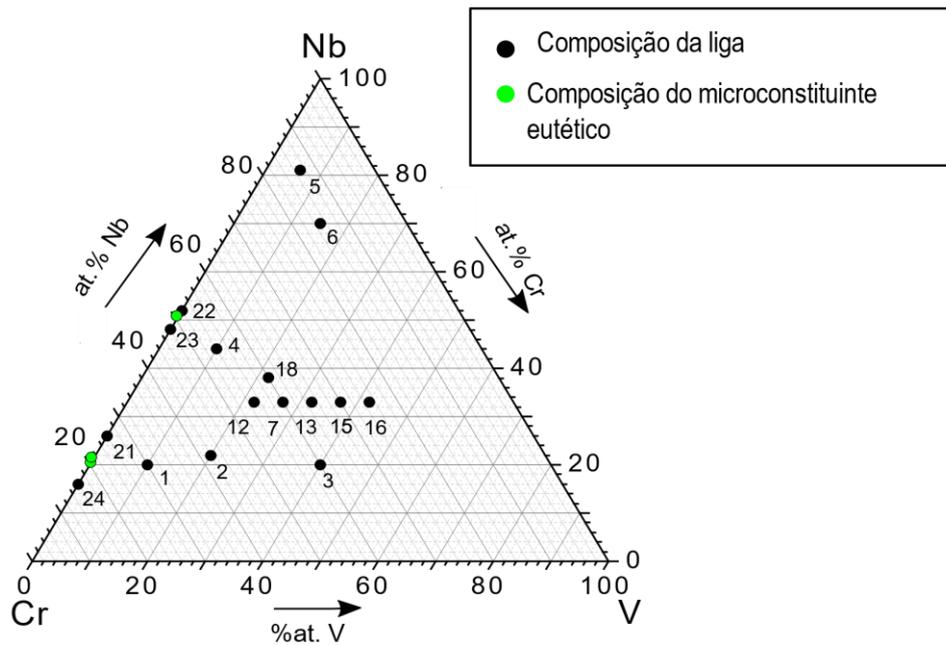
Fonte: (O autor)

Tabela 7 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS das ligas binárias #21-#24.

Liga	Composição (%at)	
	Cr	Nb
#24 Cr84-Nb16	83,6 ± 0,4	16,4 ± 0,1
CCC	93,6 ± 0,3	6,4 ± 0,4
C15	-	-
Eutético	79,7 ± 0,8	20,3 ± 0,5
#21 Cr74-Nb26	74,8 ± 0,4	25,2 ± 0,4
CCC	-	-
C15	33,4 ± 0,5	66,6 ± 0,7
Eutético	79,2 ± 0,6	20,8 ± 0,3
#23 Cr48-Nb52	55,7 ± 0,3	44,3 ± 0,9
CCC	-	-
C15	60,3 ± 0,2	39,7 ± 0,7
Eutético	51,6 ± 0,5	48,4 ± 0,1
#22 Cr52-Nb48	52,4 ± 0,2	47,6 ± 0,7

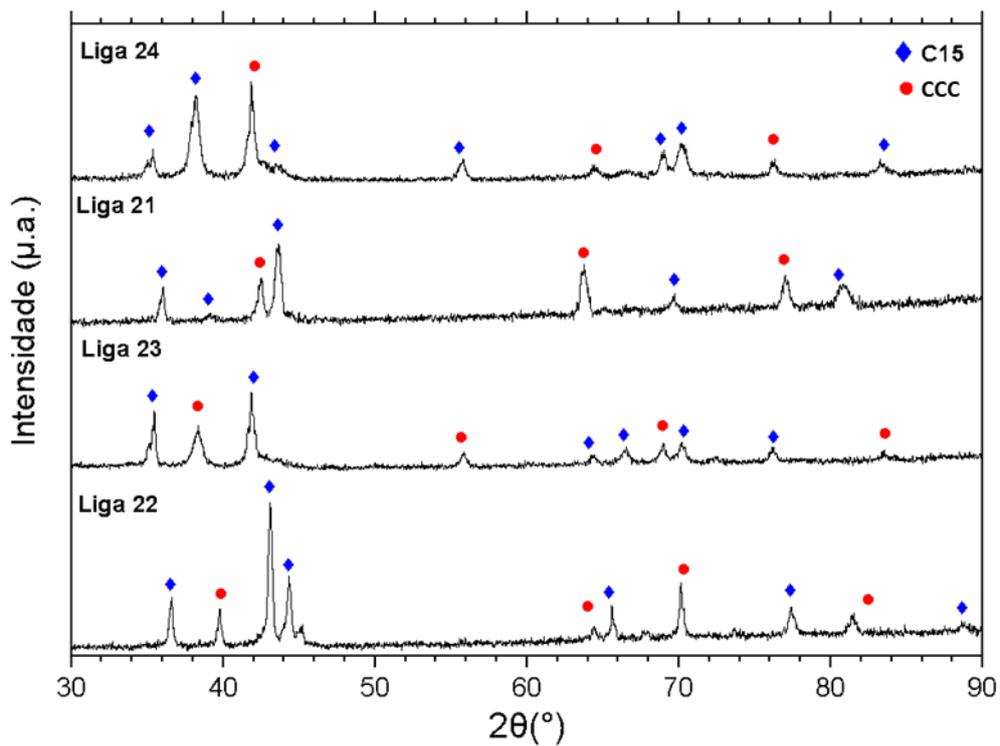
Fonte: (O autor)

Figura 12 - Sistema ternário Cr-Nb-V com as composições do microconstituente eutético medido por meio de EDS para as ligas #21-#24.



Fonte: (O autor)

Figura 13 - Difratogramas das ligas binárias #21, #24, #23 e #22 com as fases identificadas.



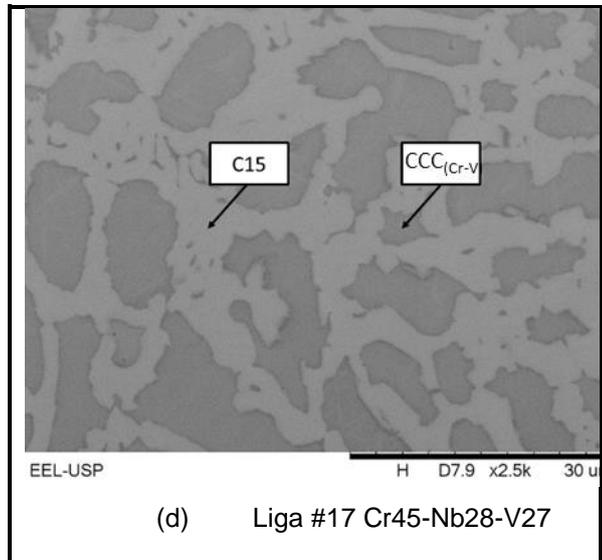
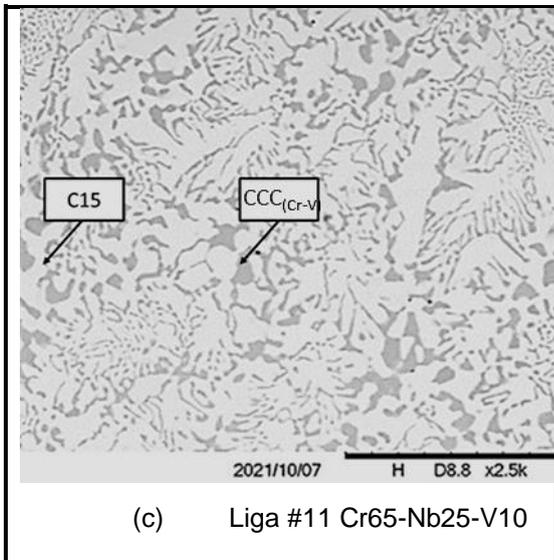
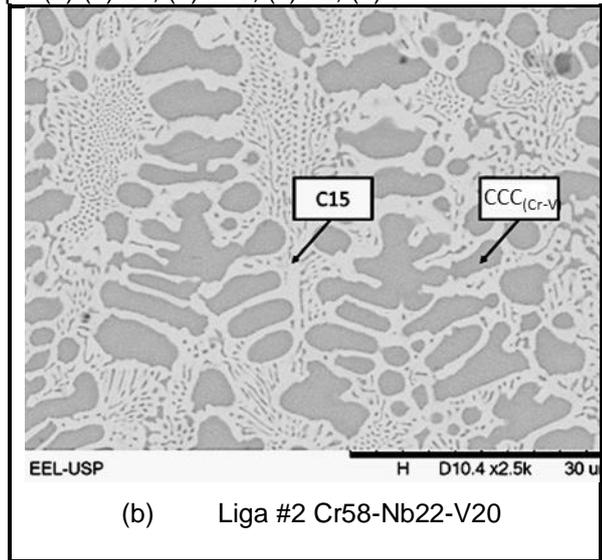
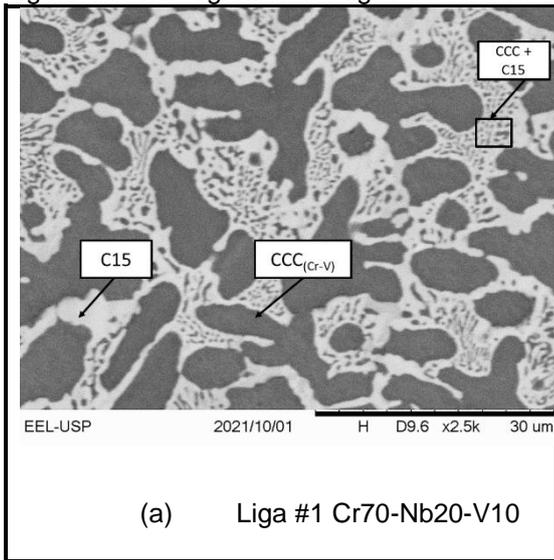
Fonte: (O autor)

5.1.2 Grupo 2 (Ligas #1-3, #11 e #17)

As micrografias das amostras do grupo (2) estão apresentadas na Figura 14 (a-d) e seus respectivos difratogramas na Figura 15. A Tabela 8 apresenta os microconstituintes observados nas microestruturas das amostras através das imagens de MEV (elétrons retro-espalhados) e das medidas de EDS, assim como as fases presentes, identificadas por EDS e/ou DRX. As microestruturas das ligas #1 e #2 (Figura 14 (a) e (b)) mostram precipitados primários da fase $CCC_{(Cr-V)}$ envolvidos por um microconstituente eutético, composto pelas fases $CCC_{(Cr-V)}$ e C15. A liga #3 é monofásica $CCC_{(Cr-V)}$ e as diferenças de tonalidade de cinza indicam a microsegregação ocorrida durante o processo de solidificação fora do equilíbrio, com as regiões interdendríticas em tonalidade de cinza mais claro, sendo mais ricas em Nb. A liga #11 (Figura 14 (c)) apresenta característica eutética, não sendo possível distinguir a fase primária nesta liga. Desta forma, a monovariante originada em e^2 passa sobre ou muito próxima à composição da liga #11. A liga #17 (Figura 14 (d)) apresenta precipitação primária de $CCC_{(Cr-V)}$ envolvida por um microconstituente eutético, também formado pelas fases $CCC_{(Cr-V)}$ e C15, porém com uma proporção menor da fase $CCC_{(Cr-V)}$ (lamelas mais finas), sugerindo que a linha monovariante que gerou este microconstituente esteja localizada nas proximidades da região monofásica C15.

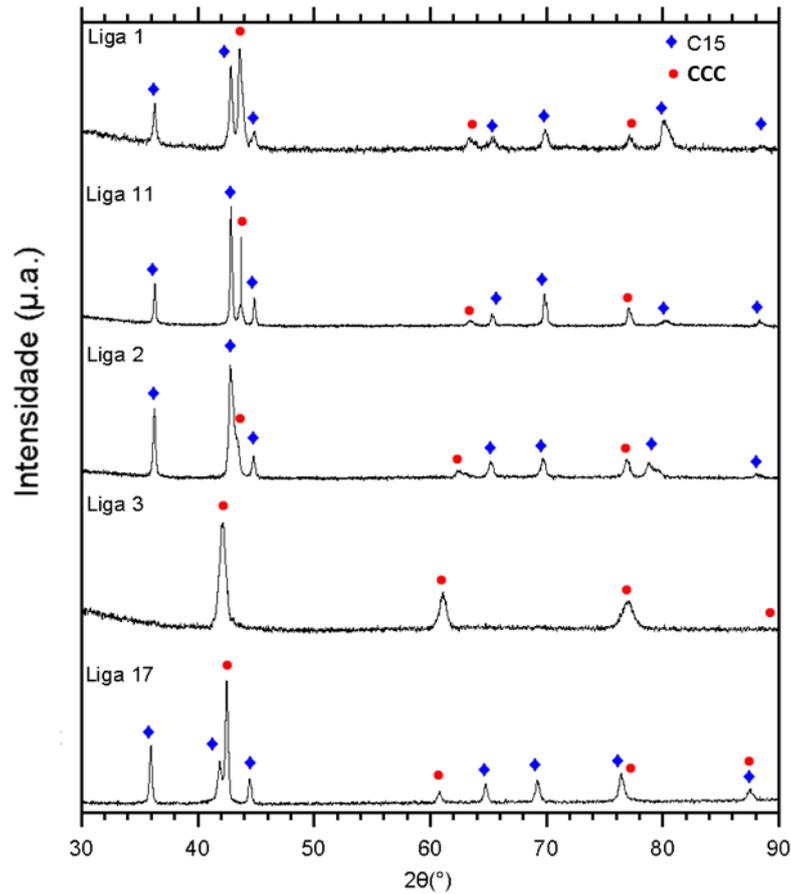
Na Figura 16, estão marcadas linhas pontilhadas que ligam as composições médias das fases e dos microconstituintes presentes nas microestruturas, passando, também, pelas composições globais das ligas (em amarelo). Vale salientar que estas linhas não correspondem a *tie-lines* uma vez que não são isotérmicas e as composições das fases variam em função do progresso da solidificação. Com base nestes resultados, podemos afirmar que a linha monovariante, que tem origem no eutético rico em Cr (e^2) do sistema Cr-Nb, passa entre os pontos designados pelas composições das ligas #1 e #11, bem próximo, se não coincidente, com a composição da liga #11 pela indicação das pequenas dimensões dos precipitados primários de C15 nesta liga. Desta forma, o caminho da linha monovariante segue acima das composições globais das ligas #3 e #17, e o sentido de variação da composição do líquido durante sua decomposição eutética em $C15+CCC_{(Cr-V)}$ indo em direção ao interior do ternário (Figura 16).

Figura 14 - Micrografias das ligas as-cast do Grupo (2) (a) #1, (b) #11, (c) #2, (d) #17.



Fonte: (O autor)

Figura 15 - Difratogramas do Grupo (2) das ligas #1, #11, #2, #3 e #17 com as fases identificadas.



Fonte: (O autor)

Tabela 8 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 2 das ligas #1-3, #11 e #17.

Liga	Composição (%at)		
	Cr	Nb	V
#1 Cr70-Nb20-V10	69,8 ± 0,6	20,2 ± 0,5	10,0 ± 0,4
CCC	82,3 ± 0,2	8,7 ± 0,4	9,0 ± 0,6
C15	-	-	-
Eutético (CCC + C15)	63,2 ± 0,3	27,7 ± 0,8	9,1 ± 0,9
#2 Cr58-Nb22-V20	57,9 ± 0,6	19,8 ± 0,2	22,3 ± 0,5
CCC	62,2 ± 0,3	14,6 ± 0,5	23,2 ± 0,1
C15	-	-	-
Eutético (CCC + C15)	57,3 ± 0,7	26,2 ± 0,7	16,5 ± 0,6
#3 Cr40-Nb20-V40	39,8 ± 0,7	20,2 ± 0,4	39,9 ± 0,5
CCC	-	-	-
C15	-	-	-
Eutético (CCC + C15)	-	-	-
#11 Cr65-Nb25-V10	64,8 ± 0,6	25,3 ± 0,2	9,9 ± 0,6

Continua

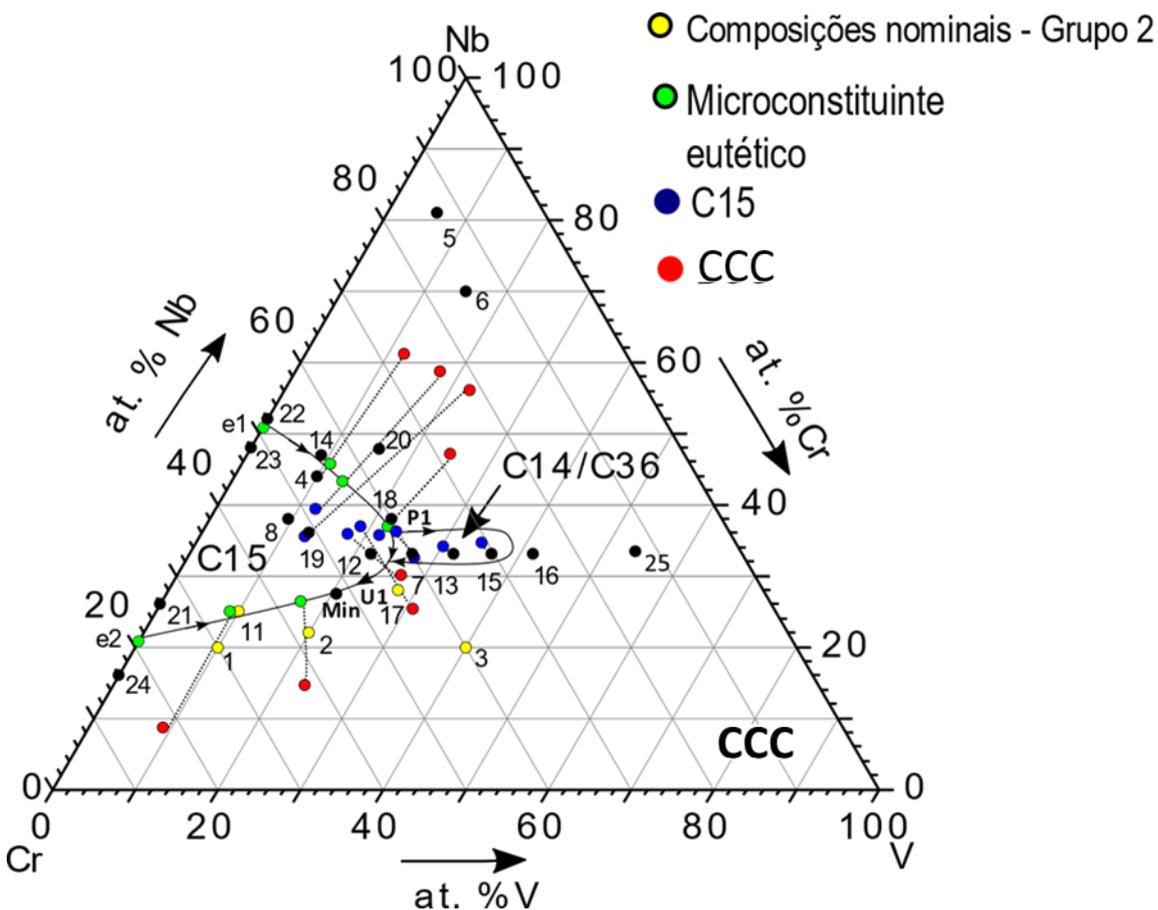
 Conclusão

Tabela 8 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 1 das ligas #1-3, #11 e #17 e os parâmetros de rede das fases medidos por DRX.

	CCC	-	-	-
	C15	-	-	-
#17 Cr45-Nb28-V27	43,9 ± 0,4	28,6 ± 0,7	27,5 ± 0,6	
CCC	43,7 ± 0,8	25,4 ± 0,4	30,9 ± 0,1	
C15	43,3 ± 0,2	38,9 ± 0,2	17,8 ± 0,8	

Fonte: (O autor)

Figura 16 - Proposta de projeção *liquidus* para o sistema ternário Cr-Nb-V com as ligas do grupo (2).



Fonte: (O autor)

5.1.3 Grupo 3 (Ligas #7, #12-13, #15- #16 e #25)

As micrografias das amostras #12 e #7 estão apresentadas na Figura 17 (a-d) e seus respectivos mapas de fases obtidos por meio de EBSD, com identificação das fases, estão apresentados na Figura 18. Foi realizado mapeamento elementar por EDS para a amostra #7 para a identificação da distribuição dos elementos contidos nas fases presentes, exibido na Figura 19. Os difratogramas das ligas

deste grupo com as fases identificadas são mostrados na Figura 20. A Tabela 9 consolida as fases/microconstituintes identificados nas microestruturas das amostras através das imagens de MEV (elétrons retro-espalhados), das medidas de EDS e de DRX.

A microestrutura da amostra #12 (Figura 17 (a) e (b)) exibe a presença de duas fases distintas, rotuladas como $CCC_{(V)}$ e fase de Laves C15, identificadas pelo difratograma (Figura 20). Estes resultados, em conjunto com a técnica EBSD (Figura 18 (a)), possibilitaram a identificação da precipitação primária da fase C15 envolvida pelo microconstituente eutético ($CCC_{(V)} + C15$).

A microestrutura da amostra #7 (Figura 17 (c)) mostra a presença de precipitados de uma fase primária envolvidos por um microconstituente eutético. O difratograma dessa amostra indica a presença quase majoritária da fase C15 além de $CCC_{(V)}$ em pequenas quantidades, de forma similar ao observado na amostra #12. Porém, analisando a microestrutura no MEV em maiores ampliações (Figura 17(d)), é possível observar uma distinção entre a fase C15, identificada no precipitado primário, e aquela presente no microconstituente eutético. A análise por EBSD (Figura 18 (b)) permitiu identificar as duas fases (primária e fase matriz do microconstituente eutético) como sendo C15. O mapeamento elementar por EDS (Figura 19) mostrou que o nióbio está uniformemente distribuído em toda a microestrutura da amostra #7. A região correspondente ao precipitado primário é C15 mais rica em V enquanto a região do microconstituente eutético é C15 rica em Cr, e a fase $CCC_{(V)}$ é rica em V. Além da diferença de composição de C15 nestas duas regiões, pode ser observado um microconstituente fino na região interna do precipitado primário, sugerindo que esses precipitados sejam de uma outra fase que se transformou em C15 durante o resfriamento.

Estes resultados são compatíveis com os de Takasugi e Yoshida, (1998), que analisaram o efeito da adição de V na fase de Laves C15 ($NbCr_2$). Os autores reportaram que o V atua como estabilizador da fase C15 com base na observação de diferentes morfologias de C15 em amostras na região mais central do sistema ternário. Eles sugerem que a solidificação das ligas nesta região seja iniciada pela formação da fase de Laves C14 ou C36 e se transformaram em C15 pelo efeito estabilizador do V. Essa interpretação está sendo também adotada no presente

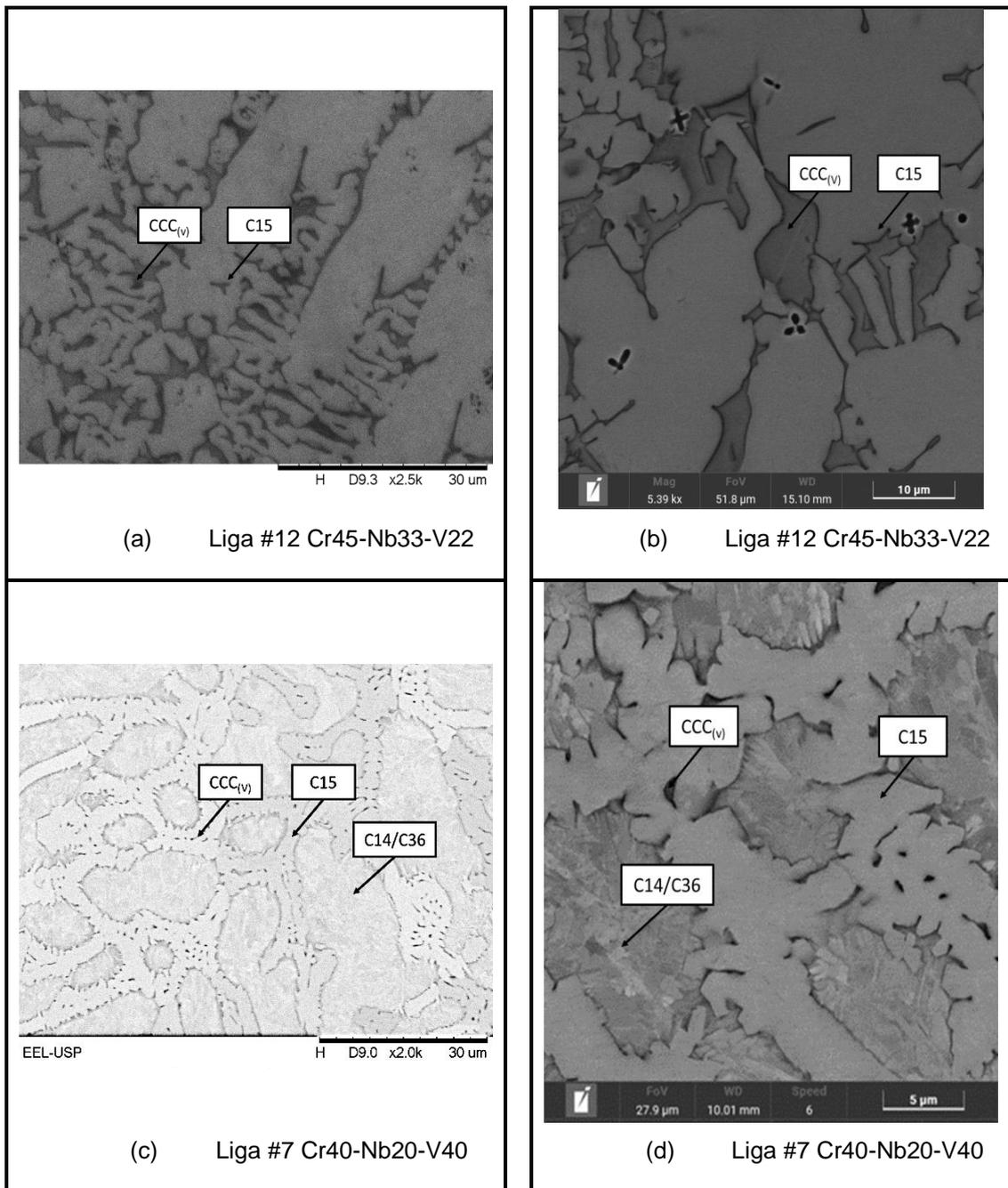
estudo. Para diferenciar a gênese da fase C15, está sendo adotada a nomenclatura C15_(TR) quando esta fase é formada pela decomposição no estado sólido da fase primária durante o resfriamento.

Dessa forma, foi possível distinguir as regiões de precipitação primária da fase C15, originada no binário Cr-Nb, de outra que teria C14/C36 como fase primária, centralizada no interior do sistema ternário Cr-Nb-V (C15_(TR)). A liga #7 está localizada na região de precipitação primária de C15, à direita da monovariante PI-UI, e a amostra #12 está na região de precipitação primária de C15, do outro lado da monovariante PI-UI. As últimas regiões a se solidificar nas duas amostras exibem o microconstituente eutético correspondente à monovariante formada pelas fases CCC_(V) + C15. Isso sugere que o caminho de evolução da composição do líquido durante a solidificação é no sentido de PI para UI, continuando no sentido de e¹. Como consequência, deve existir um ponto de mínimo sobre a monovariante e²-UI, marcado na projeção *liquidus* como min¹. A posição desse mínimo foi escolhida de tal forma a manter a relação das quantidades de Cr e V em ~70/30, como observado no mínimo do binário Cr-V, uma vez que sua existência no ternário está associada com o mínimo reportado no binário por Kumar *et al.* (1994).

As microestruturas das amostras #13 e #15 são equivalentes à da amostra #7, ou seja, com precipitados primários de C14/C36 (C15_(TR)) que se decompõem em C14 no resfriamento juntamente com o microconstituente eutético C15 + CCC_(V). À medida que a composição da amostra é mais rica em V, a proporção do microconstituente eutético e da fase CCC_(V) diminui. As amostras #7, #13 e #15 estão na região de precipitação primária de C14/C36. Essa região é limitada por duas monovariantes PI-UI, uma que separa as regiões de precipitação primária de C15 e C14/C36 e a outra que separa as regiões de precipitação primária de C14/C36 e CCC_(V). Assim como nas amostras #7 e #12, os caminhos de evolução da composição do líquido durante o resfriamento das amostras #13 e #15 apontam na direção da monovariante e²-UI, não havendo evidências que o líquido tenha cruzado a monovariante PI-UI que separa as regiões de precipitação primária de C14/C36 e CCC_(V). Se essa monovariante fosse cruzada, deveria haver evidências da fase C15 no microconstituente eutético C15 + CCC_(V) ser produto da transformação de C14/C36.

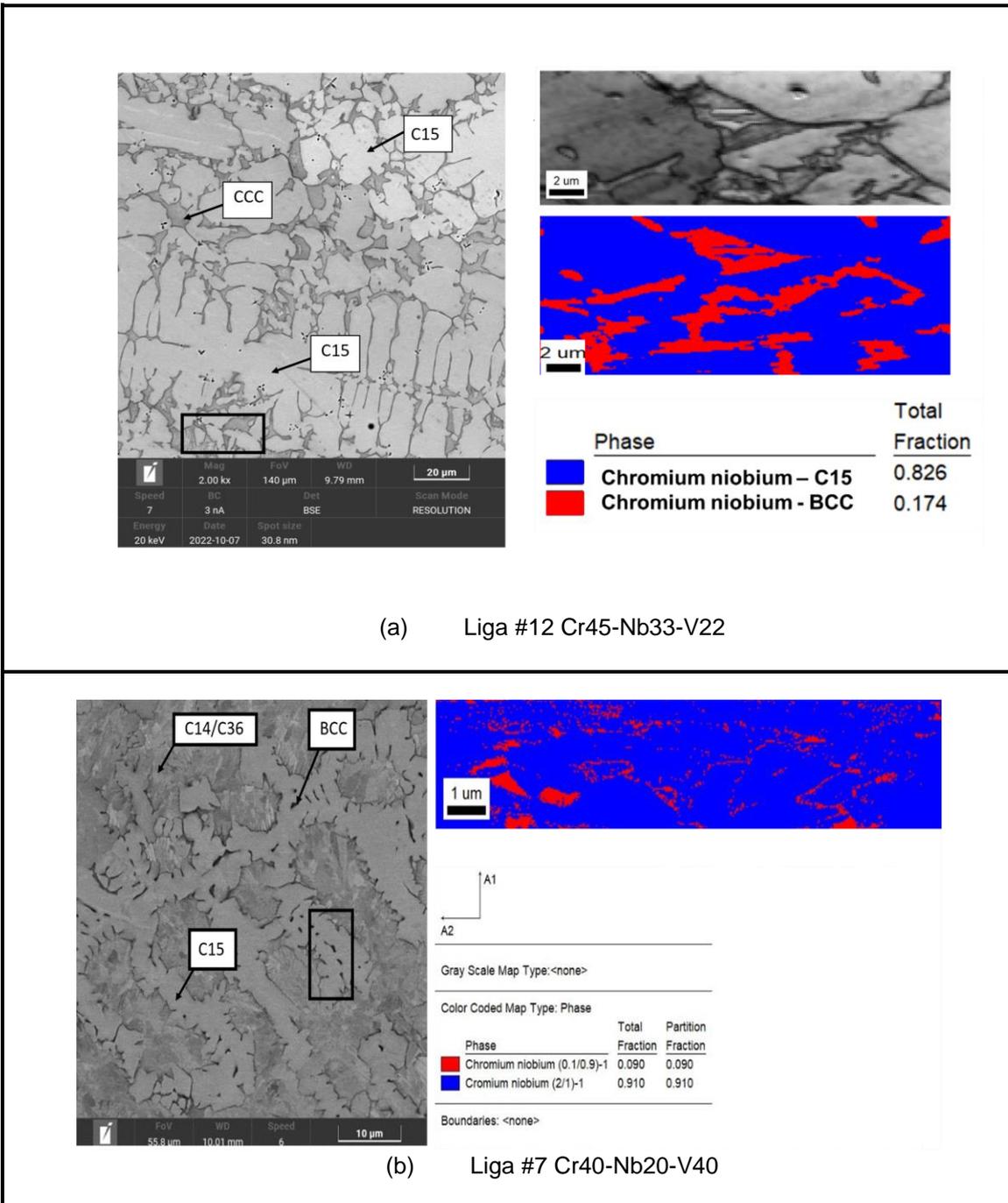
As amostras #16 e #25 são monofásicas $CCC_{(v)}$ e isso indica uma delimitação da linha monovariante (PI-UI) que deve passar entre as composições das ligas #15 e #16. A partir destes resultados, podemos afirmar que o campo de precipitação primária de C14/C36 originado entre as composições das ligas #12 e #7, é delimitado entre as composições das ligas #15 e #16 como apresentado na Figura 21.

Figura 17 - Micrografias das ligas as-cast do Grupo (3) (a) -(b) #12, (c)-(d) #7.



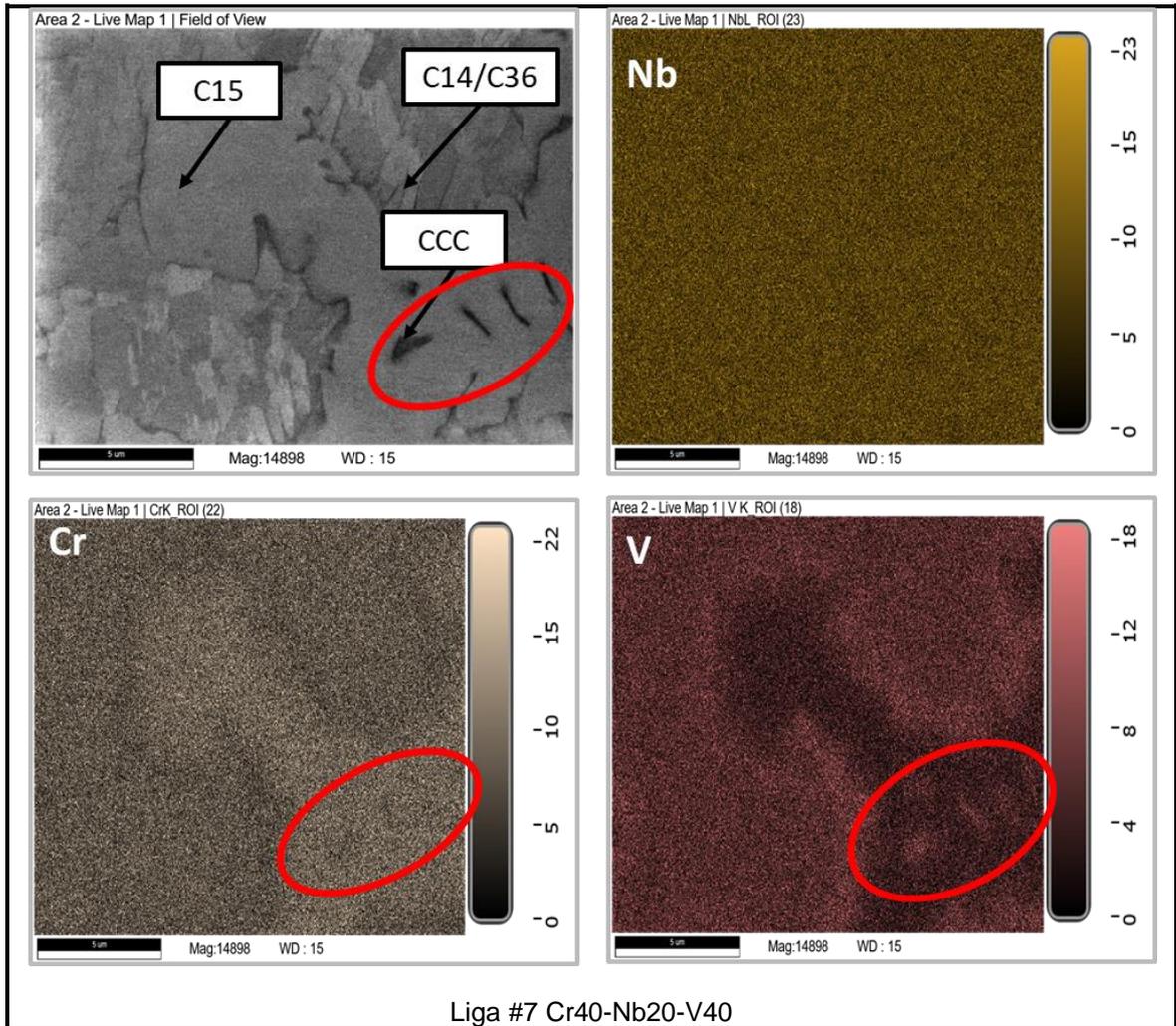
Fonte: (O autor)

Figura 18 - Mapa de fases obtido por EBSD para as ligas as-cast (a) #12 e (b) #7.



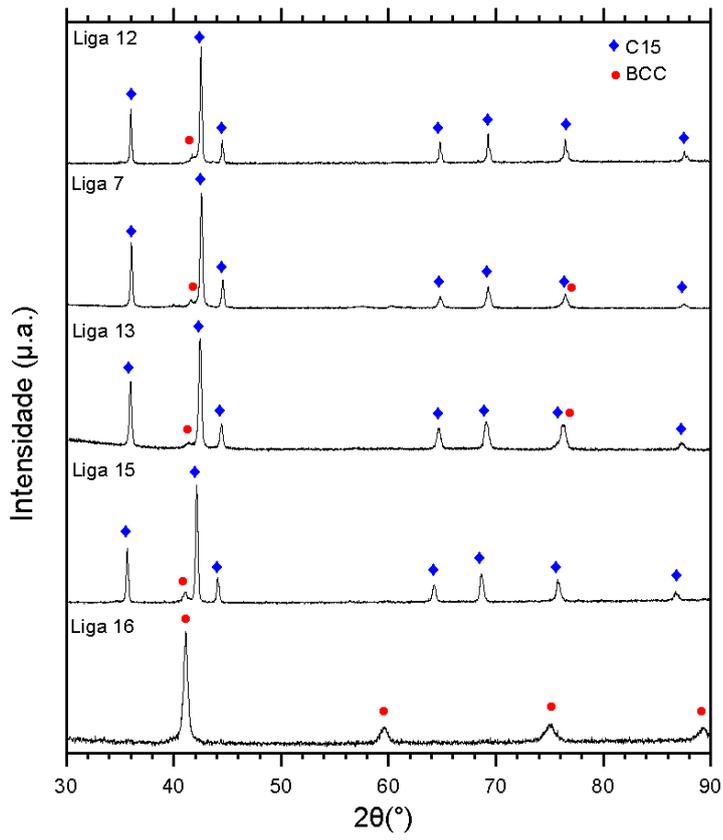
Fonte:(O autor)

Figura 19 - Imagens do mapeamento elemental por EDS da liga #7.



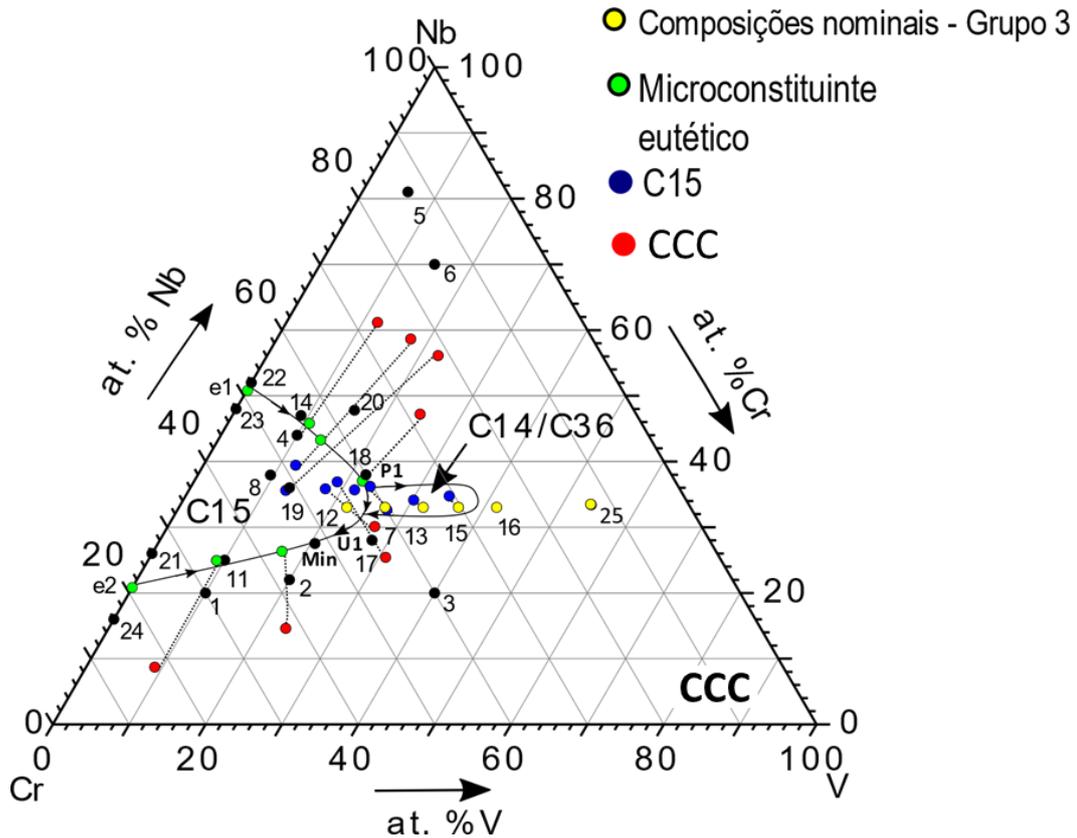
Fonte:(O autor)

Figura 20 - Difratogramas das ligas #12, #7, #13 e #15-16 com as fases identificadas.



Fonte: (O autor)

Figura 21 - Proposta de projeção *liquidus* para o sistema ternário Cr-Nb-V com as ligas do grupo (3).



Fonte: (O autor)

Tabela 9 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 3 das ligas #12, #7, #13 e #15-16.

Liga	Composição (%at)		
	Cr	Nb	V
#12 Cr45-Nb33-V22	44,5 ± 0,3	34,1 ± 0,3	21,4 ± 0,4
CCC	43,5 ± 0,5	30,1 ± 0,2	26,4 ± 0,6
C15	45,6 ± 0,7	36,3 ± 0,8	18,1 ± 0,4
Eutético	-	-	-
#7 Cr40-Nb33-V27	39,8 ± 0,2	33,4 ± 0,3	26,8 ± 0,1
CCC	-	-	-
C15 I	39,6 ± 0,4	32,1 ± 0,14	28,3 ± 0,3
C15 II	40,2 ± 0,6	35,1 ± 0,3	24,1 ± 0,5
#13 Cr35-Nb33-V32	34,5 ± 0,3	33,3 ± 0,3	32,2 ± 0,1
CCC	-	-	-
C15	-	-	-
Eutético	-	-	-

Continua

Conclusão

Tabela 9 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 3 das ligas #12, #7, #13 e #15-16.

Liga	Composição (%at)		
	Cr	Nb	V
#15 Cr30-Nb33-V37	29,9 ± 0,1	33,2 ± 0,9	36,9 ± 0,7
CCC	-	-	-
C15	30,3 ± 0,2	37,6 ± 0,5	32,1 ± 0,8
Eutético	38,0 ± 0,3	33,7 ± 0,4	28,3 ± 0,8
#16 Cr25-Nb33-V42	24,8 ± 0,2	33,4 ± 0,3	41,9 ± 0,2
CCC	-	-	-
C15	-	-	-
Eutético	-	-	-

Fonte: (O autor).

5.1.4 Grupo 4 (Ligas #4-6, #8, #14, #20, #18 e #19)

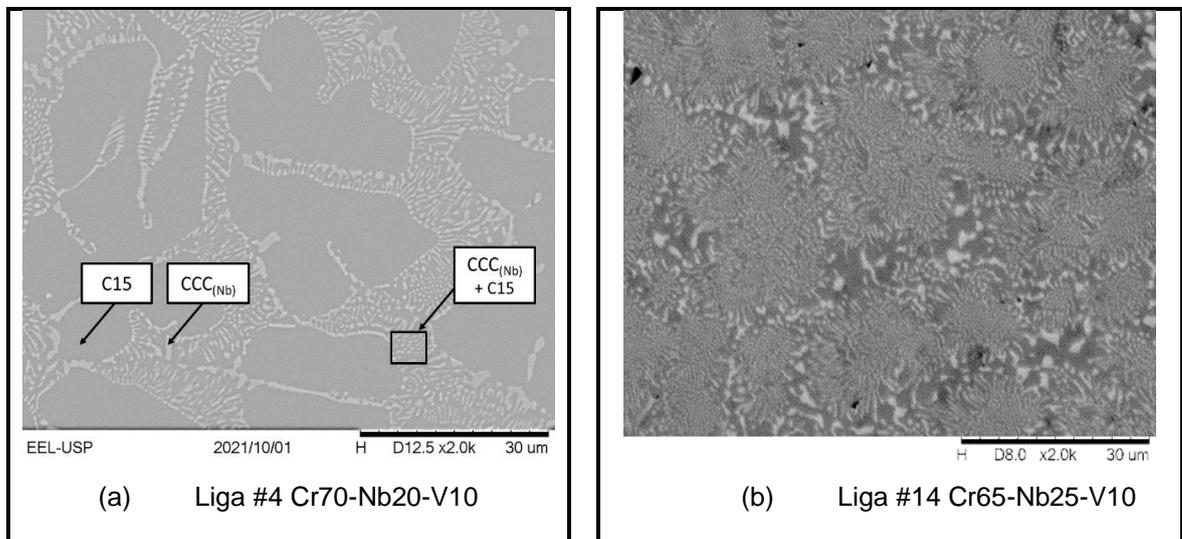
As micrografias das amostras deste grupo estão apresentadas na Figura 22 (a-e) e os difratogramas com as fases identificadas, na Figura 23. A Tabela 10 exhibe os microconstituintes observados nas amostras e identificados por meio de imagens de MEV, medidas de EDS e/ou DRX.

As amostras #5 e #6 são monofásicas CCC(Nb) e a amostra #8 é monofásica #C15. Obviamente, a monovariante e^1 -PI, que se inicia em e^1 , passa necessariamente entre as composições dessas ligas.

A microestrutura das amostras #4 e #19 mostram a precipitação primária da fase C15, envolvida por um microconstituente eutético $CCC_{(Nb)} + C15$. A amostra #19 tem uma fração de eutético bem inferior àquela da amostra #4, de forma coerente com sua maior distância da monovariante e^1 -PI. A amostra #14 apresenta morfologia eutética, não sendo possível identificar nenhuma fase primária. A amostras #18 e #20 exibem precipitação primária da fase $CCC_{(Nb)}$ seguida pela precipitação do microconstituente eutético $CCC_{(Nb)} + C15$ nas últimas regiões a se solidificar. A fase primária $CCC_{(Nb)}$ aparentemente cresce com morfologia dendrítica e tem lamelas pontiagudas de $CCC_{(Nb)}$ surgindo sobre a superfície dos precipitados primários, iniciando a formação do microconstituente eutético.

A análise dos resultados deste grupo indica que o caminho seguido pela monovariante, originada no eutético rico em Nb (e^1) do binário Cr-Nb, é coincidente e/ou bem próximo à composição da liga #14 e segue com teores de Nb inferiores aos das ligas #20 e #18, avançando em direção ao interior do sistema ternário, como apresentado na Figura 24. Apesar da composição da liga #18 estar mais próxima à da monovariante, a fração de microconstituente eutético é menor na amostra #18 que aquela observada na amostra #20. Isso pode estar relacionado com a maior proximidade das composições da fase $CCC_{(Nb)}$ e da monovariante na liga #18 em comparação a essas composições na liga #20, como ilustrado esquematicamente na Figura 22(f). Nessa figura, a fração de líquido que vai se transformar no microconstituente eutético é bem superior na liga #20 que aquela na liga #18.

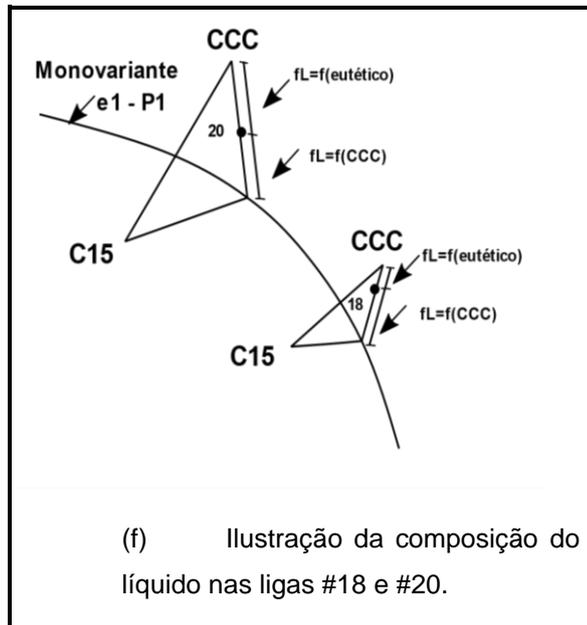
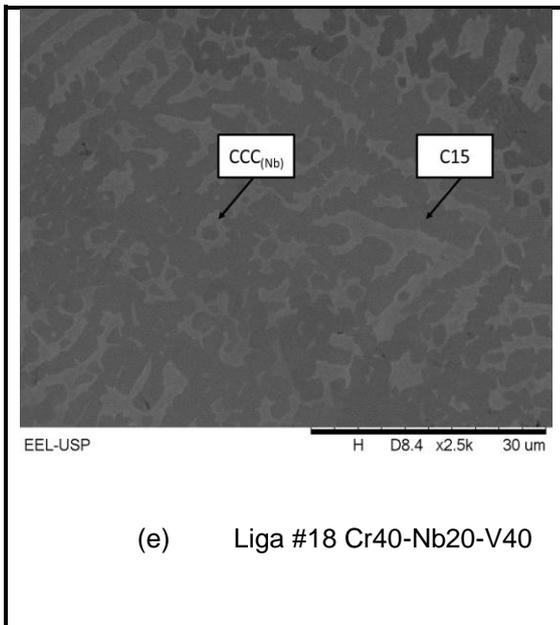
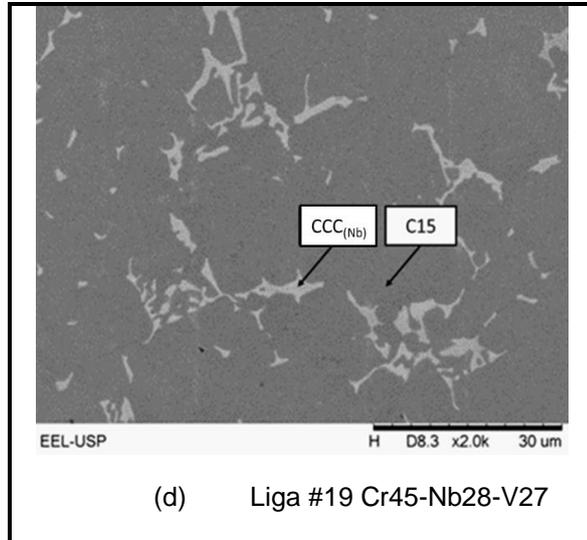
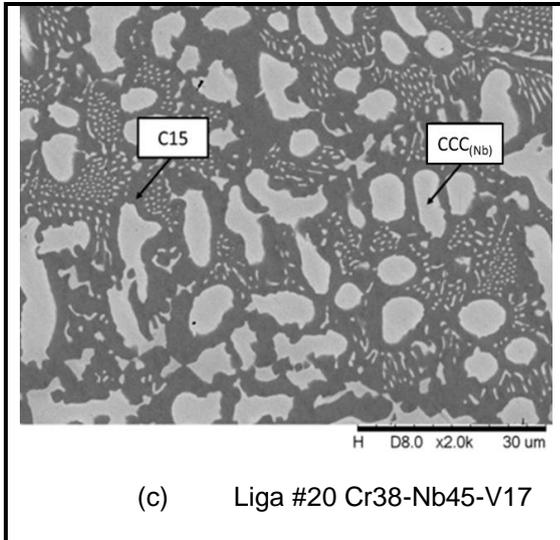
Figura 22 - Micrografias das ligas as-cast (a) #4, (b) #14, (c) #20 e (d) #19.



Continua

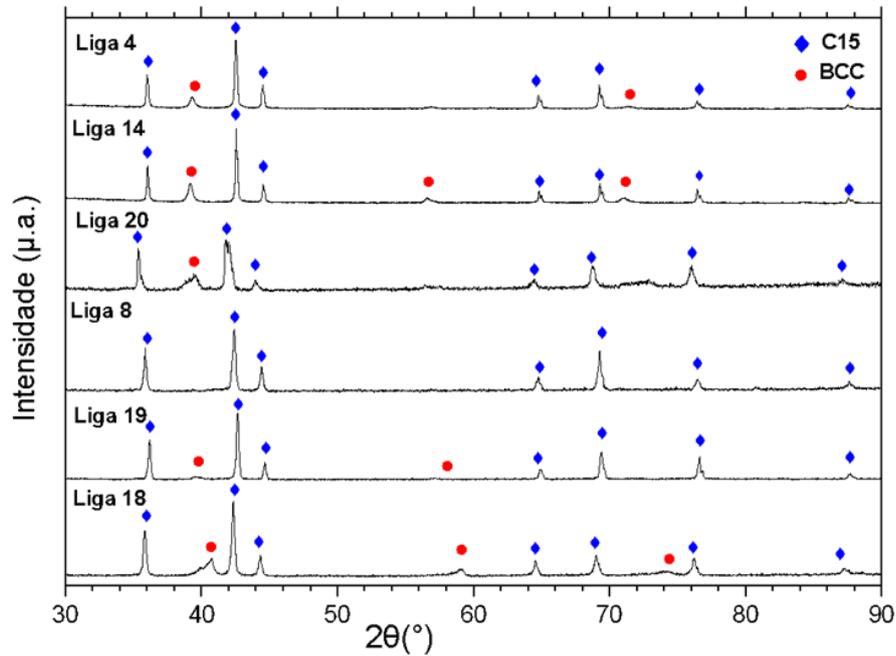
Conclusão

Figura 22 - Micrografias das ligas as-cast (a) #4, (b) #14, (c) #20 e (d) #19.



Fonte: (O autor)

Figura 23 - Difratogramas das ligas #4, #14, #20, #8 e #18-19 com as fases identificadas.



Fonte: (O autor)

Tabela 10 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 4 das ligas #4, #14, #20, #8, #18 e #19.

Liga	Composição (%at)		
	Cr	Nb	V
#4 Cr46-Nb44-V10	45,9 ± 0,3	44,6 ± 0,2	9,5 ± 0,1
CCC	28,2 ± 0,5	61,4 ± 0,2	10,4 ± 0,3
C15	9,0 ± 0,2	39,6 ± 0,5	51,4 ± 0,3
Eutético	41,3 ± 0,4	48,6 ± 0,5	10,1 ± 0,6
#14 Cr44-Nb47-V9	43,9 ± 0,2	47,3 ± 0,2	8,8 ± 0,3
CCC	-	-	-
C15	-	-	-
Eutético	-	-	-
#20 Cr38-Nb45-V17	37,8 ± 0,9	46,3 ± 0,7	15,3 ± 0,9
CCC	22,3 ± 0,7	59,5 ± 0,1	18,2 ± 0,7
C15	48,0 ± 0,3	40,1 ± 0,6	11,9 ± 0,3
Eutético	52,1 ± 0,2	34,1 ± 0,8	13,8 ± 0,9
#8 Cr53-Nb37-V10	52,8 ± 0,8	37,4 ± 0,7	9,8 ± 0,2
CCC	-	-	-
C15	-	-	-
Eutético	-	-	-

Continua

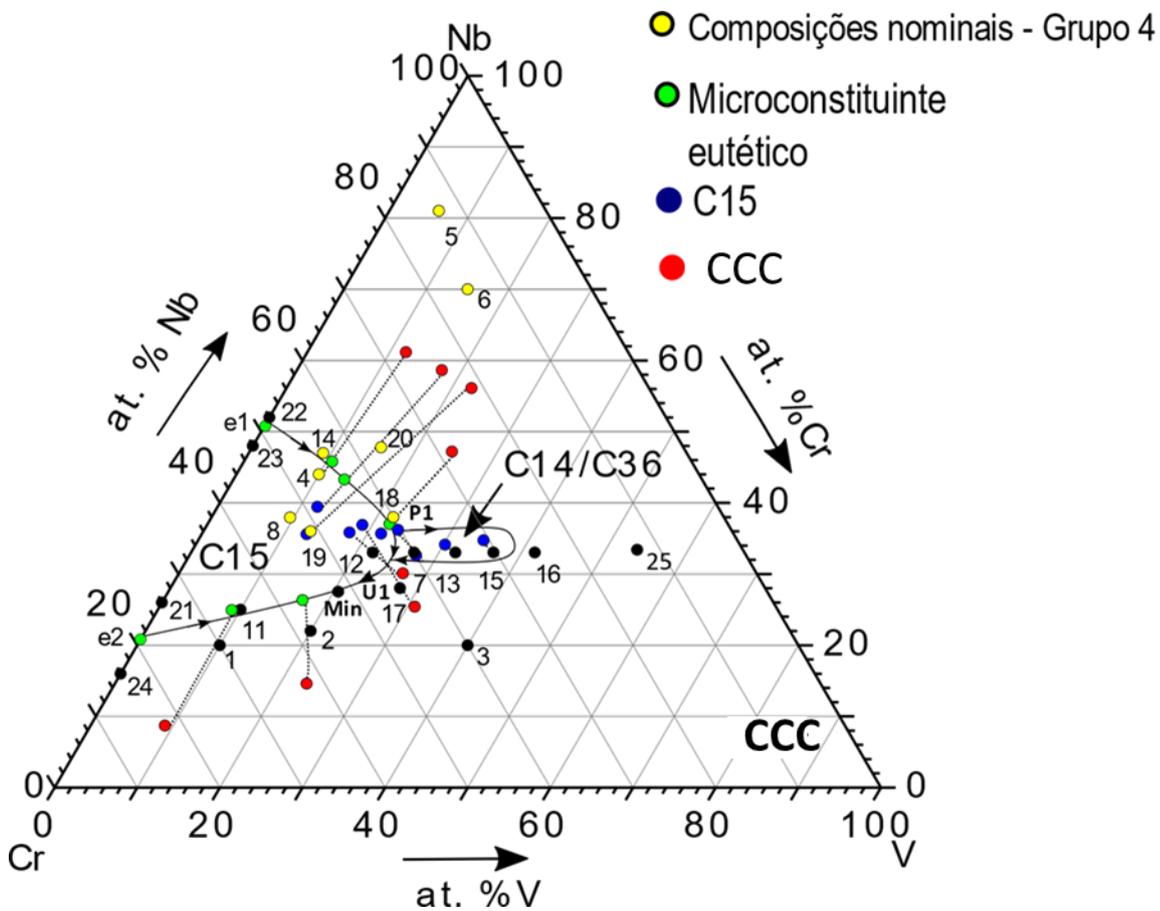
Conclusão

Tabela 10 - Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS do Grupo 4 das ligas #4, #14, #20, #8, #18 e #19.

Composição (%at)			
Liga	Cr	Nb	V
#19 Cr51-Nb36-V13	49,8 ± 0,7	36,4 ± 0,8	13,8 ± 0,4
CCC	21,5 ± 0,6	56,1 ± 0,6	22,4 ± 0,7
C15	51,7 ± 0,4	35,6 ± 0,7	12,7 ± 0,7
Eutético	-	-	-
#18 Cr40-Nb38-V22	39,1 ± 0,5	39,1 ± 0,3	21,8 ± 0,7
CCC	28,3 ± 0,4	47,2 ± 0,7	24,5 ± 0,1
C15	43,1 ± 0,3	34,8 ± 0,6	22,1 ± 0,10
Eutético	41,3 ± 0,6	36,9 ± 0,1	21,8 ± 0,7

Fonte: (O autor)

Figura 24 - Proposta de projeção *liquidus* para o sistema ternário Cr-Nb-V com as ligas do grupo (4).

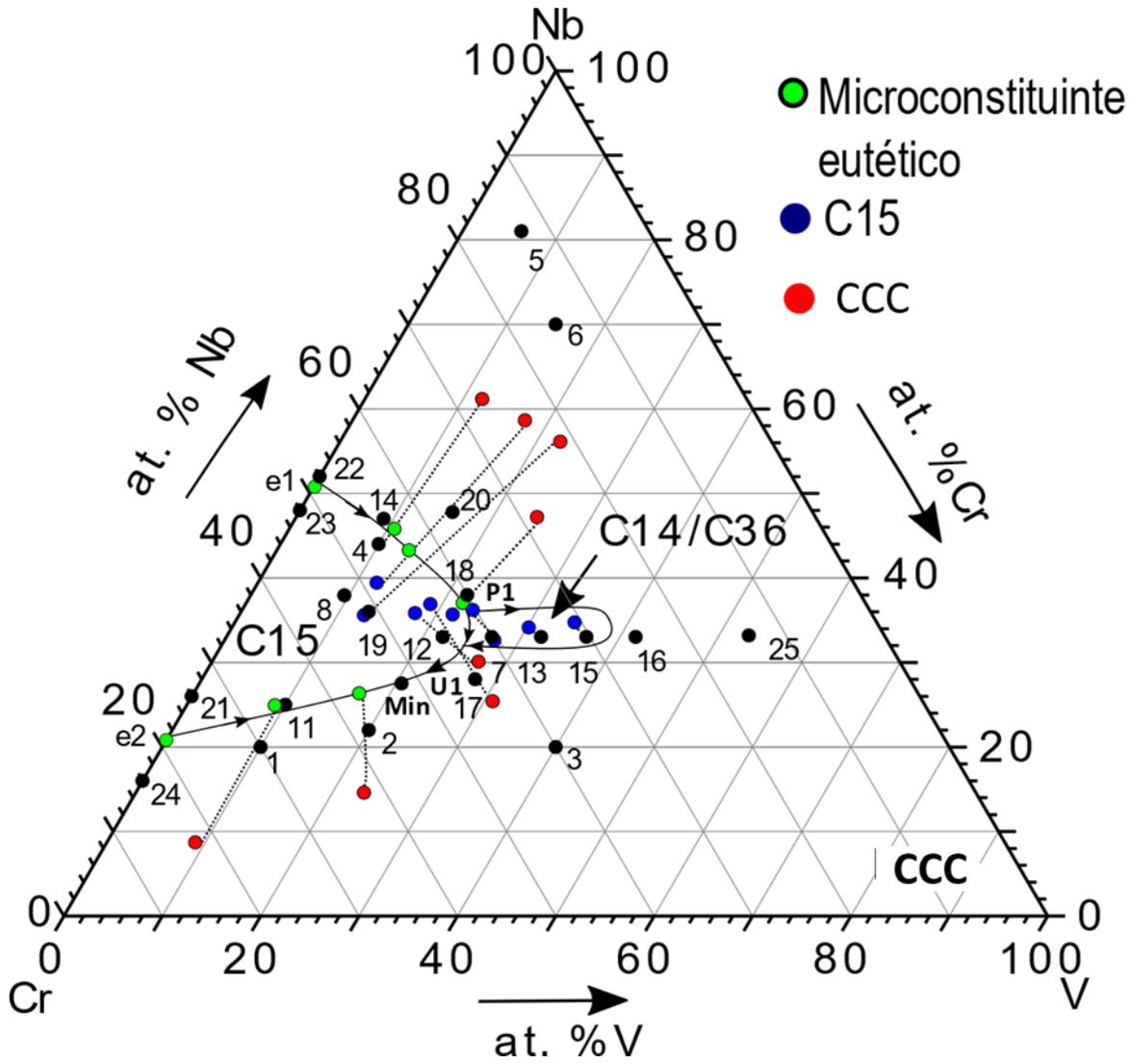


Fonte: (O autor)

5.1.5 Conclusões da projeção *liquidus*

A proposta de projeção *liquidus* foi determinada a partir da análise microestrutural das vinte e cinco ligas fundidas a arco no estado bruto de fusão. Com base nos resultados analisados das ligas dos grupos (1), (2), (3) e (4) podemos sugerir que o caminho de evolução da composição da fase L durante a progressão da solidificação, marcado pelas setas nas linhas monovariantes, se originam nos eutéticos ricos nióbio (e^1) e em cromo (e^2) nas composições dos microconstituintes eutéticos medidas nas amostras binárias (#21-#24). Foi possível, também, diferenciar duas regiões de precipitação primária das fases intermetálicas, uma delas sendo da fase de Laves C15, proveniente do binário Cr-Nb, e a outra sendo da fase de Laves C14/C36 que se transforma em C15 no resfriamento localizada na região mais central do ternário. Desta forma, foi proposta a projeção *liquidus* para o sistema ternário Cr-Nb-V como apresentada na Figura 25.

Figura 25 - Proposta de projeções *liquidus* para o sistema ternário Cr-Nb-V com a identificação de duas regiões de precipitação primária intermetálica.



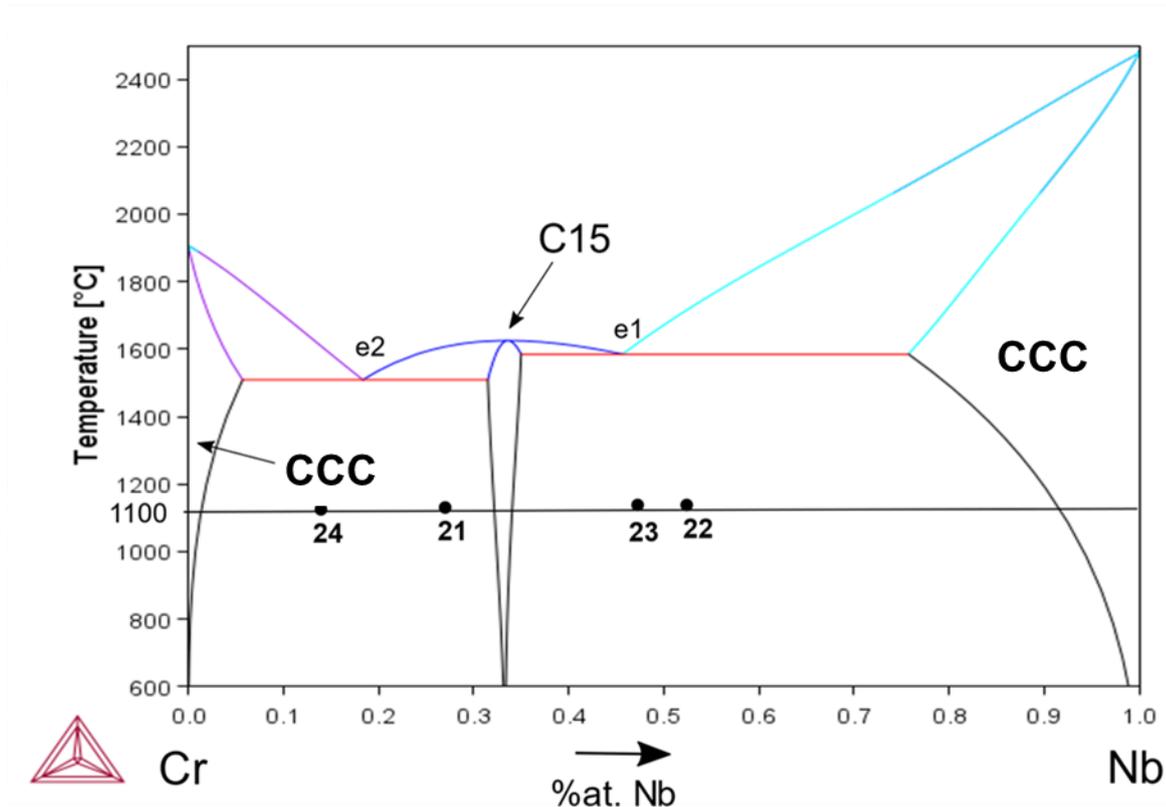
Fonte: (O autor)

5.2 Seção isotérmica a 1100 °C

Os resultados apresentados nesta seção são referentes às ligas confeccionadas para a determinação da seção isotérmica do sistema ternário Cr-Nb-V e tratadas a 1100 °C por 240 horas. Nesta seção as ligas serão discutidas em dois grupos (1) ligas binárias #21-#24 e (2) ligas ternárias #1-#7, #12-#13, #15-16, #18 e #25.

5.2.1 Grupo 1 (Ligas #21-#24)

Com o intuito de investigar os limites de solubilidade das fases terminais do sistema Cr-Nb ($CCC_{(Cr)}$ e $CCC_{(Nb)}$), além do *range* de solubilidade da fase de Laves C15 na temperatura de 1100 °C, foram confeccionadas 4 amostras binárias e tratadas por 20 dias. A Figura 26 apresenta o sistema binário de Cr-Nb modelado termodinamicamente pelo método CALPHAD por (Lu *et al.* 2015) que foi utilizada como base para o desenvolvimento destas amostras. Os resultados desses autores indicam a solubilidade máxima de nióbio na fase terminal $CCC_{(Cr)}$ de ~ 2 %at. e a solubilidade de cromo na fase $CCC_{(Nb)}$ de ~8 %at. na temperatura de 1100 °C. A fase de Laves C15 nesta temperatura apresenta um *range* de solubilidade entre 32-34 %at. Nb.

Figura 26- Diagrama de fases binário (Cr-Nb) calculado proposto por Lu *et al.* 2015.

Fonte: Adaptado de Lu *et al.* 2015.

As micrografias das ligas binárias após tratamento estão apresentadas na Figura 27 junto as suas microestruturas no estado bruto de fusão (com inserto em amarelo). As medidas de EDS estão apresentadas na Tabela 11 e as *tie-lines* demarcadas sobre a Figura 28 e os seus respectivos difratogramas com as fases identificadas na Figura 29, usando, em ambos os casos, o mesmo código de cores adotado para a projeção *liquidus*: azul para a fase de Laves C15 e vermelho para a CCC.

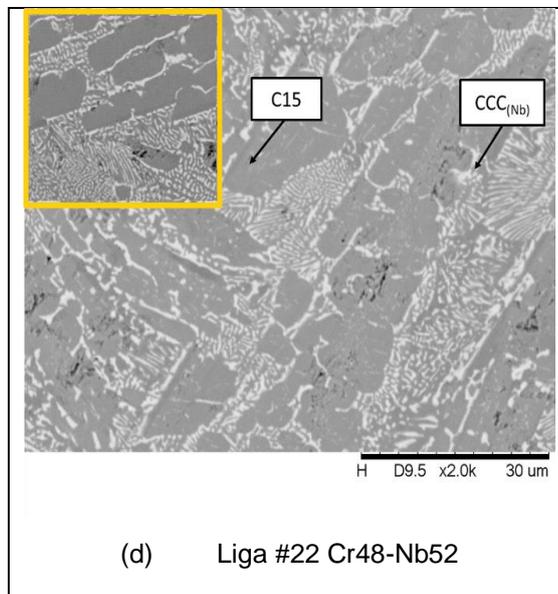
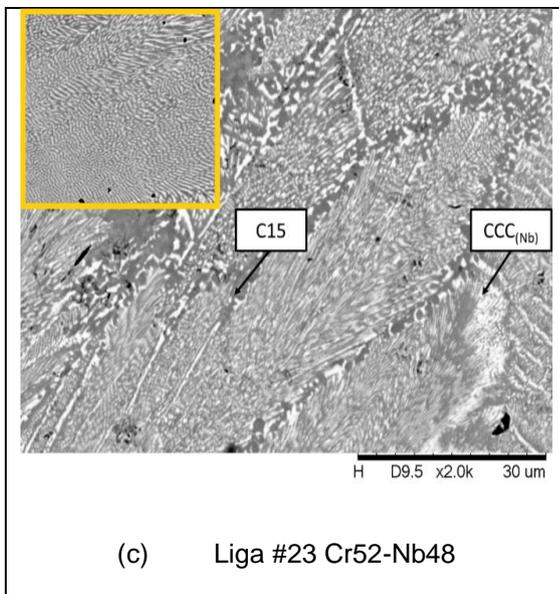
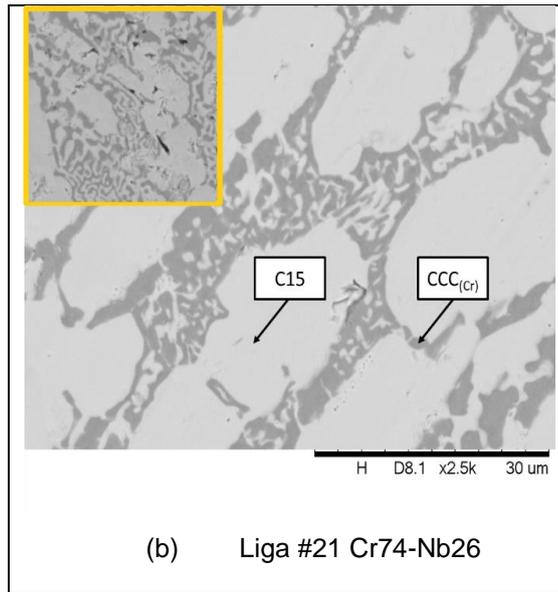
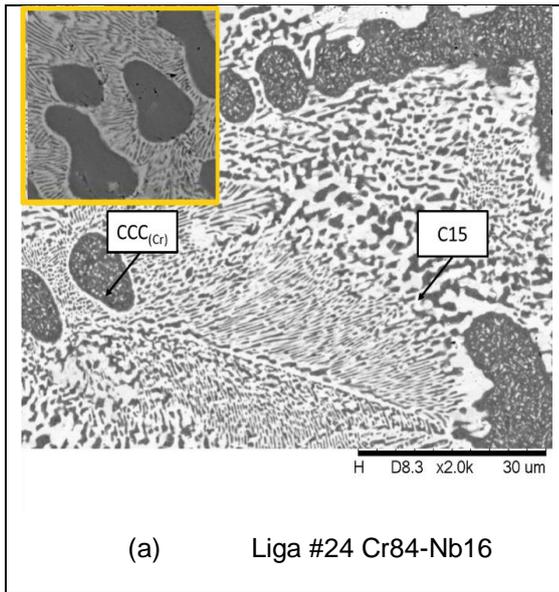
As amostras #24 e #21 possuem as fases $CCC_{(Cr)}$ e C15 em suas microestruturas, como pode ser observado na Figura 27 e no difratograma da Figura 29. Os precipitados primários da fase $CCC_{(Cr)}$ no estado bruto de fusão apresentam em seu interior, após tratamento térmico, partículas da fase de Laves C15 de tonalidade mais clara, como pode ser observado na Figura 27 (a). Estes precipitados ocorrem devido à supersaturação de nióbio nos precipitados primários da fase $CCC_{(Cr)}$ na temperatura do tratamento. As medidas de EDS nas maiores partículas da fase $CCC_{(Cr)}$ na amostra #24 tratada (Tabela 11) apontam para a solubilidade máxima de Nb nesta fase de cerca de 7,1 %at. Este resultado é bem

superior à solubilidade máxima sugerida por (Lu *et al.* 2015) no diagrama modelado, devido à influência dos precipitados da fase de Laves C15 no interior da fase $CCC_{(Cr)}$, que participam do volume de interação do feixe de elétrons com a amostra no ponto da medida, aumentando o valor médio de Nb nesse ponto. O valor medido se aproxima do limite de solubilidade de $CCC_{(Cr)}$ na temperatura do eutético e é equivalente ao teor de Nb nessa fase no estado bruto de fusão ($6,4 \pm 0,4$ %at Nb, Tabela 7). Por outro lado, os resultados das medidas de EDS (Tabela 11) na fase $CCC_{(Cr)}$ na amostra #21 indicaram que a solubilidade máxima de Nb é de $\sim 3,6 \pm 0,8$ %at. Nb, estando próximo ao reportado por Thoma e Perepezko (1992), que é de ~ 4 %at. Nb. As partículas de C15 primárias no estado bruto de fusão da amostra #21 não apresentam precipitados de $CCC_{(Cr)}$ em seu interior, indicando que essa fase não possui alto grau de supersaturação de Cr na temperatura do tratamento. O valor medido por EDS nas maiores partículas de C15 indicam o teor de Nb nesta fase em equilíbrio com $CCC_{(Cr)}$ de $34,8 \pm 0,4$ %at.

As amostras #22 (Figura 27 (c)) e #23 (Figura 27(d)) apresentaram em suas microestruturas as fases $CCC_{(Nb)}$, com contraste mais claro, e C15, mais escuros. Seus difratogramas, (Figura 29), confirmam as presenças dessas fases na microestrutura. A amostra #23, que no estado bruto de fusão apresentava morfologia eutética, após o tratamento apresentou as fases desse microconstituente coalescidas, porém não o suficiente para permitir medidas confiáveis por EDS (Tabela 11), particularmente para a fase $CCC_{(Nb)}$. As medidas nas partículas de $CCC_{(Nb)}$ também não puderam ser feitas de maneira confiável na amostra #22. As medidas de composição feitas nas maiores partículas da fase C15 nas amostras #23 e #22 mostraram teores de $39,1 \pm 0,5$ %at. Nb e $39,3 \pm 0,2$ %at. Nb, respectivamente, estando próximo ao reportado por Thoma e Perepezko (1992) que é ~ 37 %at. Nb nesta temperatura.

Os limites de solubilidade medidos nas amostras binárias no sistema Cr-Nb (#21-#24) serão adotados na seção isotérmica. Estas medidas para as fases terminais $CCC_{(Cr)}$ e $CCC_{(Nb)}$ foram de $3,6$ %at. Nb e $8,5$ %at. Cr respectivamente. Os limites medidos e adotados para o intervalo de composição da fase de Laves C15 foram de $34,8 - 39,1$ %at. Nb.

Figura 27 - Micrografias das ligas tratadas a 1100 °C por 20 dias (a) #24, (b) #21, (c) #23 e (d) #22.



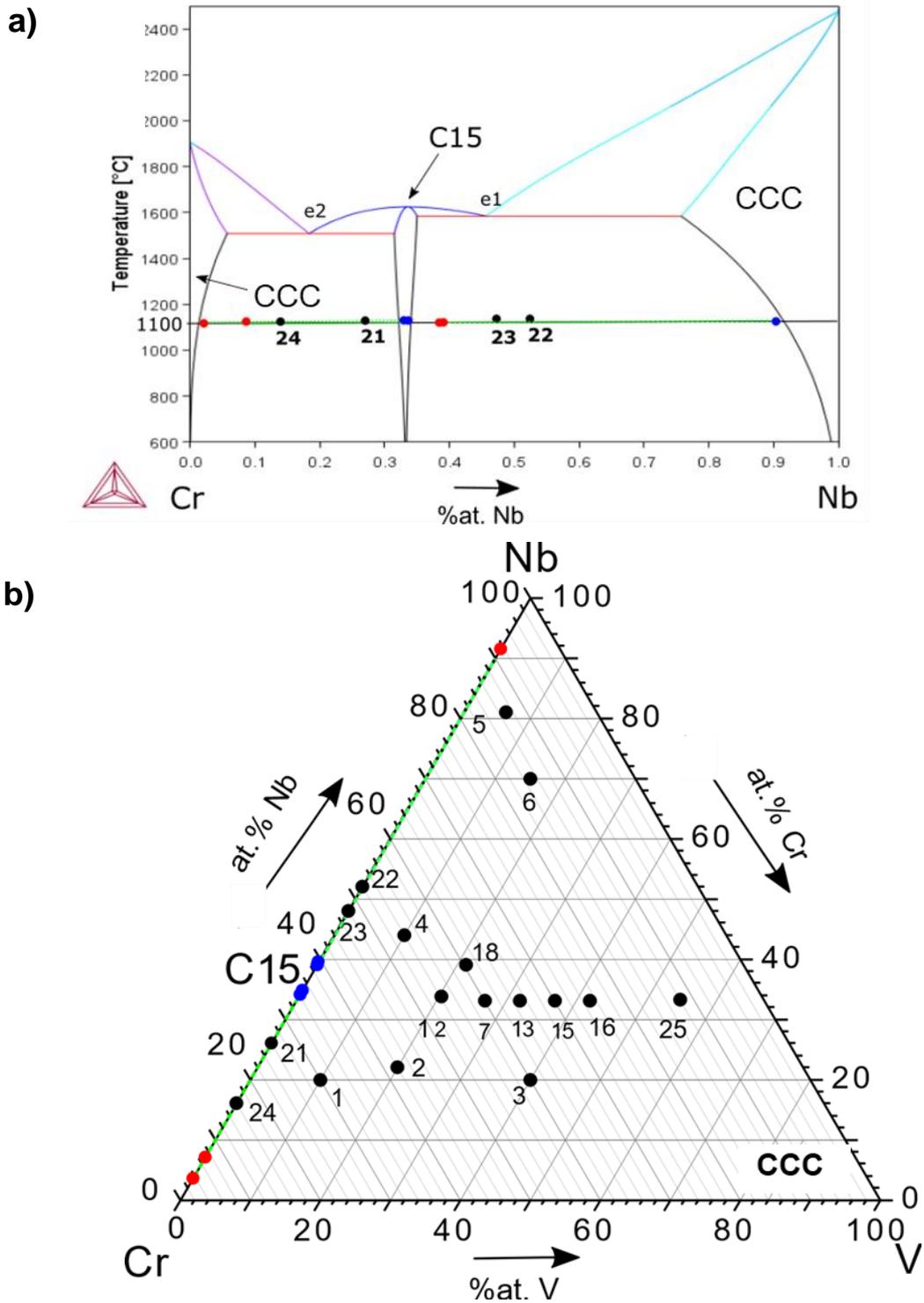
Fonte: (O autor)

Tabela 11-- Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS das ligas binárias #21-#24 tratadas a 1100 °C por 20 dias.

Composição (%at)		
Liga	Cr	Nb
#24 Cr84-Nb16	83,6 ± 0,4	16,4 ± 0,1
CCC	92,9 ± 0,3	7,1 ± 0,8
C15	65,8 ± 0,8	34,2 ± 0,3
#21 Cr74-Nb26	74,8 ± 0,4	25,2 ± 0,4
CCC	96,4 ± 0,2	3,6 ± 0,8
C15	65,2 ± 0,3	34,8 ± 0,4
#23 Cr48-Nb52	55,7 ± 0,3	44,3 ± 0,9
CCC	-	-
C15	60,9 ± 0,4	39,1 ± 0,5
#22 Cr52-Nb48	52,4 ± 0,2	47,6 ± 0,7
CCC	8,5 ± 0,4	91,5 ± 0,5
C15	60,7 ± 0,4	39,3 ± 0,2

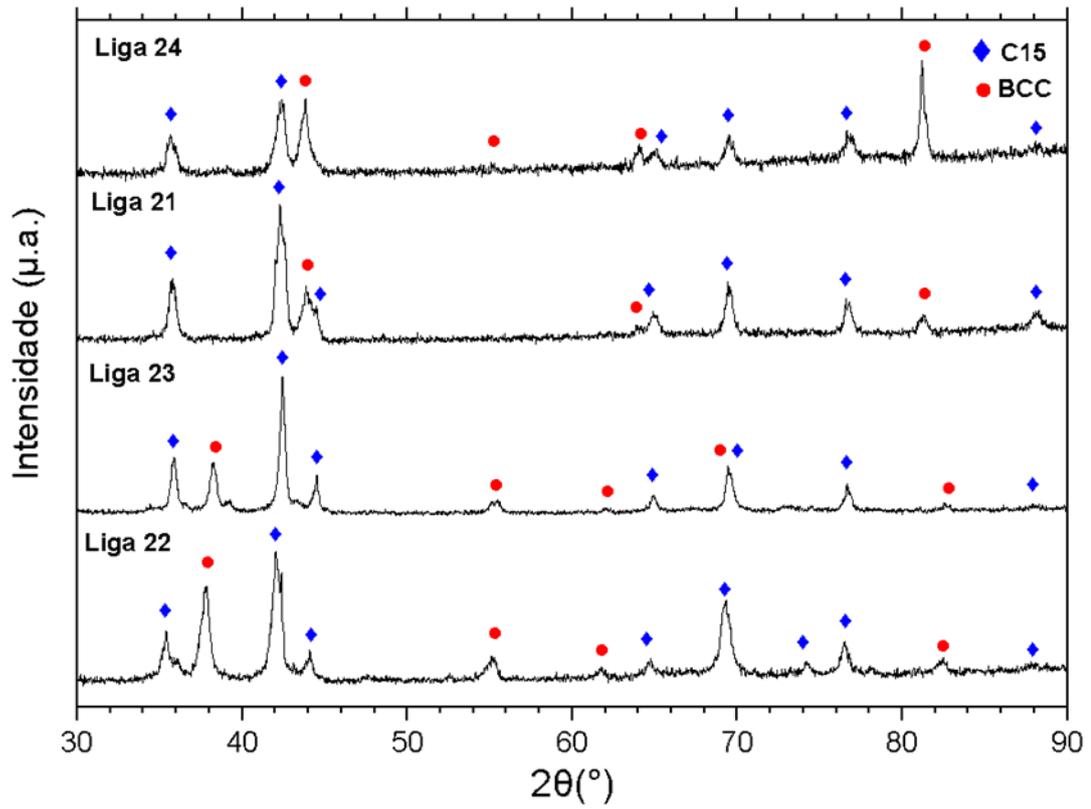
Fonte: (O autor)

Figura 28 - Sistema binário Cr-Nb (a) e sistema ternários Cr-Nb-V (b) com as *tie-lines* demarcadas para a ligas #21-#24.



Fonte: (O autor)

Figura 29 - Difratomogramas das ligas binárias #21- #24 tratadas a 1100 °C por 20 dias com as fases identificadas.



Fonte: (O autor)

5.2.2 Grupo 2 - ligas ternárias (#1-#7, #12-#13, #15-16, #18 e #25)

Para análise da seção isotérmica, as ligas ternárias (Cr-Nb-V) estão apresentadas neste tópico e serão discutidos na sequência de seus teores de Nb. As medidas das composições das fases, realizadas por EDS e apresentadas na Tabela 12, estão demarcadas sobre a Figura 30 e os difratogramas com as fases identificadas estão apresentados na Figura 32. A Figura 31 corresponde à proposta de seção isotérmica para o sistema ternário Cr-Nb-V a 1100 °C, baseada na interpretação dos resultados obtidos neste trabalho para as ligas binárias e ternárias.

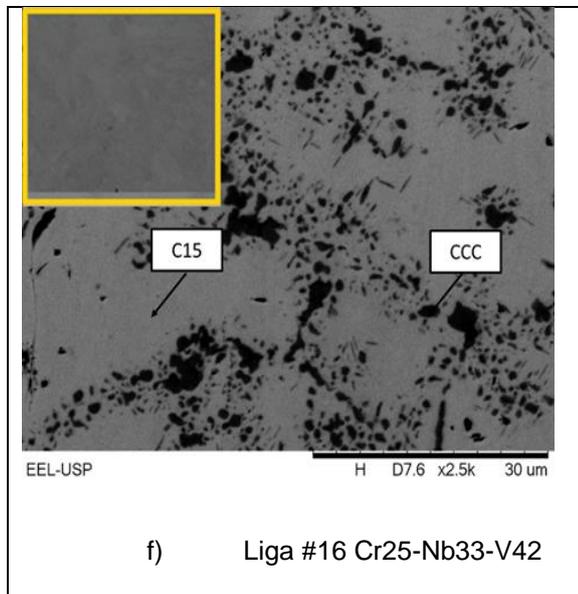
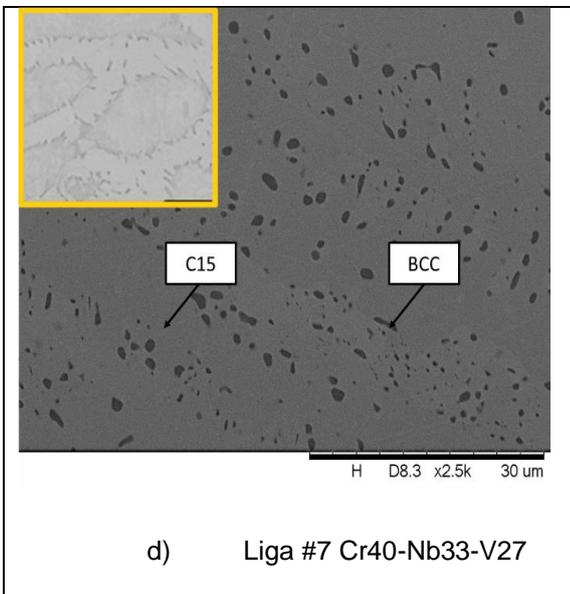
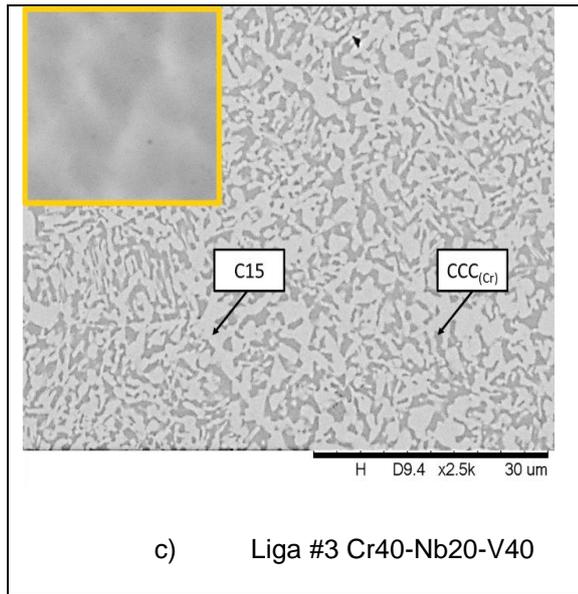
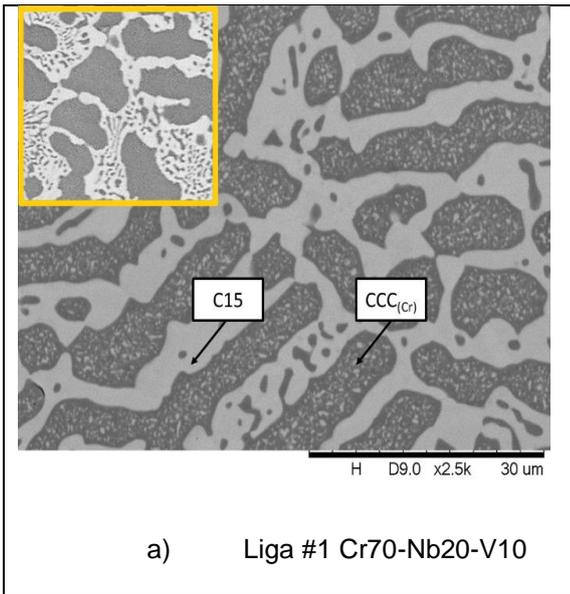
Analisando as micrografias das amostras #1-2, observa-se precipitados da fase C15 no interior da fase $CCC_{(Cr-V)}$, produto da diminuição de solubilidade de Nb com a temperatura, como discutido nas amostras #22 e #24. Estes precipitados de C15, assim como as fases C15 e $CCC_{(Cr-V)}$ no microconstituente eutético, coalesceram com o tratamento, permitindo medidas mais confiáveis para a fase C15, dificultando e acarretando a baixa confiabilidade nas medidas de composição na fase $CCC_{(Cr-V)}$. Apesar disso, foram traçadas *tie-lines* contínuas para estas ligas na Figura 31. A amostra #3, que no estado bruto de fusão era monofásica ($CCC_{(Cr-V)}$), apresentou, após o tratamento térmico, a presença das duas fases $CCC_{(Cr-V)}$ e C15 com pequenas dimensões, mas ainda com possibilidade de realização de medidas confiáveis das composições. Esses resultados sugerem a posição do limite de estabilidade da fase CCC nas proximidades do binário Cr-V como indicado na Figura 31, saindo da composição dessa fase na amostra binária #21 e passando pelas composições dessa fase nas amostras #1-#3. De forma equivalente, o limite de estabilidade de C15 em equilíbrio com CCC nesta região está posicionado próximo às composições de C15 nas ligas #1-#3, partindo da composição medida para essa fase na amostra binária #21.

A amostra #12, que no estado bruto de fusão era bifásica ($CCC_{(V)} + C15$), se apresentou após o tratamento térmico monofásica C15, o que se confirmou pela análise de difratometria de raios X. A amostra #7 também apresentou uma mudança microestrutural importante durante o tratamento térmico, com os mesmos microconstituintes observados no estado bruto de fusão ($CCC_{(V)} + C15$) presentes após tratamento. A fração de CCC no estado bruto de fusão na amostra #7 era pequena e assim permaneceu após tratamento, diferentemente do observado na

amostra #12, que foi totalmente descomposta durante o tratamento. Isso sugere a diminuição do intervalo de estabilidade da fase C15 com o aumento do teor de V. As amostras #13 e #15-16, que possuem teores de V ainda maiores do que a amostra #7, apresentaram frações da fase $CCC_{(V)}$ ainda maiores, corroborando a diminuição da extensão da região de estabilidade da fase C15 com o aumento de seu teor de V. Apesar da maior fração de $CCC_{(V)}$ na amostra, suas dimensões são ainda pequenas impedindo a realização de medidas de composição confiáveis para esta fase. Nestes casos, não é marcado um ponto extremo de $CCC_{(V)}$ nas *tie-lines* da Figura 31, as quais foram estendidas até a provável posição do limite da região monofásica CCC. A amostra #25, que já era monofásica $CCC_{(V)}$ no estado bruto de fusão, permaneceu assim após o tratamento, delimitando o campo de estabilidade de CCC, cuja linha limite de estabilidade deve estar posicionada entre as composições globais das ligas #16 e #25, passando próxima às composições de CCC medidas nas amostras #15 e #16. O limite de solubilidade de V na fase C15 é de aproximadamente 34 %at. V, composição medida desta fase na amostra #16.

As micrografias das amostras #4-#6 e #18 estão apresentadas na Figura 30. As micrografias das amostras #4 e #18 apresentam microestrutura com matriz de C15 e partículas da fase $CCC_{(Nb)}$ de pequenas dimensões, homogeneamente distribuídas na matriz de C15. É importante ressaltar que a amostra #18 tinha $CCC_{(Nb)}$ como fase primária de grandes dimensões no estado bruto de fusão. As amostras #5 e #6, que no estado bruto de fusão se apresentam monofásicas $CCC_{(Nb)}$, após o tratamento térmico, apresentaram-se bifásicas ($CCC_{(Nb)}$ +C15) com pequenas frações da fase C15. Os limites de estabilidade das fases CCC e C15 nesta região do ternário estão posicionados próximos às composições destas fases nas amostras #5 e #6 para a fase CCC e #4 e #18 para a fase C15, se originando, em ambos os casos, nas composições para estas fases medidas na amostra binária #23.

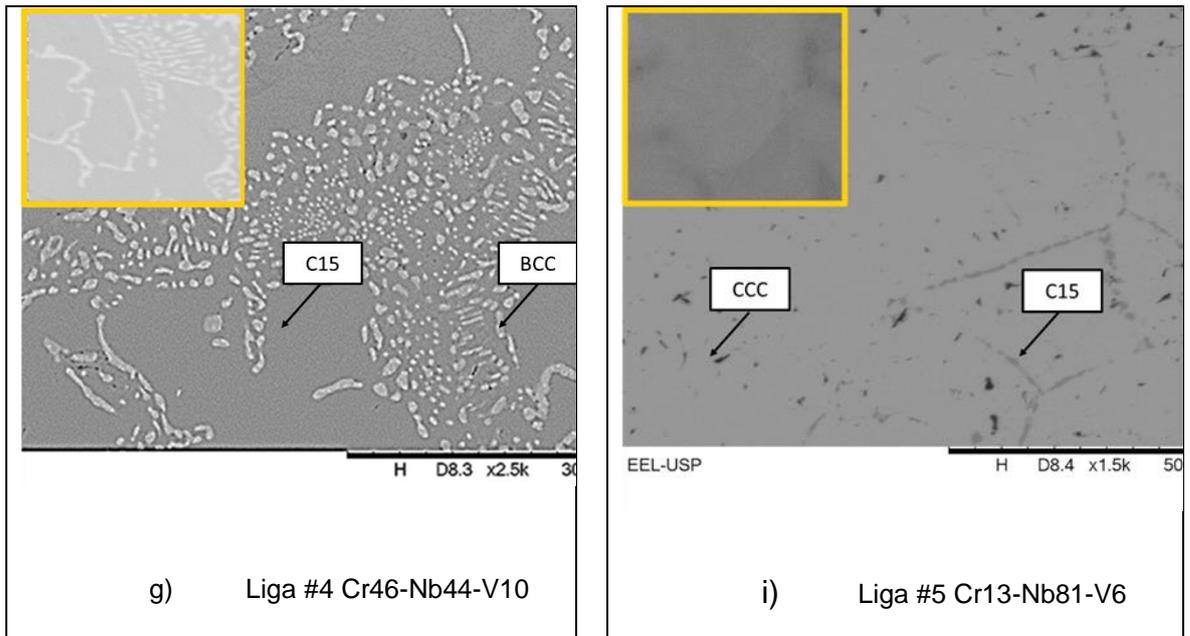
Figura 30 - Micrografias das ligas tratadas e as-cast (a) #1, (b) #3, (c) #7, (d) #16, (e)#4 e (f) #5.



Continua

Conclusão

Figura 30 - Micrografias das ligas tratadas e as-cast (a) #1, (b) #3, (c) #7, (d) #16, (e)#4 e (f) #5



Fonte: (O autor)

Tabela 12- Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS das ligas #1-3, #12, #7, #13, #15-16, #18 #4, #6, #5 e #25 tratadas a 1100 °C por 20 dias.

Composição (%at)			
Liga	Cr	Nb	V
#1 Cr70-Nb20-V10	69,8 ± 0,6	20,2 ± 0,5	10,0 ± 0,4
CCC	80,9 ± 0,1	6,9 ± 0,3	12,2 ± 0,2
C15	60,8 ± 0,1	30,7 ± 0,9	8,5 ± 0,5
#2 Cr58-Nb22-V20	57,9 ± 0,6	22,3 ± 0,5	19,8 ± 0,2
CCC	65,2 ± 0,3	8,1 ± 0,3	26,7 ± 0,6
C15	51,0 ± 0,4	32,8 ± 0,3	16,2 ± 0,2
#3 Cr40-Nb20-V40	39,8 ± 0,7	20,2 ± 0,4	39,9 ± 0,5
CCC	34,5 ± 0,8	10,6 ± 0,6	54,9 ± 0,8
C15	44,8 ± 0,4	33,5 ± 0,2	21,7 ± 0,8
#12 Cr45-Nb33-V22	44,5 ± 0,3	34,1 ± 0,3	21,4 ± 0,4
#7 Cr40-Nb33-V27	39,8 ± 0,2	33,4 ± 0,3	26,8 ± 0,1
CCC	-	-	-
C15	40,2 ± 0,3	34,5 ± 0,9	25,3 ± 0,4
#13 Cr35-Nb33-V32	32,9 ± 0,1	36,5 ± 0,9	30,6 ± 0,7
CCC	-	-	-
C15	35,9 ± 0,7	35,3 ± 0,8	28,8 ± 0,5

Continua

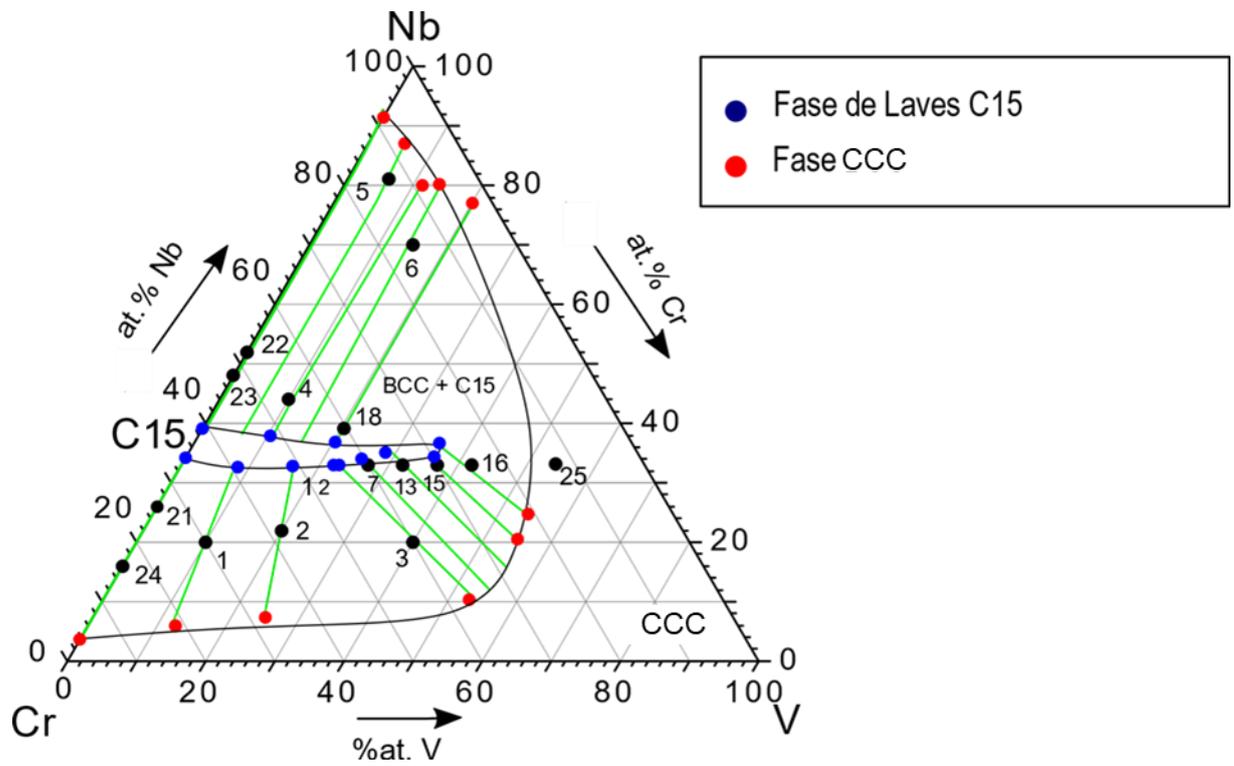
Conclusão

Tabela 12- Composições globais e dos microconstituintes medidas por EDS das ligas #1-3, #12, #7, #13, #15-16, #18 #4, #6, #5 e #25 tratadas a 1100 °C por 20 dias.

#15 Cr30-Nb33-V37	29,9 ± 0,1	33,2 ± 0,9	36,9 ± 0,7
CCC	22,7 ± 0,5	21,8 ± 0,7	55,5 ± 0,3
C15	26,1 ± 0,5	36,1 ± 0,5	37,8 ± 0,4
#16 Cr25-Nb33-V42	24,8 ± 0,2	33,4 ± 0,3	41,9 ± 0,2
CCC	24,1 ± 0,8	25,8 ± 0,4	51,1 ± 0,3
C15	29,5 ± 0,1	36,4 ± 0,8	34,1 ± 0,3
#18 Cr40-Nb38-V22	39,1 ± 0,5	39,1 ± 0,3	21,8 ± 0,7
CCC	3,5 ± 0,9	78,5 ± 0,9	20,2 ± 0,5
C15	21,5 ± 0,9	36,3 ± 0,9	42,2 ± 0,19
#4 Cr46-Nb44-V10	45,9 ± 0,3	44,6 ± 0,2	9,5 ± 0,1
CCC	8,7 ± 0,7	80,9 ± 0,5	10,4 ± 0,9
C15	51,7 ± 0,4	37,9 ± 0,6	10,4 ± 0,8
#6 Cr15-Nb70-V15	14,9 ± 0,6	70,1 ± 0,4	15,0 ± 0,3
CCC	11,0 ± 0,	82,5 ± 0,6	6,5 ± 0,3
C15	-	-	-
#5 Cr13-Nb81-V6	12,8 ± 0,2	81,3 ± 0,5	5,9 ± 0,4
CCC	4,1 ± 0,5	88,1 ± 0,9	7,8 ± 0,2
C15	-	-	-
#25 Cr12-Nb33-V55	11,9 ± 0,2	33,4 ± 0,4	54,7 ± 0,5

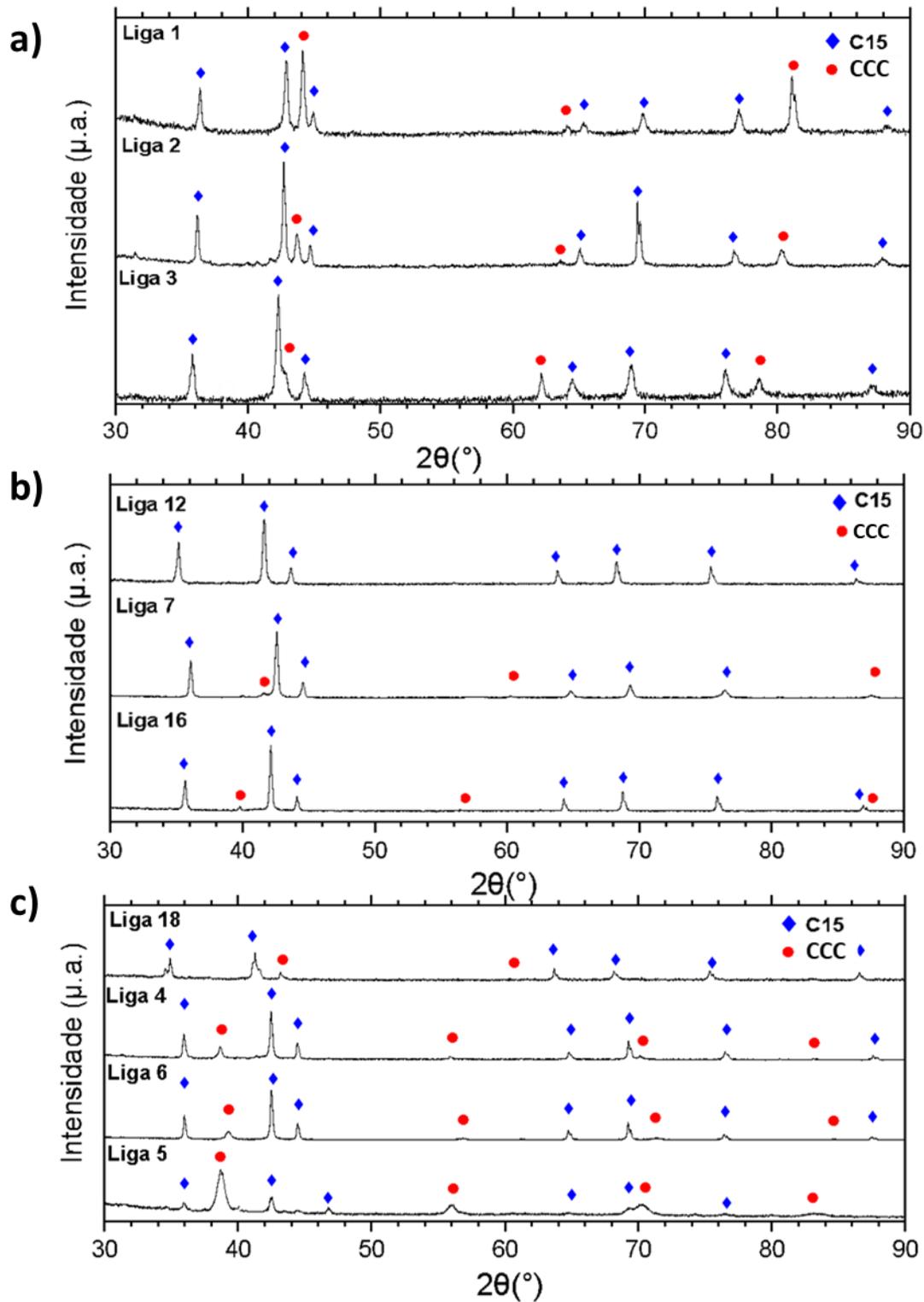
Fonte: (O autor)

Figura 31 – Proposta de seção isotérmica a 1100°C para o sistema ternário Cr-Nb-V com as *tie-lines* demarcadas.



Fonte: (O autor)

Figura 32 - Difratoogramas das ligas a) #1, #2, #3, b) #12, #7, #16 e c) #4, #18, #6 e #5 tratadas a 1100 °C por 20 dias com as fases identificadas.

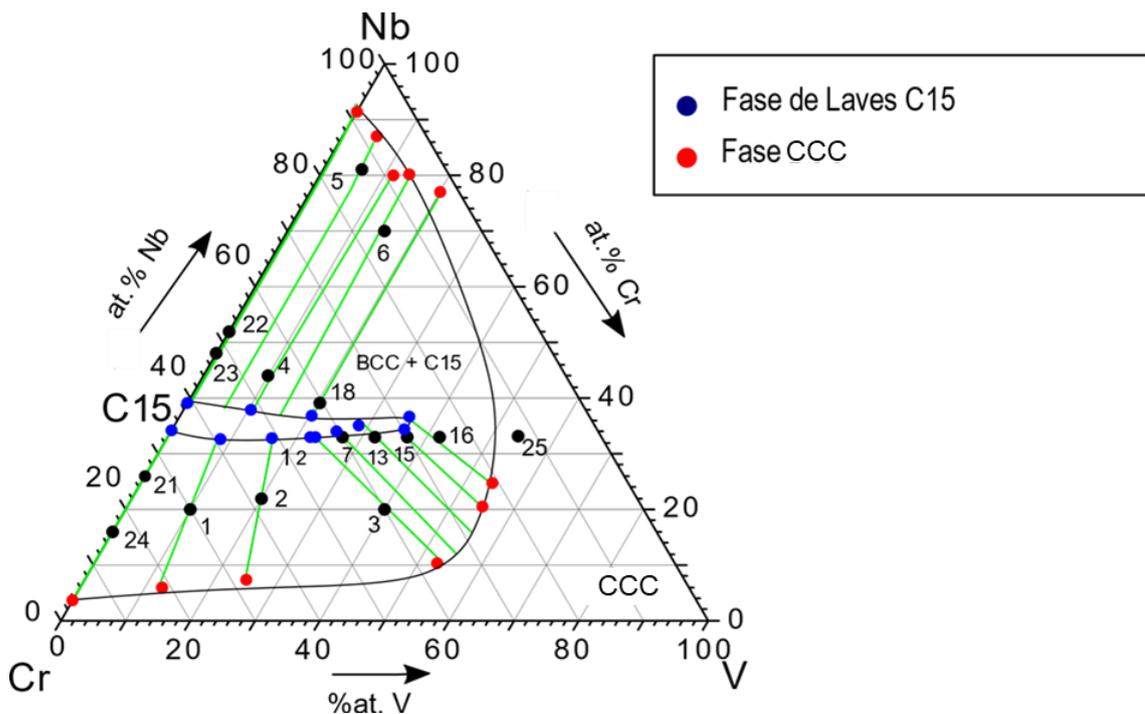


Fonte: (O autor)

5.2.3 Conclusões da seção isotérmica a 1100°C

A seção isotérmica a 1100 °C (Figura 33) foi determinada a partir da análise microestrutural das ligas binárias e ternárias fundidas e tratadas termicamente a 1100 °C por 20 dias. As ligas binárias (#21-#24) delimitaram a solubilidade de Nb na fase CCC (rica em Cr) em ~3,6 %at. Nb e de Cr na fase CCC (rica em Nb) em ~8,5 %at. Nb Thoma e Perepezko (1992). Além disso, foi determinado o intervalo de solubilidade da fase de Laves C15, sendo de 34,8 a 39,3 %at. Nb Thoma e Perepezko (1992). O limite máximo de solubilidade de vanádio para a fase C15 foi de aproximadamente 34 %at V, o que está em concordância com os resultados propostos por Takasugi, Yoshida e Hanada, (1995) que propuseram o limite de solubilidade de V na fase C15 em aproximadamente 26 %at. V na temperatura de 1350 °C. Além disso, esse limite de solubilidade está compatível com o aumento de solubilidade de vanádio com a diminuição da temperatura indicados em outras seções isotérmicas (1350 e 1000 °C) publicadas na literatura (Takasugi, Yoshida e Hanada (1995) e Fedotov (1974)).

Figura 33 - Difratoogramas das ligas a) #1, #2, #3, b) #12, #7, #16 e c) #4, #18, #6 e #5 tratadas a 1100 °C por 20 dias com as fases identificadas.



Fonte: (O autor)

6 Conclusões gerais

No contexto do desenvolvimento das ligas de alta entropia refratárias, o estudo do sistema Cr-Nb-V é fundamental. Desta forma, a investigação experimental da projeção *liquidus* e seção isotérmica a 1100 °C deste sistema foi importante para complementar as informações já presentes na literatura.

Os dados experimentais obtidos nas amostras no estado bruto de fusão levaram à presente proposta de projeção *liquidus*, inédita na literatura, que é dominada pela região de precipitação primária de CCC com a região de C15 primária confinada nas proximidades do binário Cr-Nb. Os resultados permitiram também propor uma região de precipitação primária de uma das estruturas hexagonais da fase de Laves, C14 ou C36, na região central do ternário. As linhas monovariantes de equilíbrio entre as fases L, CCC e C15 têm natureza eutética e partem das composições dos eutéticos no binário Cr-Nb, com a fase L enriquecendo em V com a diminuição da temperatura. São propostas duas transformações invariantes PI e UI assim como um ponto de mínimo na monovariante que se originou no eutético rico em Cr. A natureza da monovariante PI-UI de equilíbrio entre L, CCC e C14/C36 ainda não foi determinada, necessitando da confecção de ligas acima (mais ricas em Nb) desta monovariante.

Os dados experimentais referentes às ligas tratadas a 1100 °C pelo período de 20 dias, foram importantes para a determinação da seção isotérmica. O limite de solubilidade de V na fase C15 é de ~34 % at V) nesta seção. Este limite de solubilidade está compatível com o aumento do teor de V com a diminuição da temperatura sugerido pelas seções isotérmicas publicadas na literatura. As modificações hexagonais da fase de Laves (C14 ou C36) sugerida se formar primariamente na projeção *liquidus*, não foi observada nas amostras tratadas a 1100 °C, indicando que a decomposição deve ocorrer acima desta temperatura.

7 Agradecimentos

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida (processo 88887.604069/2021-00).

Referências

- AUFRECHT, J.; LEINEWEBER, A.; SENYSHYN, A.; MITTEMEIJER, E.J. The absence of a stable hexagonal Laves phase modification (NbCr₂) in the Nb-Cr system. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 227-230, 2010.
- CANTOR, B. *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 375–377, p. 213–218, 2004.
- CARLSON, O.N.; EUSTICE, A.L. Vanadium-Chromium alloy system. Physical Sciences Reading Room. **Metallurgy and Ceramics**. Vol. UC-25, 1959.
- CHIKUMBA, S.; RAO, V. V. High Entropy Alloys: development and applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON LATEST TRENDS IN ENGINEERING E TECHNOLOGY, 7. **Proceedings**, p. 26-27, 2015.
- DINSDALE, A. SGTE Pure Element Database (UNARY). Disponível em: <https://www.sgte.net/en/free-pure-substance-database>. Acesso em: 25 abr. 2022.
- DWIGHT, A.E. Alloying behavior of columbium. **Metallurgical Society Conferences Proceedings**, v. 10, p. 383-406, 1961.
- ELYUTIN, V.P.; FUNKE, V. F. Some Data on the Chromium-columbium Phase Diagram. **Nauk SSSR**, v.3, p. 68-76, 1956.
- FEDOTOV, A.K. Phase equilibrium in V-Nb-Cr alloys. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally**, v. 4, p. 207-212, 1974.
- GAO, Jiangtao.; LI, Changrong.; DANG, Jingbo.; GUO, Cuiping.; DU, Zhenmin. Experimental determination and thermodynamic description of the Nb-V binary system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 768, p. 316-322, 2018.
- GAO, M. C. Progress in High Entropy Alloys. **JOM**, v. 67, p. 2251-2253, 2015.
- GAO, M. C., Suzuki, Y., Schweiger, H., Doğan, Ö. N., Hawk, J., & Widom, M. Phase stability and elastic properties of Cr–V alloys. **Journal of Physics**. v. 25, p 075402, 2013.
- GAO, M.C.; YE J. W.; LIAW P. K.; ZHANG, Y. **High-Entropy Alloys, Fundamentals and Applications**. Switzerland: Springer International Publishing, p. 516, 2016.

GHOSH G., Thermodynamic and Kinetic Modeling of the Cr-Ti-V **System**, **J. Phase Equilib.**, v. 23, p 310-328, 2002

GOLDSCHMIDT, H.J.; BRAND, J. A. The constitution of the Chromium-Niobium-Silicon System. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 3, p. 34-43, 1961.

KAREN, P.; SUARD, E.; FAUTH, F. Crystal structure of stoichiometric Y Ba₂ Fe₃ O₉. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 8170-8172, 2005.

KLIMENKO, D. N.; YURCHENKO, N. Y.; STEPANOV, N. D.; ZHEREBTSOV, S. V. Prediction of strength characteristics of high-entropy alloys Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr systems. **Materials Today: Proceedings**. v. 38, p. 1535-154, 2020.

KOCHERZHINSKII Y.A., SHISHKIN E.A., Melting diagram of the system chromium-vanadium, **Metallofizika** (Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Metallofiz.), v. 38, 1971, p 93-94.

KOCHERZHINSKII Y.A., VASILENKO V.I., and KULIK O.G., Construction of the melting diagrams of some Mo-containing systems and the metastable melting diagram of the Cr-C system using DTA-technique up to 3000 K, **Thermochim. Acta**, v. 93, 1985, p 649-652.

KOCHERZHINSKIY Y.A. e VASILENKO V.I., Fusibility diagrams of the systems Mo-Nb(V,Cr), V-Nb(Cr) and Mo-V-Nb(Cr), **Russ. Metall.**, p 186-188, 1985.

KORNILOV, I.I.; ALISOVA, S.P.; BUDBERG, P.B.; Isothermal section of the Mo - Zr - Cr constitution diagram at 1500 ° C. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy**. v. 12, p. 2205-2207, 1965.

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powdercell for Windows, version 2.4, POWDERCELL - A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Patterns. **J. Appl. Crystallogr**, v. 29, n. 5, p.301-303, 1996.

KUMAR, K. H.; WOLLANTS, P.; DELAEY, L. Thermodynamic calculation of Nb-Ti-V phase diagram. **Calphad**. v. 18, n.1, p. 71-79, 1994.

LEE, B.J. A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-V system. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 83, n.5, p. 292-99, 1992.

LU, H. J.; WANG, W. B.; ZOU, N.; SHEN, J. Y.; LU, X. G.; HE, Y. L. Thermodynamic modeling of Cr-Nb and Zr-Cr with extension to the ternary Zr-Nb-Cr system. **Calphad**, v. 50, p.134-143, 2015.

MISENCIK, J.A., The Chromium-Columbium Binary System. Tech. Report WAL TR 805.5/1. 1959.

MOLOKANOV, V.V.; CHERNOV, D.B.; BUDBER G, P.B. Calculation of Structural Diagrams of Vanadium-Chromium, Vanadium-Niobium, and Chromium-Niobium Systems in Approximation to Regular Solutions. **Russ. J. Phys. Chem**, v. 51, p. 1181-183, 1977.

OTTO, F.; YANG, Y.; BEI, H.; GEORGE E. P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. **Acta Mater**, v. 61, p. 2628-2638, 2013.

PANINA, E. S.; YURCHENKO, N. Y.; ZHEREBTSOV, S. V.; TIKHONOVSKY, M. A.; MISHUNIN, M. V.; STEPANOV, N. D. Structures and mechanical properties of Ti-Nb-Cr-V-Ni-Al refractory high entropy alloys. **Materials Science and Engineering: A** 139409, v. 786, 2020.

PETZOW G., JUNKER A., Über den Aufbau des Systems Uran-Niob-Chrom, **J. Less-Common Met.** v. 5, p 462-476, 1963.

RASMUSSEN, S. E.; Preparation of single phases and single crystals of Niobium-germanium compounds. **Acta Chemica Scandinavica**, Series A: Physical and Inorganic Chemistry. v. 31, p. 79-82, 1977.

RASSAERTS, H.; BENESOVSKY, F.; NOWOTNY, H.N. Untersuchungen in den Systemen Niob - und Tantal-ChromKohlenstoff. **Planseeberichte fuer Pulvermetallurgie**, v. 13, p. 199-206, 1965.

RUDY. E. **Compendium of phase diagram data**. Ohio: Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, Air Force Materials Laboratory, Metals and Ceramics Division, 1969.

SCHMID, M. Institute of Applied Physics. Disponível em https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure. Acesso em: 3 maio. 2022.

SENKOV, O. N.; SENKOVA, S. V.; MIRACLE, D. B.; WOODWARD, C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system. **Materials Science and Engineering**, v. 565, p. 51-62, 2013.

SHA, C.; BU, M.; XU, H.; DU, Y.; WANG, S.; WEN, G. A thermodynamic modeling of the C-Cr-Ta ternary system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509. n. 20 p. 5996-6003, 2011.

SKRIPPOV, A.V.; BUZLUKOV, A.L.; KOZHANOV, V.N.; UDOVIC, T.J.; HUANG, Q. Hydrogen in Nb (V_{1-y} Cr_y)₂ Laves-phase compounds: neutron diffraction and nuclear magnetic resonance studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 359, p. 27-34, 2003.

SMITH J.F., CARLSON O.N., The Nb-V (Niobium-Vanadium) System. **Alloy Phase Diagrams**, v. 4, p 46-49, 1983.

SMITH J.F., Cr-V (Chromium-Vanadium), Binary Alloy Phase Diagrams. **ASM International**, v. 2, n. 5, p. 1351-1352, 1990.

SMITH, J.F.; BAILEY, D.M.; CARLSON, O.N. "The Cr-V (Chromium-Vanadium) System," **Bull. Alloy Phase Diagrams**, v. 2, p. 469-73, 1982.

STRAUMANIS, M.E.; WENG, C.C., The absorption and refraction corrections and the lattice constants of chromium. **American Mineralogist**, v. 41, p. 437-448, 1956.

SVECHNIKOV, V. N.; KOCHERZHINSKIY, Y. A.; MAYSTRENKO, Y.; PAN, V. M.; SHURIN, A.K.; A Study of the System Cr-Nb-V. **Voprosy fiziki metallov i metallovedeniya**, Kiev, p. 120-132, 1959.

TAKASUGI, T.; YOSHIDA, M.; HANADA, S. Microstructure and high-temperature deformation of the C15 NbCr₂-based Laves intermetallics in Nb-Cr-V alloy system. **Journal of Materials Research**, v. 13 p. 2505-2513, 1998.

TAKASUGI, T.; YOSHIDA, M. TAKASUGI, T.; YOSHIDA, M.; HANADA, S. Microstructure and high-temperature deformation of the C15 NbCr₂-based Laves intermetallics in Nb-Cr-V alloy system. **Journal of Materials Research**, v. 10 p. 2463-2470, 1995.

THOMA, D. J.; PEREPEZKO, J. H. An experimental evaluation of the phase relationships and solubilities in the Nb-Cr system. **Materials Science and Engineering**, v. 156, p. 97-108, 1992.

VENKATRAMAN, M.; NEUMANN, J. P. The Cr-Nb (Chromium-Niobium) System. **Bulletin Alloy Phase Diagrams**, v. 7, n. 5, p. 462-466, 1986.

VILLARS P.; CALVERT, L.D. **Pearson's Handbook Desk Edition Crystallographic Data for Intermetallic Phases**. Materials Park, OH: ASM International The Materials Information Society, 1997. v.1, p. 2886.

WILHELM, H. A.; CARLSON, O. N.; DICKINSON, J. M. **Trans. AIME**, v. 200, p. 915-918, 1954.

YAN, J.; LI, M.; LI, K.; QIU, J.; GUO, Y. Effects of Cr Content on Microstructure and Mechanical Properties of W-Mo-Nb-Ti-Cr High-Entropy Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, p. 2125-2133, 2020.

YE, Y. F.; WANG, Q.; LU, J.; LIU, C. T.; YANG, Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. **Materials Today**, v. 19, n. 6, p. 349-362, 2016.

YEH J.W.; GAO M.; LIAW P.; ZHANG Y. **Overview of High-Entropy Alloys**. 1. ed. Taiwan: Springer, 2016.

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

YEH, J.W.; CHEN, S.K.; LIN, S.J.; GAN, J.Y.; CHIN, T.S.; SHUN, T.T.; CHANG, S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299-303, 2004.

YOSHIDA, M.; TAKASUGI, T. Phase Relation and Microstructure of NbCr₂ Laves Intermetallics in Ternary Nb-Cr-X Alloy Systems. **Materials Research Society**, v. 460, p. 659-664, 1996.

YOSHIDA, M.; TAKASUGI, T. Phase relation and microstructure of Nb-Cr-V and Nb-Cr-Mo alloy systems. **Materials Science and Engineering**, v. 224, p. 69-76, 1997.

YURCHENKO, N. Y.; 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**, v. 757, p. 403-414, 2018.

Apêndice A: Projeção *liquidus* do sistema Cr-Nb-V obtido por extrapolação dos binários utilizando o método CALPHAD e os parâmetros binários otimizados por Kumar (1994), Gosh (2002), Lu *et al.* (2015)

```

ELEMENT /- ELECTRON_GAS          0.0000E+00  0.0000E+00
0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM                0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT CR CCC_A2                5.1996E+01  4.0500E+03  2.3560E+01!
ELEMENT NB CCC_A2                9.2906E+01  5.2200E+03  3.6270E+01!
ELEMENT V CCC_A2                 5.0941E+01  4.5070E+03  3.0890E+01

PHASE LIQUID % 1 1.0 !
  CONSTITUENT LIQUID :CR,NB,V : !
  PARAMETER G(LIQUID,CR;0)        298.15 +GLIQCR; 6000 N REF2 !
  PARAMETER G(LIQUID,NB;0)        298.15 +GLIQNB; 6000 N REF2 !
  PARAMETER G(LIQUID,V;0)         298.15 +GLIQVV; 6000 N REF2 !
  PARAMETER L(LIQUID,CR,NB;0)     298.15 -11204.0 -0.61*T; 6000 N
REF4 !
  PARAMETER L(LIQUID,CR,NB;1)     298.15 -8513.4 -0.50*T; 6000 N
REF4 !
  PARAMETER L(LIQUID,NB,V;0)      298.15 -1875; 6.00000E+03 N
REF5 !
  PARAMETER L(LIQUID,CR,V;0)      298.15 -20224.86; 6000 N REF6 !
  PARAMETER L(LIQUID,CR,V;1)      298.15 -13469.9; 6000 N REF6 !

-----
-----
Fase CCC
-----
-----
TYPE_DEFINITION & GES A_P_D CCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-
01 !
PHASE CCC_A2 %& 2 1 3 !
  CONSTITUENT CCC_A2 :CR,NB,V : VA : !

```

PARAMETER G(CCC_A2,CR:VA;0) 298.15 +GHSERCR; 6000 N
 REF1 !
 PARAMETER TC(CCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -311.5; 6000 N REF2 !
 PARAMETER BMAGN(CCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -.008; 6000 N REF2
 !
 PARAMETER G(CCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB; 6000 N
 REF1 !
 PARAMETER G(CCC_A2,V:VA;0) 298.15 +GHSERVV; 6000 N REF1
 !
 PARAMETER L(CCC_A2,CR,NB:VA;0) 298.15 43600.0 -13.60*T; 6000
 N REF4 !
 PARAMETER L(CCC_A2,CR,NB:VA;1) 298.15 13755.2 -6.80*T; 6000 N
 REF4 !
 PARAMETER G(CCC_A2,NB,V:VA;0) 298.15 9080; 6.00000E+03
 N REF5!
 PARAMETER L(CCC_A2,CR,V:VA;0) 298.15 -8253.85 - 3.61592*T;
 6000 N
 REF6!
 PARAMETER L(CCC_A2,CR,V:VA;1) 298.15 7494.82 - 8.69424*T;
 6000 N
 REF6 !
 PARAMETER L(CCC_A2,CR,V:VA;2) 298.15 -17599.07 + 10.13142*T;
 6000 N REF6!
 PARAMETER L(CCC_A2,CR,V:VA;3) 298.15 1042.58; 6000 N REF6
 !

Fase de Laves C15 (NBCr₂)

PHASE NBCR2_C15 % 2 2 1 !

CONSTITUENT NBCR2_C15 :CR,NB : CR,NB : !

PARAMETER G(NBCR2_C15,CR:CR;0) 298.15 79374 -2.59*T +
3*GHSERCR; 6000 N REF4 !

PARAMETER G(NBCR2_C15,NB:NB;0) 298.15 48976.0 +0.31*T +
3*GHSERNB; 6000 N REF4 !

PARAMETER G(NBCR2_C15,NB:CR;0) 298.15 213353.0 -7.65*T +
GHSERCR + 2*GHSERNB; 6000 N REF4 !

PARAMETER G(NBCR2_C15,CR:NB;0) 298.15 -12051.0 -6.98*T
+ 2*GHSERCR + GHSERNB; 6000 N REF4 !

PARAMETER L(NBCR2_C15,CR,NB:NB;0) 298.15 50900.0; 6000 N
REF4 !

PARAMETER L(NBCR2_C15,CR:CR,NB;0) 298.15 -40400; 6000 N
REF4 !

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

REF1 'PURE1 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 1.0),
developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-
1992,

and provided by TCSAB (Jan. 1991). Also in: Dinsdale A. (1991):

SGTE data for pure elements, Calphad, 15, 317-425.'

REF2 'PURE3 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 3.0),
developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-
1996,

and provided by TCSAB (Aug. 1996). '

REF3 'PURE4 - SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 4.6),
developed by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), 1991-
2008,

and provided by TCSAB (Jan. 2008). '

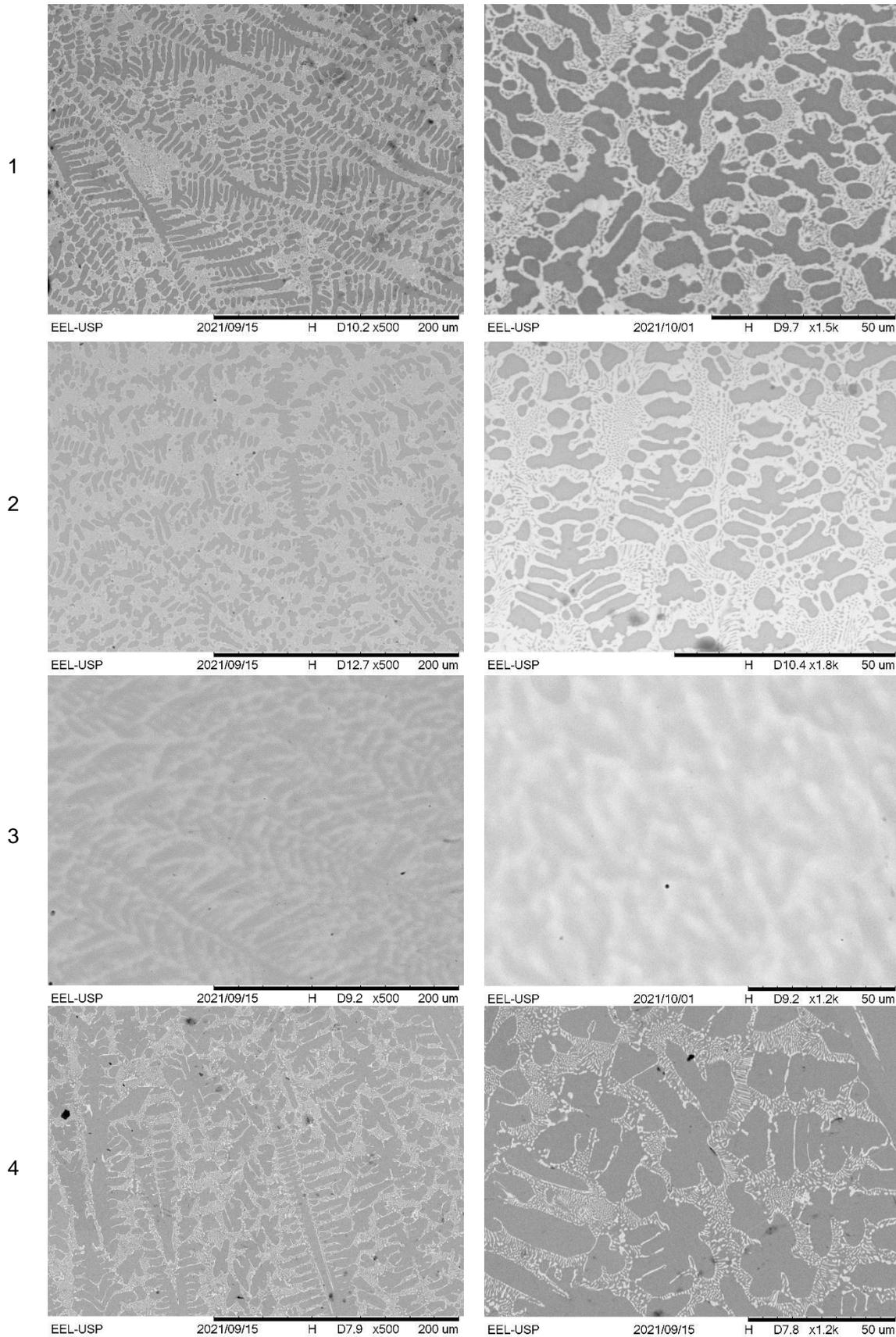
REF4 'HAI-JIN-LU - THERMODYNAMIC MODELING CR-NB-ZR. '

REF5 'NB-V THERMODYNAMIC MODELING. '

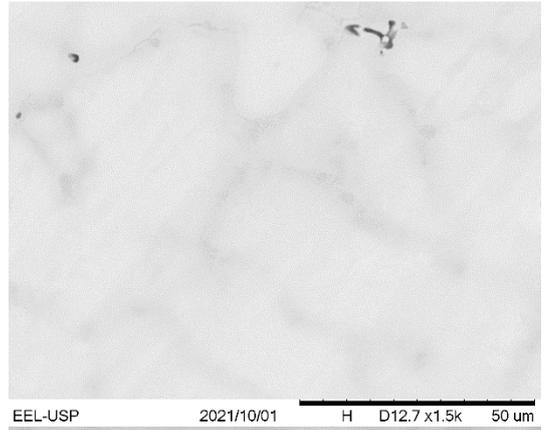
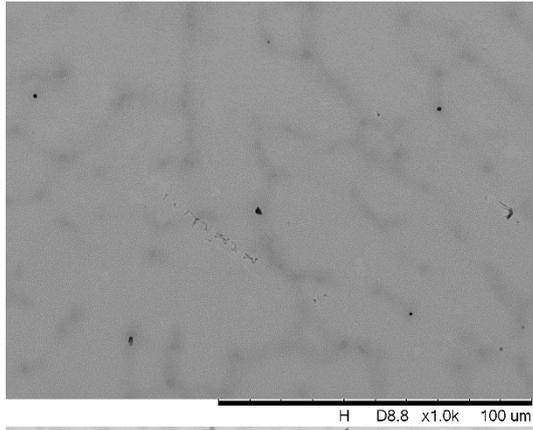
REF6 'CR-V SYSTEM.'

!

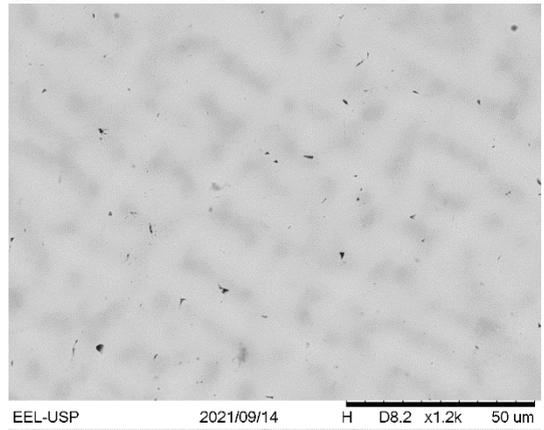
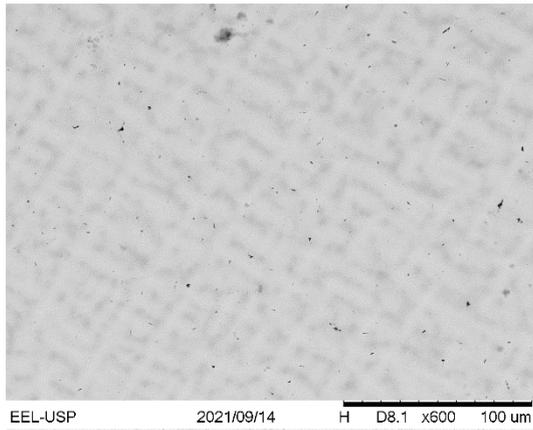
Anexo A: Micrografias das ligas as-cast em diferentes aumentos utilizadas para a interpretação da projeção *liquidus*.



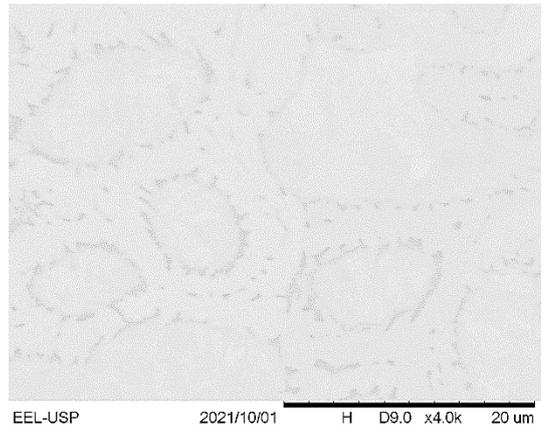
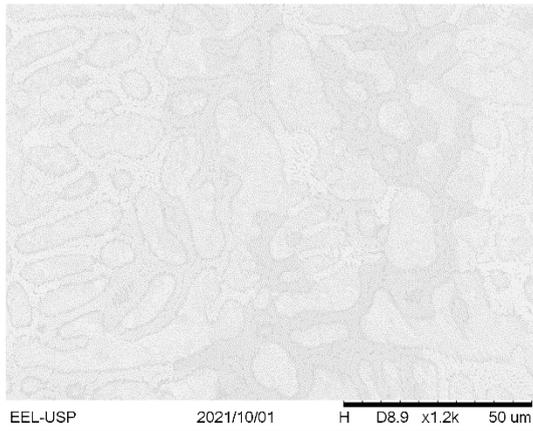
5



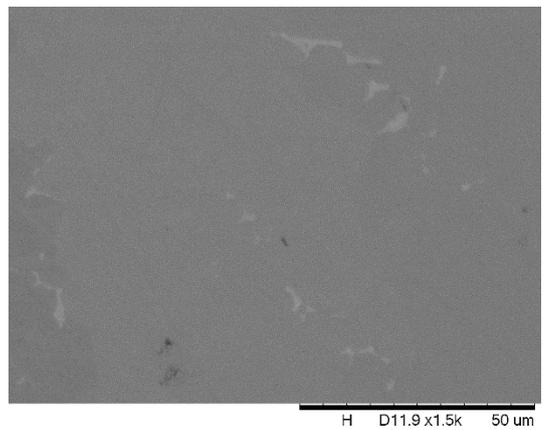
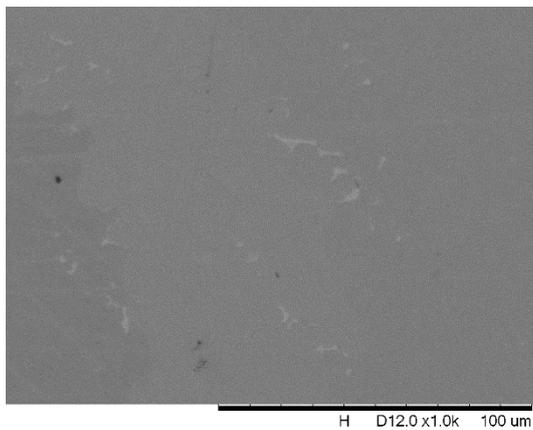
6



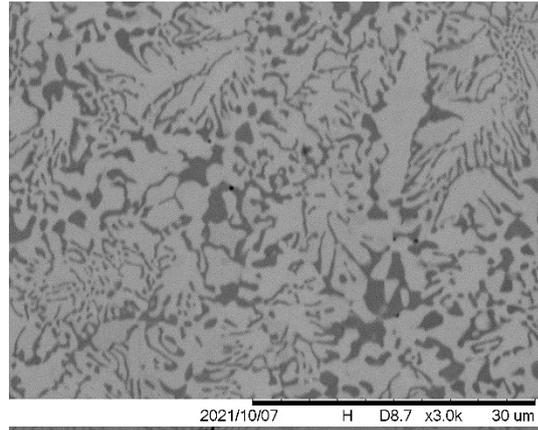
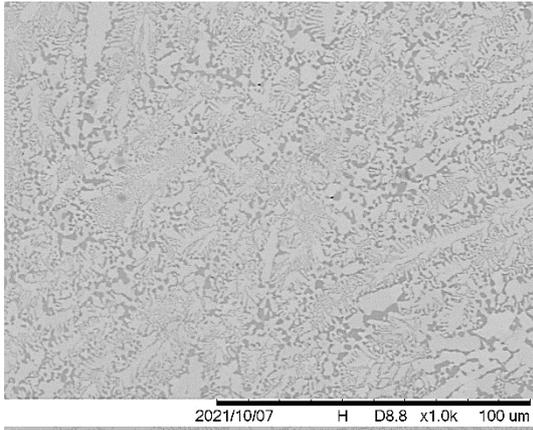
7



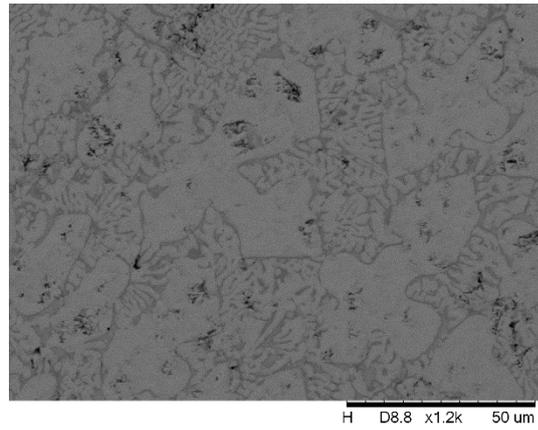
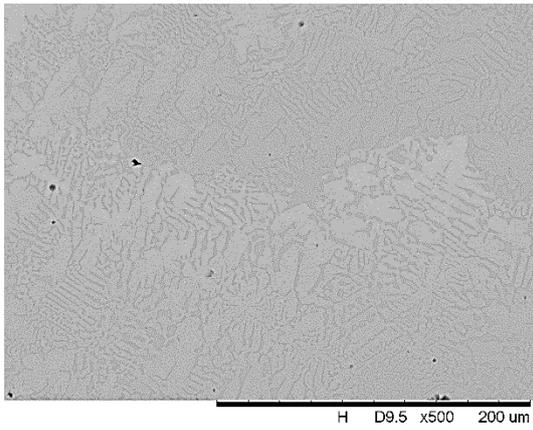
8



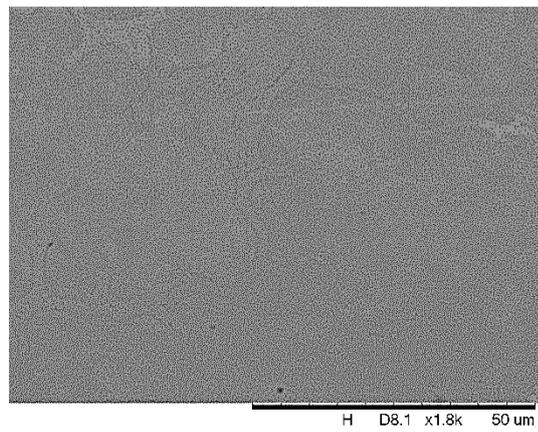
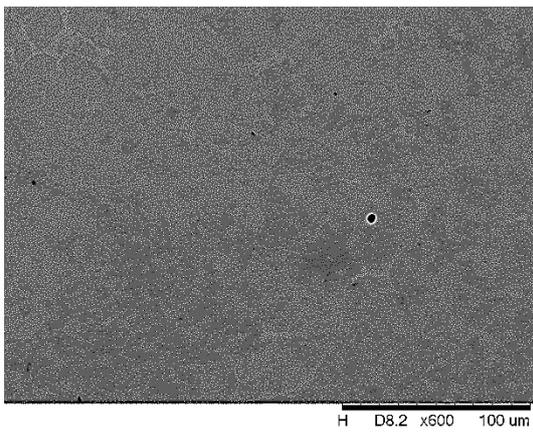
11



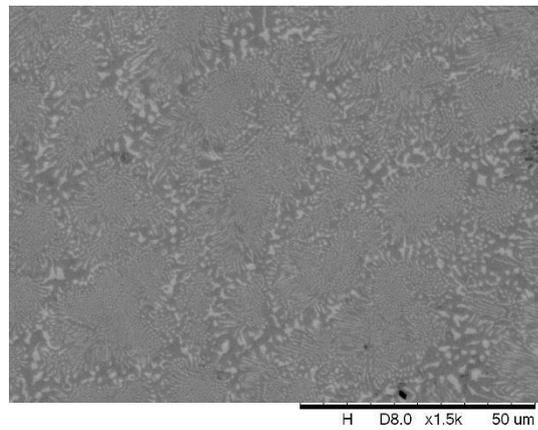
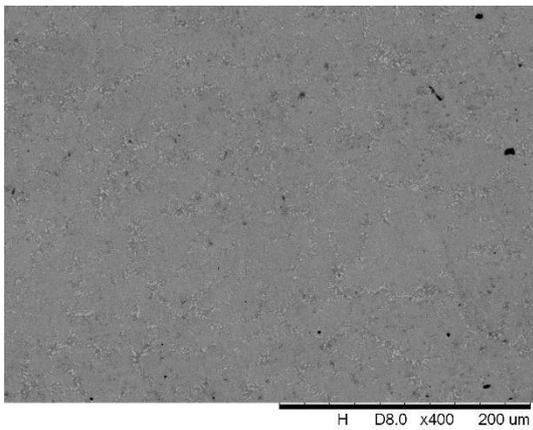
12



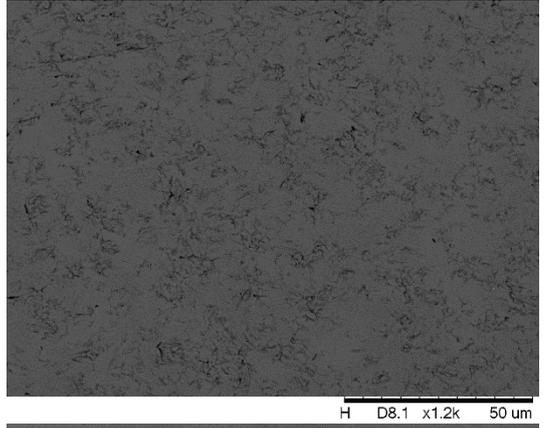
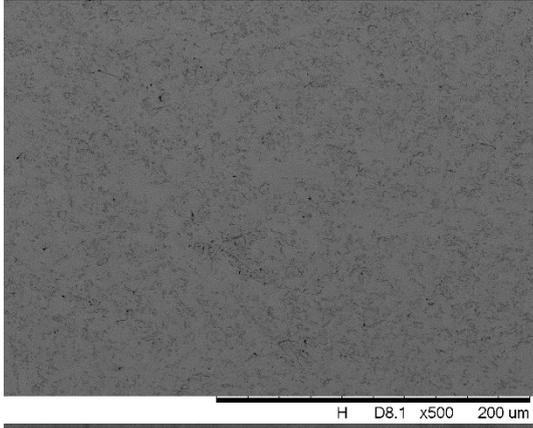
13



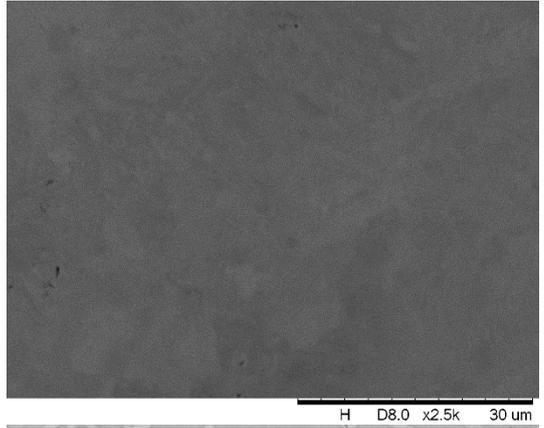
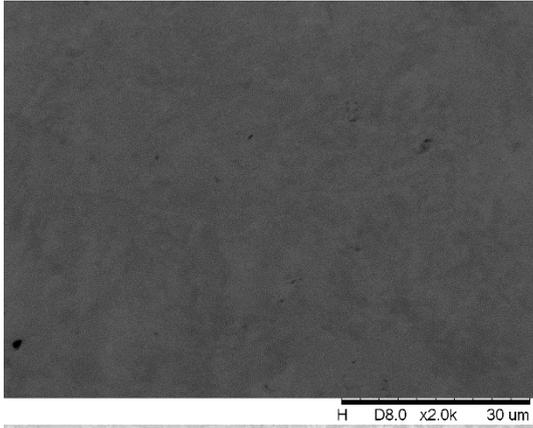
14



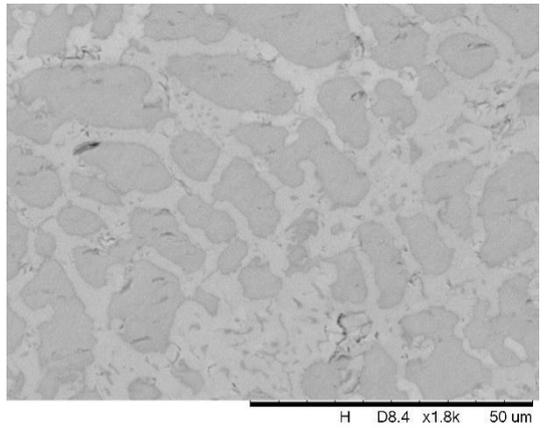
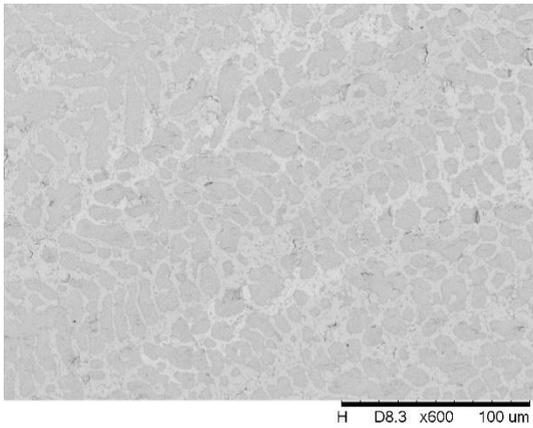
15



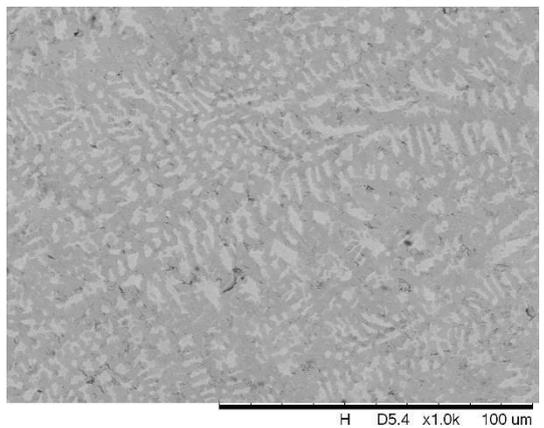
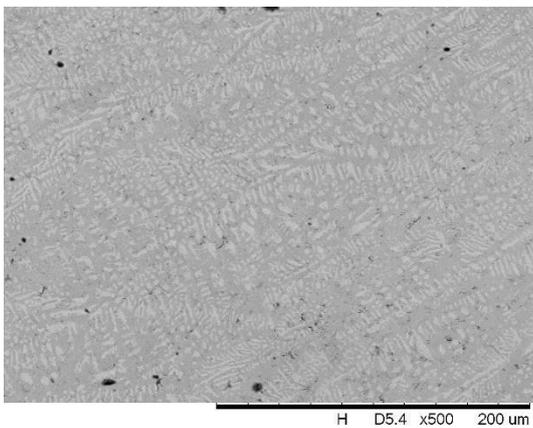
16



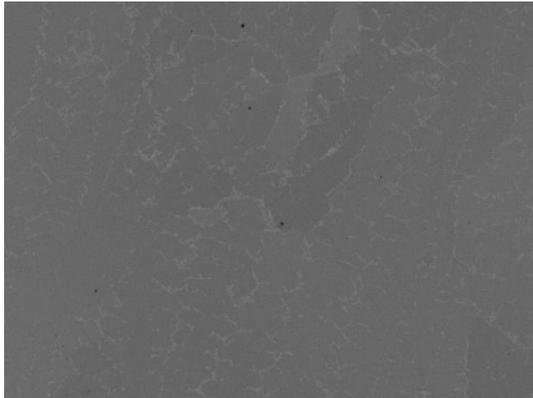
17



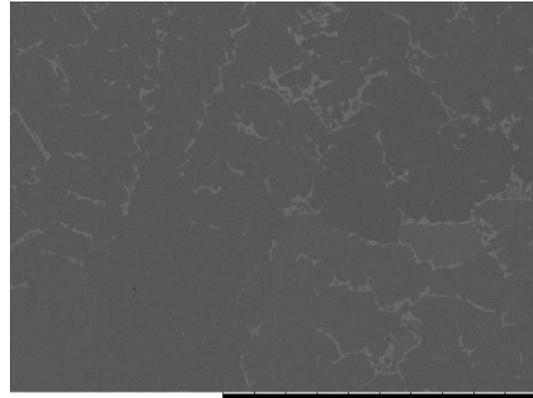
18



19

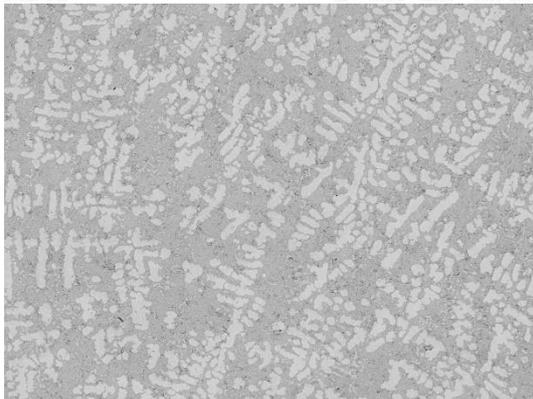


EEL-USP H D8.1 x400 200 um

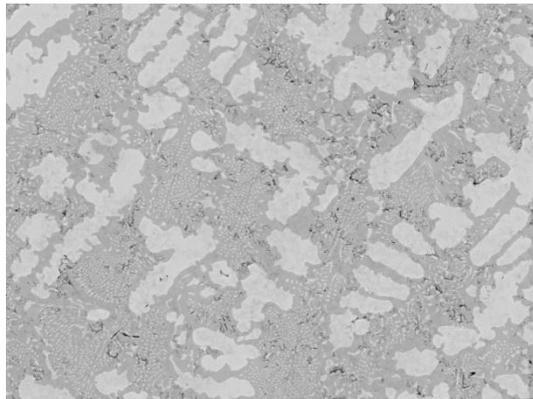


EEL-USP H D8.3 x1.0k 100 um

20



H D8.3 x400 200 um

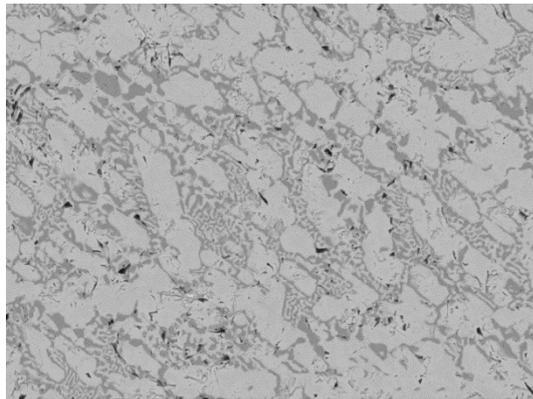


H D8.3 x1.2k 50 um

21

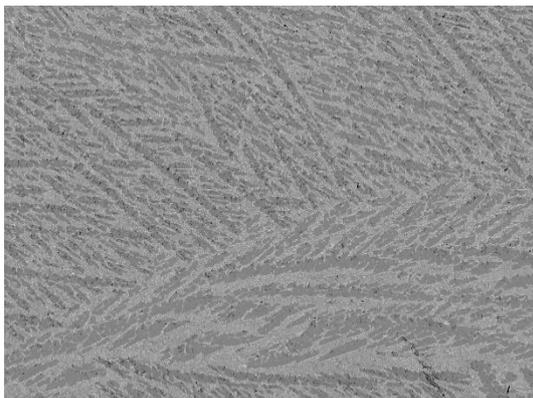


H D8.2 x400 200 um

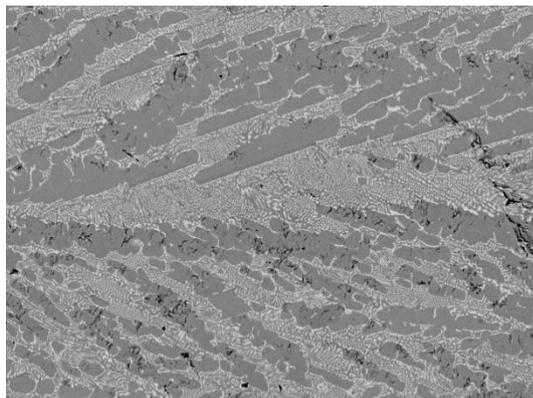


H D8.2 x1.5k 50 um

22

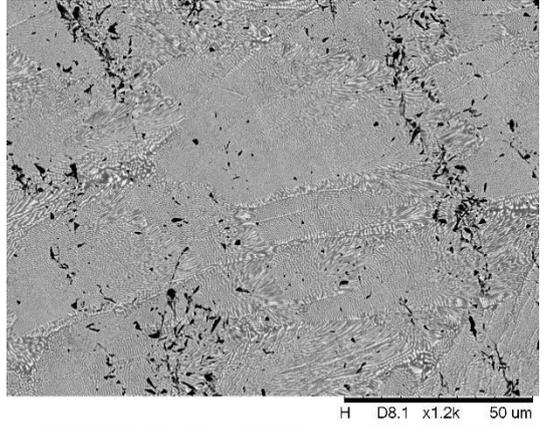
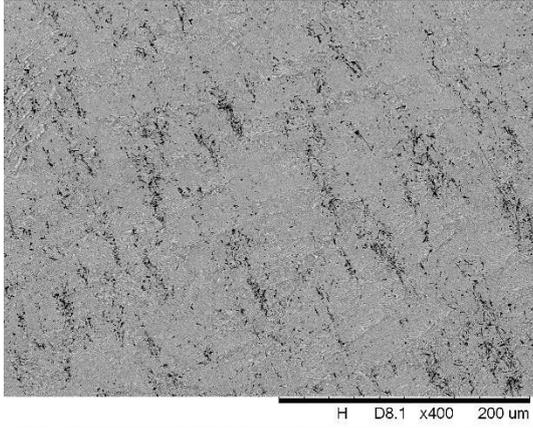


H D8.5 x400 200 um

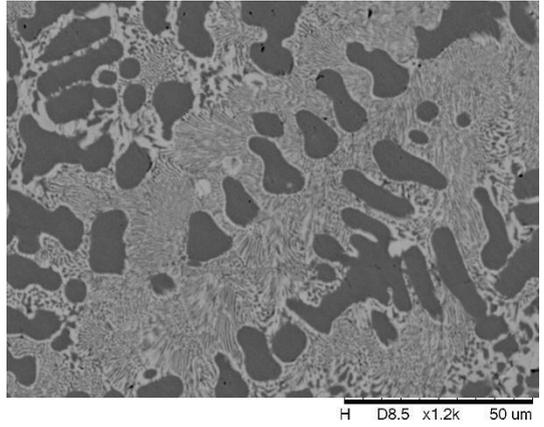
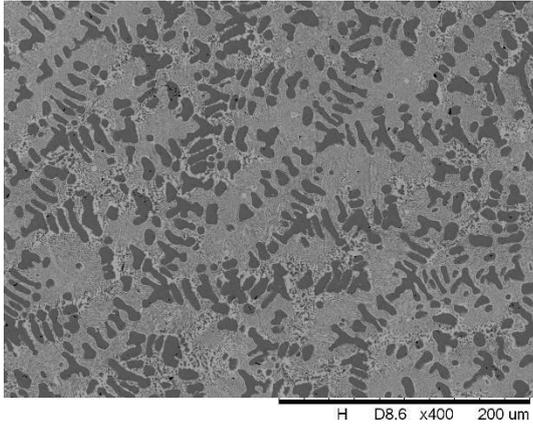


H D8.5 x1.2k 50 um

23



24



25

