

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JÚLIO CÉSAR PEREIRA DOS SANTOS

Investigação experimental e modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V.

Lorena

2022

JÚLIO CÉSAR PEREIRA DOS SANTOS

Investigação experimental e modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor 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

2022

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)

Santos, Júlio César Pereira dos
Investigação experimental e modelagem termodinâmica
do sistema Al-Nb-V / Júlio César Pereira dos Santos;
orientador Gilberto Carvalho Coelho - Versão
Corrigida. - Lorena, 2022.
83 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2022

1. Ligas de alta entropia. 2. Sistema al-nb-v. 3.
Método calphad. 4. Projeção liquidus. 5. Seção
isotérmica. I. Título. II. Coelho, Gilberto Carvalho,
orient.

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

AGRADECIMENTOS

Foram mais de 11 anos na Escola de Engenharia de Lorena como aluno de graduação, mestrado e doutorado. Nestes anos diversas pessoas me ajudaram direta ou indiretamente. Com a presente tese encerro um ciclo extremamente proveitoso. Tudo o que eu sei como cientista dos materiais e como pesquisador devo à instituição e aos seus funcionários. Agora vida que segue para novos desafios.

Em relação a este trabalho de doutorado especificamente, agradeço

À minha esposa, Ana Carolina, e ao meu filho, Arthur, que participaram diariamente das minhas aflições e alegrias com os resultados obtidos durante o doutorado. Agradeço à confiança e paciência;

Aos meus pais, Rogério e Clotilde, que sempre me ensinaram o valor do estudo e do conhecimento. Sem a educação e os valores que eles me proporcionaram, eu jamais teria escolhido seguir a vida acadêmica;

Ao professor Gilberto, meu orientador, que ajudou nas discussões, na orientação, supervisão do trabalho. Neste fim de um ciclo, além de todos os conhecimentos compartilhados, levo comigo o seu cuidado com os detalhes e com a busca de sempre fazer o melhor possível;

Ao professor Carlos Angelo Nunes, pelas discussões e aprendizados. Levo comigo parte do seu entusiasmo e paixão pela pesquisa científica;

Ao professor Luiz Eleno, por toda ajuda paciente nas discussões dos resultados, especialmente na parte de modelagem termodinâmica;

Aos colegas Antonio Augusto e Nabil Chaia pelos conhecimentos compartilhados e toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Certamente só foi possível terminar este trabalho por conta da ajuda deles;

Aos colegas Denis Barros e Danilo Abreu pelas discussões e parceria na publicação de artigos de vários sistemas diferentes na área de diagramas de fases;

À engenheira Karoline Borowski pela ajuda na realização de parte dos experimentos deste trabalho. Destaco que tive o prazer de orientar o TCC desta competente profissional e futura mestra e doutora em ciência dos materiais;

Aos demais colegas de departamento, pelos momentos de descontração que tornaram este período mais agradável. Tendo certamente omitido pessoas importantes, cito He-man, André, Caju, Fred, Froes, Fulop, Luciano etc.;

A todos os funcionários, professores e técnicos, do DEMAR que permitiram que este trabalho fosse concluído: Serginho, senhor Renato, Suzuki etc.

*Dizer adeus nunca é fácil, mas é essencial saber encerrar ciclos.
Apenas ao finalizar por definitivo algumas etapas da vida, é que
se torna possível seguir em frente e começar uma nova história.*

Autor desconhecido

RESUMO

SANTOS, J. C. P. **Investigação experimental e modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V**. 2022. 83 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Um novo conceito para o desenvolvimento de ligas metálicas vem sendo estudado pela comunidade científica nos últimos anos, trata-se de ligas com elementos multiprincipais, também conhecidas como ligas de alta entropia (HEAs). HEAs constituídas de metais refratários e alumínio se destacam como possíveis ligas para utilização na indústria aeroespacial por apresentarem alta resistência específica. Nesse contexto, torna-se necessário o estudo de sistemas envolvendo metais refratários e o alumínio, como o sistema Al-Nb-V, escolhido como objeto de estudo deste trabalho. Dessa forma, neste trabalho uma seção isotérmica a 1200 °C e uma projeção *liquidus* foram propostas a partir da caracterização microestrutural (MEV/EDS e DRX) de 23 amostras tratadas termicamente e 56 amostras no estado bruto de fusão, respectivamente. experimental para o sistema Al-Nb-V e realizar a modelagem termodinâmica do mesmo sistema. Os resultados obtidos juntamente com os resultados disponíveis na literatura foram utilizados para alimentar o processo de modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V pelo método *Calphad*. Além disso, cálculos ab initio foram realizados para obter as energias de formação dos *endmembers* derivados dos modelos termodinâmicos adotados e as descrições termodinâmicas dos sistemas binários limítrofes foram adotadas. Ao final, três conjuntos de parâmetros termodinâmicos ternários foram obtidos a partir de três diferentes versões do binário Al-V disponíveis na literatura. A partir do presente trabalho, foi possível publicar três artigos científicos em revistas de seletiva política editorial como a *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* e *Calphad Journal*.

Palavras-Chave: Ligas de alta entropia. Sistema Al-Nb-V. Método *Calphad*. Projeção *liquidus*. Seção isotérmica.

ABSTRACT

SANTOS, J. C. P. **Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Al-Nb-V system**. 2022. 83 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

A new concept for development of metallic alloys have been studied by the scientific community in recent years, these are alloys composed by multiprincipal elements, also known as High-entropy alloys (HEAs). HEAs composed by high melting points metals and aluminum are possible alloys for using in the aerospace industry since they exhibit high specific resistance. In this context, the study of ternary systems involving Al and refractory metals is necessary. Thus, the Al-Nb-V system was chosen as object of study in the present work. In this way, the isothermal section at 1200 °C and a *liquidus* projection were proposed based on microstructural characterization (SEM/EDS e XRD) of 23 selected heat-treated alloys and 56 as-cast alloys, respectively. The obtained results and the results previously available in the literature were used in order to feed the thermodynamic modeling procedure of the Al-Nb-V system via Calphad method. Besides that, ab initio calculations were performed in order to obtain the formation energies of endmembers compounds derived from the thermodynamic models and thermodynamic descriptions of the binary systems associated to this ternary were adopted. At the end of the modeling, three sets of ternary thermodynamic parameters were obtained from three different Al-V versions available in the literature. Finally, three scientific articles were published in selective editorial policy journals as *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* e *Calphad Journal*.

Keywords: High-entropy alloys. Al-Nb-V system. Calphad method. Liquidus projection. Isothermal section.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas binários experimentais dos sistemas a) Al-Nb, b) Al-V e c) Nb-V.....	21
Figura 2 – Seções isotérmicas a a) 1000 °C proposta por Raman (1966) e a b) 1100 °C proposta por Wang et al. (2019)	24
Figura 3 – Seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V proposta neste trabalho com os novos resultados de EDS obtidos.....	30
Figura 4 – a) Perfil composicional do par de difusão NbAl ₃ /VAl ₃ tratado termicamente a 1200 °C por 48 h, b) Seção transversal do par de difusão apresentando a separação de fases.....	31
Figura 5 – Projeção <i>liquidus</i> proposta para o sistema Al-Nb-V.....	33
Figura 6 – Micrografias das amostras da região rica em Nb do sistema: a) Amostra #35, b) Amostra #37 e c) Amostra #53.....	38
Figura 7 – Difractogramas de raios X de algumas amostras representativas da região rica em Nb do sistema Al-Nb-V.....	39
Figura 8 – Micrografias das amostras da região central do sistema: a) Amostra #52, b) Amostra #51, c) Amostra #50, d) Amostra #40, e) Amostra #42 e f) Amostra #39.....	41
Figura 9 – Difractogramas de raios X de algumas amostras representativas da região central do sistema Al-Nb-V.....	42
Figura 10 – Micrografias das amostras da região rica em Al do sistema: a) Amostra #27, b) Amostra #30, c) Amostra #56, d) Amostra #13 e e) Amostra #10.....	44
Figura 11 – Difractogramas de raios X de algumas amostras representativas da região rica em Al do sistema Al-Nb-V.....	45
Figura 12 – Descrições termodinâmicas dos sistemas a) Al-Nb proposto por He <i>et al.</i> , b) Nb-V proposto por Kumar, c.1) Al-V proposto por Lindahl <i>et al.</i> , c.2) Al-V proposto por Kroupa <i>et al.</i> e c.3) Al-V proposto por Gong <i>et al.</i>	48
Figura 13 – Seções isotérmicas a 1000 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl <i>et al.</i> , b) Kroupa <i>et al.</i> e c) Gong <i>et al.</i>	57

Figura 14 – Seções isotérmicas a 1100 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl <i>et al.</i> , b) Kroupa <i>et al.</i> e c) Gong <i>et al.</i>	58
Figura 15 – Seções isotérmicas a 1200 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl <i>et al.</i> , b) Kroupa <i>et al.</i> e c) Gong <i>et al.</i>	59
Figura 16 – Seções isotérmicas a 1300 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl <i>et al.</i> , b) Kroupa <i>et al.</i> e c) Gong <i>et al.</i>	60
Figura 17 – Seções isotérmicas a 1500 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl <i>et al.</i> , b) Kroupa <i>et al.</i> e c) Gong <i>et al.</i>	61
Figura 18 – Projeções <i>liquidus</i> do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl <i>et al.</i> , b) Kroupa <i>et al.</i> e c) Gong <i>et al.</i>	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados cristalográficos das fases dos binários Al-Nb, Al-V e Nb-V.....	21
Tabela 2 – Transformações invariantes e congruentes dos sistemas Al-Nb, Al-V e Nb-V.....	22
Tabela 3 – Amostras tratadas termicamente com a identificação das fases via DRX e resultados de composição química via EDS.....	29
Tabela 4 – Reações monovariantes e invariantes ternárias propostas para o sistema Al-Nb-V.....	33
Tabela 5 – Fases identificadas via DRX e caminhos de solidificação das amostras produzidas nesse trabalho.....	34
Tabela 6 - Posições <i>Wyckoff</i> e modelos termodinâmicos adotados para as fases intermediárias não-estequiométricas do sistema Al-Nb-V.....	52
Tabela 7 – Energias de formação dos <i>endmembers</i> calculadas por <i>ab-initio</i>	55
Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos para as fases do sistema Al-Nb-V obtidos no presente trabalho (entalpia: J/mol.atoms; entropia: J/mol.atoms.K). Dados em negrito correspondem aos valores encontrados via cálculos <i>ab-initio</i> e apresentados na Tabela 6.....	56
Tabela 9 – Reações invariantes ternárias no sistema Al-Nb-V obtidas a partir dos parâmetros termodinâmicos calculados.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Calphad	<i>CAL</i> culat <i>ion of PH</i> ase <i>Diagrams</i>
CCC	Cúbica de corpo centrado
CEF	<i>Compound Energy Formalism</i>
CFC	Cúbica de faces centradas
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DRX	Difratometria de raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
HEAs	<i>High-entropy Alloys</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>

SUMÁRIO

1 Introdução.....	17
2 Objetivos.....	19
2.1 Objetivos Gerais	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 Investigação experimental do sistema Al-Nb-V	20
3.1 Revisão Bibliográfica	20
3.1.1 Os binários limítrofes	20
3.1.2 O Ternário Al-Nb-V	22
3.2 Procedimento experimental	25
3.2.1 Fusão a arco.....	25
3.2.2 Tratamento térmico	25
3.2.3 Preparação metalográfica	26
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	26
3.2.4 Difractometria de raios X	26
3.2.5 Pares de difusão	27
3.3 Resultados e discussão	27
3.3.1 Seção isotérmica a 1200 °C.....	27
3.3.2 Projeção <i>liquidus</i>	32
3.4 Conclusões parciais – investigação experimental.....	45
4 Modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V	46
4.1 Revisão Bibliográfica	46
4.1.1 Os binários limítrofes.....	46
4.2 Modelos termodinâmicos.....	48
4.2.1 Compostos estequiométricos	49
4.2.2 Fases solução	49
4.3 Cálculos <i>ab-initio</i>	52
4.4 Resultados e discussão	53
4.5 Conclusões parciais – modelagem termodinâmica	63
5 Conclusões gerais	64
6 Agradecimento	64
7 Lista de publicações referentes à tese	64
REFERÊNCIAS	65
Apêndice A: Bases de dados termodinâmicos baseada na descrição do sistema Al-V proposta por Lindahl et al.....	69

Apêndice B: Base de dados termodinâmicos baseada na descrição do sistema Al-V proposta por Kroupa et al.....	74
Apêndice C: Base de dados termodinâmicos baseada na descrição do sistema Al-V proposta por Gong et al.....	79

1 Introdução

Desde o início do século XXI, uma nova classe de materiais metálicos, baseada em ligas com vários elementos químicos principais, tem atraído o interesse da comunidade científica. Essa nova classe de materiais difere das ligas metálicas tradicionais que são compostas por apenas um elemento principal e vários elementos de liga modificadores de propriedades (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Yeh *et al.* (2004) e Cantor *et al.* (2004) trabalharam simultaneamente e independentemente no desenvolvimento de tais ligas e nomearam-nas ligas de alta entropia (HEAs) e ligas com elementos multiprincipais, respectivamente (CANTOR *et al.*, 2004; YEH *et al.*, 2004). Posteriormente, outros grupos de pesquisa utilizaram diferentes nomes para essa nova classe de ligas metálicas como ligas complexas concentradas (GORSSE; COUZINIÉ; MIRACLE, 2018) e ligas altamente concentradas (SCHÖN *et al.*, 2018). Segundo esses autores, esses nomes são mais adequados visto que a entropia configuracional não desempenha um papel fundamental na formação de fases dessa nova classe de ligas metálicas (SCHÖN *et al.*, 2018). No presente trabalho, foi adotado o nome ligas de alta entropia, uma vez que é o mais utilizado na literatura para se referir a tais ligas até o presente momento.

A partir de 2010, ligas de alta entropia compostas por metais de alto ponto de fusão têm sido consideradas para o desenvolvimento de ligas monofásicas cúbicas de corpo centrado (CCC), dando origem às ligas de alta entropia refratárias (SENKOV *et al.*, 2010). Tais ligas têm sido estudadas para aplicações em altas temperaturas na indústria aeroespacial como possíveis materiais complementares às superligas à base de Ni (CHEN *et al.*, 2014; PANINA *et al.*, 2020; SENKOV *et al.*, 2010; SENKOV; MIRACLE, 2016; STEPANOV *et al.*, 2015). O trabalho do nosso grupo de pesquisa foca na adição de alumínio às ligas de alta entropia refratárias com o objetivo de desenvolver ligas do sistema quinário Al-Nb-Ti-V-Zr. A adição de Al permite a redução da massa específica das ligas, a qual é considerada um parâmetro crítico na indústria aeroespacial. Tal abordagem já havia sido considerada por outros pesquisadores que obtiveram ligas com propriedades promissoras (LI *et al.*, 2020; SENKOV; SENKOVA; WOODWARD, 2014; SENKOV; WOODWARD; MIRACLE, 2014). Dessa forma, estudos de sistemas ternários envolvendo metais refratários e Al são necessários para a determinação de composições químicas adequadas para a produção das ligas de alta entropia.

Nessa conjuntura, um dos sistemas ternários de interesse é o Al-Nb-V, para o qual existe na literatura uma proposta de seção isotérmica a 1000 °C (RAMAN, 1966), uma a 1100

°C (WANG *et al.*, 2019) e duas a 1200 °C (SANTOS *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2019), além do equilíbrio de fases na região rica em Nb ($\text{Nb}_3\text{Al} + \text{CCC}$) a 1100, 1300 e 1500 °C (JIAO *et al.*, 2005). Propostas de projeção *liquidus* (SANTOS *et al.*, 2020b) e modelagem termodinâmica (SANTOS *et al.*, 2021) para o sistema também já estão disponíveis na literatura e são fruto do presente trabalho de doutorado, assim como uma parte dos resultados publicados por Santos *et al.* (2020a) o são.

Este documento está dividido em duas partes de resultados: na primeira, seção 3, é abordada a investigação experimental do sistema Al-Nb-V (seção isotérmica a 1200 °C e projeção *liquidus*) e, na segunda, seção 4, os aspectos relacionados à modelagem termodinâmica são discutidos.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar experimentalmente e termodinamicamente, utilizando o método *Calphad*, o sistema ternário Al-Nb-V com o intuito determinar as relações de fases no sistema complementando as informações previamente disponíveis na literatura.

2.2 Objetivos Específicos

- Verificar experimentalmente as relações de fases na seção isotérmica e 1200°C e complementar as seções isotérmicas publicadas na literatura com novas informações nas regiões ainda não estudadas em detalhe;
- Determinar a projeção *liquidus* experimental do sistema Al-Nb-V;
- Modelar o sistema ternário Al-Nb-V com base nas modelagens reportadas na literatura de seus binários limítrofes e nos dados experimentais desse ternário disponíveis na literatura e obtidos no presente trabalho.

3 Investigação experimental do sistema Al-Nb-V

3.1 Revisão Bibliográfica

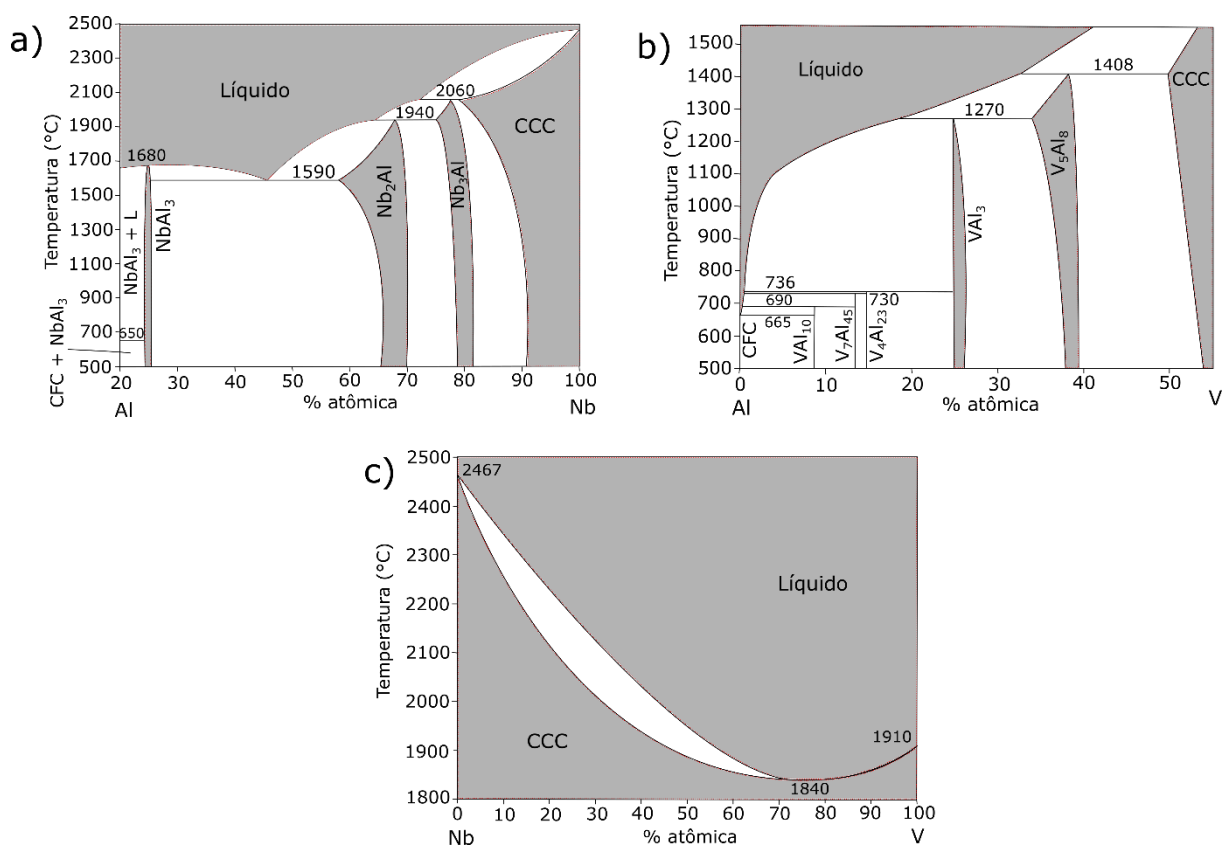
3.1.1 Os binários limítrofes

O diagrama Al-Nb foi estudado por vários autores (ELLIOTT; SHUNK, 1981; JORDA; MULLER; FLÜKIGER, 1980; MOEHLECKE, 1978; ZHU *et al.*, 2008) e três fases intermetálicas são consideradas estáveis: Nb₃Al, Nb₂Al e NbAl₃. As duas primeiras são formadas via reações peritéticas e a última a partir de uma transformação congruente. Duas outras transformações invariantes são também observadas neste sistema: uma reação eutética, na qual a fase líquida se transforma, no resfriamento, em Nb₂Al e NbAl₃, assim como uma reação peritética degenerada envolvendo NbAl₃ e Al-CFC. Um trabalho recente publicado por Silva *et al.* (2019) apresenta um estudo detalhado das solubilidades das fases do sistema Al-Nb a 1000, 1200 e 1400 °C (SILVA *et al.*, 2019).

O sistema Al-V foi investigado experimentalmente por diversos pesquisadores (BAILEY; CARLSON; SMITH, 1959; EREMENKO; NATANZON; TITOV, 1981; HARTSOUGH; HAMMOND, 1971; RAY; SMITH, 1960). Murray (1989) resumiu todos os dados experimentais para o sistema Al-V obtidos até 1989, mostrando que cinco fases intermetálicas são consideradas estáveis, V₂Al₂₁, V₇Al₄₅, V₄Al₂₃, VAl₃ e V₅Al₈ (MURRAY, 1989). Mais recentemente, Richter e Ipsier (2000) investigaram o sistema na região rica em Al (entre 0 e 50 % at. Al) e reportaram uma considerável solubilidade na fase V₅Al₈, particularmente próximo a 1270 °C (RICHTER; IPSEY, 2000). O diagrama Al-V é caracterizado por uma série de reações peritéticas com as temperaturas das reações invariantes decrescendo na direção da região rica em Al. É importante ressaltar que a solução sólida CCC rica em V dissolve uma grande quantidade de Al (57 % at. a 1539 °C) (BAILEY; CARLSON; SMITH, 1959), o que é de grande importância no desenvolvimento de ligas de alta entropia.

O sistema Nb-V apresenta solução sólida completa entre seus componentes na estrutura da fase CCC com um mínimo nas linhas *liquidus* e *solidus* em uma composição próxima a 80 % at. V (RUDY, 1969). Os dados cristalográficos das fases dos três binários limítrofes são apresentados na Tabela 1, enquanto as reações invariantes dos sistemas e suas respectivas temperaturas de transformação e composições são apresentadas na Tabela 2. Versões dos diagramas de fases experimentais dos binários Al-Nb, Al-V e Nb-V são apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Diagramas binários experimentais dos sistemas a) Al-Nb, b) Al-V e c) Nb-V.



Fonte: (JORDA; MULLER; FLÜKIGER, 1980; RICHTER; IPSE, 2000; SMITH; CARLSON, 1983). Adaptado.

Tabela 1 - Dados cristalográficos das fases dos binários Al-Nb, Al-V e Nb-V

Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Strukturb.	Referência
CFC	<i>cF4</i>	<i>Fm-3m</i>	Cu	A1	-
CCC	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i>	W	A2	-
NbAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	TiAl ₃	<i>D0₂₂</i>	(BRAUER, 1939)
Nb ₂ Al	<i>tP30</i>	<i>P42/mnm</i>	σ-CrFe	<i>D8_b</i>	(BROWN; FORSYTH, 1961)
Nb ₃ Al	<i>cP8</i>	<i>Pm-3n</i>	Cr ₃ Si	A15	(WOOD <i>et al.</i> , 1958)
V ₅ Al ₈	<i>cI52</i>	<i>I-43m</i>	Cu ₅ Zn ₈	<i>D8₂</i>	(BRAND; PEARSON; RILEY, 1977)
VAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	TiAl ₃	<i>D0₂₂</i>	(BAILEY; CARLSON; SMITH, 1959)
V ₄ Al ₂₃	<i>hP54</i>	<i>P63/mmc</i>	V ₄ Al ₂₃	-	(RAY; SMITH, 1960)
V ₇ Al ₄₅	<i>mC104</i>	<i>C2/m1</i>	V ₇ Al ₄₅	-	(BAILEY; CARLSON; SMITH, 1959)
V ₂ Al ₂₁	<i>cF176</i>	<i>Fd-3m</i>	V ₁₀ Al	-	(RAY; SMITH, 1960)

Fonte: (O autor)

Tabela 2 - Transformações invariantes e congruentes dos sistemas Al-Nb, Al-V e Nb-V

Sistema	Transformação	Tipo	Composição	Temperatura	Referência
Al-Nb	$L + CCC \rightarrow Nb_3Al$	Peritética	32 % at. Al	1960 °C	(ELLIOTT; SHUNK, 1981)
	$L + Nb_3Al \rightarrow Nb_2Al$	Peritética	37 % at. Al	1870 °C	
	$L \rightarrow Nb_2Al + NbAl_3$	Eutética	58 % at. Al	1550 °C	
	$L \rightarrow NbAl_3$	Congruente	75 % at. Al	1605 °C	
	$L \rightarrow CFC + NbAl_3$	Peritética	< 1 % at. Al	665 °C	
Al-V	$L + CCC \rightarrow V_5Al_8$	Peritética	33 % at. V	1408 °C	(RICHTER; IPSER, 2000)
	$L + V_5Al_8 \rightarrow VAl_3$	Peritética	19 % at. V	1270 °C	
	$L + VAl_3 \rightarrow V_4Al_{23}$	Peritética	< 1 % at. V	736 °C	
	$L + V_4Al_{23} \rightarrow V_7Al_{45}$	Peritética	< 1 % at. V	730 °C	
	$L + V_7Al_{45} \rightarrow VAl_{10}$	Peritética	< 1 % at. V	690 °C	
	$L + VAl_{10} \rightarrow CFC$	Peritética	< 1 % at. V	665 °C	
Nb-V	$L \rightarrow CCC$	Congruente	~80 % at. V	1857 °C	(RUDY, 1969)

Fonte: (O autor)

3.1.2 O Ternário Al-Nb-V

Como mencionado anteriormente, algumas seções isotérmicas do sistema Al-Nb-V estão disponíveis na literatura. Uma seção isotérmica a 1000 °C foi proposta por Raman (1966), a partir de análises de dados de difratometria de raios X (DRX). Para isso, as amostras, fundidas a arco, foram encapsuladas em tubos de sílica sob atmosfera de argônio e tratadas termicamente a 1000 °C por sete dias. Sete fases sólidas foram propostas como sendo termodinamicamente estáveis, incluindo o composto ternário NbVAl₂ (RAMAN, 1966). No entanto, a natureza cristalográfica dessa fase não foi determinada. Raman (1966) também propôs uma separação de fases entre os compostos de mesma estrutura cristalina NbAl₃ e VAl₃.

Jiao *et al.* (2005) propuseram seções isotérmicas parciais para o sistema Al-Nb-V na região rica em Nb do diagrama a partir de amostras fundidas e tratadas termicamente por 200 h. *Tie-lines* estabelecidas no campo bifásico de Nb₃Al e CCC nas temperaturas de 1100, 1300 e 1500 °C foram apresentadas. Para as três temperaturas, os limites de solubilidade de V em Nb₃Al encontrados foram de aproximadamente 25 % at., o que é muito maior que o valor proposto por Raman de 10 % at. a 1000 °C (JIAO *et al.*, 2005; RAMAN, 1966). Essas investigações relacionadas ao sistema Al-Nb-V foram sumarizadas em um artigo de revisão em 2009 (RAGHAVAN, 2009).

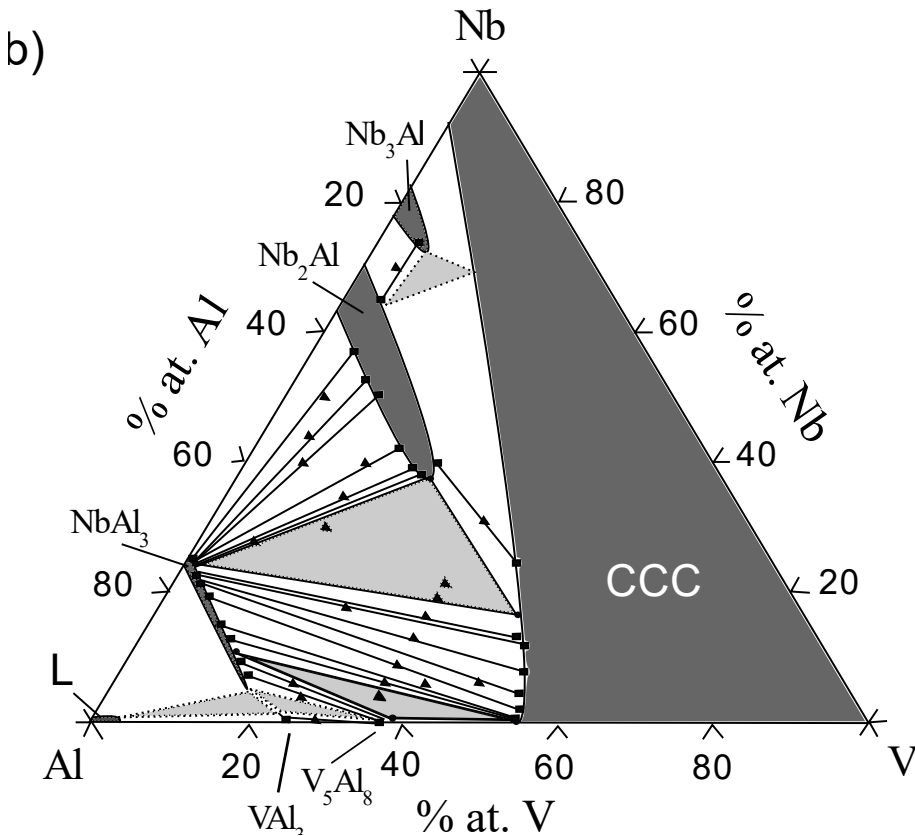
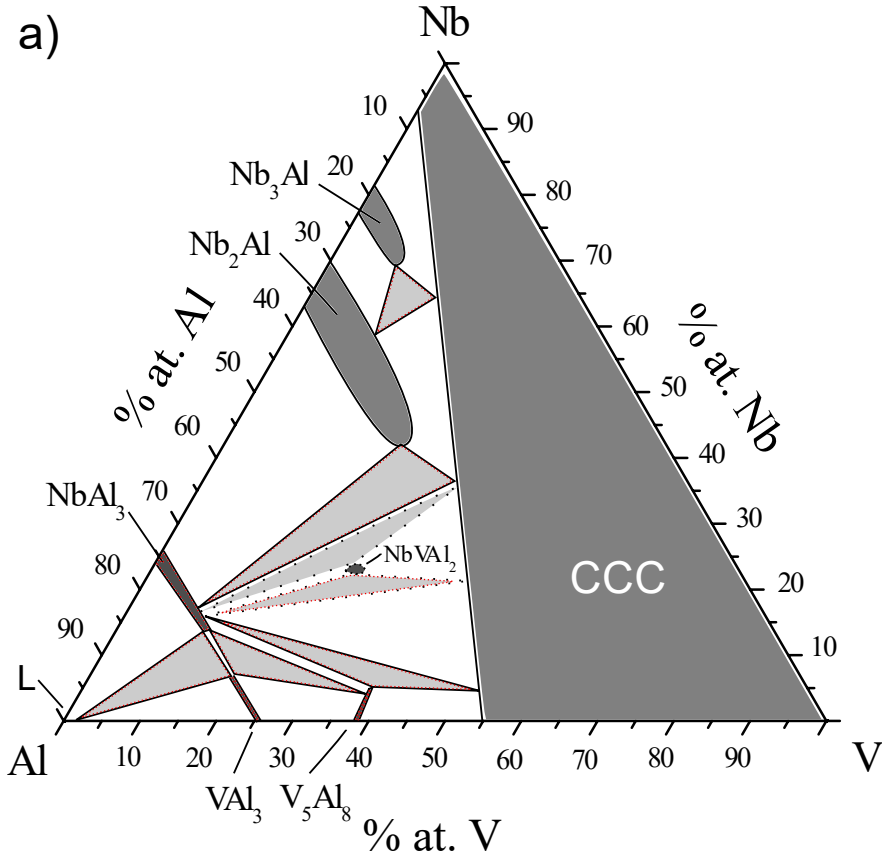
Mais recentemente Santos *et al.* (2020a) e Wang *et al.* (2019) estudaram experimentalmente as seções isotérmicas a 1200 °C e 1100/1200 °C do sistema Al-Nb-V, respectivamente. Os dois trabalhos utilizaram amostras fundidas a arco e tratadas

termicamente nas temperaturas em questão por 10 dias (SANTOS et al., 2020a) e 40/32 dias (WANG et al., 2019). Alguns aspectos a serem salientados acerca das seções isotérmicas propostas por Wang et al. (2019) são i) alta solubilidade de Al na fase CCC, ii) ausência de compostos ternários e iii) presença de separação de fases entre os compostos iso-estruturais NbAl_3 e VAl_3 . A seção isotérmica a 1200 °C publicada por Santos *et al.* (2020a) é proveniente deste trabalho e será discutida com mais detalhes na seção 3.3.1. As seções isotérmicas a 1000 °C e 1100 °C propostas respectivamente por Raman (1966) e Wang *et al.* (2019) são apresentadas na Figura 2.

Posteriormente, a fim de estudar ligas de alta entropia do sistema quinário Al-Nb-V-Cr-Ti e a condutividade térmica de ligas do ternário Al-Nb-V, Jhong *et al.* (2020) propuseram duas seções isotérmicas para o ternário Al-Nb-V (800 e 1000 °C) a partir de amostras fundidas a arco e tratadas termicamente por 30 dias. Neste trabalho, não foram encontrados indícios de formação de fases ternárias e observou-se a separação de fases entre NbAl_3 e VAl_3 , assim como encontrado por outros autores nas relações de fases em outras temperaturas (JHONG *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2019).

Por fim, uma proposta de projeção *liquidus* para o sistema Al-Nb-V foi publicada por nosso grupo de pesquisa, a partir da análise microestrutural de 56 amostras no estado bruto de fusão realizada para este trabalho de doutorado (SANTOS *et al.*, 2020b). Os resultados são discutidos com detalhes na seção 3.3.2 deste documento.

Figura 2 - Seções isotérmicas a a) 1000 °C proposta por Raman (1966) e a b) 1100 °C proposta por Wang *et al.* (2019).



Fonte: Raman (1966) e Wang *et al.* (2019). Adaptado.

3.2 Procedimento experimental

Os metais Al, Nb e V com alto grau de pureza (mín. 99,7 % p.) foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Posteriormente, as matérias-primas foram levadas a um forno a arco para a realização da fusão. Após essa etapa, as amostras, com aproximadamente 3 g, foram cortadas em quatro partes em uma cortadeira de precisão *Isomet*. Uma das partes foi preparada metalograficamente para ser analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a outra foi pulverizada para a caracterização por difratometria de raios X (DRX). Em algumas amostras selecionadas as duas partes restantes foram tratadas termicamente a fim de estudar o equilíbrio de fases a 1200 °C.

3.2.1 Fusão a arco

A fusão das amostras foi realizada em um forno a arco voltaico com eletrodo não-consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado a água sob atmosfera de argônio. Cada amostra foi fundida por 5 vezes virando-as de 180° em seu eixo horizontal entre cada etapa de fusão de maneira a garantir a homogeneidade química. Para minimizar o teor residual de impurezas gasosas no interior do forno, foi realizado o procedimento de evacuação e purga utilizando-se argônio de alta pureza (5.0 analítico, 99,999 %) por quatro vezes antes da primeira fusão de cada amostra, além de ser fundido um *getter* de titânio antes de cada uma das 5 etapas de fusão de cada amostra.

3.2.2 Tratamento térmico

Algumas amostras selecionadas foram submetidas a um tratamento térmico a 1200 °C por 10 dias em um forno tubular resistivo, com o intuito de se atingir o equilíbrio termodinâmico nesta temperatura. Para a realização deste procedimento, as amostras foram embrulhadas em folhas finas de Nb e encapsuladas sob vácuo em tubos de sílica antes de serem levadas ao forno.

3.2.3 Preparação metalográfica

As amostras, tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico, foram embutidas a quente em baquelite para melhor manuseio nas etapas de lixamento e polimento. Após o embutimento, as amostras foram lixadas utilizando lixas de 300, 500, 800, 1200 e 2400 mesh, nessa ordem, rotacionando as amostras em 90° a cada troca de lixa, a fim de poder verificar a eliminação dos riscos deixados pela lixa anterior. Por fim, as amostras foram polidas utilizando-se uma suspensão de sílica coloidal com tamanho de partícula de 0,05 µm.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, da marca *HITACHI*, modelo *TM3000*. As imagens foram obtidas usando detector de elétrons retroespalhados, técnica na qual os diferentes tons de cinza observados nas imagens estão associados ao número atômico médio de cada fase. As medidas de composições químicas foram realizadas utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio modelo *EVO MA15* da *Carl Zeiss* com detector de EDS modelo *X Flash 610* da *Bruker*. Foram realizadas análises de EDS de campo em ampliações menores para a medição da composição química global da amostra e análises de EDS pontuais para a medição da composição química de cada fase presente na microestrutura.

3.2.4 Difratometria de raios X

Para identificação das fases presentes nas amostras, foram também realizados ensaios de difratometria de raios X. As amostras foram primeiramente pulverizadas utilizando um pilão de aço. Posteriormente, as amostras em pó foram levadas ao difratômetro *Empyrean* da empresa *Panalytical*. Para amostras com alta fração da fase dúctil CCC, não foi possível a preparação do pó e, portanto, as amostras foram analisadas nas superfícies planas e polidas. Os ensaios foram realizados com radiação de Cu- α , ângulo de varredura de 10 a 90°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 150 s por passo. Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando o programa de computador *PowderCell* (KRAUS; NOLZE, 1999).

3.2.5 Pares de difusão

Santos (2018) encontrou dificuldades experimentais para atingir o equilíbrio termodinâmico a 1200 °C de amostras ricas em Al (composições próximas a 75 % at. de Al) devido a elevadas perdas de massa de Al durante o tratamento térmico, que resultou no deslocamento das composições das amostras para regiões mais ricas em Nb e V. Esse fato está associado à elevada pressão de vapor de Al e aos tratamentos térmicos realizados a vácuo. De forma a resolver esse problema, a técnica de pares de difusão foi adotada para investigar o equilíbrio de fases entre NbAl₃ e VAl₃. Com esse intuito, lingotes (cerca de 5 g) desses compostos foram produzidos por fusão a arco e cortados em pastilhas usando disco diamantado em uma *Isomet 5000* da marca *Bühler*. As pastilhas foram então lixadas até lixas de 1200 mesh, limpadas em acetona e secadas com ar quente. Amostras na forma de pastilhas foram colocadas entre duas placas de aço inoxidável e mantidas em contato por um sistema de parafusos e porcas, também de aço inoxidável, de forma a permitir a interdifusão dos elementos através da interface. Os pares de difusão foram colocados em tubos de sílica, selados a vácuo e tratados termicamente a 1300 °C por 30 min para melhorar o contato entre as pastilhas de NbAl₃ e VAl₃. Posteriormente, os pares de difusão foram mantidos a 1200 °C por 48 horas, resfriados ao ar e cortados transversalmente para a realização da análise microestrutural por MEV (*EVO MA15* da *Carl Zeiss*) e EDS (modelo *X Flash 610* da *Bruker*).

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Seção isotérmica a 1200 °C

Foram produzidas e caracterizadas 25 amostras para a determinação da seção isotérmica a 1200°C do sistema ternário Al-Nb-V, cujas composições são apresentadas na Tabela 3. Os resultados de caracterização microestrutural dessas amostras foram reportados por Santos (2018) em sua dissertação de mestrado e, portanto, não serão discutidos em detalhe nesta tese. No entanto, os valores de composição química obtidos durante o mestrado para as 25 amostras estavam superestimados em relação às quantidades de Al e subestimados em relação às quantidades de Nb e V, devido a problemas técnicos do equipamento utilizado à época (SANTOS, 2018). Dessa forma, as composições químicas globais das amostras e individuais das fases presentes em suas microestruturas foram medidas no presente trabalho

em outro equipamento (microscópio modelo *EVO MA15* da *Carl Zeiss* com detector de EDS modelo *X Flash 610* da *Bruker*). Os novos dados de composições químicas das fases presentes nas microestruturas das 25 amostras tratadas são apresentados na Tabela 3. A nova proposta de seção isotérmica a 1200 °C para o sistema Al-Nb-V, publicada por Santos *et al.* (2020a), é apresentada na Figura 3.

Além disso, a região rica em Al do sistema não estava totalmente determinada. A separação de fases entre os compostos de mesma estrutura cristalina NbAl_3 e VAl_3 não foi evidenciada a partir amostras tratadas termicamente. As amostras produzidas com composições próximas à isopleta NbAl_3 - VAl_3 apresentaram um deslocamento sistemático de suas composições globais em direção a regiões mais pobres em Al, devido sobretudo à perda de Al durante os tratamentos térmicos. Dessa forma, no presente trabalho foi utilizado um par de difusão $\text{NbAl}_3/\text{VAl}_3$ para estudar a região entre as duas fases em questão. A seção transversal do par de difusão e o perfil de composição medido usando EDS são apresentados na Figura 4. O crescimento de uma região de interdifusão, indicando a difusão de Nb e V em direções opostas, foi observado entre as duas fases terminais com a presença de uma interface contínua que avança, a partir da interface original, sobre a pastilha de NbAl_3 , limitando a região de interdifusão, o que sugere a existência de separação de fases. O contraste químico observado e as análises de EDS indicam que a separação de fases ocorre próxima ao binário Al-Nb. No entanto, não foi possível determinar com precisão os limites de solubilidade de NbAl_3 e VAl_3 devido a dificuldades de se obter resultados confiáveis nas regiões próximas à interface. Esses novos resultados contrastam com as especulações feitas por Raman (1966) e Wang *et al.* (2019) que haviam proposto a separação de fases próxima ao binário Al-V.

O fato de o campo bifásico (NbAl_3 - VAl_3) ser muito estreito, explica as dificuldades de se observar o *tie-triangle* NbAl_3 - VAl_3 -CCC nas amostras tratadas termicamente e, portanto, esse campo trifásico é marcado em linhas pontilhadas na seção isotérmica apresentada na Figura 3.

É importante salientar que não foram encontrados indícios de estabilidade do composto ternário NbVAl_2 proposto por Raman (1966), o que está em concordância com os trabalhos mais recentes propostos por Wang *et al.* (2019) e Jhong *et al.* (2020). Em relação à seção isotérmica a 1200 °C proposta por Wang *et al.* (2019), as principais diferenças encontradas foram: i) a solubilidade de V na fase Nb_3Al - Santos *et al.*(2020a): ~25 % at. e Wang *et al.* (2019): ~10 % at. e ii) a região de separação entre as fases NbAl_3 e VAl_3 - Santos *et al.*(2020a): próxima ao binário Al-Nb e Wang *et al.* (2019): próxima ao binário Al-V.

Tabela 3 – Amostras tratadas termicamente com a identificação das fases via DRX e resultados de composição química via EDS.

Amostra	Composição global aproximada (EDS – at.%)	Fases identificadas por DRX	Al (at.%)	Nb (at.%)	V (at.%)
1	22Al-65Nb-13V	Nb ₃ Al	21.7 ± 0.0	65.3 ± 1.6	13.0 ± 1.1
		Nb ₂ Al*	27.9 ± 0.1	59.2 ± 1.0	12.9 ± 0.9
2	41Al-37Nb-22V	Nb ₂ Al	39.9 ± 0.1	37.8 ± 0.1	22.3 ± 0.2
		NbAl ₃	75.2 ± 0.4	24.0 ± 0.2	0.8 ± 0.2
3	52Al-24Nb-24V	Nb ₂ Al	40.2 ± 0.1	38.4 ± 0.1	21.4 ± 0.2
		CCC	40.6 ± 0.4	21.7 ± 0.1	37.7 ± 0.4
		NbAl ₃	75.1 ± 0.1	23.9 ± 0.0	1.0 ± 0.0
3**	50Al-24Nb-26V	Nb ₂ Al	40.1 ± 0.3	38.6 ± 0.9	21.3 ± 0.7
		CCC	35.5 ± 0.3	12.9 ± 0.2	51.7 ± 0.3
		NbAl ₃	75.2 ± 0.4	23.8 ± 0.5	1.0 ± 0.1
4	55Al-6Nb-39V	CCC	46.2 ± 0.3	1.2 ± 0.1	52.6 ± 0.4
		VAl ₃	74.8 ± 0.2	16.2 ± 0.8	9.0 ± 0.7
5	52Al-22Nb-26V	Nb ₂ Al*	39.8 ± 2.0	39.0 ± 1.6	21.2 ± 1.4
		CCC	39.9 ± 1.0	22.3 ± 1.7	37.8 ± 0.7
		NbAl ₃	75.2 ± 0.1	23.8 ± 0.3	1.0 ± 0.3
5**	52Al-22Nb-26V	Nb ₂ Al	40.0 ± 0.3	38.4 ± 0.9	21.6 ± 0.7
		CCC	35.5 ± 0.6	12.9 ± 0.5	51.3 ± 0.8
		NbAl ₃	75.0 ± 0.4	23.9 ± 0.5	1.1 ± 0.1
6	64Al-10Nb-26V	CCC	46.3 ± 0.4	1.4 ± 0.1	52.3 ± 0.3
		VAl ₃	74.4 ± 0.1	17.0 ± 0.3	8.6 ± 0.3
		V ₅ Al ₈	61.6 ± 0.8	0.6 ± 0.2	37.8 ± 0.6
7	19Al-61Nb-20V	Nb ₃ Al	19.5 ± 0.1	60.7 ± 0.0	19.8 ± 0.1
8	74Al-2Nb-24V	VAl ₃	74.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	23.6 ± 0.1
9	74Al-5Nb-21V	VAl ₃	75.9 ± 0.3	4.8 ± 0.8	19.3 ± 0.7
10	69Al-7Nb-24V	VAl ₃	74.4 ± 0.1	10.3 ± 0.4	15.3 ± 0.4
		V ₅ Al ₈	61.5 ± 0.1	0.6 ± 0.0	38.0 ± 0.1
11	51Al-44Nb-5V	Nb ₂ Al	38.3 ± 1.5	57.3 ± 0.5	4.4 ± 0.7
		NbAl ₃	74.7 ± 0.6	24.9 ± 0.5	0.4 ± 0.1
12	47Al-8Nb-45V	CCC	40.4 ± 0.4	5.8 ± 0.3	53.8 ± 0.4
		NbAl ₃ *	65.9 ± 0.3	21.1 ± 0.3	13.1 ± 0.6
13	41Al-4Nb-55V	CCC	42.0 ± 0.2	3.4 ± 0.3	54.6 ± 0.1
		NbAl ₃ *	64.5 ± 0.1	17.9 ± 0.2	17.6 ± 0.2
14	65Al-18Nb-17V	CCC	39.7 ± 0.2	6.5 ± 0.1	53.8 ± 0.2
		NbAl ₃	75.3 ± 0.1	22.9 ± 0.1	1.8 ± 0.1
15	57Al-17Nb-26V	CCC	39.2 ± 0.1	13.0 ± 0.1	47.9 ± 0.1
		NbAl ₃	75.2 ± 0.1	23.6 ± 0.1	1.2 ± 0.1
16	35Al-32Nb-33V	Nb ₂ Al	35.9 ± 0.1	40.2 ± 0.1	23.9 ± 0.1
		CCC	34.2 ± 0.1	20.2 ± 0.7	45.6 ± 0.8
17	30Al-39Nb-31V	Nb ₂ Al	31.0 ± 0.2	42.7 ± 0.2	26.3 ± 0.3
		CCC	26.5 ± 0.1	24.5 ± 0.9	49.0 ± 1.0

Continua

Conclusão

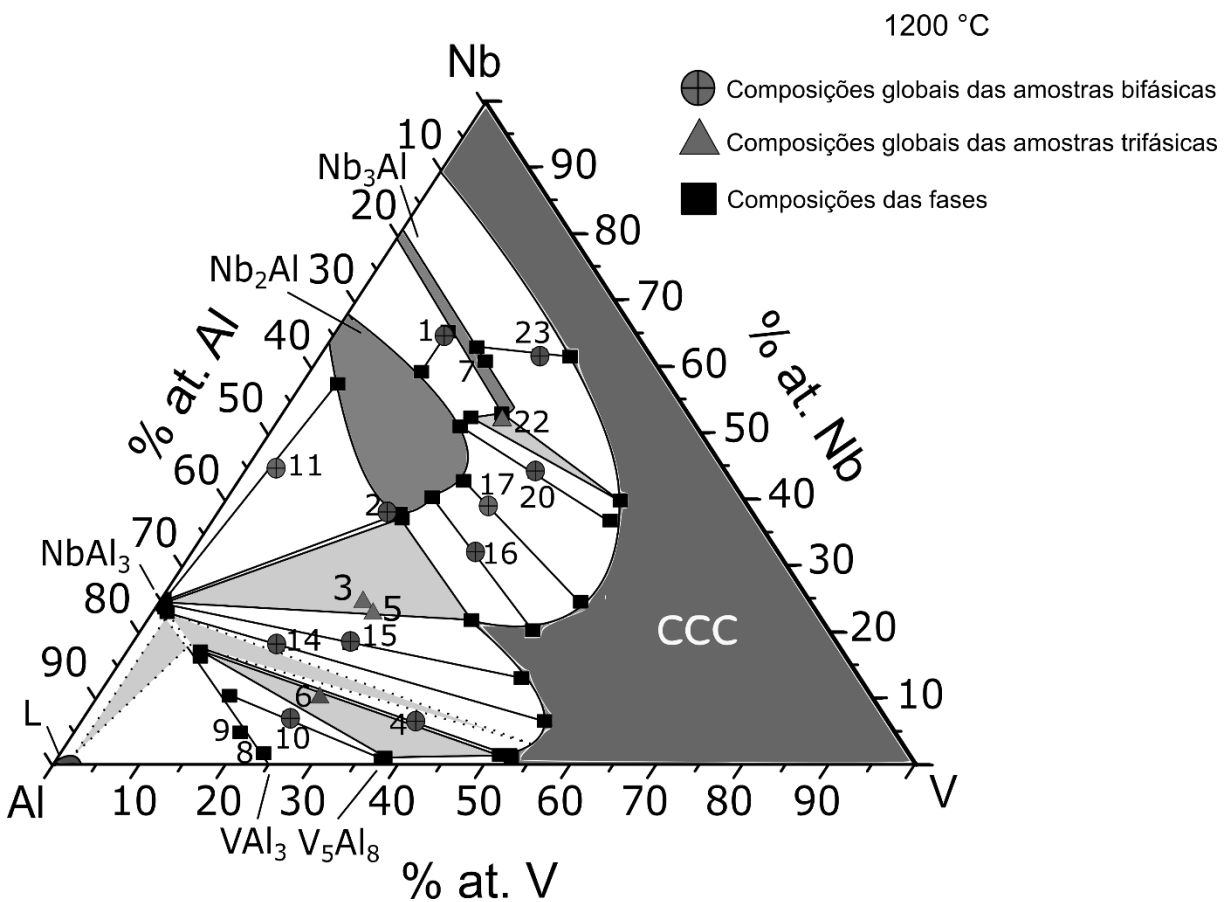
18	23Al-45Nb-32V	Nb ₂ Al	25.1 ± 0.2	52.1 ± 0.2	22.8 ± 0.2
		CCC	18.5 ± 0.3	31.9 ± 0.5	49.6 ± 0.3
19	56Al-15Nb-29V	CCC	42.6 ± 0.3	9.0 ± 0.4	48.5 ± 0.5
		NbAl ₃ *	68.1 ± 0.4	23.7 ± 0.5	8.2 ± 0.6
20	22Al-44Nb-34V	Nb ₂ Al	27.3 ± 0.2	50.9 ± 0.4	21.8 ± 0.3
		CCC	17.0 ± 0.1	36.7 ± 0.1	46.3 ± 0.2
21	29Al-59Nb-12V	Nb ₃ Al*	20.2 ± 0.7	68.0 ± 0.8	11.8 ± 0.4
		Nb ₂ Al	29.3 ± 0.1	59.2 ± 0.1	11.5 ± 0.4
22	22Al-52Nb-26V	Nb ₃ Al	21.7 ± 0.5	52.8 ± 0.3	25.5 ± 0.4
		Nb ₂ Al	25.6 ± 0.3	52.2 ± 0.2	22.2 ± 0.3
23	13Al-61Nb-26V	CCC	14.3 ± 0.3	39.7 ± 0.2	46.0 ± 0.3
		Nb ₃ Al	19.4 ± 0.1	62.8 ± 0.3	17.8 ± 0.2
		CCC	9.3 ± 0.2	61.4 ± 0.2	29.3 ± 0.1

* Valores incertos devido às pequenas dimensões das fases

** Amostras submetidas a um tratamento térmico extra a 1000 °C por 14 dias

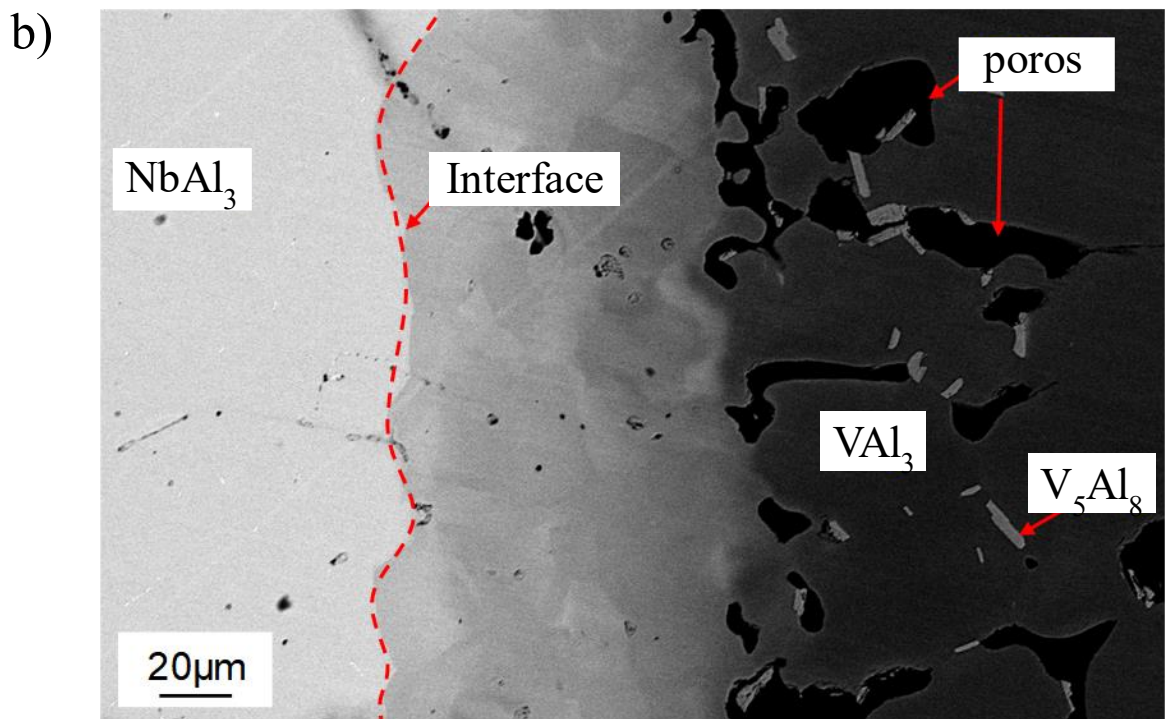
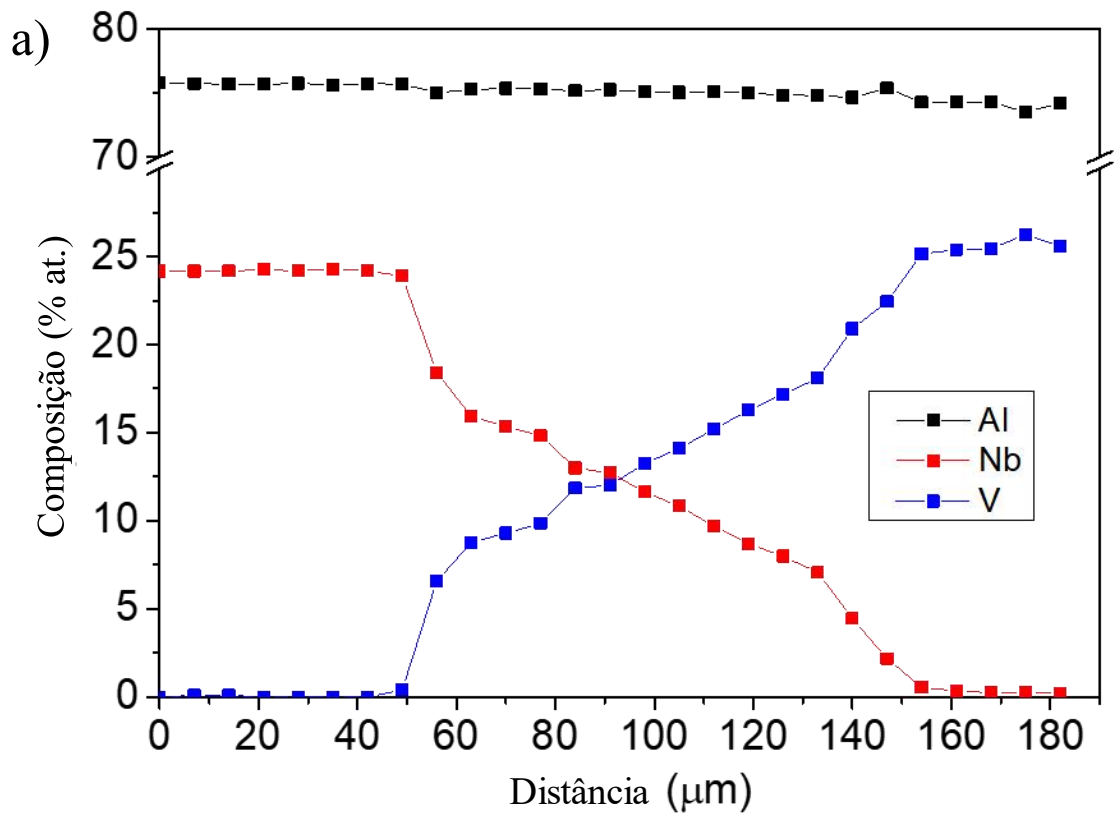
Fonte: (O autor)

Figura 3 - Seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V proposta neste trabalho com os novos resultados de EDS obtidos.



Fonte: (O autor)

Figura 4 – a) Perfil composicional do par de difusão NbAl₃/VAI₃ tratado termicamente a 1200 °C por 48 h, b) Seção transversal do par de difusão apresentando a separação de fases.



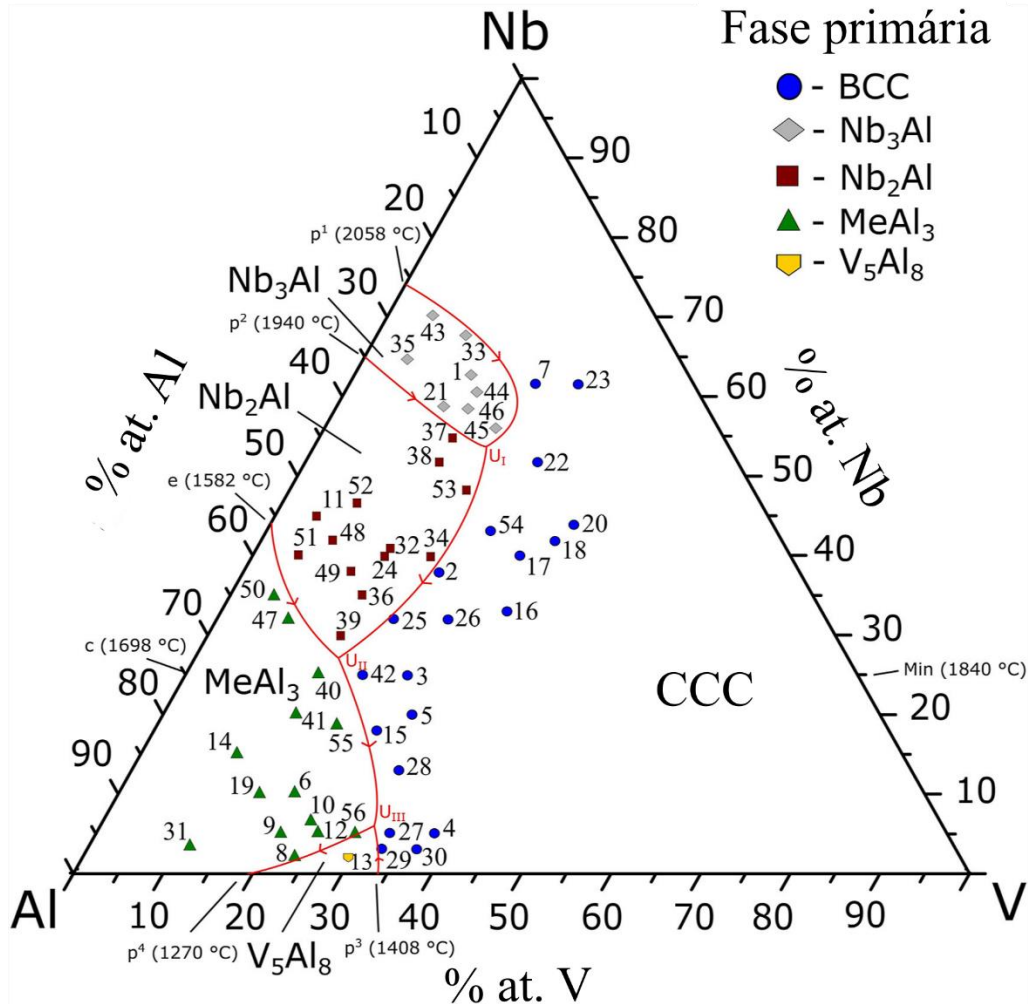
Fonte: (O autor)

3.3.2 Projeção *liquidus*

Os resultados que serão apresentados nesta seção são fruto exclusivamente deste trabalho de doutorado e serão, portanto, discutidos com maiores detalhes em relação aos resultados de seção isotérmica apresentados na seção 3.3.1.

A análise das microestruturas via MEV/EDS e DRX das amostras no estado bruto de fusão permitiram a determinação das extensões dos campos de precipitação primária de cada fase, bem como a natureza das linhas monovariantes e das reações invariantes ternárias. Amostras localizadas nos campos de precipitação primária de CCC, Nb_3Al , Nb_2Al , V_5Al_8 e $MeAl_3$ foram produzidas. A nomenclatura $MeAl_3$ é utilizada nessa parte do trabalho assumindo uma solubilidade completa entre $NbAl_3$ e VA_3 a temperaturas superiores a 1200 °C.

As fases identificadas via DRX e os caminhos de solidificação das amostras são apresentados na Tabela 5 e os resultados de algumas amostras selecionadas são discutidos nessa seção para apresentar importantes características da projeção *liquidus*. Devido à larga extensão da região de precipitação primária de CCC, a qual faz parte dos equilíbrios monovariantes com todas as outras fases discutidas nesse trabalho, os resultados são apresentados em três partes: (1) região rica em Nb (vizinhança de U_I), (2) região central (vizinha de U_{II}) e (3) região rica em Al (vizinhança de U_{III}). A região com quantidades de Al superiores a 99 % at. não foi determinada devido a dificuldades experimentais. As reações monovariantes e invariantes ternárias são apresentadas na Tabela 4 e a proposta de projeção *liquidus* para o sistema Al-Nb-V é mostrada na Figura 5. Esses resultados foram publicados na revista *Calphad* em 2020 (SANTOS *et al.*, 2020b).

Figura 5 - Projeção *liquidus* proposta para o sistema Al-Nb-V

Fonte: (O autor)

Tabela 4 – Reações monovariantes e invariantes ternárias propostas para o sistema Al-Nb-V.

Identificação	Tipo	Natureza/Classe	Reação
U_I-U_{II}	Monovariante	Peritética	$L + CCC \rightarrow Nb_2Al$
$U_{II}-U_{III}$	Monovariante	Eutética	$L \rightarrow CCC + MeAl_3$
$U_{III}-p^4 (*)$	Monovariante	Eutética	$L \rightarrow MeAl_3 + V_5Al_8$
$U_{III}-p^4 (*)$	Monovariante	Peritética	$L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$
U_I	Invariante	Classe II	$L + Nb_3Al \rightarrow CCC + Nb_2Al$
U_{II}	Invariante	Classe II	$L + Nb_2Al \rightarrow CCC + MeAl_3$
U_{III}	Invariante	Classe II	$L + CCC \rightarrow MeAl_3 + V_5Al_8$

* A linha monovariante $U_{III}-p^4$ exibe natureza eutética perto de U_{III} e natureza peritética perto de p^4 .

Fonte: (O autor)

Tabela 5 – Fases identificadas via DRX e caminhos de solidificação das amostras produzidas nesse trabalho.

Amostra	Composição nominal (at. %)	Caminhos de solidificação	Fases identificadas por DRX
1	24Al-63Nb-13V	$L \rightarrow Nb_3Al$	Nb_3Al
2	40Al-38Nb-22V	$L \rightarrow CCC$	CCC e Nb_2Al
3	50Al-25Nb-25V	$L \rightarrow CCC$ $MeAl_3$ – estado sólido	CCC e $MeAl_3$
4	57Al-5Nb-38V	$L \rightarrow CCC$ $L \rightarrow CCC + MeAl_3$ $L \rightarrow MeAl_3 + V_5Al_8$	CCC, $MeAl_3$ e V_5Al_8
5	52Al-20Nb-28V	$L \rightarrow CCC$ $MeAl_3$ – estado sólido	CCC e $MeAl_3$
6	70Al-10Nb-20V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ e V_5Al_8
7	18Al-62Nb-20V	$L \rightarrow CCC$	CCC
8	74Al-2Nb-24V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ ($NbAl_3$ e VAl_3) e V_5Al_8
9	74Al-5Nb-21V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ ($NbAl_3$ e VAl_3) e V_5Al_8
10	70Al-6Nb-24V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ e V_5Al_8
11	50Al-45Nb-5V	$L \rightarrow Nb_2Al$ $L \rightarrow Nb_2Al + MeAl_3$	Nb_2Al e $MeAl_3$
12	70Al-5Nb-25V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ ($NbAl_3$ e VAl_3) e V_5Al_8
13	68Al-2Nb-30V	$L \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ e V_5Al_8
14	74Al-15Nb-11V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ ($NbAl_3$ e VAl_3) e V_5Al_8
15	57Al-18Nb-25V	$L \rightarrow CCC$ $L \rightarrow CCC + MeAl_3$	CCC e $MeAl_3$
16	35Al-33Nb-32V	$L \rightarrow CCC$	CCC
17	30Al-40Nb-30V	$L \rightarrow CCC$	CCC
18	25Al-42Nb-33V	$L \rightarrow CCC$	CCC
19	74Al-10Nb-16V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$ $L + V_5Al_8 \rightarrow MeAl_3$	$MeAl_3$ e V_5Al_8
20	22Al-44Nb-34V	$L \rightarrow CCC$	CCC
21	29Al-59Nb-12V	$L \rightarrow Nb_3Al$ $L + Nb_3Al \rightarrow Nb_2Al$	Nb_3Al e Nb_2Al
22	22Al-52Nb-26V	$L \rightarrow CCC$	CCC
23	13Al-61Nb-26V	$L \rightarrow CCC$	CCC
24	45Al-40Nb-15V	$L \rightarrow Nb_2Al$ $MeAl_3$ – estado sólido	Nb_2Al

Continua

Continuação			
25	48Al-32Nb-20V	L → CCC MeAl ₃ – estado sólido	CCC e MeAl ₃
26	42Al-32Nb-26V	L → CCC	CCC
27	62Al-5Nb-33V	L → CCC L → MeAl ₃ + V ₅ Al ₈ L + MeAl ₃ → V ₅ Al ₈	CCC, MeAl ₃ e V ₅ Al ₈
28	57Al-13Nb-30V	L → CCC L → CCC + MeAl ₃	CCC e MeAl ₃
29	64Al-3Nb-33V	L → CCC L + CCC → V ₅ Al ₈ L → MeAl ₃ + V ₅ Al ₈	MeAl ₃ e V ₅ Al ₈
30	60Al-3Nb-37V	L → CCC L + CCC → V ₅ Al ₈ L → MeAl ₃ + V ₅ Al ₈	CCC, MeAl ₃ e V ₅ Al ₈
31	85Al-3Nb-12V	L → MeAl ₃	MeAl ₃ (NbAl ₃ e VAl ₃) e CFC
32	44Al-41Nb-15V	L → Nb ₂ Al MeAl ₃ – estado sólido	Nb ₂ Al
33	22Al-68Nb-10V	L → Nb ₃ Al	Nb ₃ Al
34	40Al-40Nb-20V	L → Nb ₂ Al MeAl ₃ - estado sólido	Nb ₂ Al
35	30Al-65Nb-5V	L → Nb ₃ Al L + Nb ₃ Al → Nb ₂ Al	Nb ₃ Al e Nb ₂ Al
36	50Al-35Nb-15V	L → Nb ₂ Al MeAl ₃ – estado sólido	Nb ₂ Al e MeAl ₃
36	50Al-35Nb-15V	L → Nb ₂ Al MeAl ₃ – estado sólido	Nb ₂ Al e MeAl ₃
37	30Al-55Nb-15V	L → Nb ₂ Al Nb ₃ Al – estado sólido MeAl ₃ – solid state	Nb ₂ Al
38	33Al-52Nb-15V	L → Nb ₂ Al MeAl ₃ – estado sólido	Nb ₂ Al
39	55Al-30Nb-15V	L → Nb ₂ Al L → Nb ₂ Al + MeAl ₃ L → CCC + MeAl ₃	CCC, Nb ₂ Al e MeAl ₃
40	60Al-25Nb-15V	L → MeAl ₃ L → CCC + MeAl ₃	CCC e MeAl ₃
41	65Al-20Nb-15V	L → MeAl ₃ L → CCC + MeAl ₃	CCC e MeAl ₃
42	55Al-25Nb-20V	L → BCC L → CCC + MeAl ₃	CCC e MeAl ₃
43	25Al-70Nb-5V	L → Nb ₃ Al	Nb ₃ Al
44	25Al-60Nb-15V	L → Nb ₃ Al	Nb ₃ Al
45	25Al-55Nb-20V	L → Nb ₃ Al	Nb ₃ Al
46	27Al-58Nb-15V	L → Nb ₃ Al L + Nb ₃ Al → Nb ₂ Al	Nb ₃ Al e Nb ₂ Al
47	60Al-32Nb-8V	L → MeAl ₃ L → Nb ₂ Al + MeAl ₃	MeAl ₃ e Nb ₂ Al

Continua

Conclusão			
48	50Al-42Nb-8V	$L \rightarrow Nb_2Al$ MeAl ₃ – estado sólido	MeAl ₃ e Nb ₂ Al
49	50Al-38Nb-12V	$L \rightarrow Nb_2Al$ MeAl ₃ – estado sólido	Nb ₂ Al
50	60Al-35Nb-5V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L \rightarrow Nb_2Al + MeAl_3$	MeAl ₃ e Nb ₂ Al
51	55Al-40Nb-5V	$L \rightarrow Nb_2Al$ $L \rightarrow Nb_2Al + MeAl_3$	MeAl ₃ e Nb ₂ Al
52	45Al-47Nb-8V	$L \rightarrow Nb_2Al$ MeAl ₃ – estado sólido	Nb ₂ Al
53	32Al-48Nb-20V	$L \rightarrow Nb_2Al$ MeAl ₃ – estado sólido	Nb ₂ Al
54	32Al-43Nb-25V	$L \rightarrow CCC$	CCC
55	62Al-18Nb-20V	$L \rightarrow MeAl_3$ $L \rightarrow CCC + MeAl_3$	CCC e MeAl ₃
56	66Al-5Nb-29V	$L \rightarrow MeAl_3 + V_5Al_8$ $L + MeAl_3 \rightarrow V_5Al_8$	MeAl ₃ e V ₅ Al ₈

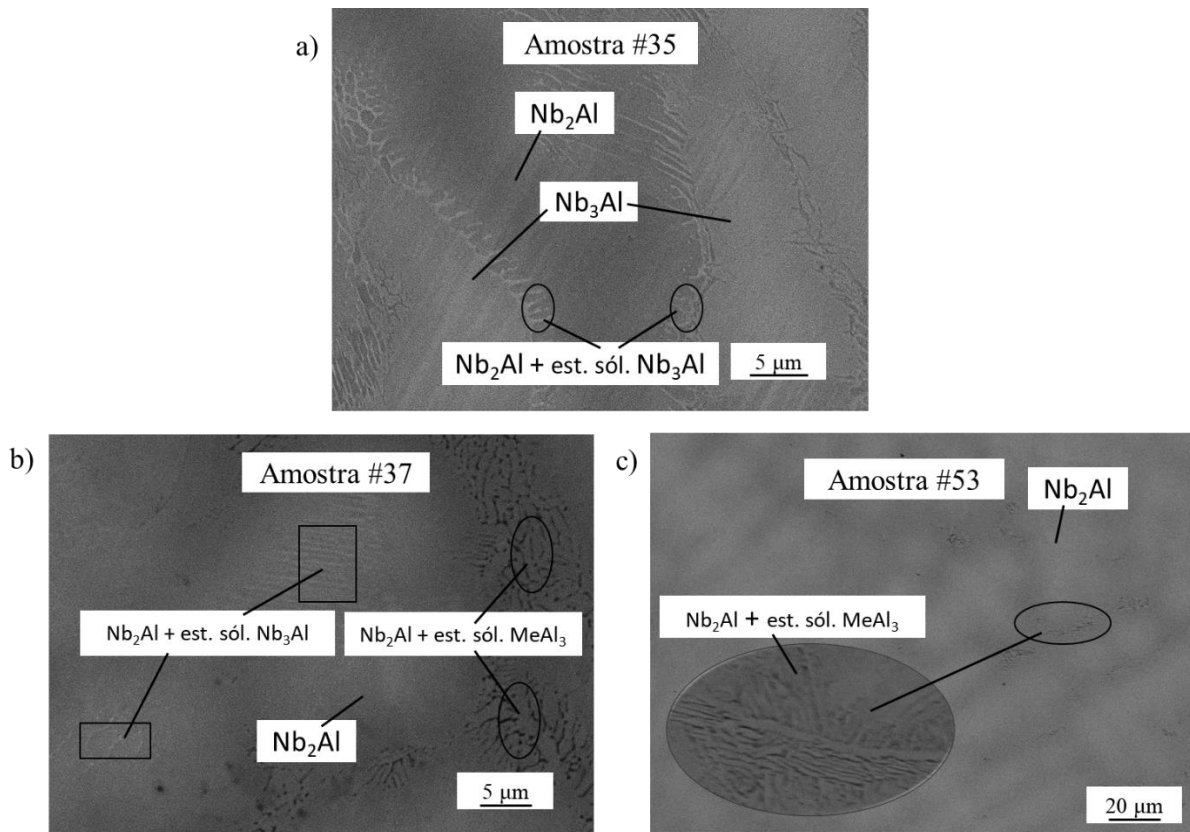
Fonte: (O autor)

3.3.2.1 Região rica em Nb (vizinhança de U_I)

As amostras (i) #1, #21, #33, #35, #43-46, (ii) #37-38 e #53 e (iii) #7, #17-18, #20, #22, #23 e #54 apresentaram precipitação primária de Nb₃Al, Nb₂Al e CCC, respectivamente. As amostras #1, #33, #43-45 são monofásicas Nb₃Al, o que é razoável considerando que elas estão posicionadas na linha de 25 % at. Al, exceto a #33. Para uma liga com composição dessa última amostra (#33), a solidificação começa com a formação da fase Nb₃Al pobre em Al, a qual se enriquece em Al com o progresso da solidificação. Depois da precipitação primária de Nb₃Al, as ligas com composições das amostras #21, #35 e #46 formam Nb₂Al de acordo com a reação monovariante peritética $L + Nb_3Al \rightarrow Nb_2Al$. Na micrografia da amostra #35, Figura 6.a, precipitados primários de Nb₃Al são circundados por uma estrutura mista de Nb₃Al+Nb₂Al e uma região monofásica Nb₂Al. A estrutura mista é interpretada como produto da precipitação no estado sólido de Nb₃Al na fase Nb₂Al rica em Nb, o que está em concordância com a significativa mudança na solubilidade com a temperatura para a fase Nb₂Al (SILVA *et al.*, 2019). Os caminhos de solidificação de ligas com composições das amostras #21 e #46 são equivalentes ao caminho de solidificação de uma liga com composição da amostra #35 e esses resultados sugerem a natureza peritética da linha p²-U_I na Figura 5. Ligas com composições das amostras #37-38 e #53 solidificam com precipitação primária de Nb₂Al, porém a amostra #37 também exibe a precipitação no estado sólido de Nb₃Al a partir de Nb₂Al rico em Nb no centro dos braços dendríticos, como mostrado na Figura 6.b. Essas amostras exibem diferentes tons de cinza na fase Nb₂Al, a partir do centro

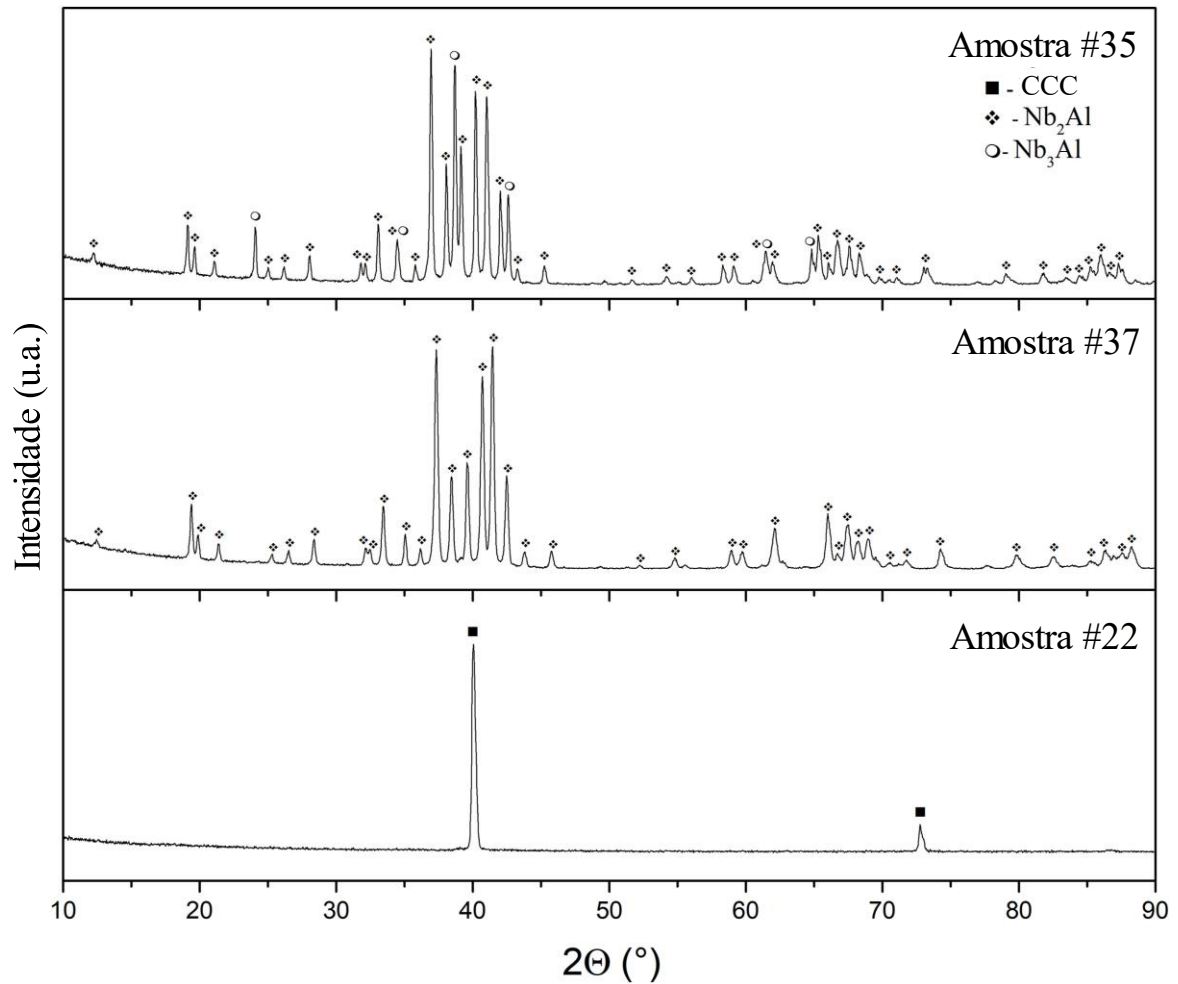
até as bordas dos braços dendríticos, o que corresponde ao esperado aumento na fração de Al durante o crescimento, levando à precipitação no estado sólido de MeAl_3 nas últimas regiões a se solidificar, como pode ser observado na micrografia da amostra #53 (Figura 6.c). As amostras #7, #17-18, #20, #22, #23 e #54 são todas monofásicas CCC, o que sugere que a solidificação ocorra com a composição do líquido enriquecendo em Al e seguindo uma direção aproximadamente paralela à linha monovariante U_I - U_{II} . Isso está compatível com as temperaturas *liquidus* similares em composições próximas a 65 % at. Nb nos sistemas binários Al-Nb e Nb-V (~2200 e ~2100 °C, respectivamente) (JORDA; MULLER; FLÜKIGER, 1980; SMITH; CARLSON, 1983). Os difratogramas de raios X de algumas amostras representativas dessa região do sistema são apresentados na Figura 7. Os caminhos de solidificação de ligas com as composições das amostras produzidas nesta região do ternário e a tendência de queda da temperatura em direção à região rica em Al do sistema nos permite propor uma transformação envolvendo L, Nb_3Al , Nb_2Al e CCC como uma reação invariante ternária de classe II (U_I : $\text{L} + \text{Nb}_3\text{Al} \rightarrow \text{CCC} + \text{Nb}_2\text{Al}$). Uma reação invariante de classe I não é possível existir considerando a ausência de CCC em todas as amostras que apresentam precipitação primária de Nb_2Al ou Nb_3Al , bem como a ausência dessas duas fases nas amostras #7, #22 e #54. Uma reação invariante ternária de classe III também não é provável devido à necessidade da existência de uma região monofásica Nb_2Al com composição dentro de um *tie-triangle* formado por L+CCC+ Nb_3Al e em uma temperatura imediatamente inferior àquela da hipotética transformação invariante.

Figura 6 - Micrografias das amostras da região rica em Nb do sistema: a) Amostra #35, b) Amostra #37 e c) Amostra #53.



Fonte: (O autor).

Figura 7 - Difratomogramas de raios X de algumas amostras representativas da região rica em Nb do sistema Al-Nb-V.



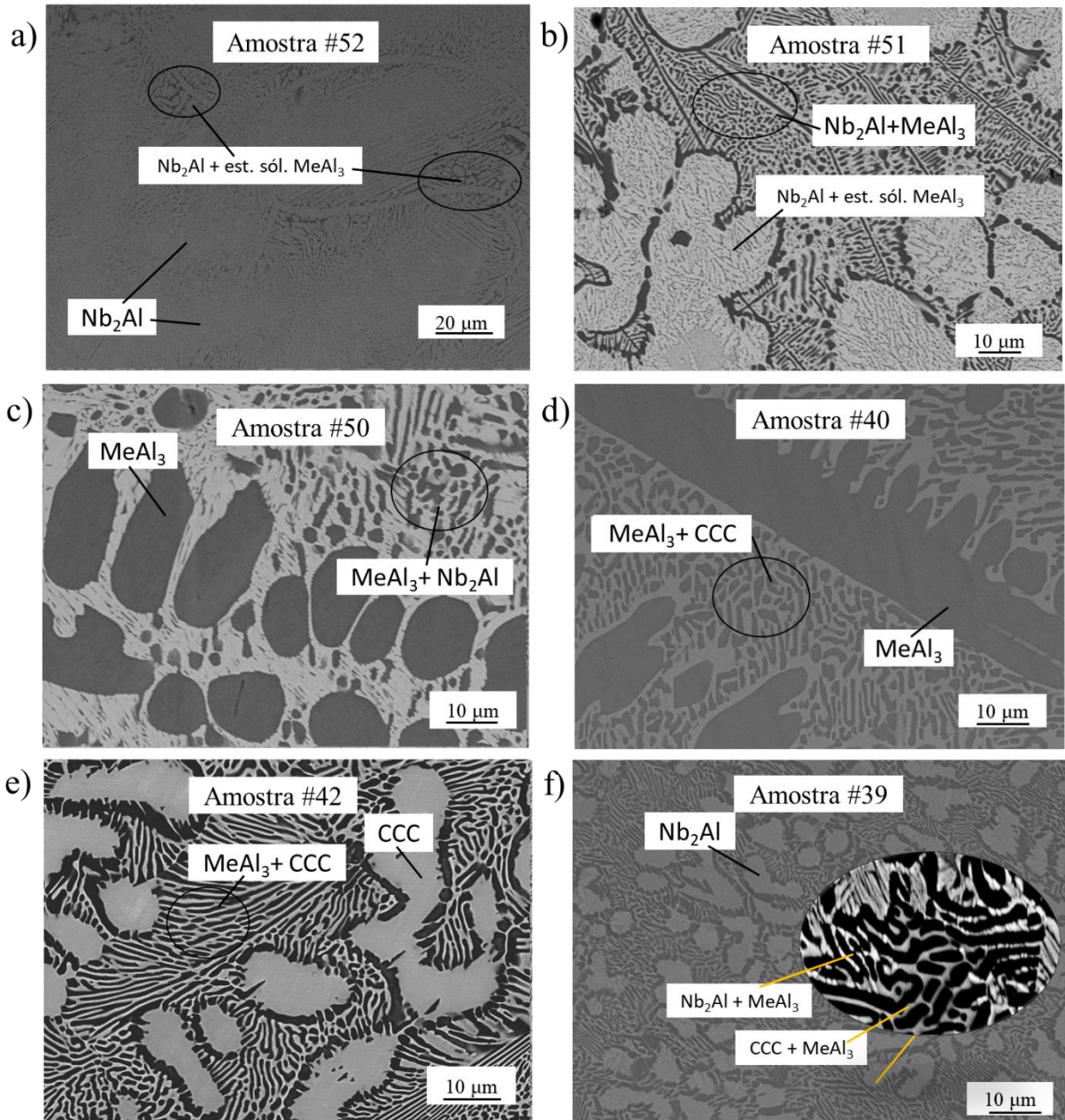
Fonte: (O autor).

3.3.2.2 Região central (vizinhança de U_{II})

As amostras (i) #11, #24, #32, #34, #36, #39 #48-49, #51-53, (ii) #2-3, #5, #15-16, #25-26, e #42, e (iii) #40-41, #47, #50 e #55 apresentam precipitação primária de Nb_2Al , CCC e MeAl_3 , respectivamente. A microestrutura da amostra #52, Figura 8.a, é similar às microestruturas das amostras #37-38 e #53, mas exhibe mais claramente o microconstituente observado na última região a se solidificar dessas amostras, isto é, precipitação no estado sólido de MeAl_3 nas regiões ricas em Al da fase Nb_2Al . Todas as amostras da região de precipitação primária de Nb_2Al apresentam essa característica, particularmente aquelas que possuem quantidades de Al acima de 45 % at. Esse microconstituente bifásico é observado nos precipitados primários de Nb_2Al na amostra #51, Figura 8.b, a qual também exhibe o

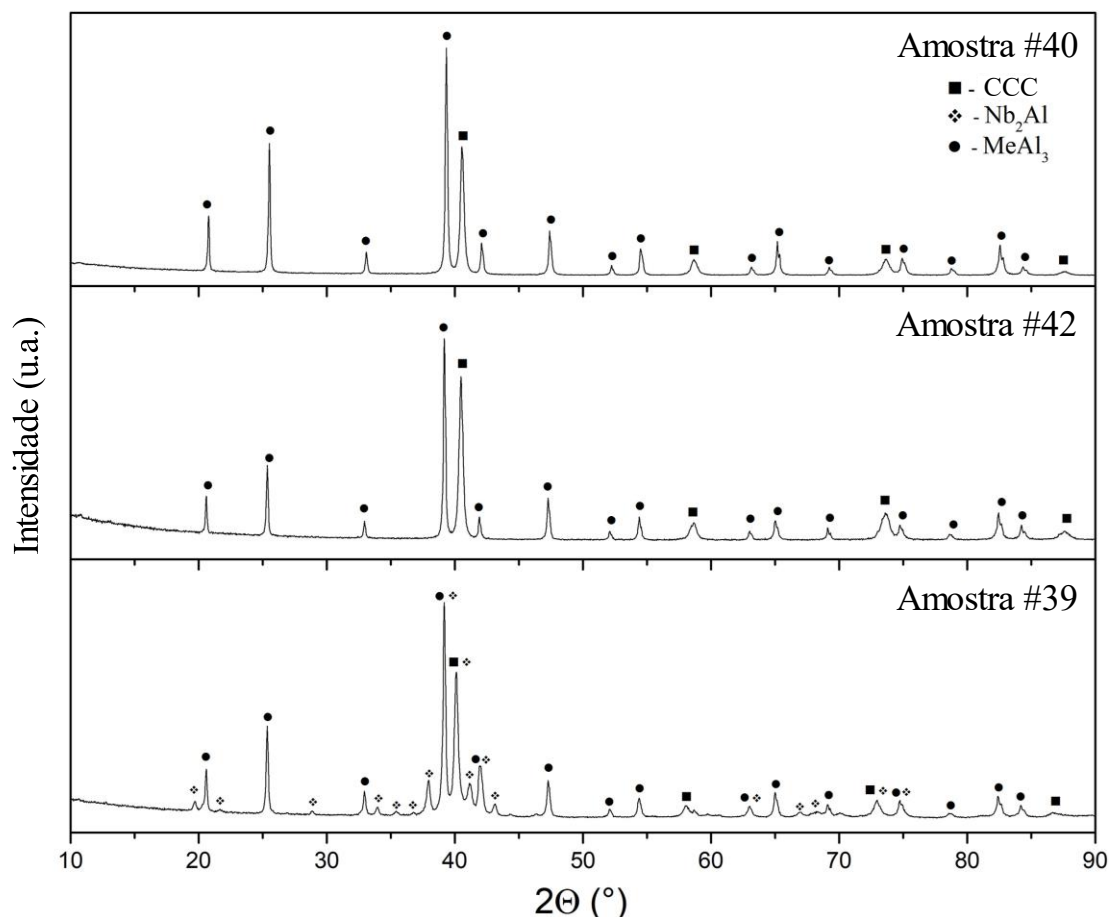
microconstituente do tipo eutético $\text{Nb}_2\text{Al}+\text{MeAl}_3$ nas últimas regiões a se solidificarem, formado de acordo com a linha monovariante e- U_{II} . As amostras #47 e #50 estão posicionadas no lado oposto dessa linha monovariante, com precipitação primária de MeAl_3 seguida da decomposição do líquido remanescente em $\text{Nb}_2\text{Al}+\text{MeAl}_3$, como mostrado na Figura 8.c para a amostra #50. Uma liga com composição da amostra #40, Figura 8.d, também começa a solidificação com precipitação primária de MeAl_3 , mas exibe o microconstituente eutético $\text{CCC}+\text{MeAl}_3$ circundando os precipitados primários, a partir da linha monovariante $\text{U}_{\text{II}}-\text{U}_{\text{III}}$. A amostra #42, cuja micrografia é apresentada na Figura 8.e, bem como a amostra #15, estão posicionadas no lado oposto dessa linha monovariante, exibindo precipitados primários de CCC envolvidos pelo microconstituente do tipo eutético $\text{CCC}+\text{MeAl}_3$. Uma liga com composição da amostra #39, Figura 8.f, começa a solidificação com precipitação primária da fase Nb_2Al , dentro da qual a precipitação no estado sólido MeAl_3 é observada. A solidificação desta liga prossegue com a formação dos microconstituintes do tipo eutético $\text{Nb}_2\text{Al}+\text{MeAl}_3$ e $\text{CCC}+\text{MeAl}_3$. Os difratogramas de raios X das amostras #39-40 e #42, mostrados na Figura 9, suportam a interpretação aqui apresentada para essa região da projeção *liquidus*. As amostras #2, #16 e #26 são todas monofásicas CCC, o que está de acordo com o largo campo de estabilidade de CCC nessa região nas seções isotérmicas disponíveis na literatura (RAMAN, 1966; SANTOS *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2019). Depois da solidificação completa com formação da fase CCC, ligas com composições das amostras #3, #5 e #25 apresentam precipitação no estado sólido de MeAl_3 , devido à supersaturação de Al na fase CCC a temperaturas mais baixas. A redução da solubilidade de Al com a temperatura na fase CCC está de acordo com o equilíbrio de fases a 1200 °C (SANTOS *et al.*, 2020a). A análise da solidificação dessas amostras nos permite propor que o ponto U_{II} está associado a uma reação invariante ternária de classe II: $\text{L} + \text{Nb}_2\text{Al} \rightarrow \text{CCC} + \text{MeAl}_3$, como mostrado na Tabela 4.

Figura 8 - Micrografias das amostras da região central do sistema: a) Amostra #52, b) Amostra #51, c) Amostra #50, d) Amostra #40, e) Amostra #42 e f) Amostra #39.



Fonte: (O autor).

Figura 9 - Difratomogramas de raios X de algumas amostras representativas da região central do sistema Al-Nb-V.



Fonte: (O autor).

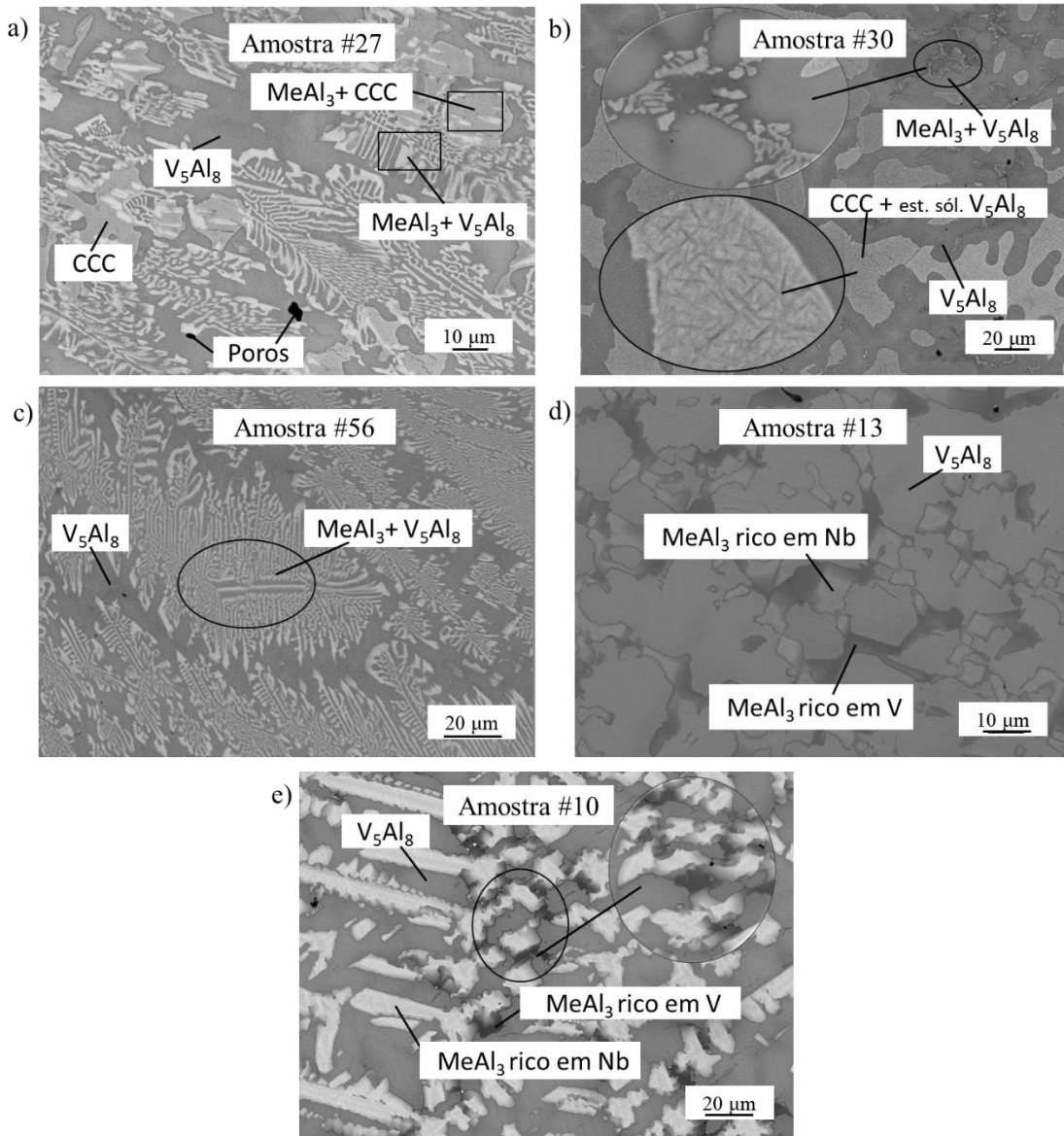
3.3.2.3 Região rica em Al (vizinhança de U_{III})

As amostras (i) #4, #27-30, (ii) #13 e (iii) #6, #8-10, #12, #14, #19 e #31 apresentaram precipitação primária CCC, V₅Al₈ e MeAl₃, respectivamente, enquanto uma liga com composição da amostra #56 exibe precipitação simultânea do microconstituente do tipo eutético MeAl₃+V₅Al₈ como seu evento inicial de solidificação. A amostra #28 exibe uma microestrutura equivalente àquelas das amostras #15 e #42, com precipitação do microconstituente do tipo eutético CCC+MeAl₃, depois da formação primária de CCC, confirmando a natureza eutética da linha monovariante U_{II}-U_{III}. A amostra #27, Figura 10.a, apresenta uma pequena fração de precipitados primários de CCC seguidos pelos microconstituintes eutéticos CCC+MeAl₃ e MeAl₃+V₅Al₈, de acordo com as linhas monovariantes U_{II}-U_{III} e U_{III}-p⁴, respectivamente. Esses resultados indicam a natureza eutética da linha monovariante U_{III}-p⁴ nas vizinhanças de U_{III}. Além disso, os microconstituintes

eutéticos são circundados por regiões de V_5Al_8 , as quais são as últimas regiões a se solidificarem, o que pode ser notado pela presença de porosidades nessas regiões. Nas amostras #29-30, a fase primária CCC é circundada por V_5Al_8 , formado periteticamente de acordo com a linha monovariante p^3-U_{III} , seguido pela precipitação do eutético $MeAl_3+V_5Al_8$, formado a partir da linha monovariante $U_{III}-p^4$. A presença desse microconstituente do tipo eutético é mais bem apresentada na imagem amplificada da Figura 10.b. É importante mencionar que a fase V_5Al_8 exibe um gradiente de contraste de cinza, formado devido à variação do teor de Al em função da temperatura, o que é consistente com a proposta para essa fase no sistema Al-V (RICHTER; IPSE, 2000), bem como com a baixa solubilidade de Nb na fase V_5Al_8 a 1200 °C (SANTOS *et al.*, 2020a). A imagem amplificada na Figura 10.b mostra agulhas pretas dentro da fase CCC, as quais são interpretadas como uma outra fase precipitada no estado sólido devido à considerável diminuição da solubilidade de Al em CCC em temperaturas mais baixas, em concordância com o Al-V (RICHTER; IPSE, 2000). Essa fase não foi identificada experimentalmente, mas pode ser associada tanto a $MeAl_3$ quanto a V_5Al_8 considerando a seção isotérmica a 1200 °C do sistema Al-Nb-V, mostrada na Figura 2. A amostra #56, Figura 10.c, está situada sobre a linha monovariante $U_{III}-p^4$ e começa a solidificação com a precipitação do microconstituente do tipo eutético $MeAl_3+V_5Al_8$, o qual é circundado por uma região monofásica V_5Al_8 .

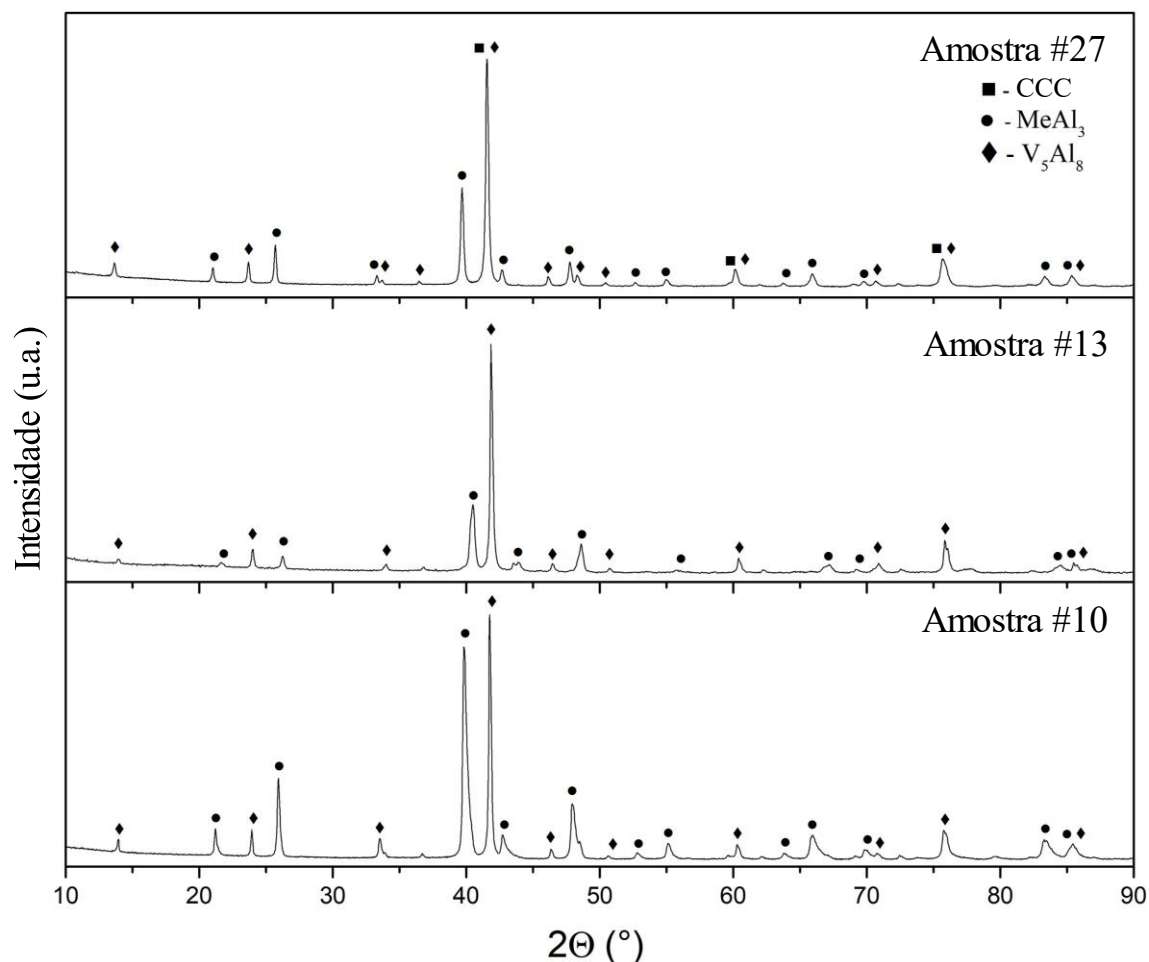
A amostra #13, Figura 10.d, exibe precipitação primária de V_5Al_8 seguida pela região monofásica de $MeAl_3$, na qual um gradiente de concentração de V também é observado. Isso sugere que a linha monovariante $U_{III}-p^4$ apresenta uma natureza eutética perto de U_{III} , como encontrado nas amostras #4, #27, #29-30 e #56, e uma natureza do tipo peritética perto de p^4 . A microestrutura da amostra #10 é apresentada na Figura 10.e, como representante do comportamento de solidificação de ligas com composições das amostras #6, #8-10, #12, #14 e #19, nas quais a precipitação primária da fase $MeAl_3$ rica em Nb é seguida pela formação peritética de V_5Al_8 a partir da linha monovariante $U_{III}-p^4$. A solidificação dessas ligas termina no sistema binário Al-V com a formação de VAl_3 de acordo com a reação peritética $L + V_5Al_8 \rightarrow VAl_3$. Uma liga com composição da amostra #31, por sua vez, começa a solidificação com precipitados primários de $MeAl_3$, os quais enriquecem em V com o progresso da solidificação, enquanto a composição do líquido se move em direção a maiores concentrações de Al, com a formação de CFC-Al no final da solidificação. Os difratogramas de raios X das amostras #10, #13 e #27 são apresentados na Figura 11.

Figura 10 - Micrografias das amostras da região rica em Al do sistema: a) Amostra #27, b) Amostra #30, c) Amostra #56, d) Amostra #13 e e) Amostra #10.



Fonte: (O autor)

Figura 11 - Difratogramas de raios X de algumas amostras representativas da região rica em Al do sistema Al-Nb-V.



Fonte: (O autor)

3.4 Conclusões parciais – investigação experimental

A parte experimental deste trabalho, descrita neste capítulo, gerou dois artigos científicos. As propostas de seção isotérmica a 1200 °C e projeção *liquidus* para o sistema Al-Nb-V foram publicadas na *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* (SANTOS *et al.*, 2020a) e na revista *Calphad* (SANTOS *et al.*, 2020b), respectivamente.

A seção isotérmica a 1200 °C foi determinada a partir da análise microestrutural de 23 amostras fundidas tratadas termicamente a 1200 °C por 10 dias. A região rica em Nb do sistema foi melhor estudada em comparação com os trabalhos anteriores. A solubilidade de Al na fase CCC foi mais bem descrita, especialmente na região rica em Nb e aumenta com o aumento do teor de V das amostras. O limite de solubilidade de V na fase Nb_3Al é de aproximadamente 22 % at., o que está em concordância com os resultados de Jiao *et al* (2005). Além disso, os compostos de mesma estrutura cristalina NbAl_3 e VAl_3 não formam

solubilidade completa entre si, o que está de acordo com as propostas anteriores (RAMAN, 1966; WANG *et al.*, 2019). No entanto, a partir do uso da técnica de pares de difusão, foi possível mostrar que a separação ocorre próxima ao binário Al-Nb em vez de próxima ao lado Al-V, como havia sido proposto pelos outros autores (RAMAN, 1966; WANG *et al.*, 2019). Não foram encontrados sinais da presença do suposto composto ternário NbVAl₂ nas temperaturas de 1200 e 1000 °C. Por fim, a fase Nb₂Al dissolve até 26 % at. de V e a solubilidade de Nb na fase V₅Al₈ é muito pequena, não excedendo 1 % at.

A proposta de projeção *liquidus*, por sua vez, foi obtida a partir da análise microestrutural de 56 amostras no estado bruto de fusão. O campo de precipitação primária da fase CCC é dominante, o que era esperado tendo em vista a sua extensão nos sistemas binários limítrofes (JORDA; MULLER; FLÜKIGER, 1980; MURRAY, 1989; RUDY, 1969). Por outro lado, o campo de precipitação primária da fase V₅Al₈ é restrito à uma pequena região próxima ao binário Al-V. Os campos de precipitação primária das fases Nb₂Al, Nb₃Al e MeAl₃ exibem uma extensão intermediária em relação aos campos de CCC e V₅Al₈. Todas as três reações invariantes ternárias observadas são do tipo transição (classe II) (i) U_I: L + Nb₃Al → CCC + Nb₂Al, (ii) U_{II}: L + Nb₂Al → CCC + MeAl₃ e (iii) U_{III}: L + CCC → MeAl₃ + V₅Al₈. As linhas monovariantes de natureza eutética são (i) e-U_{II} e (ii) U_{II}-U_{III}; e as monovariantes de natureza peritética são (i) p¹-U_I, (ii) p²-U_I, (iii) U_I-U_{II} e (iv) p³-U_{III}. A linha monovariante U_{III}-p⁴, por sua vez, tem uma mudança de natureza de eutética (próximo a U_{III}) para peritética (próximo a p⁴).

4 Modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V

4.1 Revisão Bibliográfica

4.1.1 Os binários limítrofes

Sistema Al-Nb

Em relação à modelagem termodinâmica, He, Stein e Palm (2015) utilizaram o método *Calphad* para realizar uma reavaliação termodinâmica do sistema Al-Nb com o intuito de obter um conjunto de dados termodinâmicos, coerentes e auto-consistentes, para alimentar a avaliação termodinâmica do sistema ternário Co-Al-Nb. Para a reavaliação do binário Al-Nb, foram utilizados como base os resultados experimentais de Jorda, Muller e Flükiger (1980) na região rica em Nb, a temperatura de fusão congruente encontrada por Witusiewicz *et al.*

(2009) para o composto NbAl_3 e as entalpias de formação calculadas para os compostos intermediários do sistema Al-Nb (MAHDOUK; GACHON; BOUIRDEN, 1998). A base de dados resultante permitiu a obtenção de seções isotérmicas do sistema Co-Al-Nb mais condizentes com os resultados experimentais (HE; STEIN; PALM, 2015) em comparação com as seções obtidas utilizando as modelagens pré-existentes do binário Al-Nb realizado por Witusiewicz *et al.* (2009). Além disso o binário Al-Nb calculado está em melhor concordância com os resultados experimentais de Jorda, Muller e Flükiger (1980) em comparação à modelagem termodinâmica anterior (WITUSIEWICZ *et al.*, 2009). Portanto, a descrição termodinâmica proposta por He, Stein e Palm (2015) foi utilizada neste trabalho na modelagem do ternário Al-Nb-V.

Sistema Al-V

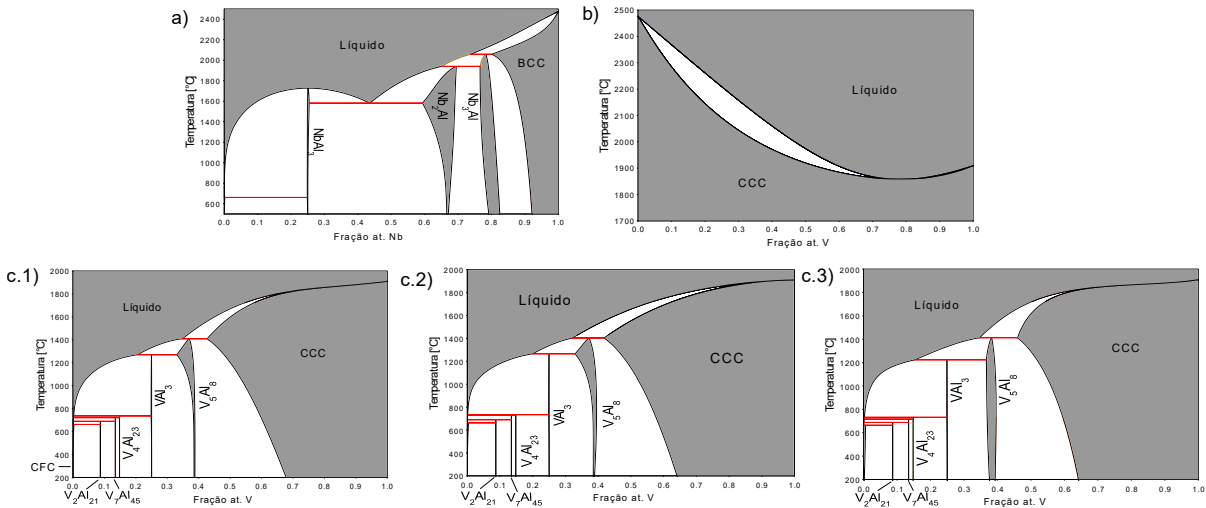
Em relação ao sistema Al-V, as três mais recentes descrições termodinâmicas propostas já utilizam os resultados do último trabalho experimental do sistema realizado por Richter e Ipser (2000). Essas três modelagens propostas por Gong *et al.* (2004), Lindahl *et al.* (2015) e Kroupa *et al.* (2017) possuem pontos fortes e pontos fracos e não existe um consenso acerca da melhor descrição para este sistema. Pode-se inferir que as duas mais recentes são mais adequadas pois utilizam dados de DFT e estão ligadas, na sua origem, ao desenvolvimento de bases de dados para sistemas ternários como o Al-Ti-V para a descrição proposta por Lindahl *et al.* (2015) e Al-Si-V para a modelagem proposta por Kroupa *et al.* (2017). No entanto, por ser mais antiga, a modelagem proposta por Gong *et al.* (2004) já foi utilizada na descrição de outros sistemas ternários como o Al-Mo-V (HU *et al.*, 2017), por exemplo. Dessa forma, decidiu-se utilizar essas três modelagens do sistema Al-V (GONG *et al.*, 2004; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; LINDAHL *et al.*, 2015) para descrever termodinamicamente o sistema ternário Al-Nb-V.

Sistema Nb-V

Para o sistema Nb-V, existe na literatura somente uma proposta de modelagem termodinâmica (KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994) e, portanto, é a utilizada no desenvolvimento desta etapa do presente trabalho.

Os diagramas binários resultantes dos cálculos realizados usando as cinco descrições termodinâmicas para os três sistemas binários limítrofes estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Diagramas resultantes dos cálculos realizados usando as descrições termodinâmicas dos sistemas a) Al-Nb proposta por He *et al.*, b) Nb-V proposta por Kumar, c.1) Al-V proposta por Lindahl *et al.*, c.2) Al-V proposta por Kroupa *et al.* e c.3) Al-V proposta por Gong *et al.*



Fonte: (GONG *et al.*, 2004; HE; STEIN; PALM, 2015; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994; LINDAHL *et al.*, 2015). Adaptado.

4.2 Modelos termodinâmicos

Para descrever a energia livre de Gibbs das fases no presente trabalho, o *compound energy formalism* (CEF) foi adotado. Esse formalismo permite uma descrição adequada das propriedades termodinâmicas de cada fase, levando em consideração a existência de sub-redes no reticulado cristalino. O CEF é descrito em detalhes por Hillert (HILLERT, 2001) e suas equações podem descrever as energias de Gibbs de cada fase de forma individualizada.

Neste trabalho, foram utilizados os modelos termodinâmicos dos binários limítrofes disponíveis na literatura (GONG *et al.*, 2004; HE; STEIN; PALM, 2015; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994; LINDAHL *et al.*, 2015) para todas as fases. Não foram utilizados parâmetros termodinâmicos ternários para os aluminetos de V (V_2Al_{21} , V_4Al_{23} , V_7Al_{45} e V_5Al_8), os quais possuem solubilidade de Nb negligenciável.

Os nomes das fases CCC, CFC e Líquido adotadas na base de dados são, respectivamente, BCC_A2, FCC_A1 e Liquid, como habitualmente utilizados nas bases de dados públicas e comerciais. Os nomes das fases sólidas CCC e CFC são também referenciadas em suas formas curtas BCC e FCC, respectivamente.

4.2.1 Compostos estequiométricos

As fases V_2Al_{21} , V_4Al_{23} e V_7Al_{45} foram modeladas como compostos estequiométricos com as respectivas descrições: $(Al)_{0.9130}(V)_{0.0870}$, $(Al)_{0.8519}(V)_{0.1481}$ e $(Al)_{0.8654}(V)_{0.1346}$. Portanto, a expressão da energia livre de Gibbs para esses compostos é:

$$G_m^{V_pAl_q} = p \, {}^0G_V^{BCC} + q \, {}^0G_{Al}^{FCC} + a + bT + cT \ln T \quad (1)$$

onde p e q representam os índices estequiométricos dos compostos e a , b e c correspondem aos coeficientes ajustáveis do processo de otimização. ${}^0G_V^{BCC}$ e ${}^0G_{Al}^{FCC}$ são as energias de Gibbs molares das fases CCC (V) e CFC (Al), respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos binários foram os mesmos reportados nas referências escolhidas para o binário Al-V (GONG *et al.*, 2004; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; LINDAHL *et al.*, 2015) e parâmetros ternários para estes compostos binários não foram utilizados, visto que a solubilidade de Nb nesses aluminetos de V é negligenciável.

4.2.2 Fases solução

Líquido, CCC e CFC foram modeladas como fases solução usando modelos de sub-redes. A fase líquida foi modelada com uma única sub-rede substitucional de Al, Nb e V, descrita como (Al,Nb,V). As fases CCC e CFC possuem uma sub-rede específica para metais (aqui definido como Me = Al, Nb e V) e outra sub-rede para átomos intersticiais, embora as posições de rede para átomos intersticiais estejam vazias (Va) no presente caso. Os modelos $(Me)_1(Va)_3 - CCC$ e $(Me)_1(Va)_1 - CFC$ foram adotados para manter a consistência com outras descrições termodinâmicas de diferentes sistemas.

As energias livres de Gibbs para essas fases podem ser determinadas usando as equações do CEF:

$$G_m^\alpha = x_{Al} \, {}^0G_{Al}^\alpha + x_{Nb} \, {}^0G_{Nb}^\alpha + x_V \, {}^0G_V^\alpha + RT (x_{Al} \ln x_{Al} + x_{Nb} \ln x_{Nb} + x_V \ln x_V) + {}^{ex}G_m^\alpha \quad (2)$$

onde ${}^0G_{Al}^\alpha$, ${}^0G_{Nb}^\alpha$ e ${}^0G_V^\alpha$ são as energias livres de Gibbs molares dos elementos Al, Nb e V na fase α (também denominados GHSERAl, GHSERNb e GHSERV nesta seção), x_{Al} , x_{Nb} e x_V

são as frações dos elementos Al, Nb e V e o termo $^{ex}G_m^\alpha$ é a energia de Gibbs de excesso, a qual pode ser expressa pelos polinômios de Redlich-Kister (REDLICH; KISTER, 1948) da seguinte forma:

$$^{ex}G_m^\alpha = x_{Al}x_{Nb} \sum_{i=0}^n {}^iL_{Al,Nb}^\alpha (x_{Al}-x_{Nb})^i + x_{Al}x_V \sum_{i=0}^n {}^iL_{Al,V}^\alpha (x_{Al}-x_V)^i + x_{Nb}x_V \sum_{i=0}^n {}^iL_{Nb,V}^\alpha (x_{Nb}-x_V)^i + x_{Al}x_{Nb}x_V(v_{Al} {}^0L_{Al,Nb,V}^\alpha + v_{Nb} {}^1L_{Al,Nb,V}^\alpha + v_V {}^2L_{Al,Nb,V}^\alpha) \quad (3)$$

Onde ${}^0L_{Al,Nb,V}^\alpha$, ${}^1L_{Al,Nb,V}^\alpha$ e ${}^2L_{Al,Nb,V}^\alpha$ são os parâmetros avaliados no presente trabalho e variam com a temperatura de acordo com a seguinte equação:

$${}^iL_{Al,Nb,V}^\alpha = a + bT + cT \ln T \quad (4)$$

onde a , b e c são os coeficientes ajustáveis utilizados nesse trabalho.

4.2.3 Fases intermediárias não-estequiométricas

As fases Nb_3Al , Nb_2Al , $MeAl_3$ ($Me = V$ ou Nb) e V_5Al_8 também foram modeladas como fases solução usando o modelo de sub-redes.

O modelo termodinâmico adotado para a fase V_5Al_8 foi o mesmo adotado nas três modelagens mais recentes do binário Al-V disponíveis na literatura (GONG *et al.*, 2004; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; LINDAHL *et al.*, 2015), isto é, $(Al)_{0.4616}(Al,V)_{0.1538}(Al,V)_{0.2308}(V)_{0.1538}$. Nessa fase as posições cristalográficas $24g$ e $8c$ são consideradas na primeira sub-rede, as posições $12e$ são consideradas na segunda sub-rede, as posições $8c$ na terceira e a quarta sub-rede leva em consideração as posições *Wyckoff* $12e$. O Nb não foi considerado no modelo desta fase, visto que os resultados experimentais mostraram que a solubilidade de Nb na fase V_5Al_8 é negligenciável (JHONG *et al.*, 2020; RAMAN, 1966; SANTOS *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2019). Os compostos iso-estruturais $NbAl_3$ e VAl_3 foram tratados como a mesma fase, aqui denominada $MeAl_3$, e o modelo termodinâmico dessa fase foi o mesmo utilizado na descrição dos binários: $(Al,Nb)_{0.75}(Al,Nb,V)_{0.25}$. As posições *Wyckoff* $2b$ e $4d$, ocupadas preferencialmente pelo Al, são tratadas como a primeira sub-rede e as posições $2a$ são consideradas na segunda sub-rede. Os modelos termodinâmicos adotados para as fases Nb_3Al e Nb_2Al foram

$(\text{Al},\text{Nb})_{0.25}(\text{Nb},\text{V})_{0.75}$ e $(\text{Al},\text{Nb},\text{V})_{0.3333}(\text{Nb})_{0.1333}(\text{Nb},\text{V})_{0.5333}$, respectivamente. O V foi considerado como espécie substitucional na sub-rede do Nb na fase Nb_3Al e nas sub-redes do Nb e do Al na fase Nb_2Al de forma a permitir a descrição da solubilidade de V nesses compostos observada na literatura (JHONG *et al.*, 2020; RAMAN, 1966; SANTOS *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2019). Na fase Nb_3Al as posições *Wyckoff 2a* são consideradas na primeira sub-rede e as posições *6c* na segunda sub-rede. A fase Nb_2Al , também conhecida como fase *sigma*, já foi extensamente estudada e o modelo termodinâmico de três sub-redes é considerado o mais adequado a partir de estudos recentes de refinamento *Rietveld* de dados de difratometria de raios X (JOUBERT, 2008). Nessa fase as posições *2a* e *8i* são consideradas na primeira sub-rede, as posições *4g* na segunda sub-rede e as posições *8i* e *8j* na terceira sub-rede. Modelos termodinâmicos similares - para todas essas fases intermediárias não-estequiométricas - foram adotados, por exemplo, por He, Qin e Stein para modelar o sistema ternário Al-Nb-Fe (HE; QIN; STEIN, 2017). As posições *Wyckoff* desses compostos intermediários não-estequiométricos, bem como os modelos termodinâmicos adotados são apresentados na Tabela 6. Outros dados cristalográficos de cada uma das fases já foram apresentados anteriormente na Tabela 1.

As funções de energia livre de Gibbs para essas fases são ilustradas aqui utilizando a fase Nb_3Al $(\text{Al},\text{Nb})_{0.25}(\text{Nb},\text{V})_{0.75}$ como exemplo.

$$\begin{aligned}
 G_m^{\text{Nb}_3\text{Al}} = & [y_{\text{Al}}^{(1)} y_{\text{Nb}}^{(2)} G_{\text{Al}_0.25\text{Nb}_0.75}^\circ + y_{\text{Al}}^{(1)} y_{\text{V}}^{(2)} G_{\text{Al}_0.25\text{V}_0.75}^\circ + y_{\text{Nb}}^{(1)} y_{\text{Nb}}^{(2)} G_{\text{Nb}_0.25\text{Nb}_0.75}^\circ + \\
 & y_{\text{Nb}}^{(1)} y_{\text{V}}^{(2)} G_{\text{Nb}_0.25\text{V}_0.75}^\circ] + 0.25RT \left(y_{\text{Al}}^{(1)} \ln y_{\text{Al}}^{(1)} + y_{\text{Nb}}^{(1)} \ln y_{\text{Nb}}^{(1)} \right) + 0.75RT \left(y_{\text{Nb}}^{(2)} \ln y_{\text{Nb}}^{(2)} + \right. \\
 & \left. y_{\text{V}}^{(2)} \ln y_{\text{V}}^{(2)} \right) + y_{\text{Al}}^{(1)} y_{\text{Nb}}^{(1)} \left[y_{\text{Nb}}^{(2)} \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Al},\text{Nb}:\text{Nb}} (y_{\text{Al}}^{(1)} - y_{\text{Nb}}^{(1)})^i + y_{\text{V}}^{(2)} \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Al},\text{Nb}:\text{V}} (y_{\text{Al}}^{(1)} - \right. \\
 & \left. y_{\text{Nb}}^{(1)})^i \right] + y_{\text{Nb}}^{(2)} y_{\text{V}}^{(2)} \left[y_{\text{Al}}^{(1)} \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Al}:\text{Nb},\text{V}} (y_{\text{Nb}}^{(2)} - y_{\text{V}}^{(2)})^i + y_{\text{Nb}}^{(1)} \sum_{i=0}^n {}^i L_{\text{Nb}:\text{Nb},\text{V}} (y_{\text{Nb}}^{(2)} - y_{\text{V}}^{(2)})^i \right]
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

onde $y_i^{(n)}$ é a fração do elemento i na sub-rede n , $G_{\text{Al}_0.25\text{Nb}_0.75}^\circ$ é a energia de Gibbs do *end-member compound* $\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}$ e ${}^i L_{\text{Al},\text{Nb}:\text{Nb}}$ é o parâmetro de interação entre Al e Nb na primeira sub-rede quando a segunda sub-rede é ocupada apenas por Nb. As ocupações das outras sub-redes pelas outras espécies são descritas pelos parâmetros correspondentes. Os parâmetros ${}^i L$ são dependentes da temperatura como descrito na equação (4).

Tabela 6 - Posições *Wyckoff* e modelos termodinâmicos adotados para as fases intermediárias não-estequiométricas do sistema Al-Nb-V.

Fase	Posição <i>Wyckoff</i>	Modelo termodinâmico
Nb ₃ Al	Al (2a)	(Al,Nb) _{0.25} (Nb,V) _{0.75}
	Nb (6c)	
Nb ₂ Al	Al (2a)	(Al,Nb,V) _{0.3333} (Nb) _{0.1333} (Al,Nb,V) _{0.5333}
	Al (8i)	
	Nb (8i)	
	Nb (4g)	
MeAl ₃	Nb (8j)	(Al,Nb) _{0.75} (Al,Nb,V) _{0.25}
	Al (2b)	
	Al (4d)	
V ₅ Al ₈	Nb/V (2a)	(Al) _{0.4616} (Al,V) _{0.1538} (Al,V) _{0.2308} (V) _{0.1538}
	Al (8c)	
	Al (12e)	
	Al (24g)	
	V (8c)	
	V (8c)	
V (12e)		

Fonte: Pearson Crystal Data

4.3 Cálculos *ab-initio*

Cálculos *ab-initio* foram realizados de forma a estimar as energias de formação dos *end-members* envolvendo V para as fases Nb₂Al e Nb₃Al. Os cálculos de estrutura eletrônica por primeiros princípios foram realizados com o esquema Kohn-Sham da DFT (*Density Functional Theory*) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) usando o método PAW (*Projector Augmented Wave*) (DAL CORSO, 2014) como implementado no Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI *et al.*, 2009, 2017). Os cálculos foram realizados usando aproximação de gradiente não-polarizado dentro da parametrização *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) para efeitos de troca e correlação (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Para garantir soluções auto-consistentes para os *end-members* do sistema Al-Nb-V, foi utilizado um corte de energia e densidade de função de onda de 80 Ry e 800 Ry, respectivamente, e uma amostragem de 12x12x12 Monkhorst-Pack k-point na primeira zona de Brillouin (CHEN; SHANG; ZHANG, 2007; JIAO *et al.*, 2017; MONKHORST; PACK, 1976; SHANG; SHEN; TIAN, 2016; ZHANG *et al.*, 2015). Todos os parâmetros de rede foram otimizados e relaxados usando o algoritmo *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) atingindo uma convergência de estado fundamental de 10⁻⁵ Ry no total de energia e 10⁻⁴ por raios de Bohr nas forças totais que atuam nos núcleos. Todos os cálculos *ab-initio*

apresentados neste trabalho foram realizados em parceria com alguns membros do grupo de pesquisa *ComputEEL*, os quais são coautores do artigo sobre a modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V já publicado (SANTOS *et al.*, 2021).

4.4 Resultados e discussão

A primeira etapa dessa parte do trabalho foi a escolha de modelagens termodinâmicas auto consistentes dos sistemas binários associados ao ternário Al-Nb-V (GONG *et al.*, 2004; HE; STEIN; PALM, 2015; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994; LINDAHL *et al.*, 2015). A coerência com os dados experimentais foi usada como o critério de seleção dessas modelagens termodinâmicas, como discutido anteriormente.

Diferentemente das modelagens dos binários Al-Nb (HE; STEIN; PALM, 2015) e Nb-V (KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994), a melhor descrição termodinâmica do sistema Al-V não está clara e, portanto, as três mais recentes descrições disponíveis na literatura (GONG *et al.*, 2004; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; LINDAHL *et al.*, 2015) foram utilizadas no presente trabalho. Dessa forma, foram obtidos três conjuntos de parâmetros termodinâmicos, um para cada versão do sistema Al-V utilizada. As fases foram descritas com os mesmos modelos termodinâmicos e o mesmo número de parâmetros para todas as três versões do ternário. As energias de formação dos *end-members* calculadas por *ab-initio* são apresentadas na Tabela 7. Aquelas que não alterariam as descrições dos sistemas binários foram incluídas na base de dados para iniciar o processo de otimização. Os parâmetros ternários foram otimizados usando o módulo *Parrot* do *software Thermo-Calc* (“Thermo-Calc Software”, www.thermocal.com), levando em consideração os dados experimentais apresentados por Santos *et al.* (2020a), Wang *et al.* (2019) e Jiao *et al.* (2005), bem como os cálculos *ab-initio* realizados neste trabalho. Os resultados de Jhong *et al.* (2020) e Raman (1966) não foram utilizados, uma vez que apresentam importantes discordâncias com os outros trabalhos citados. Os coeficientes de energia livre de Gibbs de cada fase, obtidos no final do processo de otimização, são apresentados na Tabela 8. Aqueles marcados em negrito correspondem aos coeficientes calculados pelo método *ab-initio*, apresentados na Tabela 7. As três bases de dados completas são encontradas nos Apêndices A, B e C.

Sobre o processo de otimização em si, a simples extrapolação dos sistemas binários não foi capaz de descrever satisfatoriamente o sistema ternário Al-Nb-V como esperado. Dessa forma, a otimização foi iniciada estimando os coeficientes independentes da

temperatura (coeficientes a na Equação 5) para as fases solução, exceto V_5Al_8 , de forma a obter os equilíbrios de três fases propostos por Santos *et al.* (2020) a 1200 °C. Como segundo passo, os coeficientes dependentes da temperatura (coeficientes b na Equação 5) foram estimados para melhorar a descrição da projeção *liquidus*. Essas estimativas foram feitas pelo método de tentativa e erro. Então, todos os dados experimentais coerentes disponíveis na literatura (JIAO *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2020a, 2020b; WANG *et al.*, 2019) foram incluídos no *Thermo-Calc* e os experimentos foram ponderados de acordo com a evolução do processo de otimização. É importante salientar que durante este processo, o comando *set-scale-variable* foi usado para manter os coeficientes dentro de valores razoáveis (entre +300 e -300 kJ/mol.atoms para os coeficientes a e entre +90 e -90 J/mol.atoms.K para os coeficientes b).

As seções isotérmicas a 1000, 1100, 1200, 1300 e 1500 °C, obtidas com os três conjuntos de parâmetros termodinâmicos, são apresentadas nas Figuras 13, 14, 15, 16 e 17, respectivamente. Os dados experimentais estão superpostos às seções isotérmicas e uma boa concordância pode ser observada. Mais especificamente, as seções isotérmicas calculadas descrevem bem: i) o gap de miscibilidade entre $NbAl_3$ e VAl_3 próximo ao sistema binário Al-Nb, como proposto por Santos *et al.* (2020a), ii) A solubilidade de V na fase Nb_3Al como proposto por Jiao *et al.* (2005) e Santos *et al.* (2020a), iii) As regiões de equilíbrio de três fases Nb_2Al - $NbAl_3$ -CCC e $NbAl_3$ -CCC- V_5Al_8 propostas Wang *et al.* (2019) e iv) as *tie-lines* entre CCC e Nb_3Al estabelecidas por Jiao *et al.* (2005).

Por fim de comparação, é importante enfatizar que as descrições termodinâmicas de Lindahl *et al.* (2015) e Kroupa *et al.* (2017) para o sistema Al-V levaram a resultados similares na modelagem do ternário Al-Nb-V. No entanto, tais descrições não permitiram um ajuste perfeito da solubilidade de Al na fase CCC próxima ao binário Al-V. Em contrapartida, a versão de Gong *et al.* (2005) para o sistema Al-V permitiu um melhor ajuste com os dados experimentais nessa região das seções isotérmicas. Contudo, os conjuntos de parâmetros termodinâmicos obtidos a partir das versões de Lindahl *et al.* (2015) e Kroupa *et al.* (2017) permitem melhores descrições do campo bifásico CCC+ Nb_3Al e do campo trifásico CCC+ Nb_3Al + Nb_2Al quando comparados com o conjunto de parâmetros obtidos a partir da modelagem de Gong *et al.* (2005) para o sistema binário Al-V. Isso se deve provavelmente aos elevados valores dos coeficientes subregulares ($a = +131633$ J/mol e $b = -43$ J/mol.K) reportados por Gong *et al.* (2005) para a fase CCC. De toda forma, três conjuntos de parâmetros termodinâmicos para o sistema Al-Nb-V são propostos no presente trabalho. A decisão de qual das descrições utilizar depende das escolhas feitas por cada usuário na

construção das bases de dados multicomponentes, tais como: qual descrição do sistema Al-V foi utilizada em outros sistemas ternários e/ou a aplicação pretendida para a base de dados.

As projeções *liquidus* (Figura 18), por sua vez, apresentaram boa concordância com os dados experimentais, com os campos de precipitação primária de todas as fases sendo bem descritos. No entanto, os três conjuntos de parâmetros termodinâmicos apresentados levaram à descrição de uma reação invariante ternária de classe I envolvendo as fases L, CCC, MeAl_3 e V_5Al_8 ($\text{L} \rightarrow \text{CCC} + \text{MeAl}_3 + \text{V}_5\text{Al}_8$). De acordo com o trabalho experimental, apresentado na seção 3.3.2 e Tabela 4, essa reação invariante ternária deveria ser de classe II. Todas as temperaturas calculadas para as reações invariantes ternárias, bem como as composições das fases envolvidas em cada reação invariante são apresentadas na Tabela 9.

Espera-se que esses três conjuntos de parâmetros termodinâmicos propostos neste trabalho sejam um importante passo para o desenvolvimento de bases de dados termodinâmicos para ligas de alta entropia refratárias contendo Al. Como mencionado anteriormente, os dados da modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V apresentados nesta tese foram publicados na revista *Calphad* (SANTOS *et al.*, 2021).

Tabela 7 – Energias de formação dos *end-members* calculadas por *ab-initio*.

Fase/Modelo	<i>End-member</i>	Energia de formação (kJ/mol.atoms)
$\text{Nb}_2\text{Al}/(\text{Al},\text{Nb},\text{V})_{0.3333}(\text{Nb})_{0.1333}(\text{Al},\text{Nb},\text{V})_{0.5333}$	$\text{Al}_{0.3333}\text{Nb}_{0.6666}$	-29.53
	$\text{Al}_{0.8666}\text{Nb}_{0.1333}$	-6.02
	$\text{Al}_{0.3333}\text{Nb}_{0.1333}\text{V}_{0.5333}$	-20.4
	$\text{Nb}_{0.4666}\text{Al}_{0.5333}$	-14.8
	$\text{Nb}_{0.4666}\text{V}_{0.5333}$	14.98
	Nb	6.85
	$\text{V}_{0.3333}\text{Nb}_{0.6666}$	1.69
	$\text{V}_{0.3333}\text{Nb}_{0.1333}\text{Al}_{0.5333}$	-14.42
	$\text{V}_{0.8666}\text{Nb}_{0.1333}$	3.13
	$\text{Nb}_3\text{Al}/(\text{Al},\text{Nb})_{0.25}(\text{Nb},\text{V})_{0.75}$	$\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}$
$\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}$		-12.45
$\text{Nb}_{0.25}\text{V}_{0.75}$		15.24
Nb		8.9

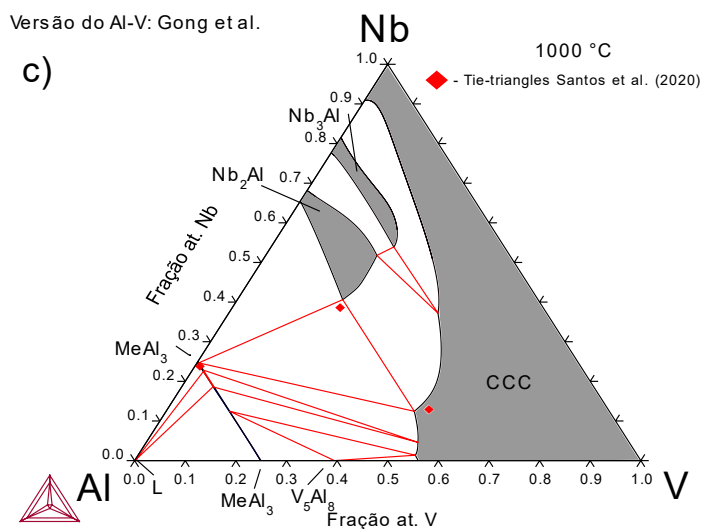
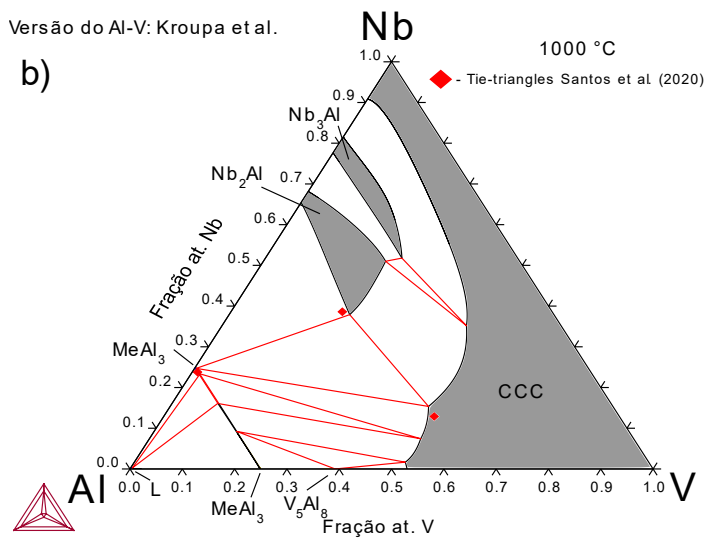
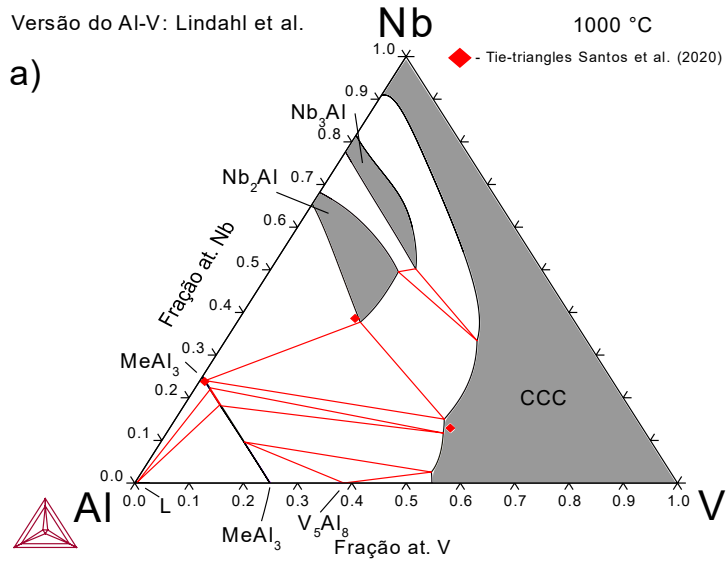
Fonte: (O autor).

Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos para as fases do sistema Al-Nb-V obtidos no presente trabalho. (entalpia: J/mol.atoms; entropia: J/mol atoms.K). Dados em negrito correspondem aos valores encontrados via cálculos ab-initio e apresentados na Tabela 7.

Fase	Modelo	Parâmetro	Valores de energia		
			Al-V – Lindahl <i>et al.</i>	Al-V – Kroupa <i>et al.</i>	Al-V – Gong <i>et al.</i>
Líquido	(Al,Nb,V)	${}^0L_{Al,Nb,V}^{Liquid}$	-276227+113.620*T	-237966+80.684*T	-91963-75.967*T
		${}^1L_{Al,Nb,V}^{Liquid}$	398536-297.292*T	399994-275.728*T	415454-241.586*T
		${}^2L_{Al,Nb,V}^{Liquid}$	288711-112.125*T	228276-42.542*T	168207+1.022*T
CCC	(Al,Nb,V) ₁ (Va) ₃	${}^0L_{Al,Nb,V:Va}^{BCC}$	119248+35.903*T	21567+55.185*T	-16622
		${}^1L_{Al,Nb,V:Va}^{BCC}$	-162550-14.951*T	-76249	-436125+135.666*T
		${}^2L_{Al,Nb,V:Va}^{BCC}$	-392499+56.981*T	-307794+48.854*T	-390456+115.582*T
Nb ₃ Al	(Al,Nb) _{0.25} (Nb,V) _{0.75}	${}^oG_{Al:V}^{Nb_3Al}$	-12450 +0.75*GHSERV+0.25*GHSERAI		
		${}^oG_{Nb:V}^{Nb_3Al}$	15240 +0.75*GHSERV+0.25*GHSERNb		
		${}^0L_{Al:Nb,V}^{Nb_3Al}$	-15332-3.362*T	-7622-1.272*T	-38191
		${}^1L_{Al:Nb,V}^{Nb_3Al}$	-7983-1.481*T	-5899	0
		${}^0L_{Al:Nb,V}^{Nb_3Al}$	-32959+2.897*T	-27576+2.438*T	-89478+40.394*T
Nb ₂ Al	(Al,Nb,V) ₀ .3333(Nb) _{0.13} 33(Al,Nb,V)) _{0.5333}	${}^oG_{Al:Nb:V}^{Nb_2Al}$	-20400 +3.141*T	-20400 +3.602*T	-20400 -2.451*T
		${}^oG_{V:Nb:Al}^{Nb_2Al}$	-14420 +0.3333*GHSERV+0.1333*GHSERNb +0.5333*GHSERAI		
		${}^oG_{V:Nb:Nb}^{Nb_2Al}$	1690 +0.3333*GHSERV+0.6667*GHSERNb		
		${}^oG_{V:Nb:V}^{Nb_2Al}$	3130 +0.8667*GHSERV+0.1333*GHSERNb		
		${}^0L_{Al:Nb:Nb,V}^{Nb_2Al}$	-2871-14.282*T	-1088-9.376*T	-34104+4.643*T
		${}^0L_{Al,V:Nb:Nb}^{Nb_2Al}$	-21352	-13798	-28182
MeAl ₃	(Al,Nb) _{0.75} (Al,Nb,V) _{0.25}	${}^0L_{Al:Nb,V}^{MeAl_3}$	-12080+7.164*T	-6377+3.193*T	-25000+14.606*T
		${}^1L_{Al:Nb,V}^{MeAl_3}$	7000-0.400*T	7000-0.180*T	9000-0.500*T

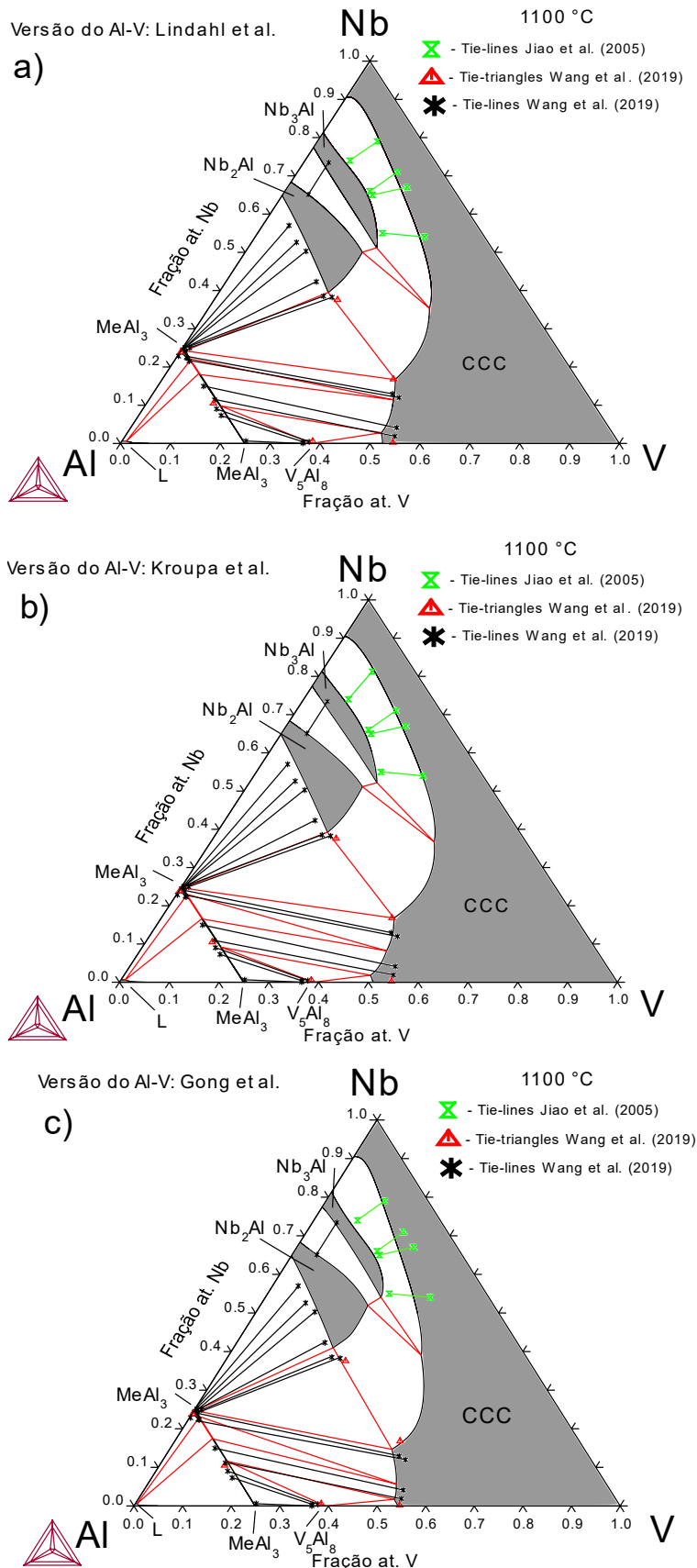
Fonte: (O autor).

Figura 13 - Seções isotérmicas a 1000 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl *et al.*, b) Kroupa *et al.* e c) Gong *et al.*



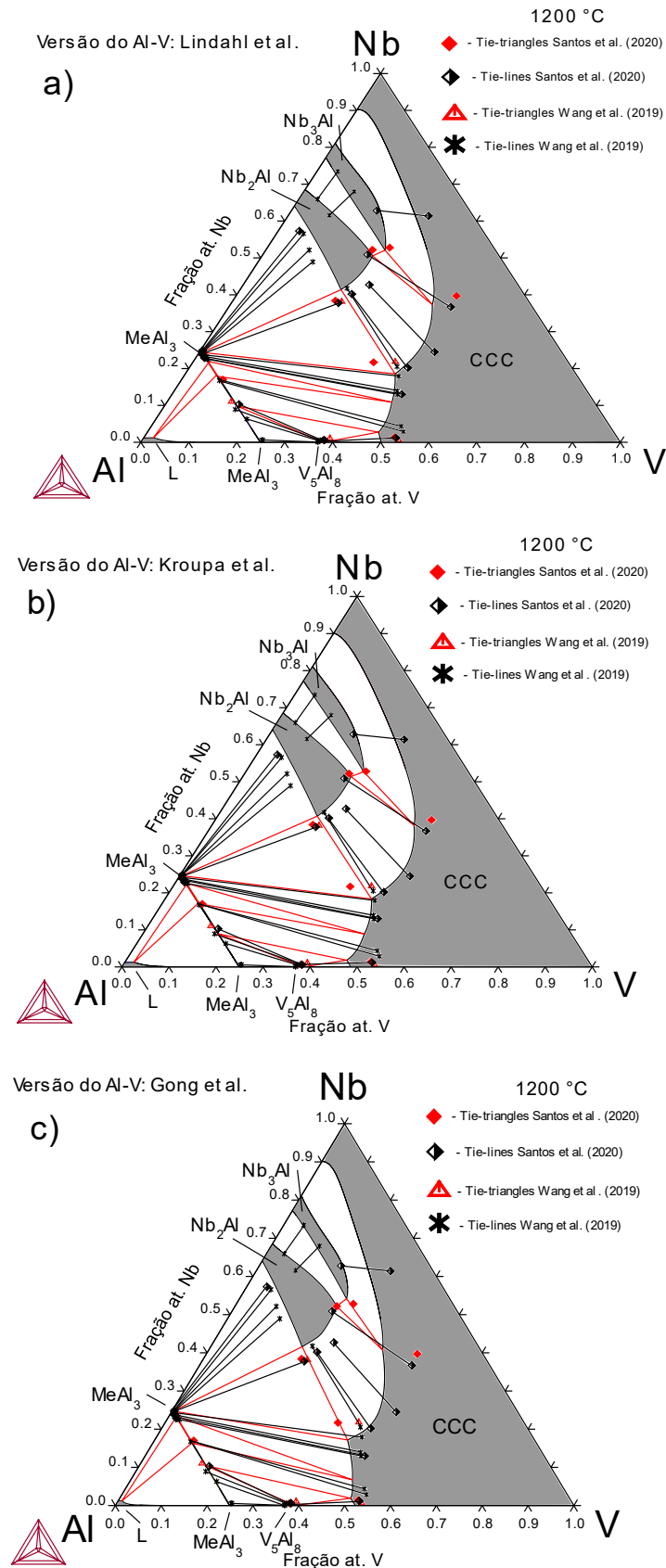
Fonte: (O autor).

Figura 14 - Seções isotérmicas a 1100 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl *et al.*, b) Kroupa *et al.* e c) Gong *et al.*



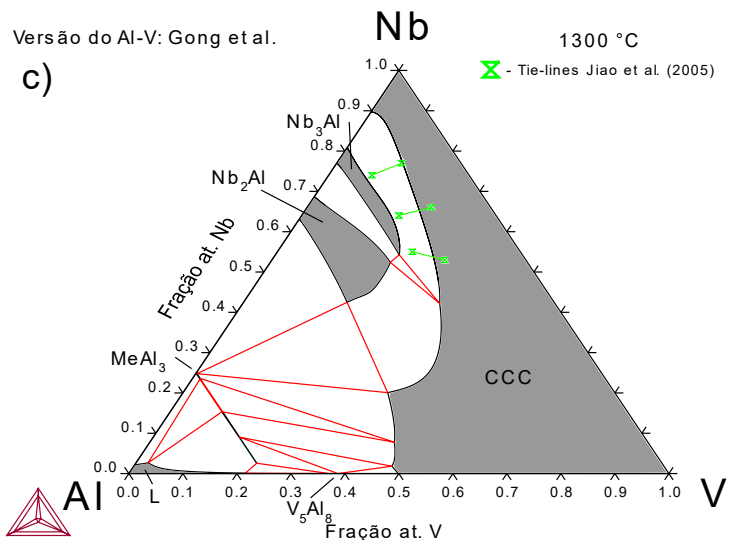
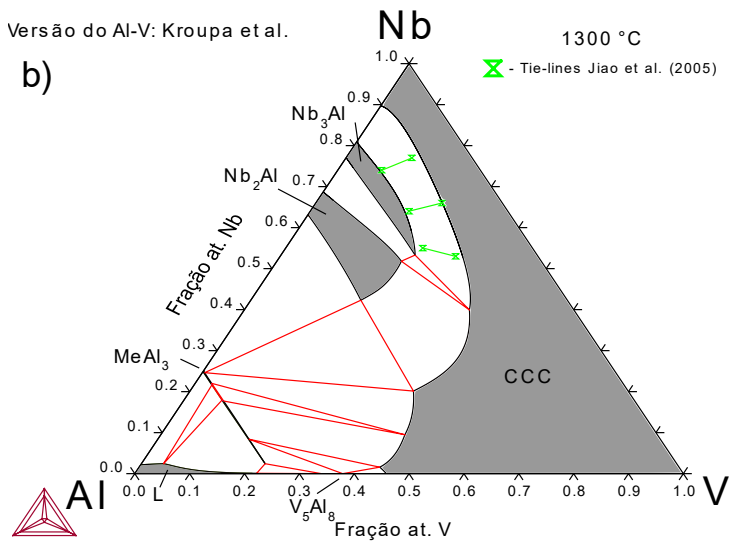
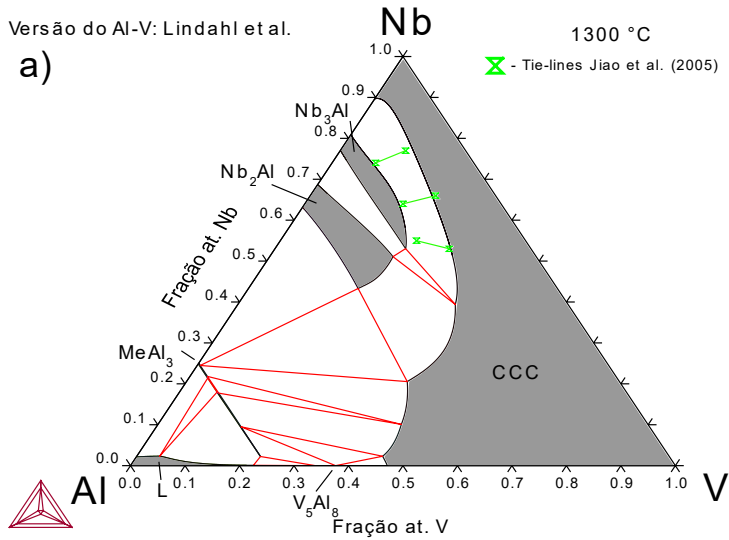
Fonte: (O autor).

Figura 15 - Seções isotérmicas a 1200 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl *et al.*, b) Kroupa *et al.* e c) Gong *et al.*



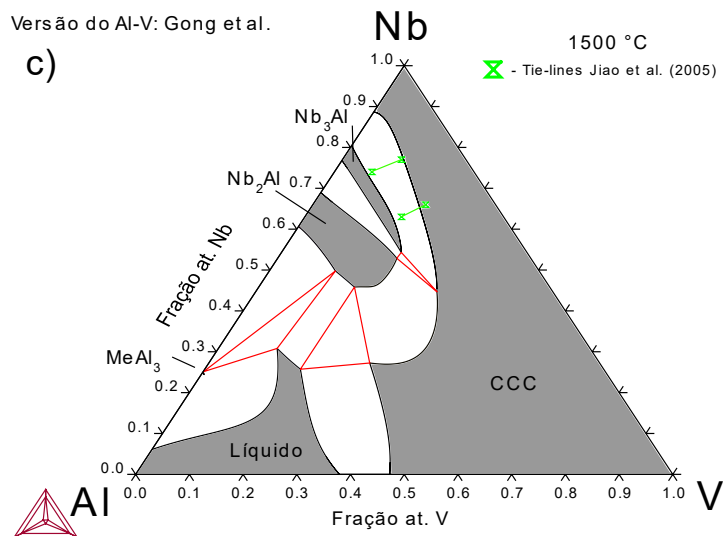
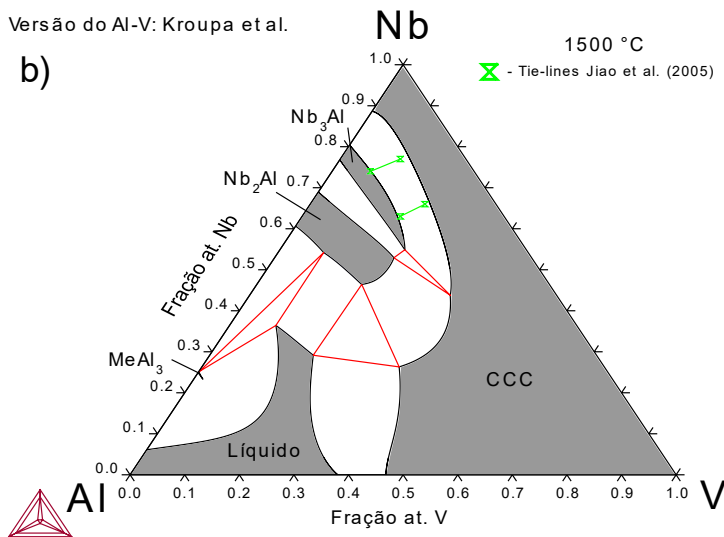
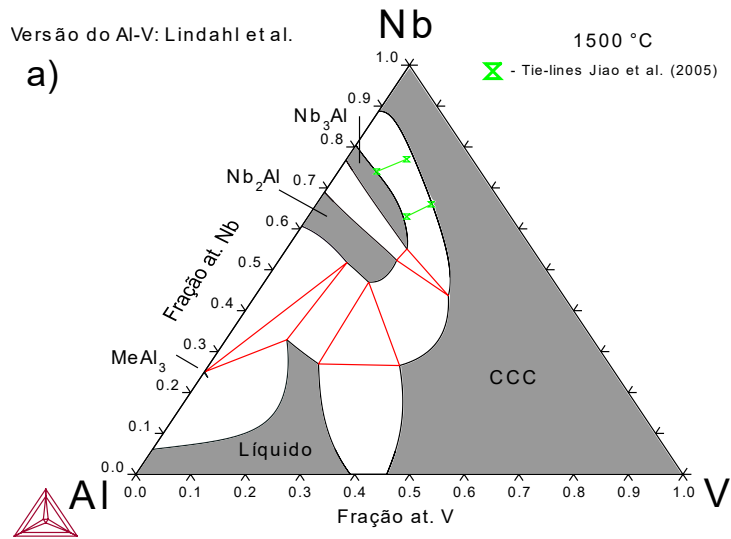
Fonte: (O autor).

Figura 16 - Seções isotérmicas a 1300 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl *et al.*, b) Kroupa *et al.* e c) Gong *et al.*



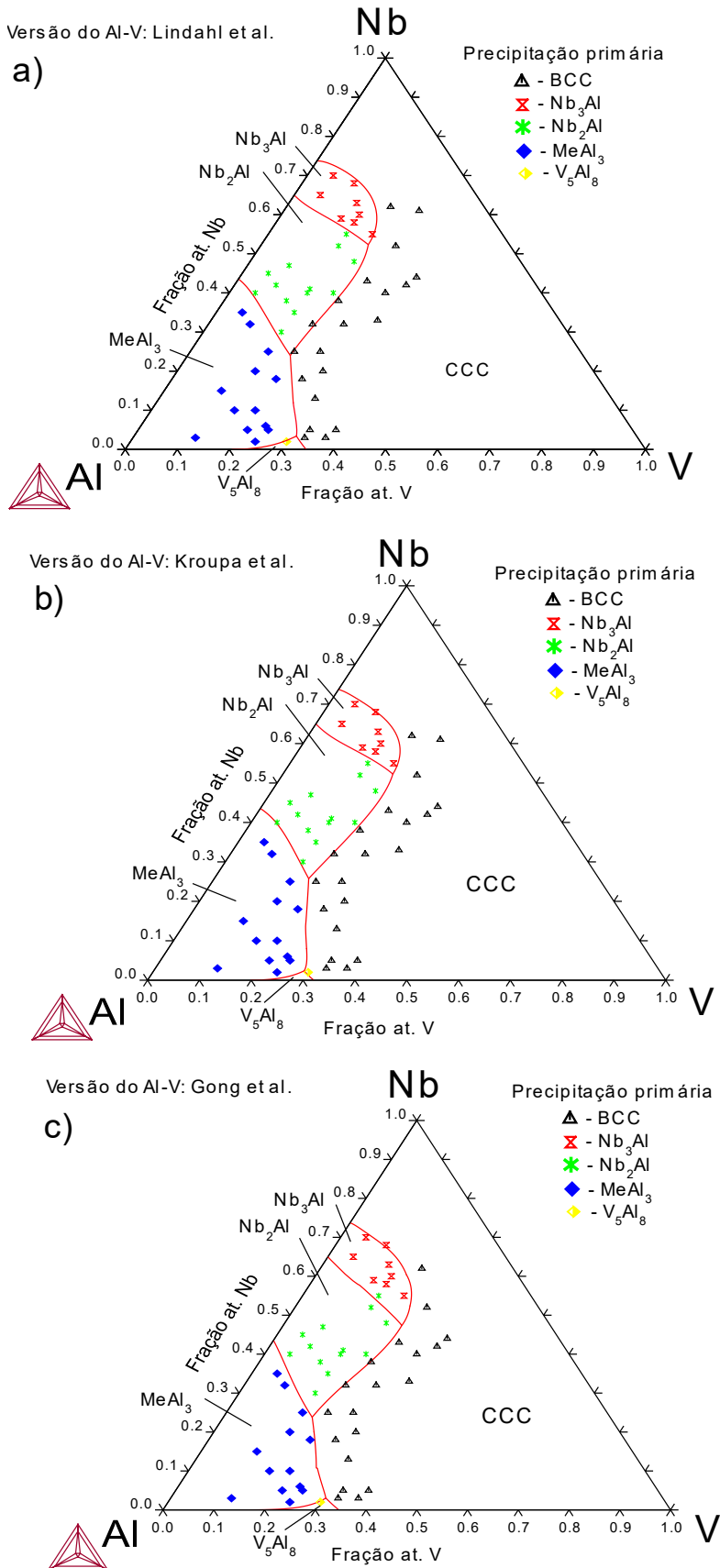
Fonte: (O autor).

Figura 17 - Seções isotérmicas a 1500 °C do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl *et al.*, b) Kroupa *et al.* e c) Gong *et al.*



Fonte: (O autor).

Figura 18 – Projeções *liquidus* do sistema Al-Nb-V obtidas pelo conjunto de parâmetros termodinâmicos otimizados a partir da descrição do sistema Al-V proposta por: a) Lindahl *et al.*, b) Kroupa *et al.* e c) Gong *et al.*



Fonte: (O autor).

Tabela 9 - Reações invariantes ternárias no sistema Al-Nb-V obtidas a partir dos parâmetros termodinâmicos calculados.

Reações invariantes ternárias	Fases	Composições (% at.)		
		Al-V (Lindahl <i>et al.</i>)	Al-V (Kroupa <i>et al.</i>)	Al-V (Gong <i>et al.</i>)
L + Nb ₃ Al → Nb ₂ Al + CCC	Líquido*	52.3 Nb – 20.6 V	52.3 Nb – 21.2 V	47.4 Nb – 23.4 V
	Nb ₃ Al	59.6 Nb – 17.5 V	58.4 Nb – 19.4 V	54.5 Nb – 21.1 V
	Nb ₂ Al	55.6 Nb – 18.1 V	55.9 Nb – 19.6 V	53.5 Nb – 21.2 V
	CCC	52.5 Nb – 25.2 V	51.5 Nb – 28.5 V	46.6 Nb – 28.5 V
	Temp. (°C)	1885.8	1824.0	1968.1
L + Nb ₂ Al → MeAl ₃ + CCC	Líquido**	24.0 Nb – 19.7 V	25.8 Nb – 18.2 V	23.8 Nb – 17.5 V
	Nb ₂ Al	45.3 Nb – 19.0 V	44.1 Nb – 18.7 V	44.3 Nb – 17.6 V
	CCC	23.2 Nb – 36.4 V	22.4 Nb – 36.9 V	24.8 Nb – 31.3 V
	MeAl ₃	24.6 Nb – 0.4 V	24.7 Nb – 0.5 V	25.1 Nb – 0.1 V
	Temp. (°C)	1410.1	1403.4	1432.6
L → CCC + MeAl ₃ + V ₅ Al ₈	Líquido***	3.4 Nb – 31.2 V	2.4 Nb – 29.0 V	3.0 Nb – 30.6 V
	CCC	1.8 Nb – 42.5 V	1.2 Nb – 41.0 V	1.4 Nb – 45.4 V
	MeAl ₃	9.0 Nb – 16.0 V	7.8 Nb – 17.2 V	7.5 Nb – 17.5 V
	V ₅ Al ₈	0.0 Nb – 37.1 V	0.0 Nb – 37.1 V	0.0 Nb – 38.3 V
	Temp. (°C)	1370.0	1375.2	1381.0

Composições do líquido estimadas experimentalmente (at. %): *54 Nb – 19 V, **27Nb – 17 V, ***5Nb – 30 V

Fonte: (O autor).

4.5 Conclusões parciais – modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-V é proposta pela primeira vez na literatura. A modelagem *Calphad* foi realizada a partir das descrições termodinâmicas dos binários limítrofes Al-Nb, Al-V e Nb-V disponíveis na literatura (GONG *et al.*, 2004; HE; STEIN; PALM, 2015; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994; LINDAHL *et al.*, 2015) e das energias de formação dos *endmembers* das fases Nb₂Al e Nb₃Al calculadas teoricamente por *ab-initio*. Três conjuntos auto-consistentes de parâmetros termodinâmicos são propostos a partir de três diferentes versões do sistema Al-V (GONG *et al.*, 2004; KROUPA; MAZALOVÁ; RICHTER, 2017; LINDAHL *et al.*, 2015). Os parâmetros termodinâmicos foram otimizados no módulo *Parrot* do programa *ThermoCalc* usando dados de seções isotérmicas e projeção *liquidus* reportados recentemente (JIAO *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2020a, 2020b; WANG *et al.*, 2019). Considerando que as três descrições termodinâmicas do sistema binário Al-V disponíveis possuem pontos fortes e pontos fracos, a decisão do uso de uma das três versões da modelagem do sistema ternário depende das escolhas do usuário ao construir uma base de dados para sistemas de ordem superior. De todo modo, espera-se que as três descrições termodinâmicas apresentadas

possam contribuir para o desenvolvimento de bases de dados termodinâmicos para ligas de alta entropia refratárias contendo alumínio e outras classes de ligas. Os resultados deste capítulo foram publicados na revista *Calphad* (SANTOS *et al.*, 2021).

5 Conclusões gerais

Tendo em vista o contexto de desenvolvimento de ligas de alta entropia refratárias contendo Al, o estudo de sistemas envolvendo Al e metais de alto ponto de fusão é essencial. Nessa conjuntura, a investigação experimental da seção isotérmica a 1200 °C e da projeção *liquidus* do sistema Al-Nb-V foi importante para complementar os dados previamente disponíveis na literatura. Os dados experimentais foram utilizados para a realização da modelagem termodinâmica do sistema, levando a obtenção de três conjuntos diferentes de parâmetros termodinâmicos a partir de três diferentes versões do binário Al-V. Entende-se que conjuntos de coeficientes obtidos são importantes passos na direção da obtenção de bases de dados consistentes para sistemas de ordem superior no contexto das ligas de alta entropia refratárias. A partir deste trabalho, três artigos científicos foram publicados em revistas de seletiva política editorial.

6 Agradecimento

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida (processo 2018/13966-4).

7 Lista de publicações referentes à tese

SANTOS, J. C. P. *et al.* Experimental Investigation of Phase Equilibria at 1200 °C in the Al-Nb-V System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 41, n. 2, p. 172–180, 2020a.

SANTOS, J. C. P. *et al.* Liquidus projection of the Al–Nb–V system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 71, 2020b.

SANTOS, J. C. P. *et al.* Thermodynamic modeling of the Al – Nb – V system. **Calphad**, v. 74, p. 102321, 2021.

REFERÊNCIAS

- BAILEY, D. M.; CARLSON, O. N.; SMITH, J. F. The aluminum-rich end of the aluminium-vandium system. **Transactions of American Society for Metals**, v. 51, p. 1097–1102, 1959.
- BRANDON, J. K.; PEARSON, W. B.; RILEY, P. W. γ -Brasses with R cells. **Acta Crystallographica Section B**, p. 1088–1095, 1977.
- BRAUER, G. Über die Kristallstruktur von $TiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$, und $ZrAl_3$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 242, n. 1, p. 1–22, 1939.
- BROWN, P. J.; FORSYTH, J. B. The structure of the σ -phase Nb_2Al . **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 4, p. 362–364, 1961.
- CANTOR, B. *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 375–377, p. 213–218, 2004.
- CHEN, S. Y. *et al.* Microstructures and Crackling Noise of $Al_xNbTiMoV$ High Entropy Alloys. **Entropy**, v. 16, p. 870–884, 2014.
- CHEN, Y.; SHANG, J. X.; ZHANG, Y. Effects of alloying element Ti on α - Nb_5Si_3 and Nb_3Al from first principles. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, n. 1, 2007.
- DAL CORSO, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. **Computational Materials Science**, v. 95, p. 337–350, 2014.
- ELLIOTT, R.; SHUNK, F. The Al-Nb system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 2, n. 1, p. 75–81, 1981.
- EREMENKO, V. N.; NATANZON, Y. N.; TITOV, V. P. Kinetics of dissolution of vanadium in liquid aluminum. **Russian Metallurgy**, v. 5, p. 34–37, 1981.
- GIANNOZZI, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.
- GIANNOZZI, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 29, n. 46, 2017.
- GONG, W. *et al.* Thermodynamic reassessment of the Al – V. **Z. Metallkd**, v. 95, p. 978–986, 2004.
- GORSSE, S.; COUZINIÉ, J. P.; MIRACLE, D. B. From high-entropy alloys to complex concentrated alloys. **Comptes Rendus Physique**, v. 19, n. 8, p. 721–736, 2018.
- HARTSOUGH, L. D.; HAMMOND, R. H. The synthesis of low temperature phases by the co-condensation of the elements: a new superconducting A_{15} compound, V-Al. **Solid State Communications**, v. 9, p. 885–889, 1971.
- HE, C.; QIN, Y.; STEIN, F. Thermodynamic Assessment of the Fe-Al-Nb System with Updated Fe-Nb Description. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 38, n. 5, p. 771–787, 2017.
- HE, C.; STEIN, F.; PALM, M. Thermodynamic description of the systems Co–Nb, Al–Nb and Co–Al–Nb. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 361–375, 2015.

- HILLERT, M. The compound energy formalism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 320, p. 161–176, 2001.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HU, B. *et al.* Thermodynamic assessment of the Al-Mo-V ternary system. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 53, n. 2, p. 95–106, 2017.
- JHONG, M. *et al.* Nano-structure to Laves phase : Reduced Thermal Conductivity from Medium-Entropy AlNbV to High-Entropy AlNbVCrTi Alloys. **Materialia**, v. 14, p. 100889, 2020.
- JIAO, H. *et al.* The microstructural evolution of NbAlV ternary alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 11, p. 1157–1165, 2005.
- JIAO, Z. *et al.* A comparative study of NbAl₃ and Nb₃Al intermetallic compounds under pressure. **Computational Materials Science**, v. 126, p. 280–286, 2017.
- JORDA, J. L.; MULLER, J.; FLÜKIGER, R. A new metallurgical investigation of the niobium-aluminium system. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 75, p. 227–239, 1980.
- JOUBERT, J. M. Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 3, p. 528–583, 2008.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KROUPA, A.; MAZALOVÁ, M.; RICHTER, K. W. The reassessment of the Al-V system and new assessment of the Al-Si-V system. **Calphad**, v. 59, p. 47–60, 2017.
- KUMAR, K. C. H.; WOLLANTS, P.; DELAEY, L. Thermodynamic calculation of Nb-Ti-V phase diagram. **Calphad**, v. 18, n. 1, p. 71–79, 1994.
- LI, L. *et al.* Enhanced oxidation resistance of MoTaTiCrAl high entropy alloys by removal of Al. **Science China Materials**, v. 64, p. 223–231, 2021.
- LINDAHL, B. *et al.* A thermodynamic re-assessment of Al–V toward an assessment of the ternary Al–Ti–V system. **Calphad**, v. 51, p. 75–88, 2015.
- MAHDOUK, K.; GACHON, J.-C.; BOUIRDEN, L. Enthalpies of formation of the Al–Nb intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 268, p. 118–121, 1998.
- MOEHLECKE, S. **Supercondutividade dos compostos A-15**. Tese (Doutorado em Física) Universidade de Campinas, Campinas, 1978.
- MONKHORST, H.; PACK, J. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical review B**, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- MURRAY, J. L. Al-V (Aluminum-Vanadium). **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 10, n. 4, p. 351–357, 1989.
- MURTY, B. S.; YEH, J. W.; RANGANATHAN, S. **High-Entropy Alloys**. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- PANINA, E. S. *et al.* Materials Science & Engineering A Structures and mechanical properties of Ti-Nb-Cr-V-Ni-Al refractory high entropy alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 78, p. 139409, 2020.

- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- RAGHAVAN, V. Al-Nb-V (Aluminum-Niobium-Vanadium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, n. 3, p. 276, 2009.
- RAMAN, A. Röntgenographische Untersuchungen in einigen T-T5-Al-Systemen. **Z. Metallkde**, v. 57, p. 535–540, 1966.
- RAY, A. E.; SMITH, J. F. A Test for Electron Transfer in V4Al23. **Acta Crystallographica**, v. 13, n. 11, p. 876–884, 1960.
- REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 345–348, 1948.
- RICHTER, K.; IPSER, H. Al-V phase diagram between 0 and 50 atomic percent vanadium. **Z. Metallkd**, v. 5, p. 383–388, 2000.
- RUDY, E. **Compendium of Phase Diagram Data**. Ohio: Wright Patterson Air Force Base, 1969.
- SANTOS, J. C. P. DOS. **Seção isotérmica a 1200 °C e avaliação termodinâmica preliminar do sistema Al-Nb-V**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.
- SANTOS, J. C. P. *et al.* Experimental Investigation of Phase Equilibria at 1200 °C in the Al-Nb-V System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 41, n. 2, p. 172–180, 2020a.
- SANTOS, J. C. P. *et al.* Liquidus projection of the Al-Nb-V system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 71, 2020b.
- SANTOS, J. C. P. *et al.* Thermodynamic modeling of the Al – Nb – V system. **Calphad**, v. 74, p. 102321, 2021.
- SCHÖN, C. G. *et al.* Probing the entropy hypothesis in highly concentrated alloys. **Acta Materialia**, v. 148, p. 263–279, 2018.
- SENKOV, O. N. *et al.* Refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 18, n. 9, p. 1758–1765, 2010.
- SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B. A New Thermodynamic Parameter to Predict Formation of Solid Solution or Intermetallic Phases in High Entropy Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 603–607, 2016.
- SENKOV, O. N.; SENKOVA, S. V.; WOODWARD, C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 68, p. 214–228, 2014.
- SENKOV, O. N.; WOODWARD, C.; MIRACLE, D. B. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys. **Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 66, n. 10, p. 2030–2042, 2014.
- SHANG, X.; SHEN, J.; TIAN, F. A first-principles study of the tetragonal and hexagonal R2Al (R=Cr, Zr, Nb, Hf, Ta) phases. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, 2016.
- SILVA, A. A. A. P. *et al.* Nb-Al binary system: Reevaluation of the solubility limits of the (Nb), Nb3Al, Nb2Al and NbAl 3 phases at high temperatures. **Materials Research**, v. 22, n.

5, p. 1–8, 2019.

SMITH, B. J. F.; CARLSON, O. N. The Nb-V (Niobium-Vanadium) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 4, n. 1, p. 67–70, 1983.

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

THERMO-CALC Software. Disponível em: <www.thermocalc.com>. Acesso em: 20 fev. 2022

WANG, C. P. *et al.* Phase Equilibria of the Nb-V-Al Ternary System at 1100 and 1200 °. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 40, p. 423–431, 2019.

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

WOOD, E. A. *et al.* β-Wolfram structure of compounds between transition elements and aluminum, gallium and antimony. **Acta Crystallographica**, v. 11, n. 9, p. 604–606, 1958.

YEH, B. J. *et al.* Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements : Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299–303, 2004.

ZHANG, R. *et al.* First-principles study on elastic and superconducting properties of Nb₃Sn and Nb₃Al under hydrostatic pressure. **AIP Advances**, v. 5, n. 10, 2015.

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

Apêndice A: Bases de dados termodinâmicas baseada na descrição do sistema Al-V proposta por Lindahl *et al.*

```

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

FUNCTION GLIQAL 298.15 +GHSERAL#+11005.045-11.84185*T+7.9337E-20*T**7;
933.47 Y
-795.991+177.430209*T-31.748192*T*LN(T); 2900 N !
FUNCTION GLIQNB 298.15 +GHSERNB#+29781.555-10.816418*T-3.06098E-23*T**7;
2750 Y
-7499.398+260.756148*T-41.77*T*LN(T); 6000 N !
FUNCTION GLIQVV 298.15 +GHSERVV#+20764.117-9.455552*T-5.19136E-22*T**7;
2183 Y
-19617.51+311.055983*T-47.43*T*LN(T); 4000 N !
FUNCTION GBCCAL 298.15 +GHSERAL#+10083-4.813*T; 2900 N !
FUNCTION GHSERNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)
+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y
-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHSERVV 298.15 -7930.43+133.346053*T-24.134*T*LN(T)-.003098*T**2
+1.2175E-07*T**3+69460*T**(-1); 790 Y
-7967.842+143.291093*T-25.9*T*LN(T)+6.25E-05*T**2-6.8E-07*T**3; 2183 Y
-41689.864+321.140783*T-47.43*T*LN(T)+6.44389E+31*T**(-9); 4000 N !
FUNCTION GHSERAL 298.15 -7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T)
-.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 700 Y
-11276.24+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 933.47 Y
-11278.361+188.684136*T-31.748192*T*LN(T)-1.230622E+28*T**(-9); 2900 N
!
FUNCTION GFCCNB 298.15 +GHSERNB#+13500+1.7*T; 6000 N !
FUNCTION GFCCVV 298.15 +GHSERVV#+7500+1.7*T; 4000 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

Fase V₂Al₂₁

```

PHASE AL21V2 % 2 0.913 0.087 !
CONSTITUENT AL21V2 :AL : V : !

```

```

PARAMETER G(AL21V2,AL:V;0) 298.15 -10729+2.13*T

```

+0.913*GHSERAL#+0.087*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V₄Al₂₃

PHASE AL23V4 % 2 0.852 0.148 !
 CONSTITUENT AL23V4 :AL : V : !

PARAMETER G(AL23V4,AL:V;0) 298.15 -18028+3.68*T
 +0.852*GHSERAL#+0.148*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V₇Al₄₅

PHASE AL45V7 % 2 0.8654 0.1346 !
 CONSTITUENT AL45V7 :AL : V : !

PARAMETER G(AL45V7,AL:V;0) 298.15 -16503+3.39*T
 +0.8654*GHSERAL#+0.1346*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V₅Al₈

PHASE AL8V5 % 4 0.4616 0.1538 0.2308 0.1538 !
 CONSTITUENT AL8V5 :AL : AL,V : AL,V : V : !

PARAMETER G(AL8V5,AL:AL:AL:V;0) 298.15 -12854+0.8462*GHSERAL#
 +0.1538*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:V:AL:V;0) 298.15 -19309+0.6924*GHSERAL#
 +0.3076*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:AL:V:V;0) 298.15 -22996-1.87*T+0.6154*GHSERAL#
 +0.3846*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:V:V:V;0) 298.15 -18258+0.4616*GHSERAL#
 +0.5384*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase CCC

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
 CONSTITUENT BCC_A2 :AL,NB,V : VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,AL:VA;0) 298.15 +GBCCAL#; 2900 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB#; 6000 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,V:VA;0) 298.15 +GHSERVV#; 4000 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,V:VA;0) 298.15 -79106+.654*T; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,V:VA;1) 298.15 +6645; 4000 N REF2 !

PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB:VA;0)	298.15 -47470; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB:VA;1)	298.15 +77910-42*T; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;0)	298.15 119248
+35.903*T; 6000 N REF5 !	
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;1)	298.15 -162550
-14.951*T; 6000 N REF5 !	
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;2)	298.15 -392499
+56.981*T; 6000 N REF5 !	
PARAMETER G(BCC_A2,NB,V:VA;0)	298.15 +9080; 4000 N REF4 !

Fase CFC

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !
 CONSTITUENT FCC_A1 :AL,NB,V : VA : !

PARAMETER G(FCC_A1,AL:VA;0)	298.15 +GHSERAL#; 2900 N REF1 !
PARAMETER G(FCC_A1,NB:VA;0)	298.15 +GFCCNB#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(FCC_A1,V:VA;0)	298.15 +GFCCVV#; 4000 N REF1 !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,V:VA;0)	298.15 -64732; 2900 N REF2 !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,NB:VA;0)	298.15 -83366; 2900 N REF3 !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,NB:VA;1)	298.15 -16000; 2900 N REF3 !

Líquido

PHASE LIQUID % 1 1.0 !
 CONSTITUENT LIQUID :AL,NB,V : !

PARAMETER G(LIQUID,AL;0)	298.15 +GLIQAL#; 2900 N REF1 !
PARAMETER G(LIQUID,NB;0)	298.15 +GLIQNB#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(LIQUID,V;0)	298.15 +GLIQVV#; 4000 N REF1 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,V;0)	298.15 -78540+10.07*T; 2900 N REF2 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,V;1)	298.15 +17594; 2900 N REF2 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB;0)	298.15 -110320+32.496*T; 4000 N REF3 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB;1)	298.15 +5100; 4000 N REF3 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;0)	298.15 -276227
+113.620*T; 6000 N REF5 !	
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;1)	298.15 398536
-297.292*T; 6000 N REF5 !	
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;2)	298.15 288717
-112.125*T; 6000 N REF5 !	
PARAMETER G(LIQUID,NB,V;0)	298.15 -1875; 4000 N REF4 !

Fase Nb₂Al

PHASE NB2AL % 3 0.3333 0.1333 0.5333 !

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

PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL;0) 298.15 -
 21670.87+4*T+0.1333*GHSERNB#
 +0.8666*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:AL;0) 298.15 +10099.47+1.133*T
 +0.4666*GHSERNB#+0.5333*GHSERAL#; 2900 N REF3!
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:AL;0) 298.15 -14420+0.3333*GHSERVV#
 +0.1333*GHSERNB#
 +0.5333*GHSERAL#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:NB;0) 298.15 -26770.33+2.867*T
 +0.3333*GHSERAL#+0.6666*GHSERNB#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:NB;0) 298.15 +5000+1*GHSERNB#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:NB;0) 298.15 1690+0.3333*GHSERVV#
 +0.6666*GHSERNB#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:V;0) 298.15 -
 20400+3.141*T+0.3333*GHSERAL#
 +0.1333*GHSERNB#+0.5333*GHSERVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:V;0) 298.15 +5000+0.4666*GHSERNB#
 +0.5333*GHSERVV#; 2900 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:V;0) 298.15 +3130+0.1333*GHSERNB#
 +0.8666*GHSERVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL,NB;0) 298.15 +5160; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL,NB,V;0) 298.15 -263217
 +162.357*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:AL,NB;0) 298.15 +5160; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL,V:NB:NB;0) 298.15 -21352; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:NB,V;0) 298.15 -2871
 -14.282*T; 6000 N REF5 !

Fase Nb₃Al

PHASE NB3AL % 2 0.25 0.75 !

CONSTITUENT NB3AL :AL,NB : NB,V : !

PARAMETER G(NB3AL,AL:NB;0) 298.15 -19590+0.8*T+0.75*GHSERNB#
 +0.25*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,NB:NB;0) 298.15 +5000+1*GHSERNB#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:V;0) 298.15 -12450+0.25*GHSERAL#
 +0.75*GHSERVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,NB:V;0) 298.15 +15240+0.25*GHSERNB#
 +0.75*GHSERVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL,NB:NB;0) 298.15 -14360+6.4*T; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:NB,V;0) 298.15 -15332-3.362*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:NB,V;1) 298.15 -7983-1.481*T; 6000 N REF5 !

PARAMETER G(NB3AL,AL,NB:V;0) 298.15 -32959+2.897*T; 6000 N REF5 !

Fase MeAl₃

PHASE NBAL3 % 2 0.75 0.25 !

CONSTITUENT NBAL3 :AL,NB : AL,NB,V : !

PARAMETER G(NBAL3,AL:AL;0) 298.15 +10000+1*GHSERAL#; 2900 N
REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,NB:AL;0) 298.15 +5000+0.75*GHSERNB#
+0.25*GHSERAL#; 2900 N REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:NB;0) 298.15 -41746+8.7*T+0.75*GHSERAL#
+0.25*GHSERNB#; 2900 N REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,NB:NB;0) 298.15 +10000+1*GHSERNB#; 2900 N
REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:V;0) 298.15 -28114+4.52*T+0.75*GHSERAL#
+0.25*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

PARAMETER G(NBAL3,NB:V;0) 298.15 +10000+0.75*GHSERNB#
+0.25*GHSERVV#; 2900 N REF5 !

PARAMETER G(NBAL3,AL,NB:NB;0) 298.15 +30000; 2900 N REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:NB,V;0) 298.15 -12080+7.164*T; 6000 N REF5 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:NB,V;1) 298.15 +7000-0.4*T; 6000 N REF5 !

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 'B. Lindahl, X.L. Liu, Z.-K. Liu, M. Selleby, A thermodynamic
re-assessment of Al-V toward an assessment
of the ternary Al-Ti-V system, Calphad. 51 (2015) 75-88.
doi:10.1016/j.calphad.2015.07.002.'

REF3 'C. He, F. Stein, M. Palm, Thermodynamic description of the systems
Co-Nb, Al-Nb and Co-Al-Nb, J. Alloys Compd.
637 (2015) 361-375.
doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.182.'

REF4 'K.C.H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey, Thermodynamic calculation of
Nb-Ti-V phase diagram, Calphad. 18 (1994) 71-79.
doi:10.1016/0364-5916(94)90008-6.'

REF5 This work.
!

Apêndice B: Base de dados termodinâmicos baseada na descrição do sistema Al-V proposta por Kroupa *et al.*

```

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

FUNCTION GLIQUAL 298.15 +GHSERAL#+11005.045-11.84185*T+7.9337E-20*T**7;
933.47 Y
-795.991+177.430209*T-31.748192*T*LN(T); 2900 N !
FUNCTION GLIQNB 298.15 +GHSERNB#+29781.555-10.816418*T-3.06098E-23*T**7;
2750 Y
-7499.398+260.756148*T-41.77*T*LN(T); 6000 N !
FUNCTION GLIQVV 298.15 +GHSERVV#+20764.117-9.455552*T-5.19136E-22*T**7;
2183 Y
-19617.51+311.055983*T-47.43*T*LN(T); 4000 N !
FUNCTION GBCCAL 298.15 +GHSERAL#+10083-4.813*T; 2900 N !
FUNCTION GHSERNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)
+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y
-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHSERVV 298.15 -7930.43+133.346053*T-24.134*T*LN(T)-.003098*T**2
+1.2175E-07*T**3+69460*T**(-1); 790 Y
-7967.842+143.291093*T-25.9*T*LN(T)+6.25E-05*T**2-6.8E-07*T**3; 2183 Y
-41689.864+321.140783*T-47.43*T*LN(T)+6.44389E+31*T**(-9); 4000 N !
FUNCTION GHSERAL 298.15 -7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T)
-.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 700 Y
-11276.24+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 933.47 Y
-11278.361+188.684136*T-31.748192*T*LN(T)-1.230622E+28*T**(-9); 2900 N
!
FUNCTION GFCCNB 298.15 +GHSERNB#+13500+1.7*T; 6000 N !
FUNCTION GFCCVV 298.15 +GHSERVV#+7500+1.7*T; 4000 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

Fase V₂Al₂₁

```

PHASE AL21V2 % 2 0.913 0.087 !
CONSTITUENT AL21V2 :AL : V : !

PARAMETER G(AL21V2,AL:V;0)      298.15 -9384.1+1.3830*T

```

+0.913*GHSERAL#+0.087*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V4Al₂₃

PHASE AL23V4 % 2 0.852 0.148 !
 CONSTITUENT AL23V4 :AL : V : !

PARAMETER G(AL23V4,AL:V;0) 298.15 -15989.37+2.6724*T
 +0.852*GHSERAL#+0.148*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V7Al₄₅

PHASE AL45V7 % 2 0.8654 0.1346 !
 CONSTITUENT AL45V7 :AL : V : !

PARAMETER G(AL45V7,AL:V;0) 298.15 -14536.7+2.3531*T
 +0.8654*GHSERAL#+0.1346*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V₅Al₈

PHASE AL8V5 % 4 0.4616 0.1538 0.2308 0.1538 !
 CONSTITUENT AL8V5 :AL : AL,V : AL,V : V : !

PARAMETER G(AL8V5,AL:AL:AL:V;0) 298.15 -11700+0.8462*GHSERAL#
 +0.1538*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:V:AL:V;0) 298.15 -5000+0.6924*GHSERAL#
 +0.3076*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:AL:V:V;0) 298.15 -
 23390+0.372*T+0.6154*GHSERAL#
 +0.3846*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:V:V:V;0) 298.15 -18000+0.4616*GHSERAL#
 +0.5384*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase CCC

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
 CONSTITUENT BCC_A2 :AL,NB,V : VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,AL:VA;0) 298.15 +GBCCAL#; 2900 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB#; 6000 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,V:VA;0) 298.15 +GHSERVV#; 4000 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,V:VA;0) 298.15 -89400+16.46*T; 4000 N REF2 !

PARAMETER G(BCC_A2,AL,V:VA;1)	298.15 -6000; 4000 N REF2 !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB:VA;0)	298.15 -47470; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB:VA;1)	298.15 +77910-42*T; 6000 N REF3 !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;0)	298.15 +21567+55.185*T; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;1)	298.15 -76249; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;2)	298.15 -307794+48.854*T; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(BCC_A2,NB,V:VA;0)	298.15 +9080; 4000 N REF4 !

Fase CFC

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !

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

PARAMETER G(FCC_A1,AL:VA;0)	298.15 +GHSERAL#; 2900 N REF1 !
PARAMETER G(FCC_A1,NB:VA;0)	298.15 +GFCCNB#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(FCC_A1,V:VA;0)	298.15 +GFCCVV#; 4000 N REF1 !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,V:VA;0)	298.15 -69947.2+12.33*T; 2900 N REF2 !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,NB:VA;0)	298.15 -83366; 2900 N REF3 !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,NB:VA;1)	298.15 -16000; 2900 N REF3 !

Líquido

PHASE LIQUID % 1 1.0 !

CONSTITUENT LIQUID :AL,NB,V : !

PARAMETER G(LIQUID,AL;0)	298.15 +GLIQAL#; 2900 N REF1 !
PARAMETER G(LIQUID,NB;0)	298.15 +GLIQNB#; 6000 N REF1 !
PARAMETER G(LIQUID,V;0)	298.15 +GLIQVV#; 4000 N REF1 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,V;0)	298.15 -57725+9*T; 2900 N REF2 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,V;1)	298.15 -18000+8*T; 2900 N REF2 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,V;2)	298.15 +34300-13.92*T; 2900 N REF2 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB;0)	298.15 -110320+32.496*T; 4000 N REF3 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB;1)	298.15 +5100; 4000 N REF3 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;0)	298.15 -237966+80.684*T; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;1)	298.15 +399994-275.728*T; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;2)	298.15 +228276-42.542*T; 6000 N REF5 !
PARAMETER G(LIQUID,NB,V;0)	298.15 -1875; 4000 N REF4 !

Fase Nb₂Al

PHASE NB2AL % 3 0.3333 0.1333 0.5333 !

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

PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL;0) 298.15 -
 21670.87+4*T+0.1333*GHSEARNB#
 +0.8666*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:AL;0) 298.15 +10099.47+1.133*T
 +0.4666*GHSEARNB#+0.5333*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:AL;0) 298.15 -14420+0.3333*GHSEARVV#
 +0.1333*GHSEARNB#
 +0.5333*GHSERAL#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:NB;0) 298.15 -26770.33+2.867*T
 +0.3333*GHSERAL#+0.6666*GHSEARNB#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:NB;0) 298.15 +5000+1*GHSEARNB#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:NB;0) 298.15 1690+0.3333*GHSEARVV#
 +0.6666*GHSEARNB#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:V;0) 298.15 -
 20400+3.602*T+0.3333*GHSERAL#
 +0.1333*GHSEARNB#+0.5333*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:V;0) 298.15 +5000+0.4666*GHSEARNB#
 +0.5333*GHSEARVV#; 2900 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:V;0) 298.15 +3130+0.1333*GHSEARNB#
 +0.8666*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL,NB;0) 298.15 +5160; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL,NB,V;0) 298.15 -200273+122*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:AL,NB;0) 298.15 +5160; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL,V:NB:NB;0) 298.15 -13798; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:NB,V;0) 298.15 -1088-9.376*T; 6000 N REF5 !

Fase Nb₃Al

PHASE NB3AL % 2 0.25 0.75 !
 CONSTITUENT NB3AL :AL,NB : NB,V : !

PARAMETER G(NB3AL,AL:NB;0) 298.15 -19590+0.8*T+0.75*GHSEARNB#
 +0.25*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,NB:NB;0) 298.15 +5000+1*GHSEARNB#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:V;0) 298.15 -12450+0.25*GHSERAL#
 +0.75*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,NB:V;0) 298.15 +15240+0.25*GHSEARNB#
 +0.75*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL,NB:NB;0) 298.15 -14360+6.4*T; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:NB,V;0) 298.15 -7622-1.272*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:NB,V;1) 298.15 -5899; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL,NB:V;0) 298.15 -27576+2.438*T; 6000 N REF5 !

Fase MeAl₃

 PHASE NBAL3 % 2 0.75 0.25 !

CONSTITUENT NBAL3 :AL,NB : AL,NB,V : !

PARAMETER G(NBAL3,AL:AL;0) 298.15 +10000+1*GHSERAL#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NBAL3,NB:AL;0) 298.15 +5000+0.75*GHSERNB#
 +0.25*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NBAL3,AL:NB;0) 298.15 -41746+8.7*T+0.75*GHSERAL#
 +0.25*GHSERNB#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NBAL3,NB:NB;0) 298.15 +10000+1*GHSERNB#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NBAL3,AL:V;0) 298.15 -27047.38+5.1464*T
 +0.75*GHSERAL#+0.25*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(NBAL3,NB:V;0) 298.15 +10000+0.75*GHSERNB#
 +0.25*GHSERVV#; 2900 N REF5 !
 PARAMETER G(NBAL3,AL,NB:NB;0) 298.15 +30000; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NBAL3,AL:NB,V;0) 298.15 -6377+3.193*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NBAL3,AL:NB,V;1) 298.15 +7000-0.18*T; 6000 N REF5 !

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 'A. Kroupa, M. Mazalová, K.W. Richter, The reassessment of the Al-V
 system and new assessment of the Al-Si-V system, Calphad. 59 (2017)
 47–60. doi:10.1016/j.calphad.2017.08.001. '
- REF3 'C. He, F. Stein, M. Palm, Thermodynamic description of the systems
 Co–Nb, Al–Nb and Co–Al–Nb, J. Alloys Compd.
 637 (2015) 361–375.
 doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.182.'
- REF4 'K.C.H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey, Thermodynamic calculation of
 Nb-Ti-V phase diagram, Calphad. 18 (1994) 71–79.
 doi:10.1016/0364-5916(94)90008-6. '
- REF5 'This work.'
- !

Apêndice C: Base de dados termodinâmicos baseada na descrição do sistema Al-V proposta por Gong *et al.*

```

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

FUNCTION GLIQAL 298.15 +GHSERAL#+11005.045-11.84185*T+7.9337E-20*T**7;
933.47 Y
-795.991+177.430209*T-31.748192*T*LN(T); 2900 N !
FUNCTION GLIQNB 298.15 +GHSERNB#+29781.555-10.816418*T-3.06098E-23*T**7;
2750 Y
-7499.398+260.756148*T-41.77*T*LN(T); 6000 N !
FUNCTION GLIQVV 298.15 +GHSERVV#+20764.117-9.455552*T-5.19136E-22*T**7;
2183 Y
-19617.51+311.055983*T-47.43*T*LN(T); 4000 N !
FUNCTION GBCCAL 298.15 +GHSERAL#+10083-4.813*T; 2900 N !
FUNCTION GHSERNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)
+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y
-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHSERVV 298.15 -7930.43+133.346053*T-24.134*T*LN(T)-.003098*T**2
+1.2175E-07*T**3+69460*T**(-1); 790 Y
-7967.842+143.291093*T-25.9*T*LN(T)+6.25E-05*T**2-6.8E-07*T**3; 2183 Y
-41689.864+321.140783*T-47.43*T*LN(T)+6.44389E+31*T**(-9); 4000 N !
FUNCTION GHSERAL 298.15 -7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T)
-.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 700 Y
-11276.24+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 933.47 Y
-11278.361+188.684136*T-31.748192*T*LN(T)-1.230622E+28*T**(-9); 2900 N
!
FUNCTION GFCCNB 298.15 +GHSERNB#+13500+1.7*T; 6000 N !
FUNCTION GFCCVV 298.15 +GHSERVV#+7500+1.7*T; 4000 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

Fase V₂Al₂₁

```

PHASE AL21V2 % 2 0.913 0.087 !
CONSTITUENT AL21V2 :AL : V : !

PARAMETER G(AL21V2,AL:V;0) 298.15 -8329.2-0.36*T

```

+0.913*GHSERAL#+0.087*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V₄Al₂₃

PHASE AL23V4 % 2 0.852 0.148 !
 CONSTITUENT AL23V4 :AL : V : !

PARAMETER G(AL23V4,AL:V;0) 298.15 -14190.3-0.34*T
 +0.852*GHSERAL#+0.148*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V₇Al₄₅

PHASE AL45V7 % 2 0.8654 0.1346 !
 CONSTITUENT AL45V7 :AL : V : !

PARAMETER G(AL45V7,AL:V;0) 298.15 -12894.1-0.37*T
 +0.8654*GHSERAL#+0.1346*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

Fase V₅Al₈

PHASE AL8V5 % 4 0.4616 0.1538 0.2308 0.1538 !
 CONSTITUENT AL8V5 :AL : AL,V : AL,V : V : !

PARAMETER G(AL8V5,AL:AL:AL:V;0) 298.15 7692.3+0.8462*GHSERAL#
 +0.1538*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:V:AL:V;0) 298.15 40632.3-2*T+0.6924*GHSERAL#
 +0.3076*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:AL:V:V;0) 298.15 -34940+2*T+0.6154*GHSERAL#
 +0.3846*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:V:V:V;0) 298.15 -2000+0.4616*GHSERAL#
 +0.5384*GHSERVV#; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:AL:AL,V:V;0) 298.15 -23059; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:V:AL,V:V;0) 298.15 -23059; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:AL,V:AL:V;0) 298.15 -35788; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(AL8V5,AL:AL,V:V:V;0) 298.15 -35788; 4000 N REF2 !

Fase CCC

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
 CONSTITUENT BCC_A2 :AL,NB,V : VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,AL:VA;0) 298.15 +GBCCAL#; 2900 N REF1 !

PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB#; 6000 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,V:VA;0) 298.15 +GHSERVV#; 4000 N REF1 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,V:VA;0) 298.15 -136730+14.4*T; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,V:VA;1) 298.15 131633-43*T; 4000 N REF2 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB:VA;0) 298.15 -47470; 6000 N REF3 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB:VA;1) 298.15 +77910-42*T; 6000 N REF3 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;0) 298.15 -16622; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;1) 298.15 -436125+135.666*T; 6000 N REF5
 !
 PARAMETER G(BCC_A2,AL,NB,V:VA;2) 298.15 -390456+115.582*T; 6000 N REF5
 !
 PARAMETER G(BCC_A2,NB,V:VA;0) 298.15 +9080; 4000 N REF4 !

Fase CFC

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !
 CONSTITUENT FCC_A1 :AL,NB,V : VA : !

PARAMETER G(FCC_A1,AL:VA;0) 298.15 +GHSERAL#; 2900 N REF1 !
 PARAMETER G(FCC_A1,NB:VA;0) 298.15 +GFCCNB#; 6000 N REF1 !
 PARAMETER G(FCC_A1,V:VA;0) 298.15 +GFCCVV#; 4000 N REF1 !
 PARAMETER G(FCC_A1,AL,V:VA;0) 298.15 -95812+28.3*T; 2900 N REF2 !
 PARAMETER G(FCC_A1,AL,NB:VA;0) 298.15 -83366; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(FCC_A1,AL,NB:VA;1) 298.15 -16000; 2900 N REF3 !

Líquido

PHASE LIQUID % 1 1.0 !
 CONSTITUENT LIQUID :AL,NB,V : !

PARAMETER G(LIQUID,AL;0) 298.15 +GLIQAL#; 2900 N REF1 !
 PARAMETER G(LIQUID,NB;0) 298.15 +GLIQNB#; 6000 N REF1 !
 PARAMETER G(LIQUID,V;0) 298.15 +GLIQVV#; 4000 N REF1 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,V;0) 298.15 -122625.8+17.4*T; 2900 N REF2 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,V;1) 298.15 51463-0.85*T; 2900 N REF2 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,NB;0) 298.15 -110320+32.496*T; 4000 N
 REF3 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,NB;1) 298.15 +5100; 4000 N REF3 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;0) 298.15 -91963-75.967*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;1) 298.15 +415454-241.586*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,NB,V;2) 298.15 +168207+1.022*T; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(LIQUID,NB,V;0) 298.15 -1875; 4000 N REF4 !

Fase Nb₂Al

PHASE NB2AL % 3 0.3333 0.1333 0.5333 !

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

PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL;0) 298.15 -
 21670.87+4*T+0.1333*GHSEARNB#
 +0.8666*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:AL;0) 298.15 +10099.47+1.133*T
 +0.4666*GHSEARNB#+0.5333*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:AL;0) 298.15 -14420+0.3333*GHSEARVV#
 +0.1333*GHSEARNB#
 +0.5333*GHSERAL#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:NB;0) 298.15 -26770.33+2.867*T
 +0.3333*GHSERAL#+0.6666*GHSEARNB#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:NB;0) 298.15 +5000+1*GHSEARNB#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:NB;0) 298.15 1690+0.3333*GHSEARVV#
 +0.6666*GHSEARNB#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:V;0) 298.15 -20400-
 2.451*T+0.3333*GHSERAL#
 +0.1333*GHSEARNB#+0.5333*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:V;0) 298.15 +5000+0.4666*GHSEARNB#
 +0.5333*GHSEARVV#; 2900 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,V:NB:V;0) 298.15 +3130+0.1333*GHSEARNB#
 +0.8666*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL,NB;0) 298.15 +5160; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:AL,NB,V;0) 298.15 -193518+108.994*T;
 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,NB:NB:AL,NB;0) 298.15 +5160; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL,V:NB:NB;0) 298.15 -28182; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB2AL,AL:NB:NB,V;0) 298.15 -34104+4.643*T; 6000 N REF5 !

Fase Nb₃Al

PHASE NB3AL % 2 0.25 0.75 !

CONSTITUENT NB3AL :AL,NB : NB,V : !

PARAMETER G(NB3AL,AL:NB;0) 298.15 -19590+0.8*T+0.75*GHSEARNB#
 +0.25*GHSERAL#; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,NB:NB;0) 298.15 +5000+1*GHSEARNB#; 2900 N
 REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:V;0) 298.15 -12450+0.25*GHSERAL#
 +0.75*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,NB:V;0) 298.15 +15240+0.25*GHSEARNB#
 +0.75*GHSEARVV#; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL,NB:NB;0) 298.15 -14360+6.4*T; 2900 N REF3 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL:NB,V;0) 298.15 -38191; 6000 N REF5 !
 PARAMETER G(NB3AL,AL,NB:V;0) 298.15 -89478+40.394*T; 6000 N REF5 !

Fase MeAl₃

PHASE NBAL3 % 2 0.75 0.25 !

CONSTITUENT NBAL3 :AL,NB : AL,NB,V : !

PARAMETER G(NBAL3,AL:AL;0) 298.15 +10000+1*GHSERAL#; 2900 N
REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,NB:AL;0) 298.15 +5000+0.75*GHSERNB#
+0.25*GHSERAL#; 2900 N REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:NB;0) 298.15 -41746+8.7*T+0.75*GHSERAL#
+0.25*GHSERNB#; 2900 N REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,NB:NB;0) 298.15 +10000+1*GHSERNB#; 2900 N
REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:V;0) 298.15 -23946+0.013*T
+0.75*GHSERAL#+0.25*GHSERVV#; 4000 N REF2 !

PARAMETER G(NBAL3,NB:V;0) 298.15 +10000+0.75*GHSERNB#
+0.25*GHSERVV#; 2900 N REF5 !

PARAMETER G(NBAL3,AL,NB:NB;0) 298.15 +30000; 2900 N REF3 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:NB,V;0) 298.15 -25000+14.606*T; 6000 N REF5 !

PARAMETER G(NBAL3,AL:NB,V;1) 298.15 9000-0.5*T; 6000 N REF5 !

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 'W. Gong, Y. Du, B. Huang, R. Schmid-fetzer, C. Zhang, H. Xu,
Thermodynamic reassessment of the Al – V, Z. Met. 95
(2004) 978–986. '
- REF3 'C. He, F. Stein, M. Palm, Thermodynamic description of the systems
Co–Nb, Al–Nb and Co–Al–Nb, J. Alloys Compd.
637 (2015) 361–375.
doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.182.'
- REF4 'K.C.H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey, Thermodynamic calculation of
Nb-Ti-V phase diagram, Calphad. 18 (1994) 71–79.
doi:10.1016/0364-5916(94)90008-6. '
- REF5 'This work.'
- !