

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS
MULTICOMPONENTES REFRAATÁRIAS À BASE DE
AlCrNiNbMoW OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ**

JONAS MENDES

Itajubá, 12 de dezembro de 2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

JONAS MENDES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS
MULTICOMPONENTES REFRAATÓRIAS À BASE DE
AlCrNiNbMoW OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ**

**Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de
Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia.**

Área de Concentração: Metais.

**Orientador: Prof. Dr. Geovani Rodrigues
Coorientador: Prof. Dr. Antonio Augusto Araújo P. da Silva**

Itajubá, 12 de dezembro de 2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

JONAS MENDES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS
MULTICOMPONENTES REFRAATÁRIAS À BASE DE
AlCrNiNbMoW OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ**

Tese avaliada por banca examinadora em 12 de dezembro de 2024, para a obtenção do título de *Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Geovani Rodrigues (Orientador)

Prof. Dr. Antonio Augusto Araujo P. da Silva (Coorientador)

Prof^a. Dra. Kátia Regina Cardoso

Prof^a. Dra. Gisele Lima

Prof^a. Dra. Mirian De Lourdes Noronha Motta Melo

Prof. Dr. Ricardo Mello Di Benedetto

Itajubá, 12 de dezembro de 2024

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutorado aos meus Estimados Pai e Mãe (em memória), minha grande inspiração, ao meu filho, à minha família e amigos que com muita devoção e paciência me estimularam para que eu conquistasse mais este objetivo em minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela força e perseverança;

À minha família, pelo grande apoio;

Aos meus amigos da pós-graduação, em especial os Srs. Sebastião Bruno Vilas Boas e Guilherme Magalhães Petinardi, pela grande ajuda e conhecimento compartilhado;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Geovani Rodrigues e Coorientador Antônio Augusto A. P. da Silva pela grande competência, dedicação, paciência e amizade;

Aos funcionários dos laboratórios de tecnologia de fabricação mecânica, materiais, cerâmica, processamento e caracterização de materiais e caracterização estrutural da Unifei;

Ao meu grande amigo e colega de trabalho Marcos Cirilo dos Santos;

Ao DEMAR-EEL-USP, de Lorena-SP;

Ao laboratório metalográfico de camadas nitretadas da empresa Mahle.

“Há um ditado chinês que diz que, se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um carregando um pão, ao se encontrarem, eles trocam os pães; cada um vai embora com um. Porém, se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um carregando uma ideia, ao se encontrarem, trocam as ideias; cada um vai embora com duas. Quem sabe, é esse mesmo o sentido do nosso fazer: repartir ideias, para todos terem pão”.

(Mario Sergio Cortella)

RESUMO

As ligas de alta entropia têm se destacado como uma alternativa promissora na produção de materiais com propriedades superiores. Dentre as ligas de alta entropia, destacam-se as refratárias, constituídas por elementos refratários. Elas representam uma inovação significativa no desenvolvimento de materiais para aplicações em altas temperaturas, que exigem estabilidade térmica, resistência ao desgaste e à oxidação em ambientes extremos. Compostas por cinco ou mais elementos principais em proporções equiatômicas ou próximas a isso, essas ligas apresentam alta entropia configuracional, favorecendo a formação de soluções sólidas estáveis, em contraste com as ligas convencionais. Tradicionalmente, essas ligas são produzidas por fusão, um método que apresenta desvantagens econômicas, ambientais e de produção, e também pode resultar em estruturas heterogêneas e segregação elementar. Com o objetivo de superar esses desafios, este estudo propõe a utilização da metalurgia do pó, que favorece a formação de ligas homogêneas com maior solubilidade no estado sólido, além de apresentar vantagens como baixo desperdício, produção rápida, sustentabilidade e inovação em relação aos métodos convencionais. Este estudo investiga a influência da variação nas proporções atômicas de Al e Cr na formação de fases e resistência à oxidação da liga refratária AlCrNiNbMoW produzida por metalurgia do pó, a variação foi feita em taxas de 25% desde a proporção equiatômica até a substituição total do Al pelo Cr. Os resultados obtidos mostraram que todas as ligas atingiram uma densificação de até 95% em relação ao valor teórico e apresentaram formação de microestruturas semelhantes, compostas por soluções sólidas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e fases de Laves. Nos ensaios de oxidação, observou-se a formação de óxidos de alumínio, nióbio, cromo e tungstênio. A liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ destacou-se por apresentar o menor ganho de massa, de 0,037 g/cm², após 45 horas de isoterma de 1000 °C. Foi observado que a redução do teor de Al favorece o aumento das frações de Ni, Mo e W e estabiliza o Nb na matriz. O aumento do teor de Cr teve pouca influência na resistência à oxidação. Este estudo evidencia o potencial dos efeitos da alta entropia no desenvolvimento de novas ligas refratárias, produzidas por metalurgia do pó, com microestruturas homogêneas e propriedades otimizadas para aplicações em altas temperaturas.

Palavras-chave: liga de alta entropia refratária, ligas equiatômica e não equiatômica, ligações mecânicas, metalurgia do pó.

ABSTRACT

High-entropy alloys have emerged as a promising alternative for producing materials with exceptional properties. Among these alloys, refractory alloys, comprising refractory elements, stand out for their significant innovation in the development of materials for high-temperature applications. These applications require thermal stability, wear resistance, and oxidation resistance in extreme environments. Composed of five or more principal elements in equiatomic or near-equiatomic proportions, these alloys exhibit high configurational entropy, facilitating the formation of stable solid solutions, in contrast to conventional alloys. Traditionally, these alloys are produced via fusion, a method plagued by economic, environmental, and production drawbacks, as well as heterogeneous structures and elemental segregation. To overcome these challenges, this study proposes the use of powder metallurgy, which fosters the formation of homogeneous alloys with enhanced solubility in the solid state. This approach offers advantages such as minimal waste, rapid production, sustainability, and innovation compared to conventional methods. This investigation examines the influence of varying atomic proportions of Al and Cr on phase formation and oxidation resistance in the refractory alloy AlCrNiNbMoW produced via powder metallurgy. The variation was implemented at 25% increments from the equiatomic proportion to the total replacement of Al by Cr. The results revealed that all alloys achieved densification of up to 95% relative to the theoretical value and exhibited similar microstructures, comprising solid solutions with body-centered cubic (BCC) crystalline structure and Laves phases. Oxidation tests revealed the formation of aluminum, niobium, chromium, and tungsten oxides. The alloy $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ demonstrated the smallest mass gain (0.037 g/cm^2). It was observed that reducing the Al content favors an increase in the fractions of Ni, Mo, and W, and stabilizes Nb in the matrix. The increase in the Cr content had little influence on the oxidation resistance. This study highlights the potential of high-entropy effects in developing novel refractory alloys via powder metallurgy, featuring homogeneous microstructures and optimized properties for high-temperature applications.

Key Words: high entropy alloys, equiatomic and non-equiatomic alloys, *Mechanical Alloying*, powder metallurgy.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 3.1 – Micrografia da liga $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ produzida por fusão à arco.....	30
Figura 3.2 – Ganho de massa por unidade de área superficial após oxidação	33
Figura 4.1 – Diagrama do experimento	39
Figura 4.2 – Taxas de aquecimento utilizadas durante a sinterização.....	43
Figura 5.1 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco.....	46
Figura 5.2 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ obtida via microscopia óptica (região do centro do lingote).....	47
Figura 5.3 – Representação dos pontos de análise de fração volumétrica	47
Figura 5.4 – Micrografia da região da borda 1 do lingote apresentando a fração volumétrica	49
Figura 5.5 – Micrografia da região da borda 3 do lingote apresentando a fração volumétrica	50
Figura 5.6 – Micrografia da região do centro do lingote apresentando a fração volumétrica..	50
Figura 5.7 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco no estado bruto de fusão apresentando as características observadas	51
Figura 5.8 – Distribuição elementar da liga obtida por fusão à arco.....	52
Figura 5.9 – Curva da variação de massa após oxidação	54
Figura 5.10 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco após ensaio de oxidação	55
Figura 5.11 – Análise de EDS pontual da superfície da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco após oxidação	56
Figura 5.12 – Curvas de distribuição granulométrica dos tempos de 8, 16 e 24 horas de moagem	58
Figura 5.13 – Micrografia das partículas apresentando sua morfologia após 24 horas de moagem	59
Figura 5.14 – Micrografia das partículas apresentando sua distribuição após 24 horas de moagem	59
Figura 5.15 – Difratoograma de raios X da liga equiatômica após a mistura e após seus respectivos tempos de moagem	60
Figura 5.16 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó	61
Figura 5.17 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas.....	62

Figura 5.18 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as fases observadas	63
Figura 5.19 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na matriz para determinação da sua composição química.....	64
Figura 5.20 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase de cor preta para determinação da sua composição química.....	66
Figura 5.21 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase globular para determinação da sua composição química	67
Figura 5.22 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase contida no interior da fase globular para determinação da sua composição química ..	68
Figura 5.23 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química	69
Figura 5.24 – Curva de variação de massa após oxidação	71
Figura 5.25 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação	72
Figura 5.26 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de <i>EDS</i> pontual para determinação da sua composição química.....	73
Figura 5.27 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó	74
Figura 5.28 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas	75
Figura 5.29 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as fases observadas	76
Figura 5.30 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na matriz para determinação da sua composição química.....	77
Figura 5.31 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando análise de <i>EDS</i> em linha na região identificada como ponto 1	79
Figura 5.32 – Perfil de concentração química da região indicada.....	79
Figura 5.33 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase preta para determinação da sua composição química	80
Figura 5.34 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase globular para determinação da sua composição química	81

Figura 5.35 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase na fase contida no interior da fase globular para determinação da sua composição química	82
Figura 5.36 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química	83
Figura 5.37 – Curva de variação de massa após oxidação	85
Figura 5.38 – Difrátograma de raios X da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação	86
Figura 5.39 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de <i>EDS</i> pontual para determinação da sua composição química Fonte: Autor	87
Figura 5.40 – Difrátograma de raios X da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó	88
Figura 5.41 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas	89
Figura 5.42 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as características observadas	90
Figura 5.43 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na matriz para determinação da sua composição química.....	91
Figura 5.44 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase preta para determinação da sua composição química	92
Figura 5.45 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase globular para determinação da sua composição química	93
Figura 5.46 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química	94
Figura 5.47 – Curva de variação de massa após oxidação	96
Figura 5.48 – Difrátograma de raios X da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação	97
Figura 5.49 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de <i>EDS</i> pontual para determinação da sua composição química.....	98
Figura 5.50 – Difrátograma de raios X da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó	99

Figura 5.51 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas	100
Figura 5.52 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as características observadas	101
Figura 5.53 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na matriz para determinação da sua composição química.....	102
Figura 5.54 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando análise de <i>EDS</i> em linha na região identificada como ponto 1	103
Figura 5.55 – Perfil de concentração química da região indicada.....	104
Figura 5.56 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase preta para determinação da sua composição química	104
Figura 5.57 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na 2ª fase de cor cinza para determinação da sua composição química	105
Figura 5.58 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase globular para determinação da sua composição química	107
Figura 5.59 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química	108
Figura 5.60 – Curva de variação de massa após oxidação	109
Figura 5.61 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação	110
Figura 5.62 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de <i>EDS</i> pontual para determinação da sua composição química.....	111
Figura 5.63 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó	112
Figura 5.64 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas	113
Figura 5.65 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as características observadas	114
Figura 5.66 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na matriz para determinação da sua composição química.....	115
Figura 5.67 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando análise de <i>EDS</i> em linha na região identificada como ponto 1.....	117
Figura 5.68 – Perfil de concentração química da região indicada.....	117

Figura 5.69 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase preta para determinação da sua composição química	118
Figura 5.70 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual em área da 2ª fase de cor cinza para determinação da sua composição química	119
Figura 5.71 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual em área da 2ª fase de cor cinza para determinação da sua composição química	120
Figura 5.72 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual em linha na fase globular para determinação da sua composição química	121
Figura 5.73 – Perfil de concentração química da região indicada no ponto 1.....	122
Figura 5.74 – Perfil de concentração química da região indicada no ponto 2.....	123
Figura 5.75 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando <i>EDS</i> pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química	124
Figura 5.76 – Curva de variação de massa após oxidação	126
Figura 5.77 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação	127
Figura 5.78 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{00,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de <i>EDS</i> pontual para determinação da sua composição química Fonte: Autor	128
Figura 6.1 – Difração de raios X de todas as ligas produzidas via metalurgia do pó.....	130
Figura 6.2 – Micrografia das microestruturas observadas nas ligas produzidas	132
Figura 6.3 – Curvas de variação das massas após oxidação isotérmica	135
Figura 6.4 – Micrografia superficial das amostras após ensaio de oxidação isotérmica.....	136
Figura 6.5 – Difração de raios X de todas as ligas produzidas via metalurgia do pó após ensaio isotérmico	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Entropias configuracionais padrões em função de R para ligas equiatômicas com 6 elementos.....	25
Tabela 3.2 – Entropias configuracionais calculadas para as respectivas ligas	26
Tabela 4.1 – Especificações de pureza e granulometria dos elementos precursores.....	37
Tabela 4.2 – Massas usadas no processo de moagem	37
Tabela 4.3 – Parâmetros usados na moagem.....	40
Tabela 5.1 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na indexação das fases da liga	46
Tabela 5.2 – Frações volumétricas das fases.....	48
Tabela 5.3 – Valores de entalpia de mistura dos pares formados com Al.....	52
Tabela 5.4 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados	55
Tabela 5.5 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado).....	57
Tabela 5.6 – Distribuição granulométrica dos pós da liga equiatômica entre os intervalos de tempo de moagem.....	57
Tabela 5.7 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na indexação das fases da liga	61
Tabela 5.8 – Composição química elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado).....	64
Tabela 5.9 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz.....	65
Tabela 5.10 – Composição química dos elementos da fase de cor preta (% massa e % at., normalizado).....	66
Tabela 5.11 – Composição química dos elementos nas regiões da fase globular (% massa e % at., normalizado).....	67
Tabela 5.12 – Composição química dos elementos dos glóbulos localizados no interior da fase globular (% massa e % at., normalizado)	68
Tabela 5.13 – Composição química dos elementos das fase lamelar (% massa e % at., normalizado).....	69
Tabela 5.14 – Valores das densidades resultantes	70
Tabela 5.15 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados	72

Tabela 5.16 – Composição química dos elementos na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado).....	73
Tabela 5.17 – Dados cristalográficos dos padrões utilizados na indexação das fases da liga..	75
Tabela 5.18 – Composição química dos elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado).....	77
Tabela 5.19 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz.....	78
Tabela 5.20 – Composição química dos elementos da fase de cor preta (% massa e % at., normalizado).....	80
Tabela 5.21 – Composição química dos elementos da fase globular (% massa e % at., normalizado).....	81
Tabela 5.22 – Composição química dos elementos dos glóbulos localizados no interior da fase globular (% massa e % at., normalizado)	82
Tabela 5.23 – Composição química dos elementos das partículas lamelar (% massa e % at., normalizado).....	83
Tabela 5.24 – Valores das densidades resultantes	84
Tabela 5.25 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados	86
Tabela 5.26 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado).....	87
Tabela 5.27 – Fichas cristalográficas dos padrões utilizados na indexação das fases da liga..	88
Tabela 5.28 – Composição química dos elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado).....	91
Tabela 5.29 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz.....	92
Tabela 5.30 – Composição química dos elementos químicos da fase de cor preta (% massa e % at., normalizado).....	93
Tabela 5.31 – Composição química dos elementos da fase globular (% massa e % at., normalizado).....	94
Tabela 5.32 – Composição química dos elementos da fase lamelar (% massa e % at., normalizado).....	95
Tabela 5.33 – Valores das densidades resultantes	95
Tabela 5.34 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados	97
Tabela 5.35 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado).....	98

Tabela 5.36 – Dados cristalográficos dos padrões utilizados na indexação das fases da liga..	99
Tabela 5.37 – Composição química dos elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado).....	102
Tabela 5.38 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz.....	103
Tabela 5.39 – Composição química dos elementos nas partículas negras (% massa e % at., normalizado).....	105
Tabela 5.40 – Composição química elementos na 2ª fase de cor cinza (% massa e % at., normalizado).....	106
Tabela 5.41 – Composição química dos elementos na fase globular (% massa e % at., normalizado).....	107
Tabela 5.42 – Composição química da fase lamelar (% massa e % at., normalizado)	108
Tabela 5.43 – Valores das densidades resultantes	109
Tabela 5.44 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados	110
Tabela 5.45 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado).....	111
Tabela 5.46 – Dados cristalográficos dos padrões utilizados na indexação das fases da liga	113
Tabela 5.47 – Composição química dos elementos nas diferentes regiões da matriz (% massa e % at., normalizado).....	115
Tabela 5.48 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz.....	116
Tabela 5.49 – Composição química dos elementos na fase de cor preta (% massa e % at., normalizado).....	118
Tabela 5.50 – Composição química dos elementos nas regiões escuras (% massa e % at., normalizado).....	119
Tabela 5.51 – Composição química dos elementos nas regiões escuras (% massa e % at., normalizado).....	120
Tabela 5.52 – Composição química dos elementos nos glóbulos claros (% massa e % at., normalizado).....	121
Tabela 5.53 – Composição química das partículas lamelares (% massa e % at., normalizado)	124
Tabela 5.54 – Valores das densidades resultantes	125
Tabela 5.55 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados	127

Tabela 5.56 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado).....	128
Tabela 6.1 – Características microestruturais observadas	133
Tabela 6.2 – Valores das densidades resultantes	134
Tabela 6.3 – Óxidos formados.....	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP's	agentes controladores de processos
at	atômica
ATG	Análise termogravimétrica
Atm	Atmosfera
BMG	Bulk metallic glasses (vidro metálico)
BSE	Back scattering electron (Elétron retroespalhado)
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
cps	Contagem por segundo
CVD	Chemical vapor deposition (Deposição química por vapor)
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais EEL
Dil	Dilatometria
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy Dispersive x-ray Spectrometer (Energia dispersiva de raios X por espectroscopia)
HC	Hexagonal compacta
HDH	Hidretação-Dehidretação
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database (Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas)
LAE	Liga de alta entropia
LMR	Liga multicomponente refratária
MAE	Moagem de alta energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	Moagem mecânica
MM	Mechanical Milling
MO	Microscopia ótica
MP	Metalurgia do pó
rpm	rotações por minuto
SE	Secondary electron (Elétron secundário)
Unifei	Universidade Federal de Itajubá

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrometro
C	Número de componentes
cm^3	Centímetro cúbico
Dr	<i>Densidade relativa</i>
Dt	<i>Densidade teórica</i>
F	Número de grau de liberdade
G	Energia livre de Gibbs
g	Gramas
gf	Grama força
H	Entalpia
S	Entropia
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza Vickers)
kV	kilovolts
m	Massa
mA	Miliampere
ml	Mililitro
n	Número de componentes em um sistema em uma fase de solução sólida
N	Número de elementos
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Grau celsius por minuto
P	Número de fases
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
tf	Tonelada força
v	Volume
W_a	<i>Massa ao ar</i>
W_l	<i>Massa no líquido</i>
γ	Energia superficial
ΔG_{mix}	Energia livre de Gibbs na mistura
ΔH_{mix}	Entalpia da mistura
ΔS_{conf}	Entropia configuracional do sistema
ΔS_{mix}	Entropia da mistura
ρ	Densidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo Geral.....	22
2.2	Objetivos Específicos	22
2.3	Justificativas	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	Ligas de alta entropia	23
3.1.1	Efeito da alta entropia	26
3.1.2	Efeito da difusão lenta	27
3.1.3	Efeito da distorção severa dos parâmetros de rede	28
3.1.4	Efeito coquetel	29
3.2	Microestruturas das ligas de alta entropia refratárias	29
3.1	Classificação das ligas de alta entropia com base na composição química	30
3.2	Possíveis aplicações das ligas de alta entropia refratárias	31
3.3	Oxidação em ligas de alta entropia refratárias.....	31
3.4	Principais tipos de processamento de ligas multicomponentes	33
3.4.1	Fusão.....	33
3.4.2	Metalurgia do pó.....	34
3.4.2.1	Moagem	35
3.4.2.2	Compactação.....	36
3.4.2.3	Sinterização.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Materiais.....	37
4.2	Métodos.....	37
4.2.1	Determinação das massas para cada liga	38
4.2.2	Moagem via <i>Mechanical Milling</i>	39
4.2.3	Distribuição granulométrica dos pós obtidos após MAE	40
4.2.4	Difratometria de raios X	40
4.2.5	Microscopia óptica.....	41
4.2.6	Caracterização dos pós após o processo de moagem, das amostras obtidas após a fusão e sinterização utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	41
4.2.7	Compactação dos pós resultantes da moagem	42
4.2.8	Densidade geométrica à verde do compactado	42
4.2.9	Fusão à arco da liga equiatômica	42
4.2.10	Sinterização do pó compactado.....	43

4.2.11	Densidade aparente das amostras das ligas fundida e sinterizada	44
4.2.12	Preparação das amostras produzidas via fusão à arco e via metalurgia do pó	44
4.2.13	Ensaio de oxidação isotérmica realizado nas amostras produzidas via fusão e por metalurgia do pó	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Liga Al_{16,7}Cr_{16,7}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} produzida via fusão à arco.....	45
5.1.1	Caracterização utilizando DRX	45
5.1.2	Microscopia óptica.....	46
5.1.3	Caracterização utilizando MEV/EDS.....	51
5.1.4	Densidade aparente	53
5.1.5	Ensaio de oxidação isotérmica	53
5.2	Caracterização dos pós obtidos após moagem de alta energia da liga Al_{16,7}Cr_{16,7}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}.....	57
5.2.1	Granulometria	57
5.2.2	Imagens de MEV da morfologia das partículas após MAE	59
5.2.3	DRX após a mistura e após seus respectivos tempos de moagem	60
5.3	Liga Al_{16,7}Cr_{16,7}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} produzida via metalurgia do pó	60
5.3.1	Caracterização utilizando DRX após sinterização	60
5.3.2	Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização	61
5.3.3	Densidade aparente	70
5.3.4	Ensaio de oxidação isotérmica	70
5.4	Liga Al_{12,5}Cr_{20,8}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} produzida via metalurgia do pó	74
5.4.1	Caracterização utilizando DRX após sinterização	74
5.4.2	Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização	75
5.4.3	Densidade aparente	84
5.4.4	Ensaio de oxidação isotérmica	84
5.5	Liga Al_{8,3}Cr_{25,0}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} produzida via metalurgia do pó	88
5.5.1	Caracterização utilizando DRX após sinterização	88
5.5.2	Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização	89
5.5.3	Densidade aparente	95
5.5.4	Ensaio de oxidação isotérmica	95
5.6	Liga Al_{4,2}Cr_{29,2}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} produzida via metalurgia do pó	99
5.6.1	Caracterização utilizando DRX após sinterização	99
5.6.2	Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização	100
5.6.3	Densidade aparente	108
5.6.4	Ensaio de oxidação isotérmica	109
5.7	Liga Al_{0,00}Cr_{33,3}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} produzida via metalurgia do pó	112
5.7.1	Caracterização utilizando DRX após sinterização	112
5.7.2	Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização	113

5.7.3	Densidade aparente	125
5.7.4	Ensaio de oxidação isotérmica	125
6	DISCUSSÃO GERAL	130
7	CONCLUSÃO.....	138
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	138
9	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	140

1 INTRODUÇÃO

As superligas resistentes a altas temperaturas são essenciais em setores como o aeroespacial, de energia e de petróleo e gás, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas. A procura por materiais resistentes a condições extremas (altas temperaturas, pressão e corrosão) tem crescido significativamente. Nesse contexto, o desenvolvimento de ligas refratárias com propriedades mecânicas e térmicas melhoradas é fundamental. Para atender a essas exigências, estão sendo desenvolvidas as ligas de alta entropia (LAE), que apresentam uma ampla variedade de propriedades aprimoradas (GAO *et al.*, 2016; ONAWALE *et al.*, 2021). Essas ligas também são nomeadas como: ligas multicomponentes, ligas de múltiplos elementos principais, ligas equimolares, ligas de razão equiatômica e também ligas substitucionais, salientando que todos os termos apresentados se referem ao mesmo conceito (ZHANG *et al.*, 2014).

O interesse contínuo da engenharia de materiais na exploração de ligas inovadoras baseia-se na capacidade das mesmas de estabilizar fases de solução sólida por meio do controle da entropia configuracional. Isso possibilita o desenvolvimento de ligas multicomponentes refratárias com propriedades térmicas ainda mais promissoras (MIRACLE; SENKOV, 2017; ONAWALE *et al.*, 2021).

As ligas multicomponentes refratárias apresentam resistência térmica excepcional mantendo sua estabilidade acima de 800 °C. Entre suas propriedades notáveis, essas ligas apresentam resistência à fratura, resistência à corrosão em ambientes agressivos, e excelente desempenho mecânico em temperaturas extremas. Elas também exibem boa ductilidade, tenacidade, superparamagnetismo e supercondutividade (VAIDYA; MURALIKRISHNA; MURTY, 2019; XIONG *et al.*, 2023; YE *et al.*, 2016). Conforme apontado por diversos estudos a alta estabilidade térmica, resistência à oxidação e ao desgaste tornam-nas as ligas multicomponentes refratárias soluções promissoras para aplicações avançadas na indústria aeroespacial, defesa nacional, dispositivos médicos e outros setores de alta tecnologia (XIONG *et al.*, 2023).

Além disso, a combinação de resistência, dureza e baixa densidade torna essas ligas ideais para aplicações no setor de transporte, onde a eficiência energética está diretamente ligada à redução de peso (YE *et al.*, 2016). A produção eficaz dessas ligas demanda métodos inovadores que potencializem ao máximo suas propriedades intrínsecas, portanto o desenvolvimento de processos de fabricação eficientes representa um grande desafio. Dentre

esses processos destacam-se a fusão e a metalurgia do pó (MP). A rota de fusão, embora amplamente utilizada, apresenta algumas desvantagens como heterogeneidade microestrutural e volatilização de elementos de baixo ponto de fusão.

Por outro lado, a MP oferece vantagens como controle preciso da composição química, garantindo a mistura exata dos elementos constituintes, homogeneidade e precisão da liga; microestrutura refinada onde é possível a obtenção de microestruturas finas e uniformes, o que pode melhorar as propriedades mecânicas e a resistência a altas temperaturas; redução de perdas de material; produção de geometrias complexas e flexibilidade na produção de ligas avançadas. A MP facilita a experimentação e o desenvolvimento de novas composições de ligas, permitindo ajustes rápidos e eficientes nas propriedades do material (ONAWALE *et al.*, 2021; VAIDYA; MURALIKRISHNA; MURTY, 2019).

A escolha deste método foi motivada pela necessidade de produzir ligas com boa densificação, microestruturas homogêneas e alta resistência à oxidação, além de ser um processo rápido e eficiente em termos de consumo de energia e materiais, o que torna a pesquisa um grande desafio. As microestruturas das ligas foram caracterizadas após a sinterização e os ensaios de oxidação isotérmica, permitindo avaliar as fases formadas pelo processo MP e o impacto das altas temperaturas em ambiente oxidante. Neste contexto, o presente trabalho foca na produção de ligas multicomponentes à base de AlCrNiNbMoW, utilizando a metodologia de MP como uma rota alternativa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar as microestruturas de cinco combinações da liga multicomponente refratária a base de Al-Cr-Ni-Nb-Mo-W fabricadas via metalurgia do pó. A caracterização será realizada após a sinterização em atmosfera controlada e após o ensaio de oxidação sem atmosfera controlada.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Produzir e caracterizar as ligas abaixo com composições estequiométricas via MP:
 - $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$;
 - $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$;
 - $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$;
 - $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$;
 - $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$.
- ✓ Caracterizar e avaliar a homogeneidade e densidade das microestruturas formadas após a sinterização em atmosfera controlada de cada liga;
- ✓ Avaliar e compreender o efeito da alta temperatura em ambiente oxidante nas ligas produzidas.

2.3 Justificativas

Este trabalho apresenta cinco variações de uma liga multicomponente refratária à base de Al-Cr-Ni-Nb-Mo-W, produzida via metalurgia do pó aplicando moagem de alta energia. A liga é composta em sua maioria por elementos refratários, e também por alumínio e cromo que beneficiam a resistência à oxidação.

O processo de fabricação utilizado favorece a solubilidade no estado sólido e a formação de ligas com microestruturas homogêneas, conferindo ao produto final propriedades semelhantes às dos produtos obtidos por fusão, além de ser um processo rápido e eficiente em termos de consumo de energia e materiais, o que torna a pesquisa um grande desafio, podendo ser uma alternativa viável aos métodos de manufatura convencionais. O estudo dessas ligas e do processo de produção adotado é bastante promissor, porém muito complexo, devido à grande dificuldade de sinterização da liga, composta majoritariamente por elementos refratários.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de alta entropia

As pesquisas sobre ligas formadas por vários elementos principais começaram a despertar interesse apenas no início do século 21, sendo posteriormente denominadas ligas multicomponentes (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014). Essas ligas são constituídas por múltiplos elementos principais em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas, o que possibilita a exploração da alta entropia da mistura no estado de solução sólida (BISWAS; RYU; CAVALIERE, 2019; YEH *et al.*, 2004).

Na literatura, as ligas de alta entropia são descritas de duas maneiras: uma com base na composição e outra na entropia configuracional. De acordo com a descrição baseada na composição, as ligas devem conter ao menos cinco elementos principais, com a proporção atômica de cada elemento variando entre 5 e 35%. Já a porcentagem atômica dos elementos secundários, se presentes, deve ser inferior a 5% (BISWAS; RYU; CAVALIERE, 2019; YEH; LIN, 2018; YEH *et al.*, 2004).

A definição baseada na entropia configuracional considera a entropia do sistema, independente da sua estrutura cristalina, seja ela monofásica ou multifásica, à temperatura ambiente (BISWAS; RYU; CAVALIERE, 2019; YEH; LIN, 2018; YEH *et al.*, 2004).

Em ambos estados, as ligas apresentam desordem atômica, portanto, há a possibilidade de formação de diferentes constituições de fases, como soluções sólidas, compostos intermetálicos e até mesmo fases amorfas. Essas formações estão diretamente relacionadas com a composição da liga e à sua taxa de resfriamento, tais fatores são muito influenciados pelo processo de solidificação (GAO *et al.*, 2016).

A formação de fases é prevista termodinamicamente pela energia livre de Gibbs (G) quando não houver fatores cinéticos envolvidos. Isso significa que, para a formação de cada provável fase, sua estabilidade termodinâmica deve ser alcançada quando a energia livre de Gibbs atingir seu valor mínimo em uma determinada temperatura e pressão (GAO *et al.*, 2016).

Portanto, a energia livre de Gibbs está diretamente relacionada à entalpia (H) e à entropia (S), conforme a Equação (3.1), onde ΔG_{mix} é a energia livre de Gibbs da mistura, ΔH_{mix} é a entalpia da mistura (para soluções ideais e regulares), ΔS_{mix} é a entropia da mistura e T é a temperatura em que os diferentes elementos estão/serão misturados.

Tal relação é aplicada em casos onde há formação de ligas a partir da mistura de componentes elementares (GAO *et al.*, 2016).

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3.1)$$

O termo ΔS_{mix} compreende as contribuições configuracionais, vibracionais, eletrônicas e magnéticas, a seleção de fases resultantes nas LAE é determinada pela relação entre as energias de ΔH_{mix} e $T\Delta S_{mix}$. Esses fatores estabelecem os conceitos termodinâmicos das regras de formação das fases (GAO *et al.*, 2016).

Outra condição importante para formação de fases é o efeito do raio atômico, descrito nas regras de Hume-Rothery, entretanto, se a diferença entre os três principais elementos exceder 12%, a formação de compostos desordenados (fases amorfas), será favorecida (GAO *et al.*, 2016; SHIRASAWA *et al.*, 2014).

Após inúmeras pesquisas com variadas combinações e com diferentes elementos, foi observado que a maioria das ligas apresentam soluções sólidas simples e resulta em um número de fases inferior ao máximo previsto pela regra de fases de Gibbs (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

A regra das fases de Gibbs determina o número do grau de liberdade de um sistema em equilíbrio e pode ser expressa pela Equação (3.2):

$$P + F = C + 1 \quad (3.2)$$

Onde P é o número de fases, F é o número de grau de liberdade e C é o número de componentes sob condições constantes. A regra sugere que os sistemas condensados não permitem mais do que $C + 1$ número de fases em equilíbrio. Deste modo, os sistemas binários, ternários, quaternários e quinários não devem possuir mais de 3, 4, 5 e 6 fases em equilíbrio, respectivamente (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Contudo, tal condição é constatada em sistemas sob condições específicas em que o grau de liberdade seja igual a zero (condição invariante), não significando que o sistema não possa ter menor número de fases, por exemplo, variando-se a temperatura e a composição em um sistema quinário, o número de fases em equilíbrio pode variar de 1 a 6 (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Tendo em vista que as LAE apresentam um número de fases inferior ao previsto pela regra de fases de Gibbs, conclui-se que a alta entropia configuracional dessas ligas melhora a

solubilidade, favorecendo a formação de fases de solução sólida (desordenada ou parcialmente ordenada) limitando o desenvolvimento de um grande número de fases. A expectativa é de que a difusividade dos átomos seja baixa nas LAE, devido ao fato de possuírem múltiplos elementos principais, por esse motivo a formação de várias fases é cineticamente limitada, tais condições são responsáveis por favorecer o controle da microestrutura e propriedades para diversas aplicações (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

A composição das LAE se localiza na região central de gráficos de contorno, onde o valor da entropia configuracional da mistura por mol deve atingir um máximo de 9,15 J/mol K, de acordo com o autor, a região de alta entropia situa-se entre 8,4 e 9,15 J/mol K (YE *et al.*, 2016b).

A entropia configuracional de um sistema (ΔS_{conf}) por mol pode ser expressa pela Equação (3.3), onde R é a constante universal dos gases e n o número de componentes em um sistema para uma fase de solução sólida.

$$\Delta S_{conf} = R \ln n \quad (3.3)$$

O valor de entropia configuracional de $1,5R$ foi definido como valor limítrofe entropia para ligas com composições muito complexas (acima de 5 elementos), pois estas possuem alta entropia tanto no estado líquido quanto no estado sólido com temperaturas próximas às do ponto de fusão (GAO *et al.*, 2016).

Sendo assim, as composições com ΔS_{conf} acima de $1,5R$ são consideradas composições de alta entropia por serem intensas o bastante e suprimirem a potente ordenação de pares atômicos com fortes energias de ligação sob elevadas temperaturas. Já composições com ΔS_{conf} com valores entre $1,5$ e $1,0R$ encontram-se as ligas de média entropia, e as composições com ΔS_{conf} com abaixo de $1,0R$ encontram-se as ligas tradicionais (de baixa entropia) justamente por possuírem menor energia de energia de ligação em relação a composições mais complexas (YE *et al.*, 2016b). Portanto, a ΔS_{conf} , que é frequentemente representada pela ΔS_{mix} , aumenta conforme o número de elementos cresce (GAO *et al.*, 2016).

A Tabela 3.1 apresenta entropias configuracionais padrões em função de R para ligas equiatômicas com 6 elementos.

Tabela 3.1 – Entropias configuracionais padrões em função de R para ligas equiatômicas com 6 elementos

n	1	2	3	4	5	6
ΔS_{conf}	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79

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

A Tabela 3.2 apresenta exemplos de ligas com baixa, média e alta entropia configuracional, como ligas à base de níquel (Ni), superligas a base de cobalto (Co), vidros metálicos (BMGs) e uma liga a base de Al-Co-Cr-Fe-Ni tanto no estado equiatômico quanto no estado não equiatômico.

Tabela 3.2 – Entropias configuracionais calculadas para as respectivas ligas

Sistema	Liga	ΔS_{conf}
Aço baixa liga	4340	0,22R (<i>baixo</i> ΔS_{conf})
Aço inoxidável	304	0,96R (<i>baixo</i> ΔS_{conf})
	316	1,15R (<i>médio</i> ΔS_{conf})
Aço rápido	M2	0,73R (<i>baixo</i> ΔS_{conf})
Liga de Al	2024	0,29R (<i>baixo</i> ΔS_{conf})
Superliga Ni	Inconel 718	1,31R (<i>médio</i> ΔS_{conf})
	Hasteloy X	1,37R (<i>médio</i> ΔS_{conf})
Superliga Co	Stellite6	1,13R (<i>médio</i> ΔS_{conf})
Vidro metálico (BMG)	Cu ₄₇ Zr ₁₁ Ti ₃₄ Ni ₈	1,17R (<i>médio</i> ΔS_{conf})
LAE não equiatômica (estado sólido)	Al _{1.5} CoCr _{0.5} FeNi	1,52R (<i>alto</i> ΔS_{conf})
LAE equiatômica (estado sólido)	AlCoCrFeNi	1,61R (<i>alto</i> ΔS_{conf})

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

Desta forma, Yeh, 2006, afirma que o limite mínimo de cinco elementos é devido ao ponto em que a entropia de mistura é alta o suficiente para compensar ou equilibrar a entalpia de mistura na maioria dos sistemas, garantindo a formação de fases de solução sólida.

Entre os vários fatores que determinam as microestruturas e propriedades das LAE, quatro se destacam: o efeito da alta entropia, a distorção dos parâmetros de rede, a difusão lenta e o efeito coquetel (YEH, 2013).

3.1.1 Principais características do efeito da alta entropia

O efeito da alta entropia é muito importante, pois favorece a formação de soluções sólidas e faz com que a microestrutura resultante seja mais simples. Isso contribui para o aumento da resistência e ductilidade das ligas em razão do endurecimento da solução (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Devido às fortes ligações entre alguns elementos metálicos, algumas fases intermetálicas podem ser formadas em algumas ligas de alta entropia, estas fases têm a tendência de agregar outros elementos em sua estrutura, resultando em uma significativa redução em seu grau de ordenação (YEH, 2006).

Além disso, em compostos intermetálicos, a entropia de mistura é conhecida por melhorar a solubilidade de outros elementos, esses fenômenos podem ser esclarecidos pela Equação (3.1) que relaciona a entropia de mistura e a entalpia de mistura (YEH, 2006).

A alta entropia esclarece o efeito da temperatura no aumento do acúmulo de vacâncias e na solubilidade de solutos com fracas ligações com os átomos do solvente, promovendo assim uma maior solubilidade de outros elementos em compostos intermetálicos (YEH, 2006).

Em 2006, Yeh investigou a possibilidade de redução de compostos intermetálicos, tais resultados mostraram que as frações desses compostos podem ser suprimidos em função do efeito da alta entropia e da temperatura. De acordo com modelos matemáticos, em temperaturas próximas de 1200 °C, a fração de compostos intermetálicos suprimidos em ligas de alta entropia é cerca de 60% para ligas com valores de $N=5$ e 80% para valores de $N=13$, já as ligas binárias ($N=2$) a fração de compostos intermetálicos suprimidos é em torno de 25%.

3.1.2 Principais características do efeito da difusão lenta

O controle da formação de novas fases conduzidas por difusão atômica requer que átomos de diferentes tipos se movimentem de maneira coordenada, para que assim seja obtido o equilíbrio durante a divisão entre as fases, e garantir a formação das fases em uma liga de alta entropia (YEH, 2013).

As ligas de alta entropia contêm soluções sólidas ordenadas e/ou desordenadas, suas matrizes podem ser consideradas inteiramente como matriz soluto, desta forma a difusão atômica em sua matriz é muito diferente da difusão atômica das ligas convencionais, sendo assim, a vacância na matriz soluto é rodeada e disputada por átomos com diferentes características durante a difusão (YEH, 2013).

Portanto, a difusão lenta somada à energia de ativação mais elevada é esperada em ligas de alta entropia em razão da variação da energia potencial da rede entre os locais de vacância da mesma, as regiões com baixas energias potenciais podem atuar como obstáculos, dificultando a difusão atômica, causando a lentidão da difusão e diminuição da taxa de difusão atômica efetiva (MURTY; YEY; RANGANATHAN, 2014).

Durante o processo de fusão convencional, a divisão das fases ocorre durante o resfriamento e é constantemente inibida em temperaturas mais elevadas e consequentemente atrasada até temperaturas mais baixas, explicando o fato de que as estruturas fundidas possuem com maior frequência nano precipitados em suas matrizes (YEH, 2006).

A quantidade de elementos da matriz também influencia a velocidade da difusão atômica, pois a taxa de difusão é inversamente proporcional ao número de elementos principais da liga (YEH, 2015).

A difusão lenta influencia tanto na nucleação, quanto no crescimento e distribuição das fases, dessa forma, o controle das microestruturas e propriedades são beneficiados, sendo assim, a obtenção de fases do tipo solução sólida supersaturada, precipitados nanométricos, elevação da temperatura de cristalização, diminuição da taxa de crescimento de grão e resistência à fluência são consequência deste efeito (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

3.1.3 Principais características do efeito da distorção severa dos parâmetros de rede

Uma fase em solução sólida de uma liga de alta entropia é muitas vezes uma matriz soluto em sua totalidade, sem relação com sua estrutura cristalina, seja ela CCC, CFC (cúbica de face centrada), HC (hexagonal compacta) ou com estruturas cristalinas mais complexas, portanto, cada átomo de uma matriz componente são circundados por diferentes tipos de átomos e sofrem tensões em consequência das distorções em sua rede (GAO *et al.*, 2016; MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Há também a diferença de raio atômico, a diferença de energias de ligação e a predisposição para formação de estruturas cristalinas entre os elementos constituintes que contribuem com a distorção severa em seu parâmetro de rede. Essa variação de simetria atômica em diferentes regiões afeta a posição atômica, tal fato não ocorre em ligas convencionais, pois os átomos da matriz são do mesmo tipo que seus vizinhos, desta forma, as distorções gerais da rede de ligas convencionais é muito menor do que as distorções das ligas de alta entropia (GAO *et al.*, 2016).

Essas distorções influenciam várias propriedades, causando diminuição dos efeitos de condutividade térmico e elétrico, devido ao espalhamento de elétrons e fônons, porém melhora algumas propriedades mecânicas como a dureza e a resistência, por meio da grande tensão gerada na rede fortemente distorcida. Como exemplo, o autor cita a dureza Vickers da liga equiatômica CoCrFeMnNi, de estrutura cristalina CFC no estado homogeneizado, que é de 1192 MPa, o que é superior aos 864 MPa obtidos pela regra da mistura. Já a dureza da liga equiatômica refratária MoNbTaVW, de estrutura cristalina CCC é de 5250 MPa, o que representa três vezes o valor estimado pela regra da mistura (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

3.1.4 Principais características do efeito coquetel

O efeito coquetel é utilizado para destacar as melhorias das propriedades das ligas de alta entropia, podendo resultar em várias fases dependendo da composição e do processamento, tais propriedades são consequência da contribuição em conjunto de todas as fases constituintes, estes fatores estão relacionados ao tamanho, formato, distribuição e contorno e/ou interface das fases bem como suas propriedades (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Cada fase é uma solução sólida multicomponente, podendo ser classificada como composto em escala atômica, suas propriedades compostas vêm tanto das propriedades básicas dos elementos, conforme a regra da mistura como também das interações em conjunto dos elementos e da distorção da rede. O efeito coquetel varia de, efeito composto multicomponente em escala atômica até efeito composto multifásico em escala micrométrica (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

Como exemplo, estudos realizados com a liga $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeAl}$, na qual o percentual de alumínio (Al) variou de 0 a aproximadamente 37%, resultou na transformação da estrutura de CFC para CCC em função da adição de Al, (percentual acima do valor crítico). Nesse caso, a interação do Al promoveu o aumento da dureza, que passou de 125 para 640 *Hardness Vickers* (HV), comprovando o efeito coquetel (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

3.2 Microestruturas das ligas de alta entropia refratárias

As análises dos resultados de várias pesquisas científicas indicam que as duas principais fases observadas em ligas de alta entropia são a CCC e a Laves. A presença da fase CCC em ligas de alta entropia refratária é devido à presença de elementos dos grupos V e VI, que são metais refratários com estrutura cristalina CCC e alta solubilidade mútua, combinados com metais de transição do grupo IV, que mantêm a estrutura cristalina CCC em temperaturas relativamente altas em comparação com os metais refratários (SENKOV *et al.*, 2018).

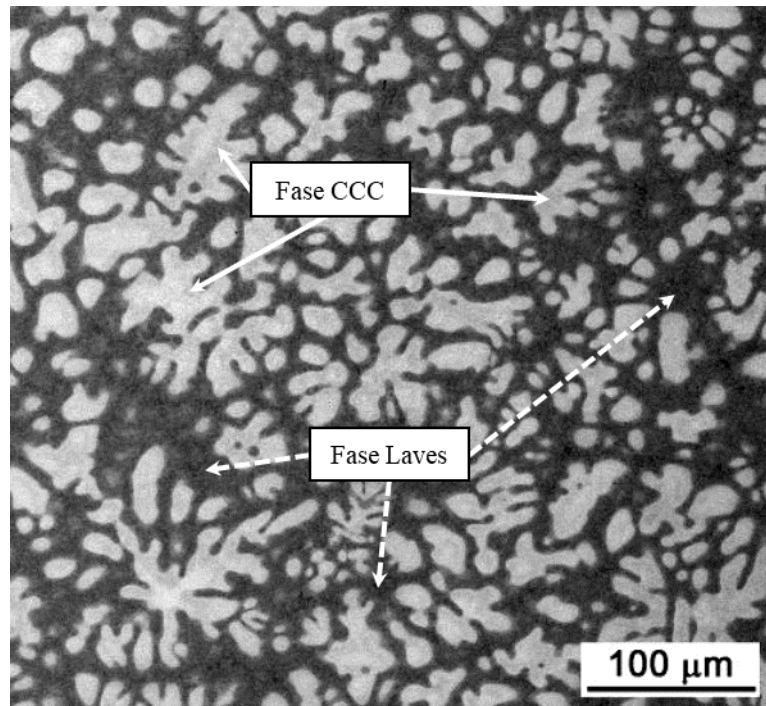
Por sua vez, a fase Laves, a segunda fase mais observada em estudos científicos sobre ligas de alta entropia refratária, é vinculada à presença do Cr, esta fase é estável abaixo da temperatura *sólidus* em sistemas binários Cr–Zr, Mo–Zr, V–Zr e Cr–Ti e em sistemas ternários Mo–V–Zr e Cr–V–Zr. Dependendo da fração volumétrica e do tratamento térmico, a fase Laves pode estar presente na forma de partículas grandes e/ou precipitados finos em uma matriz CCC (SENKOV *et al.*, 2018).

A fase Laves apresenta três distintos tipos de estruturas cristalinas, sendo uma do tipo MgZn_2 hexagonal (C14; grupo espacial P63/mmc), uma do tipo MgCu_2 cúbico (C15; grupo

espacial $Fd\bar{3}m$) e a última, estrutura hexagonal tipo $MgNi_2$ (C36; grupo espacial $P63/mmc$) (GAYTÁN, 2013).

Os resultados das pesquisas indicam que essas ligas podem apresentar uma única fase ou fases com diferentes graus de ordenação, dependendo de suas composições e fatores cinéticos inerentes ao seu processamento (YE *et al.*, 2016b). Como exemplo, temos a liga de alta entropia composta por $CrMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$ produzida via fusão à arco, sua microestrutura é constituída pela fase CCC, indicada pelas setas contínuas de cor branca e pela fase Laves, apontada pelas setas pontilhadas de cor branca, ambas apresentadas pela micrografia da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Micrografia da liga $CrMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$ produzida por fusão à arco



Fonte: Senkov; Zhang; Miller, (2013)

3.1 Classificação das ligas de alta entropia com base na composição química

Com base na composição química, as ligas de alta entropia podem ser distribuídas em quatro grupos: ligas de alta entropia de lantanídeos, ligas de alta entropia de metais do grupo da platina e metais preciosos, ligas de alta entropia leves, e ligas de alta entropia refratárias, (ONAWALE *et al.*, 2021).

As ligas de alta entropia de lantanídeos consistem em elementos lantanídeos (4f), como gadolínio, lutécio, térbio, disprósio e túlio. As ligas de alta entropia do grupo dos elementos da

platina e metais preciosos consistem em ouro, prata, platina, irídio, ósmio e rênio, as ligas de alta entropia dos elementos de baixa densidade (elementos leves) são compostos por lítio, magnésio, berílio e alumínio, enquanto as ligas de alta entropia de refratários constituem os elementos nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, vanádio e háfnio (ONAWALE *et al.*, 2021).

As ligas de alta entropia refratárias podem apresentar várias propriedades especiais como, elevada dureza, formação de fases de solução sólida simples, como CFC e CCC, assim como estruturas ou nanoestruturas amorfas, boa estabilidade térmica, endurecimento por precipitação em temperaturas entre 500 a 1000 °C (SOTO; SALGADO; NIÑO, 2020).

As ligas multicomponentes refratárias têm grande potencial para substituição de superligas à base de Ni, pois estas se degradam em temperaturas acima de 800 °C (SENKOV *et al.*, 2018).

3.2 Possíveis aplicações das ligas de alta entropia refratárias

Como exemplo de suas aplicações, podem-se citar as aplicações em turbinas e caldeiras que exigem resistência térmica, além de processos de fabricação que envolvem conformação a quente e processos de usinagem, situações onde a resistência em condições sob alta temperatura é essencial (SOTO; SALGADO; NIÑO, 2020).

Essas ligas podem ser utilizadas em aplicações que exigem resistência à corrosão em diversos setores das indústrias, como em dutos subaquáticos que ficam expostos a altos níveis de corrosão, em pás de turbinas que atuam sob altas temperaturas (na indústria aeroespacial), moldes e matrizes (na indústria metalúrgica), tubulações em caldeiras, aumentando assim a eficiência dos geradores de vapor (SOTO; SALGADO; NIÑO, 2020).

As ligas de alta entropia refratárias são desenvolvidos principalmente para aplicações de temperatura excepcionalmente alta (até 1400 °C), mas com a desvantagem de alta densidade (ONAWALE *et al.*, 2021).

3.3 Oxidação em ligas de alta entropia refratárias

O processo de oxidação ocorre quando os materiais são expostos a ambientes ricos em O₂ ou gases oxidantes. O evento ocorre por perda de elétrons durante a reação química de átomos/íons. A reação pode ser parcial ou total dos elementos metálicos presentes em seus respectivos óxidos, como exemplo pode-se citar a combinação do Fe e o O₂, onde o resultado da reação química é o óxido de ferro (Fe₂O₃). Seu processo inverso é a redução, ocorre quando há ganho de elétrons ou o estado de oxidação diminui (BOSE, 2017; HAUSTEIN, 2014).

A oxidação é a movimentação de íons para dentro ou para fora do metal, ou seja, move-se para a superfície sujeita à atmosfera oxidante. Em elementos como Cr, Co, Ni, Cu e Fe, os cátions se movimentam para fora do metal no processo de difusão, em contrapartida, em elementos refratários como, Ti, Hf e Ta, os ânions O^{2-} se movimentam para dentro do metal (VARMA *et al.*, 2020).

Elementos refratários são propensos a formação uma película de óxido livre ou óxidos voláteis ao ar quando a temperatura está aumentando, promovendo a difusão contínua de oxigênio na matriz da liga, resultando em uma formação de óxido na matriz, o que reduz significativamente sua resistência, tenacidade e resistência à fluência (OUYANG *et al.*, 2022).

Na tentativa de melhorar a resistência à oxidação das ligas de alta entropia refratárias, os elementos como Al, Cr, Si são adicionados na composição, com o intuito de formar camadas protetivas, como Al_2O_3 , Cr_2O_3 e SiO_2 . Esses óxidos são do estado estacionário, comumente essas camadas são consideradas densas, permitindo a inibição da difusão interna do oxigênio e da difusão externa do íon metálico (OUYANG *et al.*, 2022).

As ligas que contém elementos refratários como Ti, Zr e Hf, apresentam baixa resistência à oxidação devido à forte afinidade com o oxigênio, seus óxidos não são aderentes por natureza. Além do mais, o óxido de V possui baixo ponto de fusão, e os óxidos de Mo e W têm baixo ponto de ebulição (MURTY; YEH; RANGANATHAN, 2014).

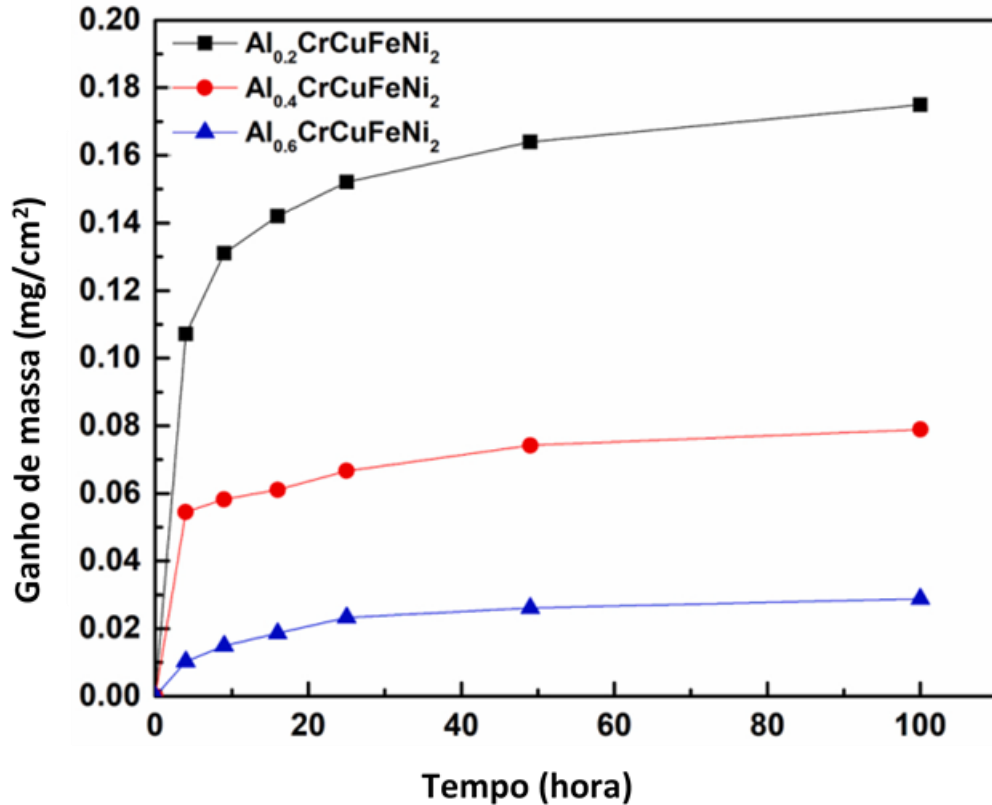
As curvas de variação de massa, podem ser relacionadas aos distintos mecanismos de oxidação, os quais podem ser resumidos em comportamentos lineares, parabólicos e logarítmicos (VARMA *et al.*, 2020).

Quando o resultado da oxidação apresenta uma curva com comportamento linear entre o ganho de massa por unidade de área superficial e o tempo, considera-se que a liga não formou película protetora de óxido, resultando em oxidação contínua a uma taxa constante. Já as curvas com comportamento parabólico são consideradas o resultado da penetração de íons ou elétrons através do filme de óxido, onde a taxa de oxidação diminui continuamente conforme a espessura da camada de óxido aumenta. Por fim, as curvas com comportamento logarítmico expressam a transferência de elétrons através do filme oxidado (VARMA *et al.*, 2020). No entanto, Khanna, 2002, afirma que as outras curvas resultantes de oxidação são a associação destes comportamentos.

O efeito do Al no comportamento da oxidação da liga $Al_xCrCuFeNi_2$ é descrito no artigo “*Effect of Al on oxidation behavior of $Al_xCrCuFeNi_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$) high entropy alloys*” no trabalho de Bi *et al.*, 2022. O artigo mostra o aumento da resistência à oxidação da liga devido

ao aumento do Al, conforme Figura 3.2. O experimento foi realizado em forno tubular à 700 °C com uma atmosfera composta por Ar 20% - H₂O.

Figura 3.2 – Ganho de massa por unidade de área superficial após oxidação



Fonte: Adaptado de (BI *et al.*, 2022)

3.4 Principais tipos de processamento de ligas multicomponentes

3.4.1 Fusão

Embora seja considerada uma rota menos onerosa para a produção de superligas e ligas a base de Ti, o custo do processamento de ligas multicomponentes refratários ainda é superior, quando comparada ao do aço devido à presença de elementos de alto custo (ONAWALE *et al.*, 2021). Essa técnica é muito utilizada para a produção de ligas resistentes à altas temperaturas de trabalho, como exemplo, o Inconel 718, produzido por esta rota desde 1983 (CHEN *et al.*, 2018; KENNEDY *et al.*, 1996).

No entanto, as chances de se obter uma estrutura heterogênea com segregação elementar entre outros defeitos cristalinos, como discordâncias e contornos de grãos, são maiores, pois não há controle de resfriamento. Outro fator limitante, é a presença de elementos de baixo ponto de fusão, estes podem evaporar durante o processo, tal fator interfere no controle da precisão da composição da liga (ONAWALE *et al.*, 2021).

3.4.2 Metalurgia do pó

O processo é aplicado na manufatura de peças com geometrias complexas, sendo mais econômico do que os processos convencionais de manufatura em massa. Além disso, a técnica também pode ser empregada na formação de múltiplas composições pela mistura dos pós primários ou composições pré-ligadas (WONG-ÁNGEL *et al.*, 2014).

A técnica de moagem mecânica (rota da metalurgia do pó), descrita na literatura como um processo de moagem de pós com constituição uniforme como: metais puros, intermetálicos e/ou pós pré-ligados (muitas vezes em proporção estequiométrica), onde a movimentação de material não é essencial para a homogeneização (SURYANARAYANA, 2001).

A MP envolve a moagem dos pós, compactação das peças e posterior sinterização das peças obtidas, no final do processo, o produto apresentará excelente acabamento superficial, composição química e propriedades mecânicas controladas (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007). É considerada uma técnica econômica, comparada aos métodos convencionais para o desenvolvimento de materiais com elementos com alto ponto de fusão (SLAMA; ABDELLAOUI, 2016).

O processamento de pós metálicos obtidos por meio de moagem exige bastante atenção, pois é necessário considerar algumas características muito importantes, isso se deve ao rigoroso controle de composição química e física, bem como o atendimento de requisitos pertinentes a aplicação e custo (ASM, 1998).

Diversos tipos de equipamentos de moagem são utilizados para produzir esses pós, sendo assim, sua aplicação é determinada pela eficiência e capacidade de moagem. Os equipamentos mais comuns são os moinhos convencionais, os moinhos chamados “*attritores*”, os moinhos vibratórios e os moinhos planetários (SURYANARAYANA, 2001).

O moinho planetário consiste em um conjunto de jarros fixados sob um disco rotativo. Cada jarro é preenchido adequadamente por esferas, constituindo assim os agentes moedores. O acionamento do dispositivo faz com que o disco gire em torno do seu próprio eixo, fazendo com que os jarros se movimentem nos sentidos de rotação e translação, similar ao de um arranjo planetário, o que justifica sua nomenclatura (ASM, 1998; TAVARES, 2005). Este processo também possui propriedades relevantes que inclui operação em meio seco ou úmido, fácil manuseio e custos razoáveis. São bastante adequados no aperfeiçoamento de processos, como produção de fármacos e também na pesquisa e desenvolvimento de materiais inovadores (ROSENKRANZ; BREITUNG-FAES; KWADE, 2011).

É necessário o aperfeiçoamento e compreensão das diversas variáveis do processo para que se possa obter as fases e/ou propriedades desejadas, pois se espera como resultado, otimização no tempo do processamento. Portanto, o controle de variáveis como tempo, velocidade, temperatura, atmosfera, relação massa/bola e agentes controladores de processo é imprescindível (SURYANARAYANA, 2001).

3.4.2.1 Moagem de alta energia

O processamento de moagem de alta energia é utilizado para reduzir o tamanho de partículas, melhorar a homogeneidade da mistura e produzir nanopartículas. Envolve a aplicação de moinhos de alta energia, como os moinhos planetários, que aplicam forças intensas de impacto, atrito e cisalhamento. (SURYANARAYANA, 2001).

O tempo de moagem é estabelecido para que seja obtido o equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas, o que favorece as alterações na microestrutura do material, assim é possível estabelecer o tempo adequado para a obtenção da granulometria esperada. A velocidade de moagem e rotação do jarro devem ser suficiente para provocar atrito e impacto entre as esferas e os pós a serem moídos. Para que ocorram colisões com maior energia é fundamental que o espaço livre interno do jarro seja de cerca de 33% (SURYANARAYANA, 2001).

A aplicação de variados diâmetros de esferas favorecem o aumento do número de choques entre os agentes moedores dos moinhos, isso aumenta a energia específica de impacto (SALILI *et al.*, 2011).

O pó resultante da moagem é bastante influenciado pela atmosfera presente no jarro, pois sofrem alterações em sua composição e geometria. A presença do oxigênio (O₂) favorece a formação de óxidos, cujo a natureza podem variar em função do grau de contaminação (MADAVALI *et al.*, 2014). A oxidação dificulta a sinterização, pois ocorrem reações exotérmicas associadas a esse processo liberam energia fundamental para a difusão atômica (FORSMO *et al.*, 2008).

São utilizados agentes controladores de processo (ACP's) para controlar a variação das características físicas superficiais (adsorção) das partículas deformadas evitando assim a união das partículas fragmentadas dificultando e/ou reduzindo a soldagem a frio (HOSSEINI-GOURAJOUBI *et al.*, 2015).

Os ACP's mais usados são, hexano, ácido esteárico, metanol, acetato etílico e polietileno glicol (HOSSEINI-GOURAJOUBI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2014). No entanto, a sua proporção varia de 1 à 5 % do total da carga de pó (CANAKCI; VAROL; OZSAHIN, 2013).

3.4.2.2 Compactação

Na etapa compactação, uma quantidade previamente estabelecida de pó é disposta no interior de uma matriz metálica ou de molde flexível, onde será aplicada a devida pressão, para que assim seja possível obter a densidade e resistência mecânica desejada para a extração do molde e posterior sinterização (ALBARO, 2000; HÖGANÄS, 2013; TORIKAI *et al.*, 2011).

A carga aplicada influencia nas características das partículas, como porosidades e na resistência mecânica dos pós compactados, ou seja, o domínio da técnica permite resulta na produção de peças com características mais próximas do planejado (FREIRE *et al.*, 2004).

3.4.2.3 Sinterização

A sinterização ocorre devido ao processo termodinâmico de não equilíbrio no qual o compactado assume uma estrutura sólida em razão da diminuição da área superficial específica por meio da difusão atômica, adquirindo boa resistência mecânica (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007; SUK-JOONG L.KANG, 2005).

Processamento pode ser efetuado sob atmosfera ambiente ou controlada (utilizando gás inerte ou vácuo). O resultado desse processo é a redução do volume em função da supressão dos vazios localizados entre as partículas. As variáveis de temperatura, tempo e atmosfera empregados nesse processamento são adaptadas às condições específicas de cada material (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

A sinterização tem como finalidade o controle de: tamanho dos grãos, porosidades e homogeneização das fases presentes, permitindo a reprodutibilidade, por meio do controle da microestrutura (KURGAN, 2013; SUK-JOONG L.KANG, 2005).

A temperatura de sinterização influencia as taxas e coeficientes de difusão, ou seja, o aumento da temperatura é diretamente proporcional a energia necessária para movimentação atômica, proporcionando um coeficiente difusivo mais alto (ASKELAND; PHULE, 2008; PADILHA, 2000).

O domínio da atmosfera durante a sinterização é essencial para a boa qualidade das peças resultantes, isto significa que uma atmosfera adequada é fundamental para o êxito do processo, pois auxilia no controle da oxidação e favorece a obtenção da microestrutura desejada (DIONNE *et al.*, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Materiais

Para a execução dessa pesquisa, foram utilizados elementos em pó apresentados na Tabela 4.1, todos com alto grau de pureza. Esses elementos, fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich, têm suas especificações de pureza e tamanho médio de partículas detalhadas na tabela.

Tabela 4.1 – Especificações de pureza e granulometria dos elementos precursores

Elemento	Grau de pureza (em %)	Tamanho médio de partículas (µm)
Alumínio	99,5	2-10
Cromo	99,5	>45
Níquel	99,9	10-100
Nióbio	99,9	2-20
Molibdênio	99,9	>5
Tungstênio	99,9	50-250

Fonte: Especificações Sigma-Aldrich

As massas dos elementos químicos em pó utilizadas em cada liga estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Massas usadas no processo de moagem

Liga	Composição química (g)						Total
	Al	Cr	Ni	Nb	Mo	W	
Equiatômica	0,53	1,02	1,15	1,82	1,88	3,60	10,00
75% Al	0,40	1,16	1,15	1,82	1,88	3,60	10,00
50% Al	0,26	1,29	1,15	1,82	1,88	3,60	10,00
25% Al	0,13	1,42	1,15	1,82	1,88	3,60	10,00
0% Al	0,00	1,55	1,15	1,82	1,88	3,60	10,00

Fonte: Autor

4.2 Métodos

O processo de produção foi realizado por metalurgia do pó via *Mechanical Milling*, onde uma liga é equiatômica e as outras quatro ligas possuem alteração somente da proporção de Al e Cr na taxa de 25% at. ($\text{Al}_{16,67-x}\text{Cr}_{16,67+x}\text{Ni}_{16,67}\text{Nb}_{16,67}\text{Mo}_{16,67}\text{W}_{16,67}$). Foram pesadas cerca de 10 g de cada liga, as massas foram medidas utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu e modelo AUY220. A compactação foi realizada por prensagem uniaxial, utilizando uma matriz cilíndrica, resultando em amostras com formato de discos com diâmetro médio de 12 mm, altura média de 3 mm e massa média de 2,00 g. A sinterização do pó compactado foi feita em forno

com atmosfera inerte, permanecendo à 1500° C por 3 horas. As amostras foram preparadas seguindo os métodos convencionais de preparação metalográfica, ou seja, embutimento, lixamento e polimento.

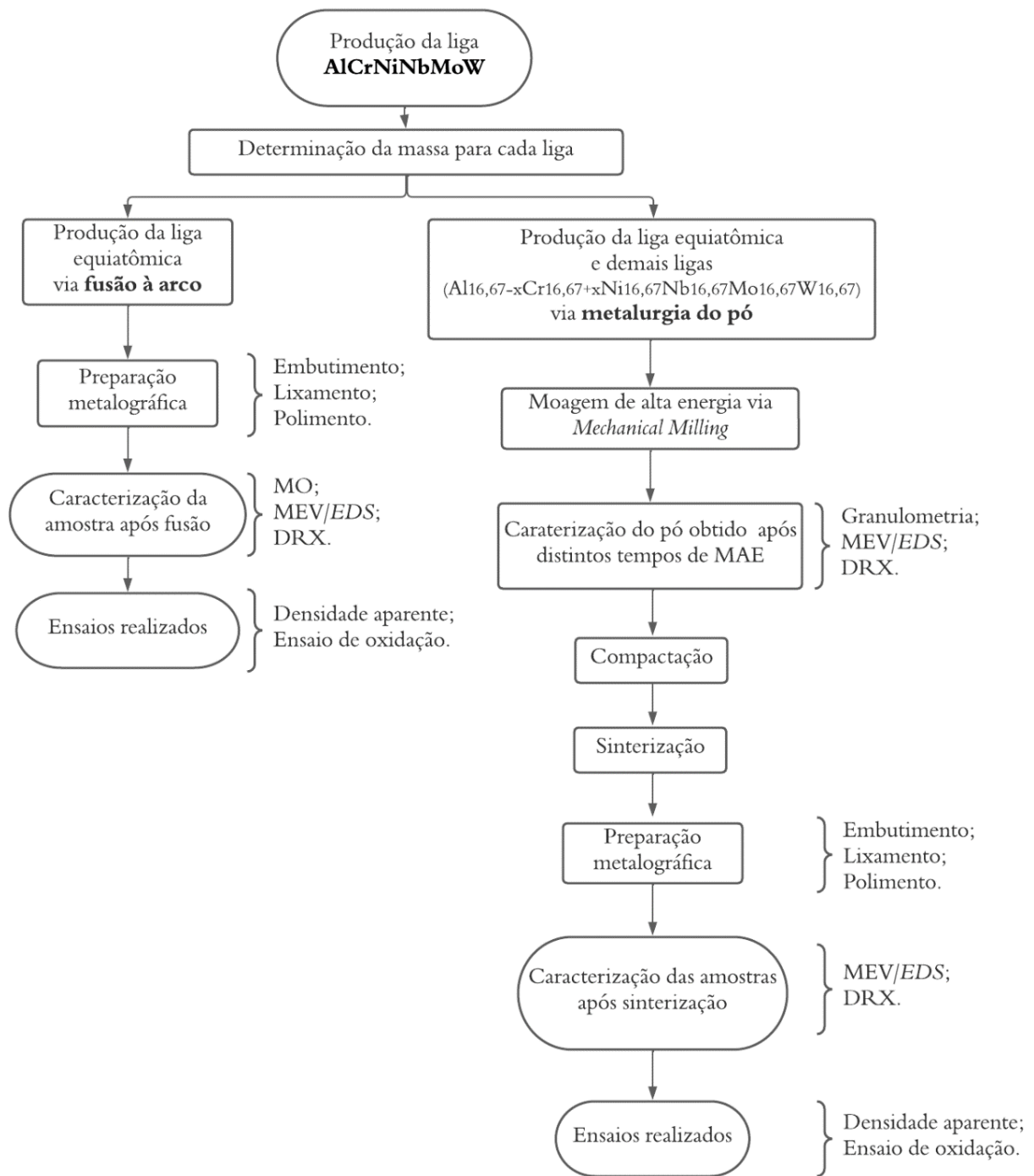
A caracterização das microestruturas foi realizada pelas técnicas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica, tanto antes quanto após o ensaio de oxidação isotérmica.

Adicionalmente, foi produzida uma amostra da liga equiatômica via fusão à arco, a microestrutura da liga fundida foi caracterizada por microscopia óptica (para medição da fração volumétrica das fases presentes), DRX e MEV antes e após o ensaio de oxidação isotérmica. Foi realizado também o ensaio de densidade aparente. Esses resultados fornecem informações complementares, sendo utilizados para fins de comparação e entendimento sobre os efeitos dos diferentes processos de produção.

4.2.1 **Descrição experimental**

De maneira simplificada é apresentado o diagrama da Figura 4.1, da rota seguida, para um melhor entendimento da descrição do procedimento experimental utilizado nesta pesquisa.

Figura 4.1 – Diagrama do experimento



Fonte: Autor

4.2.2 Moagem via Mechanical Milling

O processo foi realizado em um moinho planetário de alta energia da marca Noah-Nuoya, modelo NQM 0,2 L. A moagem dos elementos precursores de cada liga foi realizada sob atmosfera de argônio (atmosfera inerte), também foram adicionados 3% de metanol (0,09 g) como agente controlador de processo.

Foram utilizados quatro jarros de aço inoxidável com volume aproximado de $5 \times 10^2 \text{ cm}^3$ e esferas de aço AISI 52100 com tamanhos de 15, 10, 5 e 2 mm de diâmetro. Os parâmetros de moagem utilizados foram baseados nas LAE produzidas por MM mencionadas no artigo “*Synthesis Route, Microstructural Evolution, and Mechanical Property Relationship of High Entropy Alloys (HEAs) A Review*” no trabalho de Onowale *et al.*, 2021. As configurações utilizadas no processo de MAE estão descritas na Tabela 4.3. O ACP, a atmosfera e o lubrificante utilizados foram baseados no livro “*Mechanical Alloying and Milling*” de Suryanarayana, 2001.

Tabela 4.3 – Parâmetros usados na moagem

Parâmetro de moagem	Configuração adotada
Velocidade de moagem	250 rpm
Relação massa/esfera	1:10
Tempos de moagem	8, 16 e 24 horas
Tempo de parada	Paradas de 15 minutos/hora
ACP	Metanol

Fonte: Autor

Para avaliar a distribuição da granulométrica, caracterizar a morfologia das partículas e acompanhar a evolução do processo de moagem, foram retiradas amostras somente dos pós da liga equiatômica nos tempos de 8, 16 e 24 horas de moagem. Isso porque os parâmetros de moagem são os mesmos para todas as ligas.

4.2.3 Distribuição granulométrica dos pós obtidos após MAE

A distribuição granulométrica dos pós foi realizada por meio do equipamento da marca Microtrac, modelo S3500. Para determinar o tamanho médio das partículas, o pó foi disperso em água destilada armazenada da câmara do equipamento, que é mantida em movimento por meio do fluxo gerado pelo sistema, desta forma, as partículas são espalhadas na água evitando ao máximo possíveis aglomerações, permitindo uma avaliação satisfatória do tamanho médio das partículas. A leitura é realizada por meio de dispositivos de foto detecção de múltiplos lasers que incidem sobre as partículas quando passam pelas janelas do porta amostras.

4.2.4 Difractometria de raios X

O equipamento usado para a realização da técnica de difratometria de raios X foi o difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro. A técnica foi utilizada com o objetivo de identificar as fases presentes nas amostras coletadas em diferentes tempos de moagem da

liga equiatômica, nas amostras após a sinterização das ligas, na liga equiatômica produzida por fusão a arco e em todas as amostras submetidas ao ensaio de oxidação isotérmica. Os parâmetros utilizados foram: tensão 40 kV e corrente 40 mA, com faixa de varredura de 30 à 135°, com passo de 0.01° com tempo por passo de 2,5 segundos e radiação feita por alvo de cobre.

4.2.5 Microscopia óptica

As micrografias utilizadas para análise da fração volumétrica de cada fase presente na liga equiatômica, produzida por fusão à arco, foram obtidas com microscópio óptico da marca Olympus modelo BX41M, para o cálculo da fração volumétrica foi utilizado o software *Stream Basics*.

Para o cálculo da fração volumétrica, foram realizadas duas medições próximas da borda em contato com o cadinho, duas medições na borda em contato com a atmosfera do forno e uma medição no centro do lingote, totalizando 5 medições na amostra, cujas médias foram registradas.

4.2.6 Caracterização dos pós após o processo de moagem, das amostras obtidas após a fusão e sinterização utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A análise da microestrutura das amostras obtidas após a fusão, bem como a análise da microestrutura das amostras resultantes da sinterização após preparação metalográfica, foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o modelo EVO MA15 da marca Zeiss, equipado com um detector de espectroscopia por dispersão de energia da marca Bruker, modelo xFlash 6|10. Além disso, o mesmo equipamento foi utilizado para analisar a morfologia das partículas após o processo de moagem.

O detector de elétrons secundários (SE) foi utilizado para avaliação morfológica das partículas nos pós como recebido e após as 8, 16 e 24 horas de moagem de cada liga. Ainda no modo SE, foram avaliadas as características resultantes da sinterização das composições.

Já com o detector de elétrons retro espalhados (BSE) juntamente com o detector de energia dispersiva de raios X por espectroscopia (EDS) para uma análise semi-quantitativa da estequiometria das amostras, foi possível diferenciar e visualizar a distribuição dos elementos nas amostras retiradas durante o processo de moagem e das fases resultantes após a sinterização.

4.2.7 Compactação dos pós resultantes da moagem

A compactação foi realizada por prensagem uniaxial com formato de discos com diâmetro médio de 12 mm, altura média de 3 mm e massa média de 2,00 g. Para lubrificar e evitar aderência durante a compactação, foi aplicada uma fina camada de ácido esteárico nas faces das punções e na parede interna da matriz (faces de contato com pó). Em seguida foram prensadas quatro amostras de cada liga.

Para a compactação foi aplicada uma pressão de 0,43 kN/mm², a qual foi mantida por 30 segundos e em seguida aliviada. O procedimento foi reproduzido por três vezes com o objetivo de favorecer a acomodação das partículas, obtendo assim maior redução das porosidades das amostras após a sinterização. Em seguida, as amostras foram retiradas da matriz, e então foram medidas suas massas, alturas e diâmetros para o cálculo da densidade geométrica a verde. A compactação foi feita uma prensa hidráulica manual da marca Schulz com capacidade de 15 tonelada-força de pressão.

4.2.8 Densidade geométrica à verde do compactado

A densidade geométrica à verde foi calculada após a compactação, levando em consideração a relação teórica entre a massa das amostras de prova (CDP) e o seu volume utilizando a Equação (4.1).

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

Onde, m é a massa do compactado (g), v o volume (cm³) e ρ a densidade geométrica à verde da amostra (g/cm³). A densidade geométrica à verde da amostra compactada foi determinada com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AUY220 e as dimensões foram obtidas utilizando um paquímetro de resolução 0,05 mm e faixa de medição de 0 a 150 mm da marca Mitutoyo.

4.2.9 Fusão à arco da liga equiatômica

A fusão dos elementos precursores de liga equiatômica realizada em forno de fusão à arco. O processo de fusão foi gentilmente realizado pelo laboratório de fornos do Demar (Departamento de Engenharia de Materiais), localizado na USP, campus de Lorena, SP.

A fusão foi realizada sob um cadinho de cobre resfriado a água, localizado no interior de uma câmara com pressão positiva de aproximadamente 900 mbar de argônio. O lingote da amostra fundida foi seccionado para a realização dos ensaios e análises.

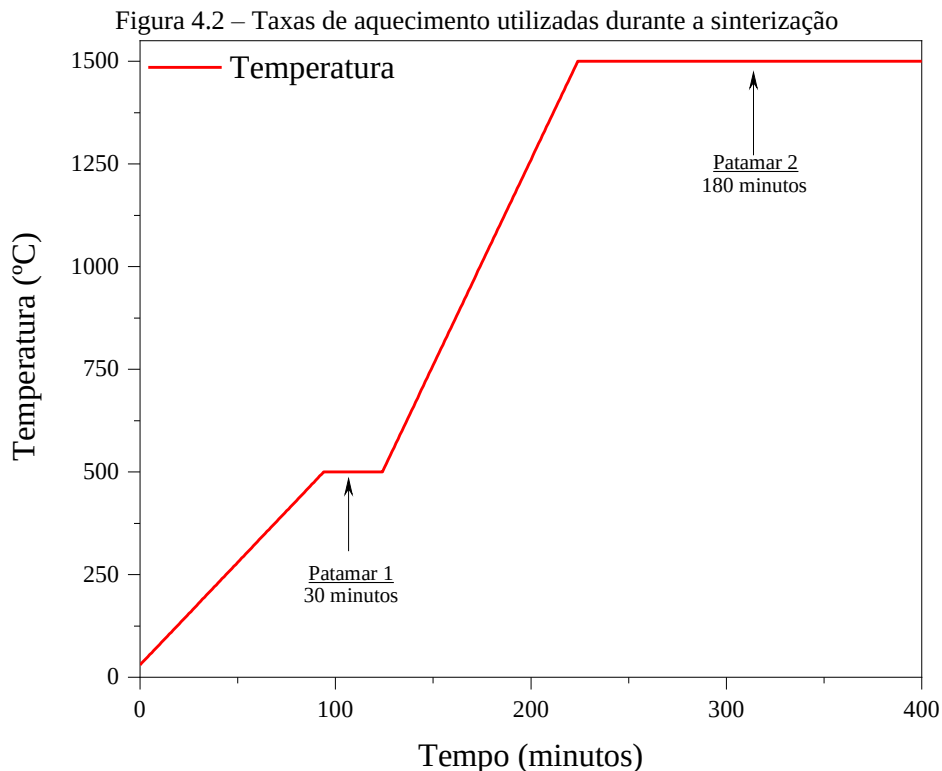
4.2.10 Sinterização do pó compactado

Para a sinterização, as amostras foram dispostas em navículas de alumina, as quais foram inseridas em um tubo de alumina e utilizando uma atmosfera com fluxo de gás argônio sob pressão positiva de 170 Nml/min, visando minimizar ao máximo o nível de oxidação.

As taxas de aquecimento foram de 5 °C/min até atingir 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos para eliminar impurezas provenientes do ACP e do ácido esteárico presentes nas amostras. Em seguida, a taxa de aquecimento foi aumentada para 10 °C/min até alcançar 1500 °C, permanecendo por 180 minutos, permitindo a difusão entre as partículas em contato, conforme Figura 4.2.

A temperatura e tempo utilizados foram baseados no artigo “*Phase composition of a CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high entropy alloy: Comparison of experimental and simulated data*” no trabalho de Senkov; Zhang; Miller, (2013).

O processo de sinterização foi realizado em um forno elétrico da marca Nabertherm, modelo HT04/17.



Fonte: Autor

4.2.11 Densidade aparente das amostras das ligas fundida e sinterizada

O ensaio de densidade aparente foi realizado utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220. A densidade aparente da amostra fundida à arco e das amostras sinterizadas foi determinada por meio do método de empuxo pelo princípio de Arquimedes, conforme norma ASTM B962 - 17, 2017 pela relação massa do sinterizado/volume do sinterizado de acordo com a Equação (4.2).

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_l} \times \rho_l \quad (4.2)$$

Onde ρ a densidade relativa da amostra (g/cm^3), ρ_l a densidade relativa do líquido (g/cm^3), W_a a massa da amostra medida ao ar (g) e W_l a massa da amostra medida na água (g).

4.2.12 Preparação das amostras produzidas via fusão à arco e via metalurgia do pó

As amostras das ligas produzidas por fusão à arco e metalurgia do pó foram embutidas em resina termofixa (baquelite) utilizando a embutidora da marca Arotec, modelo PRE30. Em seguida os CDP's foram lixados com lixas de granulações 220, 320, 400, 600 e 1200 utilizando o equipamento de polimento da marca Arotec, modelo Aropol 2V.

O polimento foi realizado com suspensão de diamante com granulometria média de 1 μm juntamente com lubrificante, ambos da marca Struers, modelo DiaDuo-2.

4.2.13 Ensaio de oxidação isotérmico realizado nas amostras produzidas via fusão e por metalurgia do pó

O ensaio de oxidação foi realizado por meio de análise termogravimétrica (ATG) em uma amostra de cada liga produzida via metalurgia do pó após sinterização e na amostra da liga equiatômica produzida por fusão à arco, após o lixamento utilizando lixas grana 1200 e suas áreas superficiais devidamente mensuradas, as amostras foram inseridas em cadinhos de alumina e então submetidas ao ensaio de oxidação. O equipamento utilizado foi o forno da marca Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter®. As amostras foram mantidas a uma isoterma de 1000 °C por 200 horas, sem utilização de qualquer gás inerte. O objetivo do ensaio foi avaliar a variação de ganho e/ou perda de massa das amostras em função da temperatura estabelecida na isoterma.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi produzida uma amostra com liga equiatômica via fusão à arco. As microestruturas das ligas foram analisadas e caracterizadas, visando compreender os resultados obtidos a partir dos distintos processos de produção.

Os resultados e discussões das análises da liga equiatômica produzida por fusão e das ligas produzidas via metalurgia do pó, antes e após sinterização, bem como os ensaios subsequentes aos quais as amostras foram submetidas, são apresentados neste capítulo.

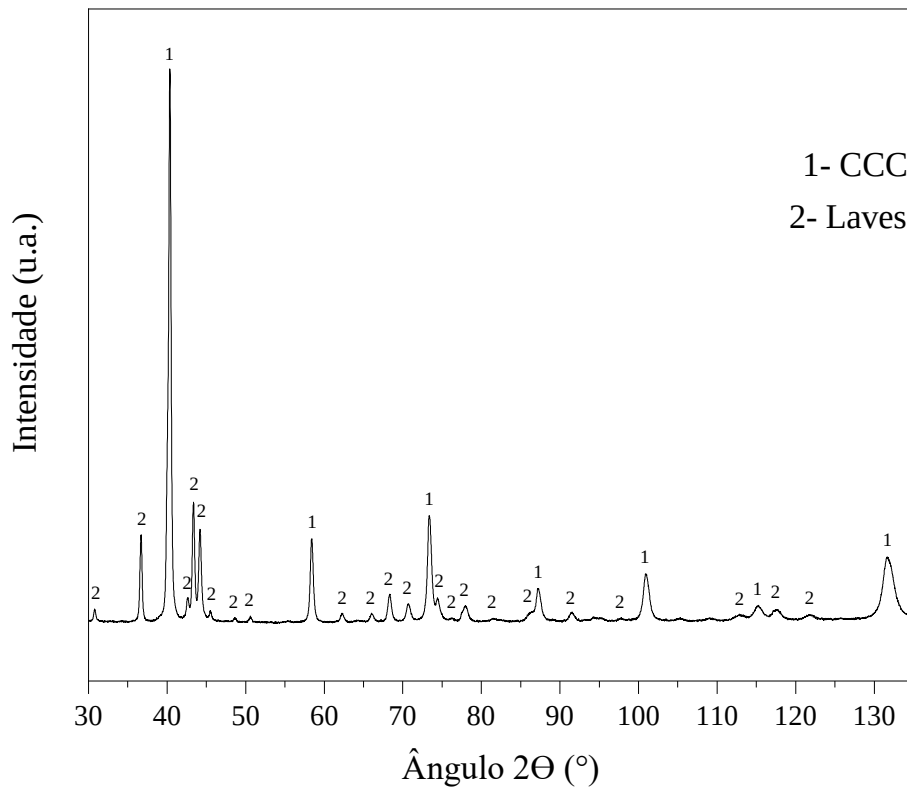
5.1 Liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco

5.1.1 Caracterização utilizando DRX

As fases presentes na liga equiatômica obtida via fusão à arco foram observadas por meio da técnica de difratometria de raios X. De acordo com a literatura citada anteriormente, a presença das fases CCC e Laves já era esperada devido à estrutura cristalina dos elementos precursores, ou seja, a maioria dos elementos apresentam estrutura cristalina CCC.

Os picos identificados e indexados no difratograma mostrados na Figura 5.1, correspondem às fases CCC e Laves, conforme as informações cristalográficas dos padrões das fases obtidas são exibidos pela Tabela 5.1.

Figura 5.1 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco



Fonte: Autor

Tabela 5.1 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na indexação das fases da liga

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula estrutural	Protótipo
Código 108601	Im-3m (229)	(Nb, Mo, W) _{0,333}	CCC # W
Código 626377	P63/mmc (194)	(Cr ₂ Nb)	Laves (2H) # MgZn ₂

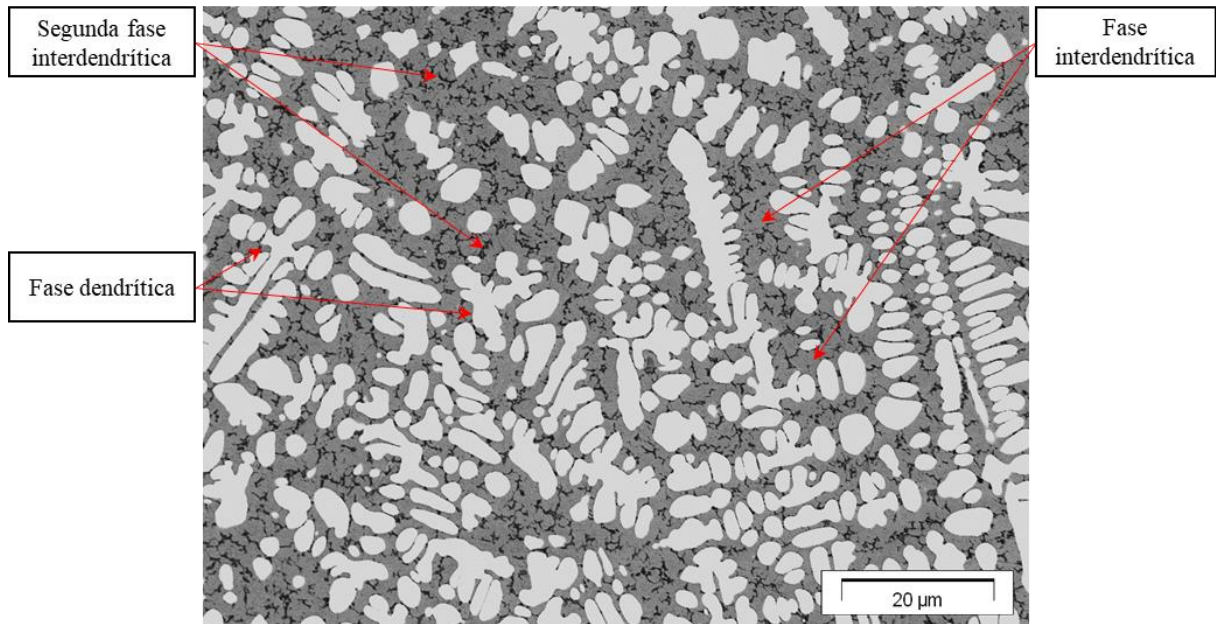
Fonte: Autor

5.1.2 Microscopia óptica

Na análise de microscopia óptica, foram observadas três fases distintas: a fase com morfologia dendrítica (em regiões claras), a fase com morfologia interdendrítica correspondente à matriz (em regiões cinzas) e uma segunda fase também com morfologia interdendrítica (em regiões de cor preta), conforme indicado na Figura 5.2. No entanto, essa segunda fase interdendrítica não foi detectada pela difração de raios X devido à sua baixa fração volumétrica, tal evento também relatado no trabalho de WANG *et al.*, 2023.

Com o objetivo de comprovar a baixa fração volumétrica da segunda fase interdendrítica, foi realizada uma análise quantitativa das fases presentes. Para isso, foram efetuadas cinco medições em pontos estratégicos do lingote produzido, sendo elas nas bordas e no centro, visando garantir uma representatividade adequada.

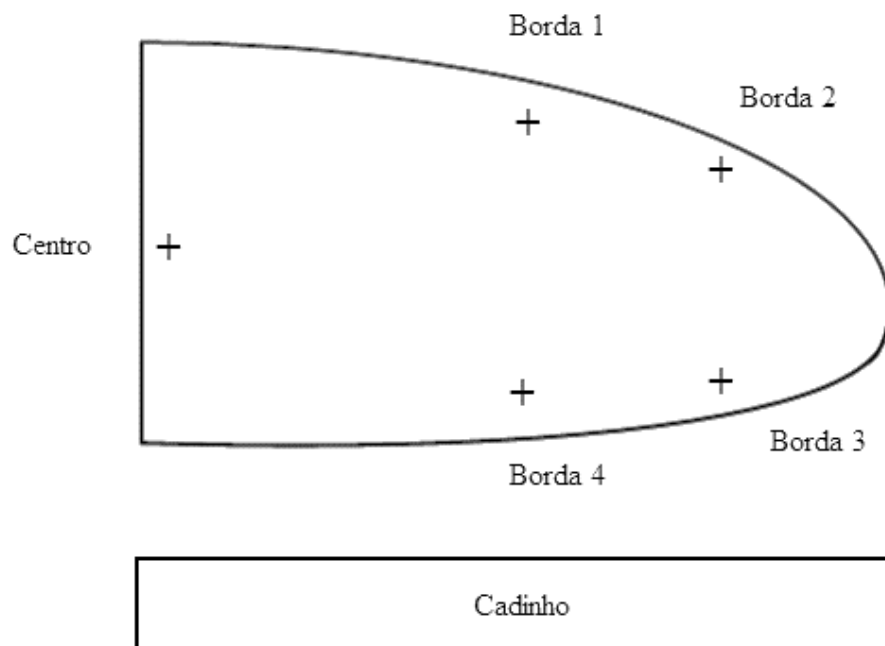
Figura 5.2 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ obtida via microscopia óptica (região do centro do lingote)



Fonte: Autor

Para facilitar o entendimento dessas áreas, foi elaborado um esquema ilustrativo onde a Figura 5.3 representa a secção transversal do meio do lingote. O resultado observado na análise da fração volumétrica das fases resultantes é apresentado na Tabela 5.2.

Figura 5.3 – Representação dos pontos de análise de fração volumétrica



Fonte: Autor

Tabela 5.2 – Frações volumétricas das fases

Região	Fase dendrítica (μm^2)	Área (%)	Fase interdendrítica (μm^2)	Área (%)	Segunda fase interdendrítica (μm^2)	Área (%)
Borda 1	4087,18	46,51	4282,69	48,74	417,28	4,75
Borda 2	4302,11	48,96	4181,32	47,58	303,72	3,46
Borda 3	5440,28	61,91	3148,66	35,83	198,21	2,26
Borda 4	5390,19	61,34	3134,67	35,67	262,30	2,99
Centro	3872,71	44,07	4651,01	52,93	263,42	3,00
Média	4618,49	52,56	3879,67	44,15	288,99	3,29

Fonte: Autor

De acordo a Tabela 5.2, as regiões das bordas 3 e 4 apresentaram maior fração volumétrica da fase com morfologia dendrítica, em comparação com as regiões das bordas 1, 2 e região central. Esse fenômeno ocorre devido às diferentes taxas de resfriamento às quais cada região foi exposta durante o resfriamento.

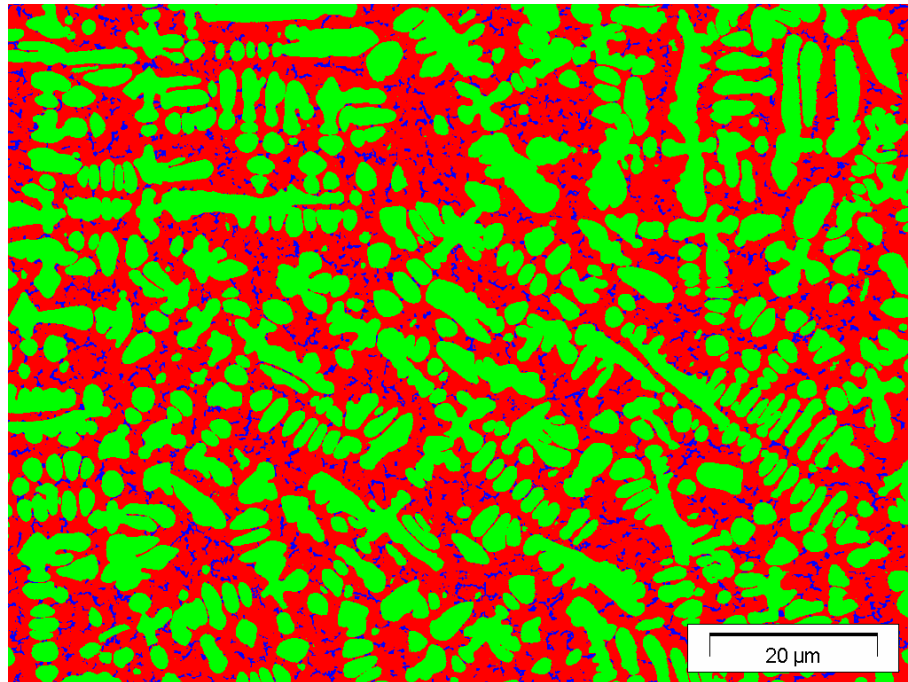
No caso das regiões das bordas 3 e 4, que estavam em contato com o cadinho do forno houve maior taxa de resfriamento, o que explica a maior fração volumétrica da fase dendrítica. Por outro lado, nas regiões 1 e 2, que estavam em contato com a atmosfera do forno durante o resfriamento, a taxa de resfriamento foi menor. A região central apresentou uma fração volumétrica da fase dendrítica semelhante às regiões 1 e 2.

As amostras produzidas via fusão, no estado “bruto de fusão”, apresentam zonas de estruturas heterogêneas, ou seja, apresentam zonas equiaxiais finas na superfície, zonas colunares (zona em que seu crescimento avança em direção ao interior do lingote) e zona equiaxial central. A zona equiaxial fina na superfície não foi levada em consideração nesta análise. O efeito do gradiente de temperatura na morfologia granular de lingotes produzidos via fusão em uma liga multicomponente foi descrito no trabalho “*Effect of Al/Ni ratio on phase, microstructure and mechanical properties of the $\text{Al}_x\text{CrFeMnNi}_{2-x}$ high entropy alloys*” de Wang *et al.*, 2023.

Essa segunda fase com morfologia interdendrítica apresenta maior fração volumétrica nas superfícies em contato com a atmosfera do forno, em comparação com as demais regiões. Observa-se que a taxa de resfriamento exerce influência significativa na fração volumétrica dessa segunda fase com morfologia interdendrítica, que não foi detectada pela difração de raios X. Isso indica que a taxa de resfriamento pode tanto dificultar quanto favorecer a formação das fases.

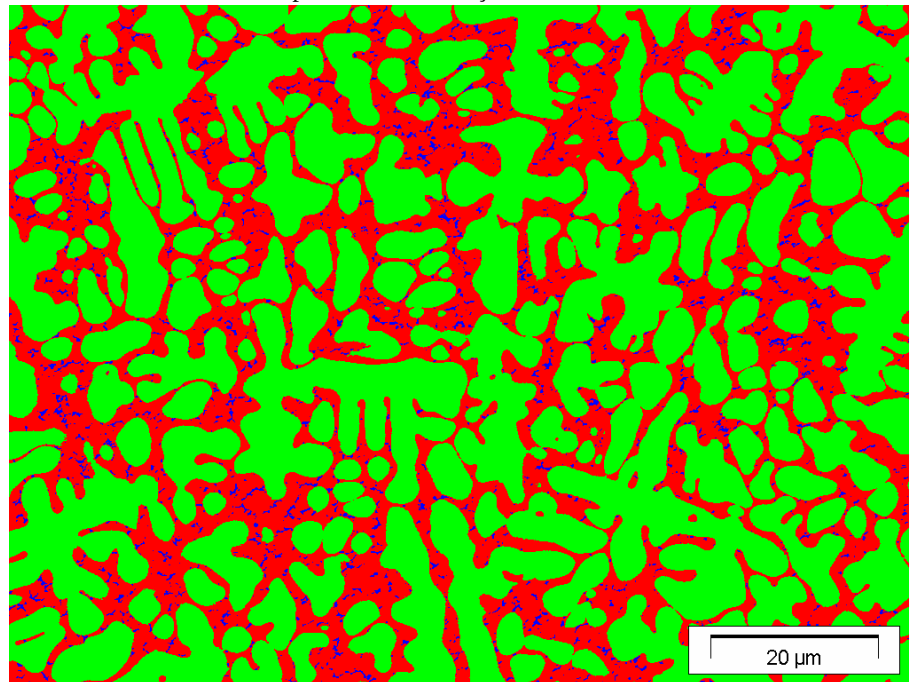
A Figura 5.4, Figura 5.5 e Figura 5.6 facilitam a visualização das frações volumétricas das fases observadas, onde as cores verde, vermelho e azul representam as fases com morfologia dendríticas, interdendríticas e segunda fase com morfologia interdendrítica, respectivamente. As imagens utilizadas para o cálculo da fração volumétrica foram obtidas utilizando o software *Stream Basics*.

Figura 5.4 – Micrografia da região da borda 1, em contato com a atmosfera do forno, durante a fusão do lingote apresentando a fração volumétrica



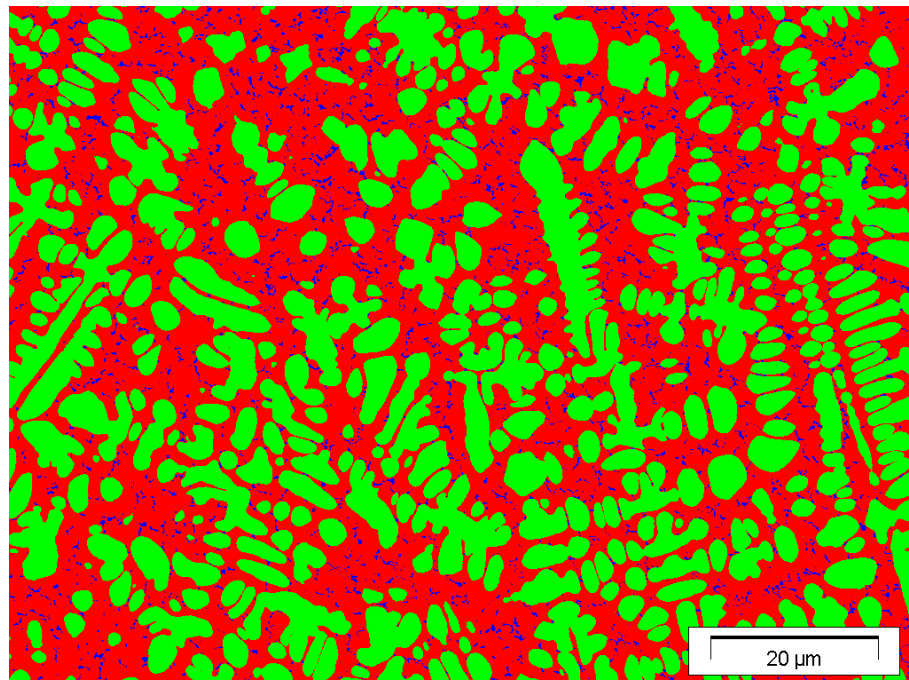
Fonte: Autor

Figura 5.5 – Micrografia da região da borda 3, em contato com o cadinho, durante a fusão do lingote apresentando a fração volumétrica



Fonte: Autor

Figura 5.6 – Micrografia da região do centro do lingote apresentando a fração volumétrica

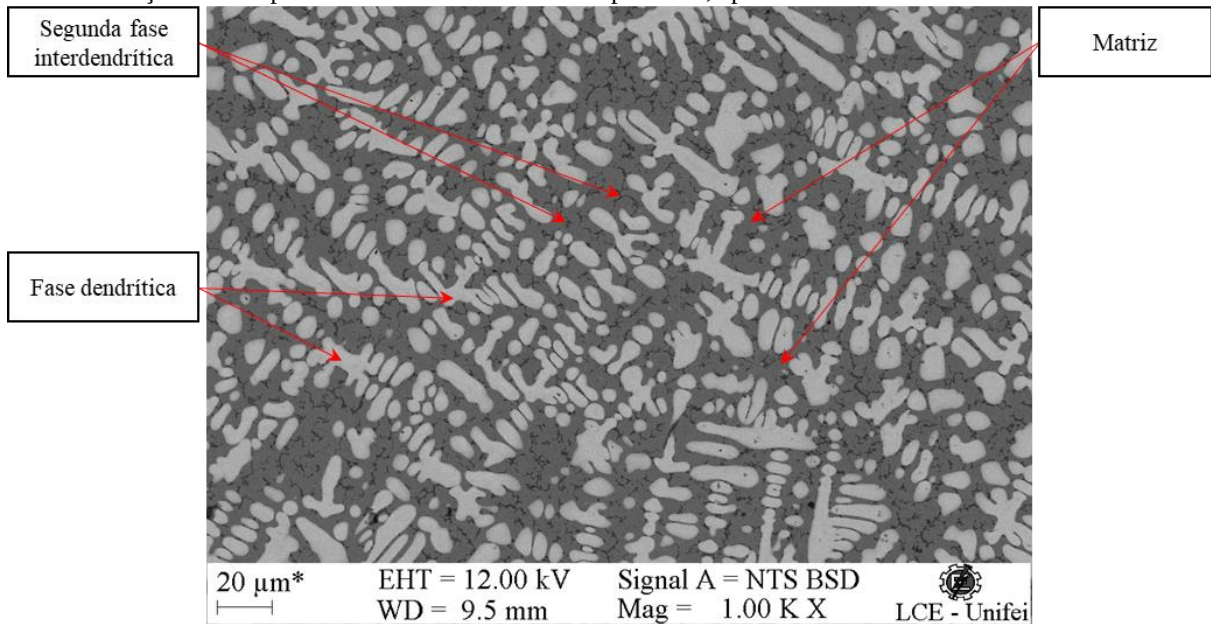


Fonte: Autor

5.1.3 Caracterização utilizando MEV/EDS

A micrografia da Figura 5.7 obtida por microscopia eletrônica de varredura corrobora com as observações realizadas anteriormente por MO, confirmando a presença das fases identificadas.

Figura 5.7 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco no estado bruto de solidificação obtidas pelo detector de elétrons retroespalhados, apresentando as características observadas



Fonte: Autor

Após a observação das fases, o mapeamento elementar obtido por meio de MEV/EDS mostrado na Figura 5.8, comprovou que essa fase dendrítica (ponto 1) é composta majoritariamente por W, Mo e Nb, já a fase interdendríticas (ponto 2) apresentam boa distribuição dos elementos Al, Cr, Ni, Nb e Mo com exceção do W que se difundiu apenas na estrutura dendrítica, entretanto, a proporção dos elementos Cr e Nb se destacam dos demais elementos.

Observa-se também que a segunda fase interdendrítica (ponto 3) é rica em Al e Ni, conforme distribuição elementar da Figura 5.8 essa formação, sob a perspectiva da termodinâmica, é devido o par Al/Ni possuir menor entalpia de mistura ($\Delta H_{mix} = -22,3 \text{ kJ/mol}$) do que os outros pares formados com o Al, conforme detalhado na Tabela 5.3, indicando que o Al tem maior interação com o Ni do que com os outros elementos da liga.

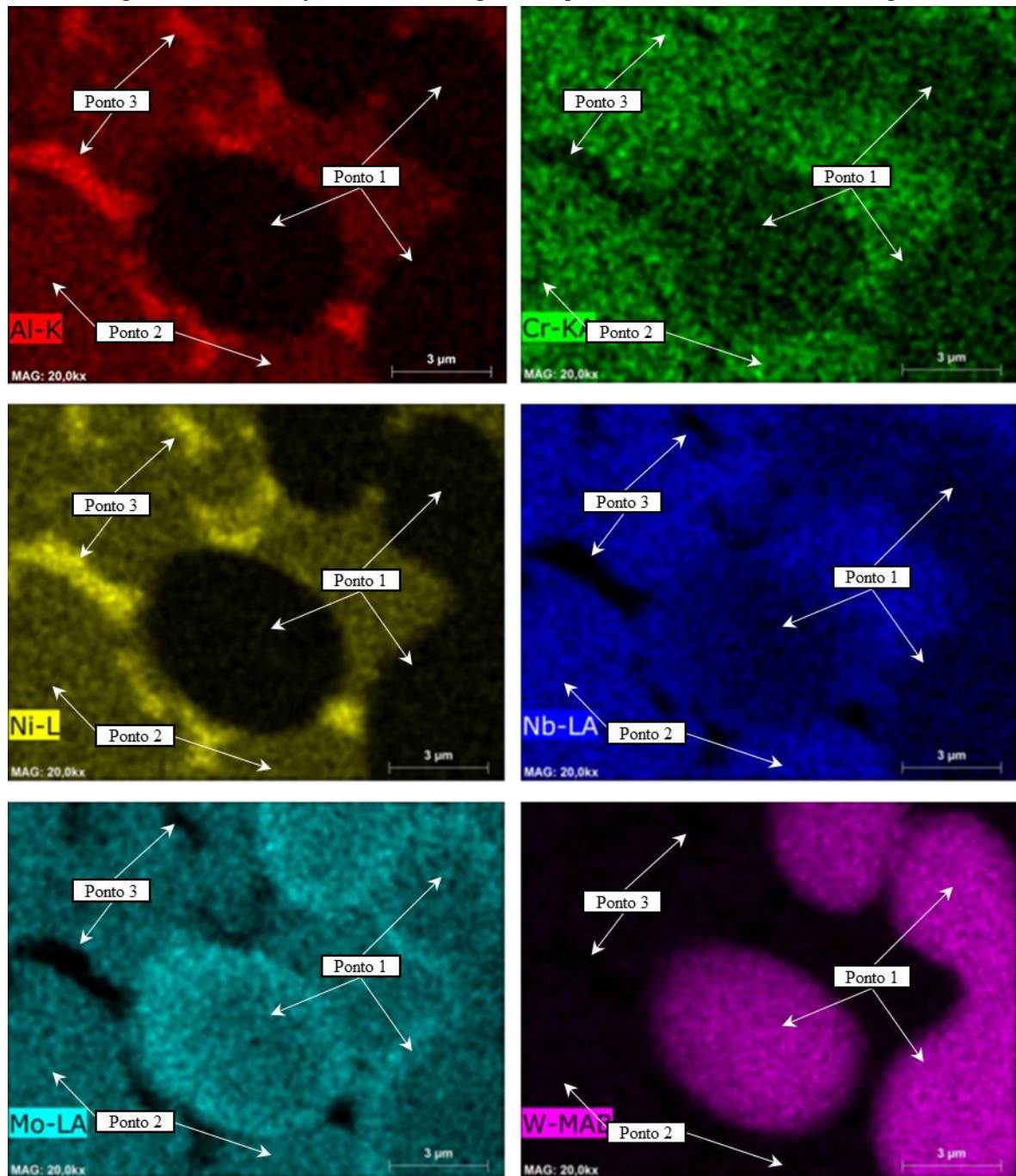
Este comportamento também é relatado por Wang *et al.*, 2023 em sua pesquisa com a liga $\text{Al}_x\text{CrFeMnNi}_{2-x}$ no trabalho “*Effect of Al/Ni ratio on phase, microstructure and mechanical properties of the $\text{Al}_x\text{CrFeMnNi}_{2-x}$ high entropy alloys*”.

Tabela 5.3 – Valores de entalpia de mistura dos pares formados com Al

Pares formados	ΔH_{mix} (kJ/mol)
Al/Ni	- 22,3
Al/Cr	- 09,9
Al/Nb	- 18,2
Al/Mo	- 05,1
Al/W	- 02,0

Fonte: Adaptado de Takeuchi; Inoue, 2010

Figura 5.8 – Distribuição elemental da liga obtida por fusão à arco em uma mesma região



Fonte: Autor

As constatações realizadas com base no mapeamento elementar mostrado na Figura 5.8, permitiu uma análise detalhada da distribuição elementar.

A análise de distribuição elementar mostrou que segunda fase interdendrítica corresponde ao campo de estabilidade da fase Al-Ni. O diagrama binário do sistema Al-Ni apresenta os seguintes campos de estabilidade: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃, Ni₃Al.

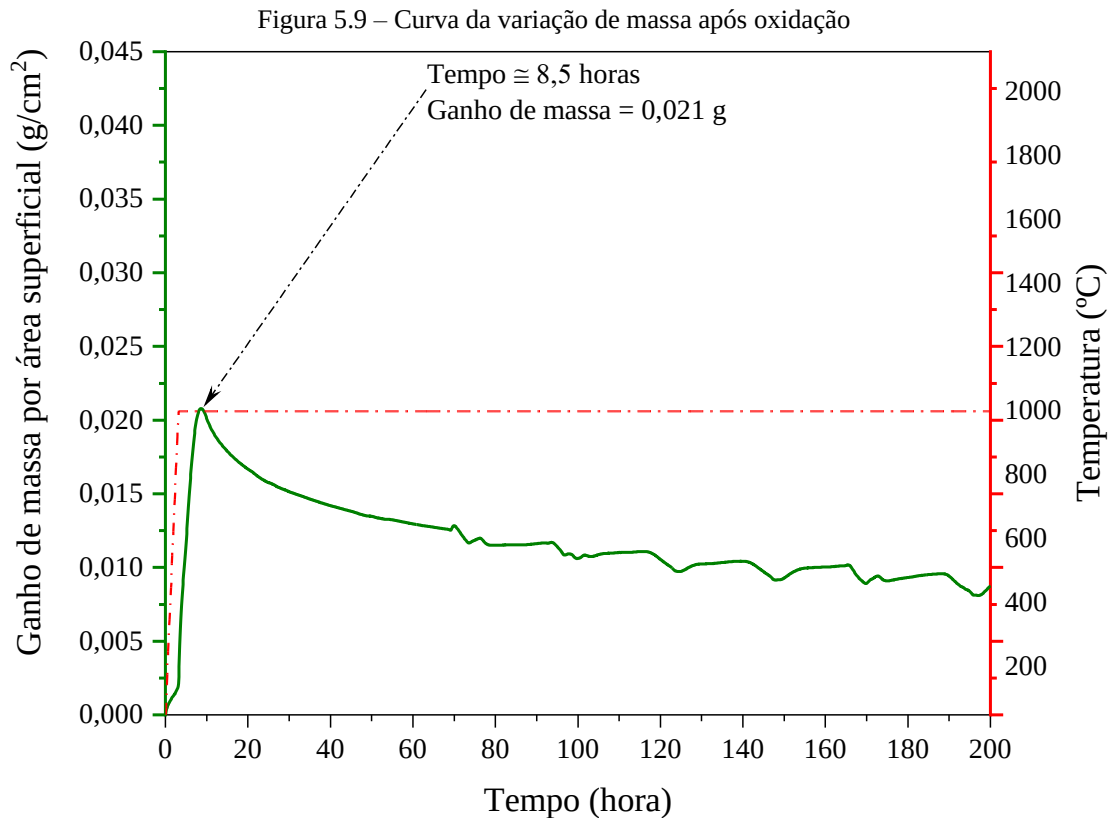
5.1.4 Densidade aparente

As amostras da liga equiatômica produzida via fusão à arco apresentaram densidade de 6,63 g/cm³, e desvio padrão de 0,08. A densidade resultante foi de aproximadamente 98% em relação à densidade média calculada.

5.1.5 Ensaio de oxidação isotérmica

O resultado do ensaio de oxidação realizado na amostra produzida via fusão à arco, sob temperatura isoterma de 1000 °C ao longo de 200 horas sem atmosfera protetiva, é mostrado na Figura 5.9. A curva exibida nesta figura indica que o ganho de massa por unidade de área após 8,5 horas de ensaio, é de aproximadamente 0,021g/cm², proporcional a 35,1% da massa inicial da amostra. Baseado na literatura, pode se inferir que a curva segue um comportamento parabólico. De acordo com Glória, 2021, esse evento é esperado para a maioria dos metais oxidados em altas temperaturas, uma vez que ocorre aumento de massa nas primeiras horas, seguido por uma redução contínua no decorrer do processo oxidativo.

Varma *et al.*, 2020, também relata que a oxidação parabólica é esperada como resultado do aquecimento isotérmico da liga de alta entropia Nb-Cr-V-W-Ta em temperaturas entre 600 e 1400 °C, sem atmosfera controlada. Sua pesquisa demonstra que o ganho de massa por unidade de área de superfície é maior para 24 horas de aquecimento. O autor explica que o comportamento é atribuído à penetração de íons ou elétrons através do filme de óxido, sendo esse o processo que controla a taxa de oxidação, sendo assim, a taxa de oxidação diminui conforme a espessura da camada de óxido aumenta.

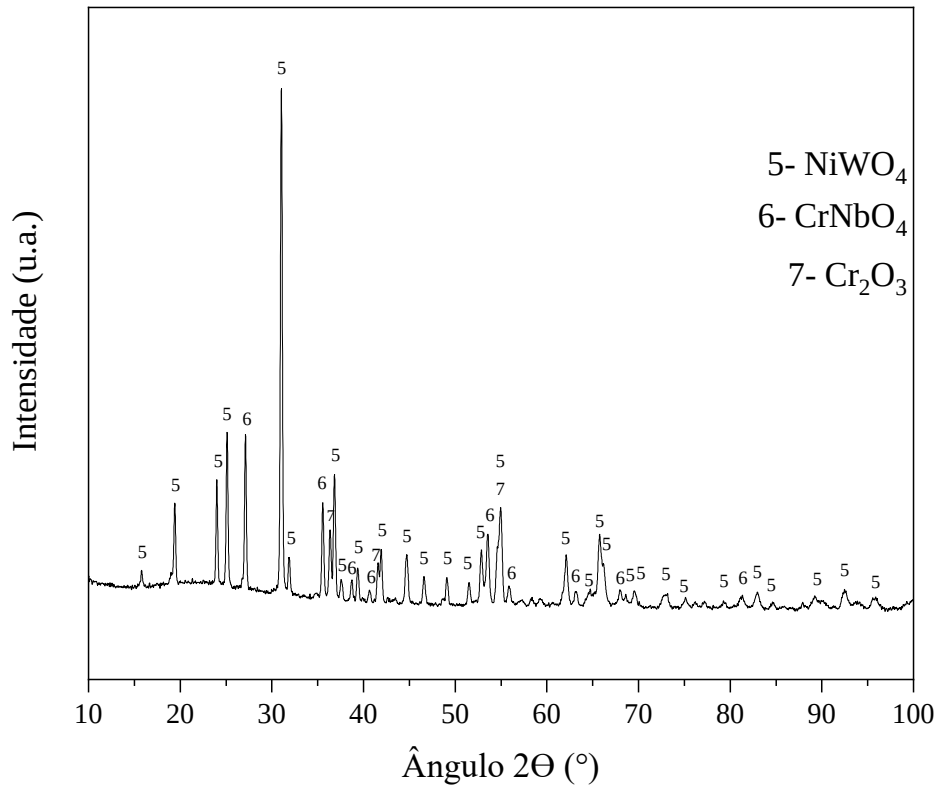


Fonte: Autor

Observa-se que, após 8,5 horas de isoterma, a liga começa a perder massa, sugerindo a volatilização dos óxidos formados. Esse fenômeno é atribuído à presença dos elementos refratários na liga, estes possuem baixa resistência à oxidação em ambientes com alta concentração de oxigênio. Segundo a literatura, a formação de óxidos voláteis e/ou porosos com elevadas taxas de crescimento podem ocorrer em função do ambiente e da temperatura submetidos (KUMAR *et al.*, 2022).

Para a identificação dos óxidos formados durante a oxidação foi realizado a difratometria de raios X, mostrado na Figura 5.10.

Figura 5.10 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco após ensaio de oxidação



Fonte: Autor

Observa-se que os óxidos formados são NiWO_4 , CrNbO_4 e Cr_2O_3 e as informações cristalográficas dos padrões das fases obtidas são exibidas pela Tabela 5.4. Todos os padrões de identificação utilizados se encontram no banco de dados do *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*.

Tabela 5.4 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula	Protótipo
Código 016685	$P 1\ 2/c\ 1\ (13)$	$\text{Ni (WO}_4\text{)}$	<i>Wolframite</i> # NiWO_4
Código 072275	$P 42/m\ n\ m\ (136)$	CrNbO_4	<i>Rutile</i> # TiO_2
Código 075577	$R\text{-}3cH\ (167)$	(Cr_2O_3)	<i>Corundum</i> # Al_2O_3

Fonte: Autor

Possivelmente, a perda de massa observada na Figura 5.9, após o período de 8,5 horas se deve à evaporação dos óxidos formados com Mo e W, conforme identificação dos picos da Figura 5.10. Estes volatilizam em temperaturas entre 795 e 1000 °C respectivamente. Esse evento é relatado por Kumar *et al.*, 2022 em uma de suas pesquisas sobre comportamento da oxidação em uma determinada liga alta entropia refratária. Também é descrito por Chaia *et al.*,

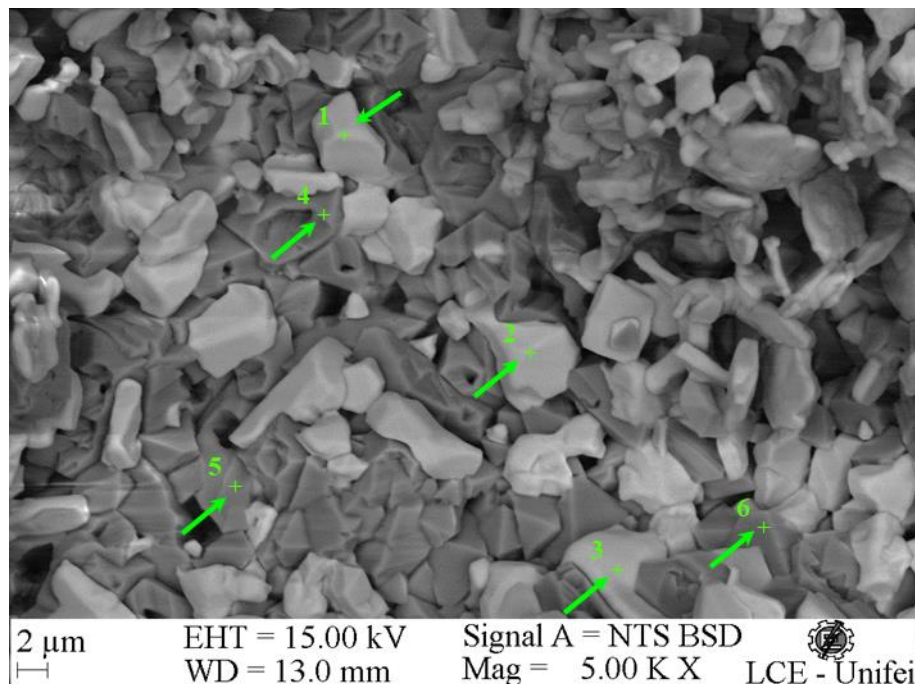
2021 no artigo “*Aluminide coating on Mar-M246 nickel superalloy by halide activated pack cementation (HAPC)*”.

Portanto, as altas taxas de oxidação são responsáveis pelos consideráveis ganhos de massa até o tempo de 8,5 horas de ensaio. A subsequente perda de massa é devido à volatilidade dos óxidos de Mo e W formados durante a isoterma em que a liga produzida por fusão foi submetida, conforme identificação dos picos do difratograma da Figura 5.10.

A exposição prolongada a isoterma causou a oxidação integral da amostra, ou seja, não restando nenhum resíduo do metal, motivo pela qual não foi possível realizar nenhuma caracterização microestrutural da região óxido-metal. Esse evento também foi relatado por Varma *et al.*, 2020 em seus estudos sobre resistência a oxidação de uma liga de alta entropia com composição química similar.

A Figura 5.11 mostra que os óxidos formados apresentam morfologia granular poligonal. A imagem obtida por elétrons retroespalhados deixa claro que há grande discrepância de peso atômico entre os óxidos formados. Os óxidos de maior peso atômico foram identificados como ponto 1 a 3, enquanto os óxidos com menor peso atômico foram identificados como ponto 4 a 6.

Figura 5.11 – Análise de EDS pontual da superfície da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via fusão à arco após oxidação



Fonte: Autor

A Tabela 5.5, conforme resultado de análise de *EDS* pontual mostra a concentração média desses óxidos, observa-se que os óxidos claros são ricos em Ni, Nb, Cr e W, já os óxidos escuros são ricos em Al, Ni e Cr.

Tabela 5.5 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	31,64	68,60	43,89	67,67
Al	3,02	3,91	23,41	19,92
Cr	7,27	4,92	7,14	4,03
Ni	16,76	10,14	22,45	7,48
Nb	21,84	8,21	2,24	0,60
Mo	2,74	0,99	0,03	0,03
W	16,73	3,25	0,84	0,28
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

5.2 Caracterização dos pós obtidos após moagem de alta energia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$

5.2.1 Granulometria

A Tabela 5.6 apresenta o resumo da distribuição e a variação do tamanho médio das partículas ao longo dos tempos de moagem de 8, 16 e 24 horas. Nota-se que a variação do tamanho médio das partículas nos intervalos de tempo entre 8, 16 e 24 horas de moagem foi significativa.

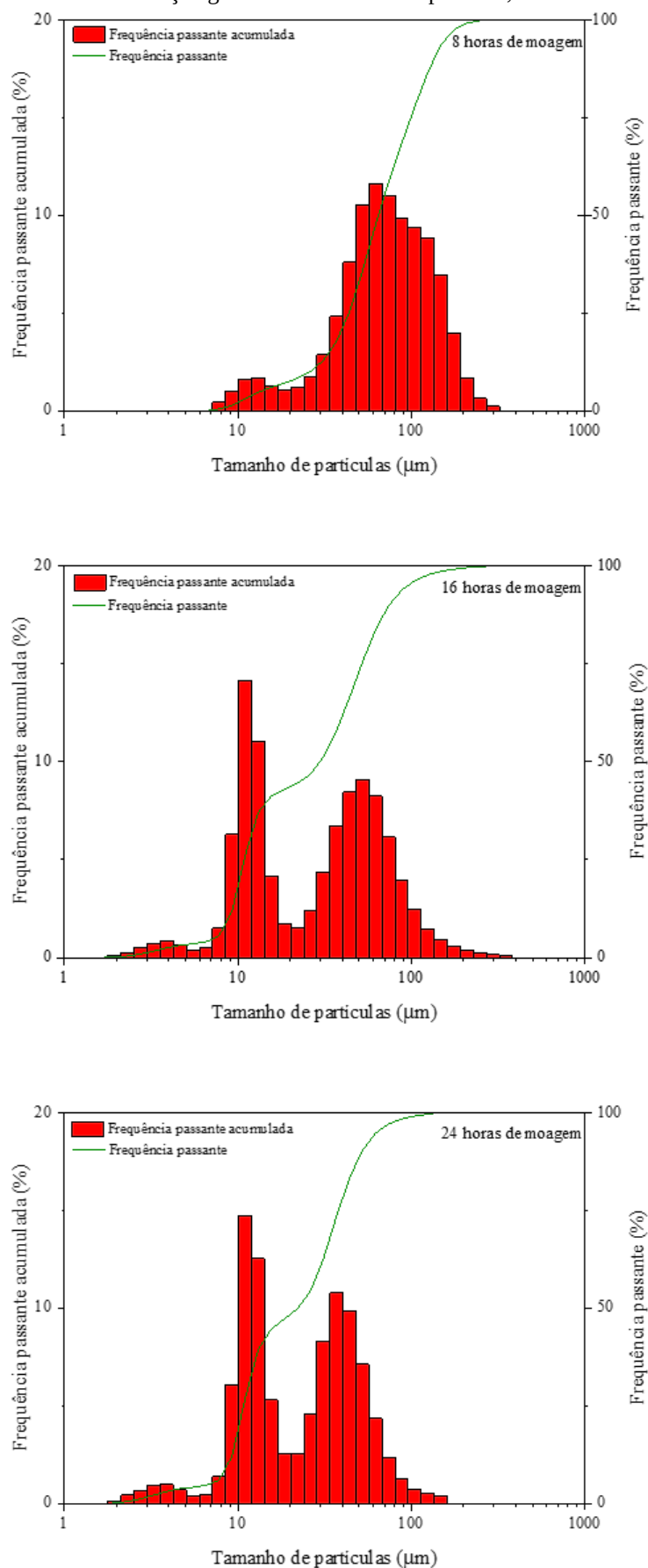
Tabela 5.6 – Distribuição granulométrica dos pós da liga equiatômica entre os intervalos de tempo de moagem

Tempo moagem (h)	Distribuição	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
8	Bimodal	26,07	64,66	134,60
16	Trimodal	8,93	29,93	74,58
24	Trimodal	8,89	22,27	51,77

Fonte: Autor

A Figura 5.12 apresenta a granulometria da liga equiatômica observada após a moagem. De acordo com o resultado da análise de distribuição granulométrica, pode ser observado que ocorreu pouca diminuição do volume de partículas com tamanho superior a 100 μm e um ligeiro aumento do volume de partículas com tamanho inferior a 10 μm entre os tempos de moagem de 8, 16 e 24 horas respectivamente. O tempo de 24 horas de moagem foi adotado, pois permitiu a redução do tamanho das partículas sem formação de aglomerados.

Figura 5.12 – Curvas de distribuição granulométrica dos tempos de 8, 16 e 24 horas de moagem

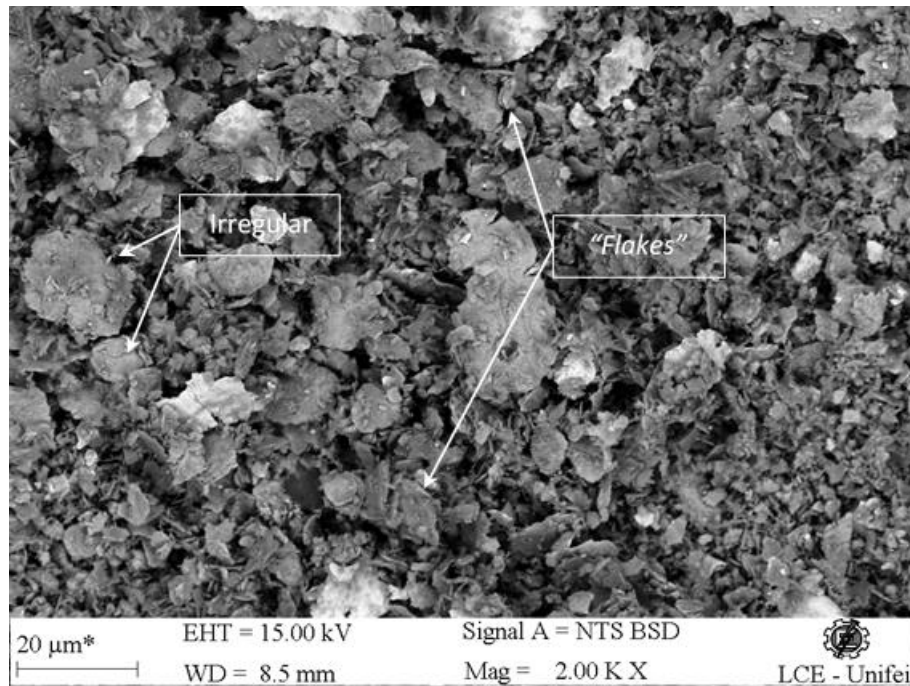


Fonte: Autor

5.2.2 Imagens de MEV da morfologia das partículas após MAE

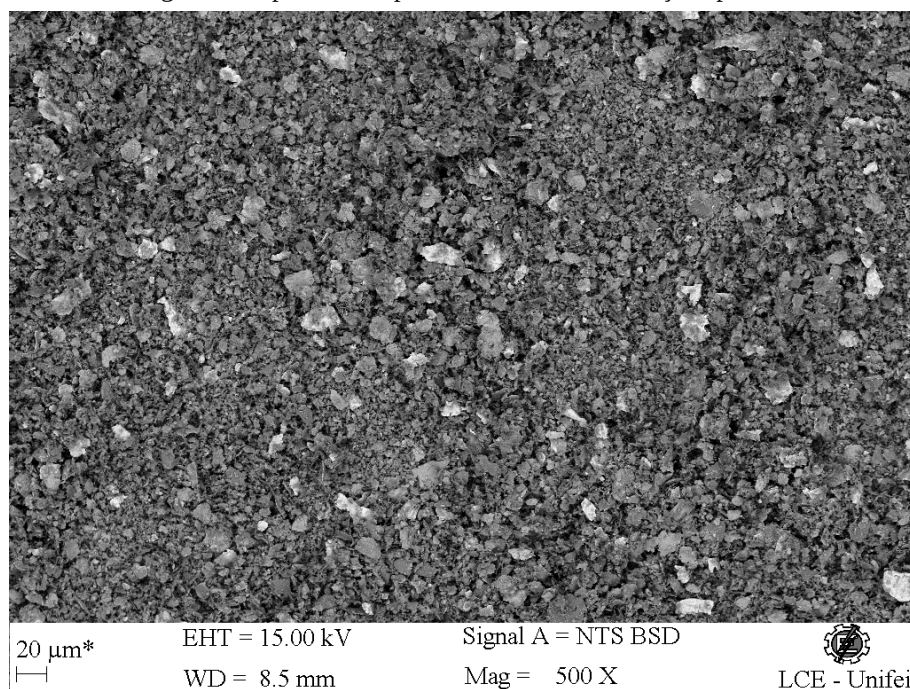
Após o tempo de moagem de 24 horas, foram obtidas partículas com morfologia semelhante a “*flakes*” e partículas com morfologia irregular, todas distribuídas homogeneamente, conforme descrição feita por German (1996). A Figura 5.13 apresenta a morfologia das partículas, já Figura 5.14 representa a sua distribuição granulométrica.

Figura 5.13 – Micrografia das partículas apresentando sua morfologia após 24 horas de moagem



Fonte: Autor

Figura 5.14 – Micrografia das partículas apresentando sua distribuição após 24 horas de moagem

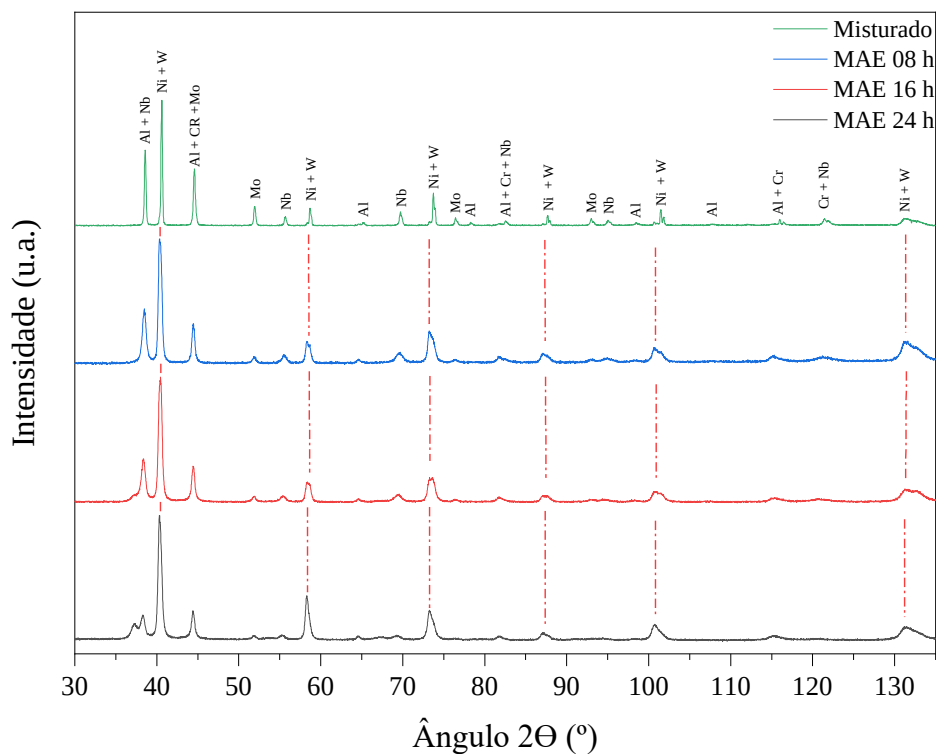


Fonte: Autor

5.2.3 DRX após a mistura e após seus respectivos tempos de moagem

Não houve formação de fases após a mistura e seus respectivos tempos de moagem, apenas a amorfização dos picos devido ao processo moagem, conforme resultados da difratometria de raios X. Os picos observados e indexados no difratograma são mostrados na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Difratograma de raios X da liga equiatômica após a mistura e após seus respectivos tempos de moagem



Fonte: Autor

Em posse dos resultados de granulometria e difratometria de raios X, o tempo de 24 horas de moagem foi definido para todas as ligas.

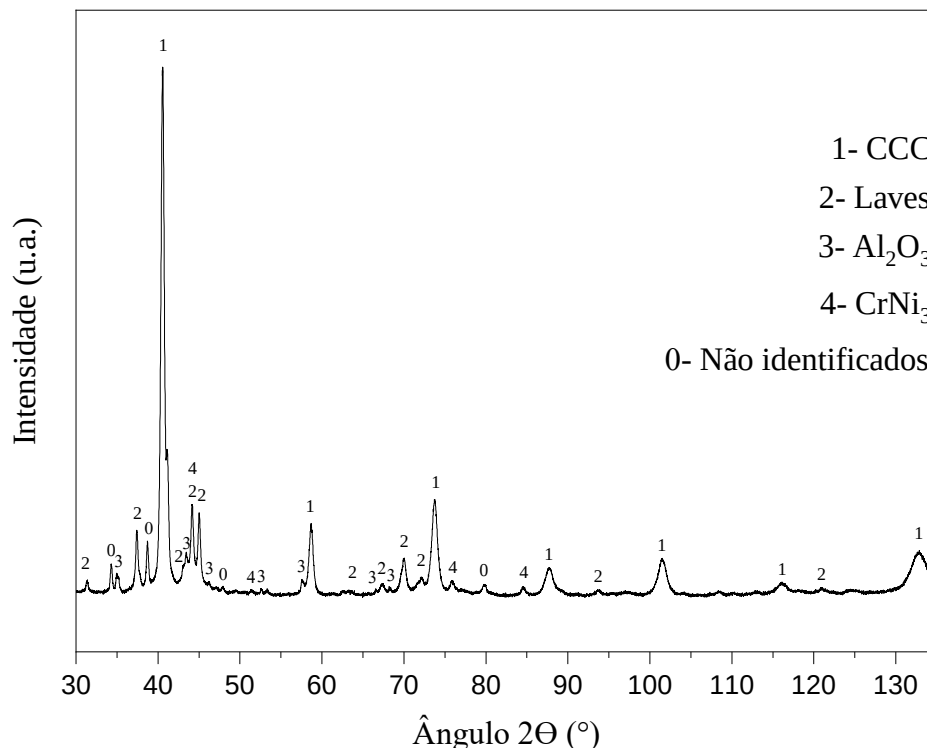
5.3 Liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó

5.3.1 Caracterização utilizando DRX após sinterização

O difratograma da liga equimolar, após sinterização é apresentado pela Figura 5.16, onde as fases CCC, Laves, Al_2O_3 e CrNi_3 foram identificadas. As informações cristalográficas dos padrões das fases obtidas são exibidas pela Tabela 5.7. As fases indexadas se encontram no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Os picos observados nos ângulos 2θ de $34,2^\circ$, $38,7^\circ$, $47,8^\circ$ e $79,7^\circ$ apresentaram grande dificuldade de identificação e, portanto, foram nomeados como fase desconhecida.

Figura 5.16 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó



Fonte: Autor

Tabela 5.7 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na indexação das fases da liga

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula estrutural	Protótipo
Código 108601	$Im\text{-}3m$ (229)	$(\text{Nb}, \text{Mo}, \text{W})_{0,333}$	CCC # W
Código 626377	$P63/mmc$ (194)	(Cr_2Nb)	Laves (2H) # MgZn_2
Código 009770	$R\text{-}3cH$ (167)	(Al_2O_3)	Corundum # Al_2O_3
Código 102820	$Fm\text{-}3m$ (225)	(CrNi_3)	Fcc (ccp) # Cu # $\gamma\text{-Mn}$

Fonte: Autor

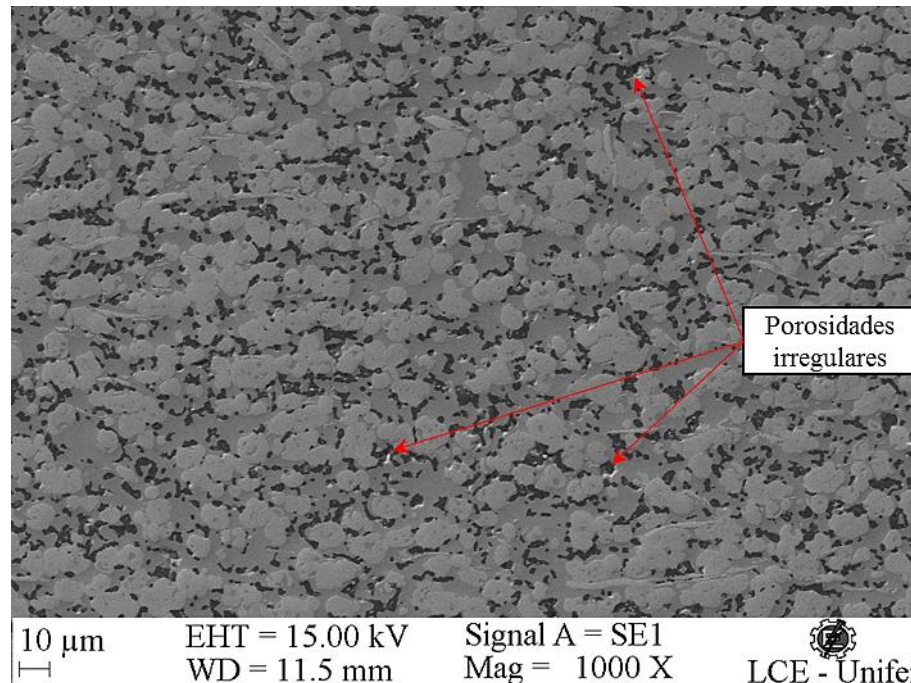
Possivelmente a fase Al_2O_3 se formou devido à contaminação durante o processo de moagem, pois a formação do óxido de Al, é termodinamicamente mais favorável em comparação com o óxido de Cr, por apresentar menor energia livre de Gibbs (BI *et al.*, 2022).

5.3.2 Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização

A micrografia da Figura 5.17, obtida por meio de um detector de elétrons secundários, destaca poucas porosidades, em sua maioria com morfologia irregular, alguns exemplos dessas porosidades são indicados pelas setas vermelhas.

A presença de porosidades com essa característica, pode ser atribuída à baixas temperaturas durante o processo de difusão, conforme a literatura (TAN *et al.*, 2020).

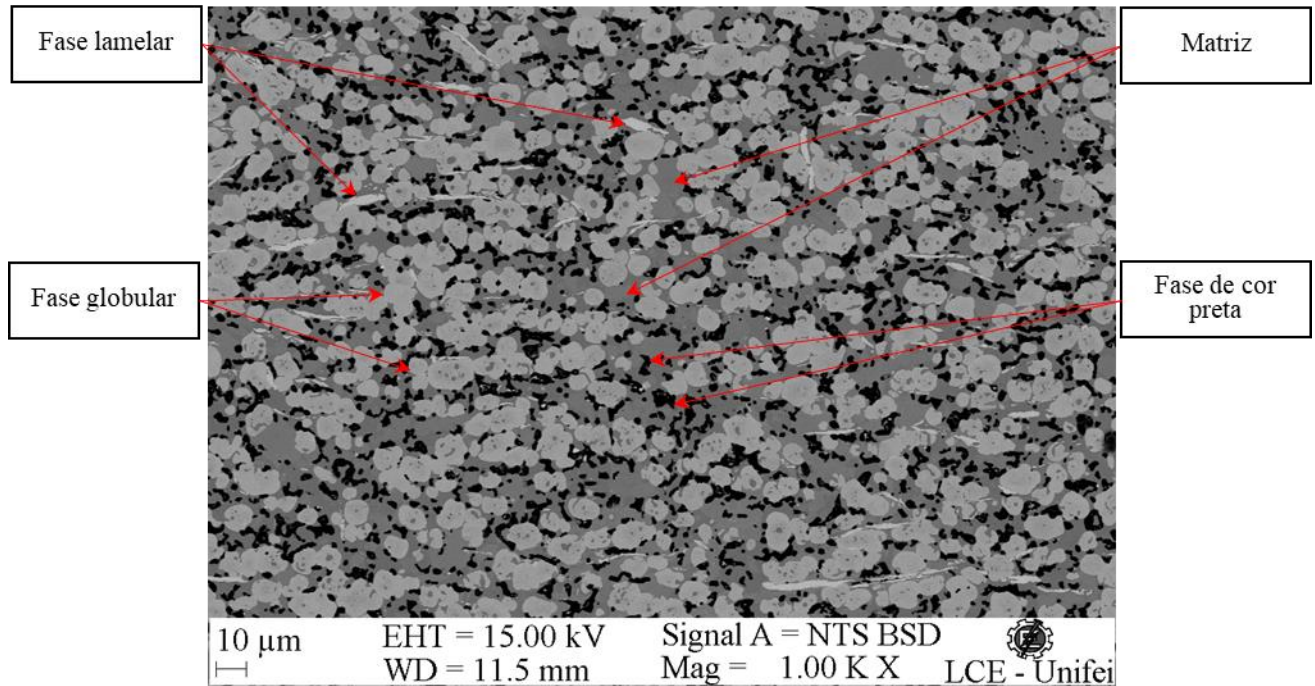
Figura 5.17 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas



Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.18, obtida pelo detector de elétrons retroespalhados, revela as fases formadas após a sinterização dessa liga. A microestrutura é formada por uma matriz (região cinza), pela fase de cor preta com morfologia irregular, uma fase globular (regiões cinza claro) e uma fase lamelar, todas indicadas por setas de cor vermelha.

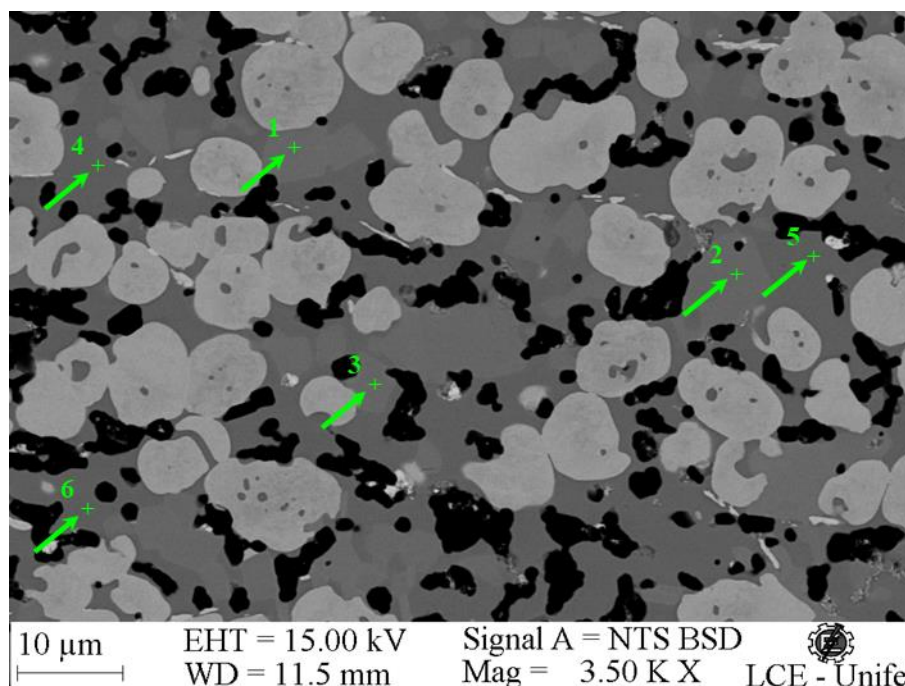
Figura 5.18 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as fases observadas



Fonte: Autor

A matriz apresentou algumas regiões com uma sutil variação na tonalidade, variando entre cinza claro e cinza escuro. A Figura 5.19 apresenta a micrografia da liga, destacando algumas áreas em que ocorreram as variações de tonalidade. Nessas áreas, foram realizadas análises de *EDS* pontual, cujos resultados estão resumidos na Tabela 5.8. A tabela mostra as concentrações médias das regiões com tons de cinza claro (pontos 1 a 3) e das regiões com tons de cinza escuro (pontos 4 a 6).

Figura 5.19 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na matriz para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.8 – Composição química elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	0,85	4,19	0,68	3,02
Al	0,56	1,63	0,55	1,43
Cr	11,42	17,42	19,54	26,68
Ni	18,59	25,07	31,00	37,51
Nb	43,98	37,53	23,09	17,65
Mo	8,97	7,40	11,25	8,33
W	15,63	6,74	13,90	5,37
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

A Tabela 5.8 evidencia que, tanto as áreas cinzas claro, quanto as áreas cinzas escuro correspondem à mesma fase, composta por Nb, Ni e Cr. A principal diferença entre essas áreas é a concentração de Mo, menor nas regiões cinza escuro e de W, maior nas regiões cinza claro, o que pode ser atribuído ao peso atômico desses elementos.

A presença do Cr nessas regiões favorece a formação de maior fração volumétrica da fase Laves, como relatado por Waseem; Ryu, 2017, em sua pesquisa “*Powder Metallurgy Processing of a WxTaTiVCr High-Entropy Alloy and Its Derivative Alloys for Fusion Material Applications*” e da fase CrNi_3 identificada previamente pelo difratograma da Figura 5.16.

Assim, com base na literatura citada anteriormente, e nos resultados obtidos pelo difratograma e pela análise de *EDS* da Tabela 5.8, pode-se afirmar que as fases Laves e CrNi_3 encontram-se dispersas na matriz devido à presença predominante dos elementos Nb, Ni e Cr.

A variação do percentual da composição química dessas regiões da matriz com tonalidade diferente, pode ser explicada pelos efeitos da alta entropia, uma vez que a discrepância de entalpia de mistura dos pares dos sistemas binários presentes, é relativamente alta. Conforme evidenciado na Tabela 5.9, tais valores são relatados no trabalho de Takeuchi; Inoue, 2010.

Essa diferença de energia de entalpia de mistura pode justificar a presença das fases formadas nessas regiões. As regras de Hume-Rothery também desempenham importante função na formação dessas fases, justificando também a variação da concentração elementar resultante.

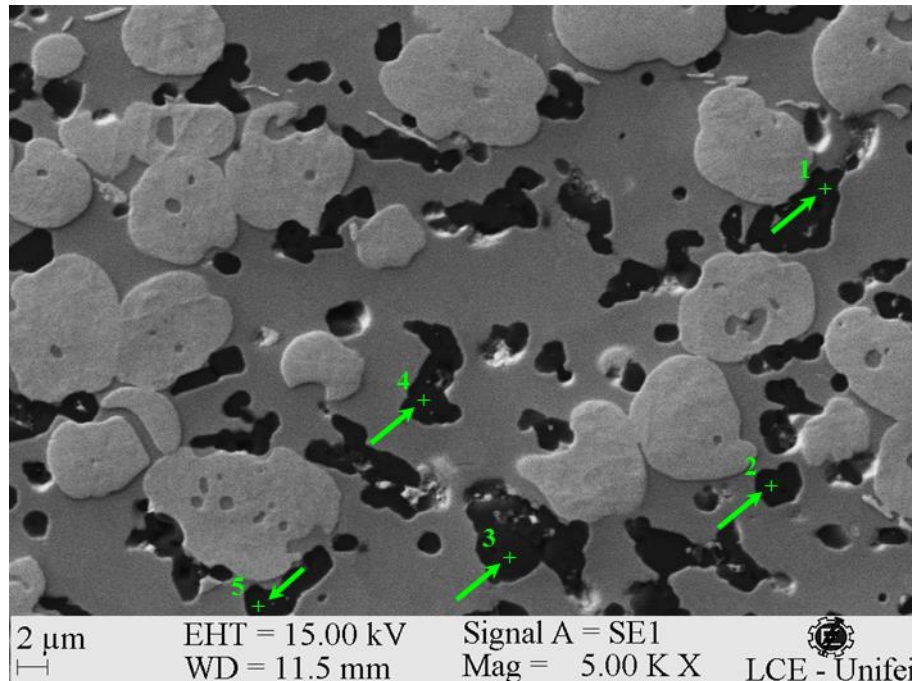
Tabela 5.9 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz

Sistema	ΔH_{mix} (kJ/mol)
Mo-W	-0,02
Cr-Ni	-6,7
Cr-Nb	-7,2
Ni-Nb	-29,9

Fonte: Adaptado de Takeuchi; Inoue, 2010

Na micrografia da Figura 5.20, é destacada a fase de cor preta, onde foram realizadas cinco análises de *EDS* pontual (pontos 1 a 5). A fase é composta majoritariamente por Al e O apresentando morfologia irregular e distribuição homogênea.

Figura 5.20 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase de cor preta para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.10 – Composição química dos elementos da fase de cor preta (% massa e % at., normalizado)

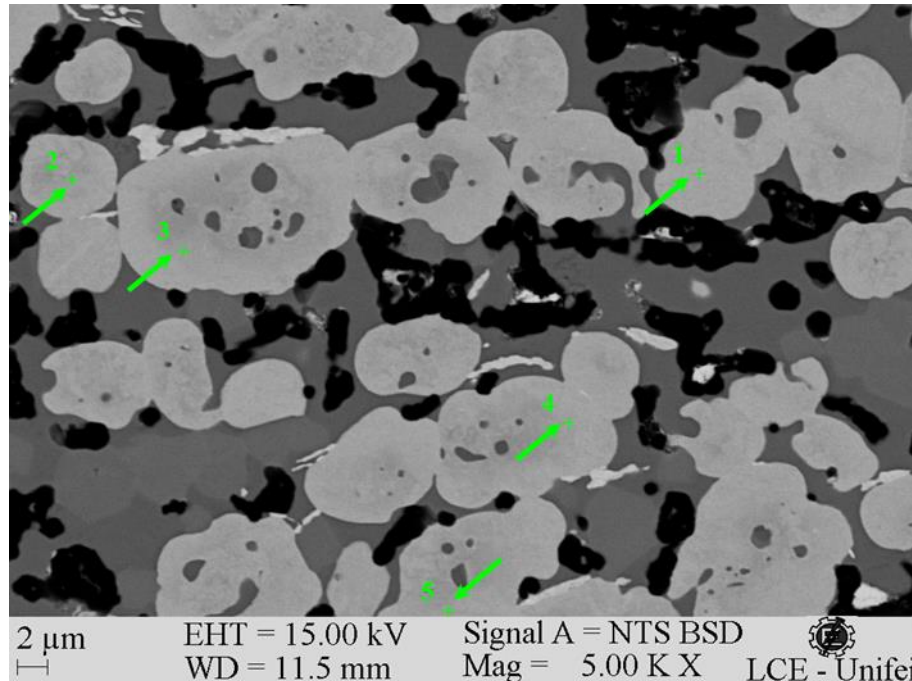
Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	45,24	58,77
Al	52,89	40,74
Cr	0,31	0,12
Ni	0,46	0,16
Nb	0,38	0,09
Mo	0,27	0,06
W	0,45	0,05
Total		100,00 100,00

Fonte: Autor

Portanto, trata-se de uma fase de óxido de alumínio, confirmada tanto pelo difratograma da Figura 5.16 quanto pelos resultados da Tabela 5.10.

A fase globular é composta basicamente por Nb, Mo e W, conforme apresentado na Tabela 5.11. A micrografia da Figura 5.21 destaca as regiões onde foram realizadas análise de EDS pontual para determinação da sua composição química.

Figura 5.21 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase globular para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.11 – Composição química dos elementos nas regiões da fase globular (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,88	6,30
Al	0,43	1,81
Cr	5,22	11,50
Ni	0,60	1,16
Nb	11,29	13,89
Mo	25,19	30,07
W	56,39	35,27
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

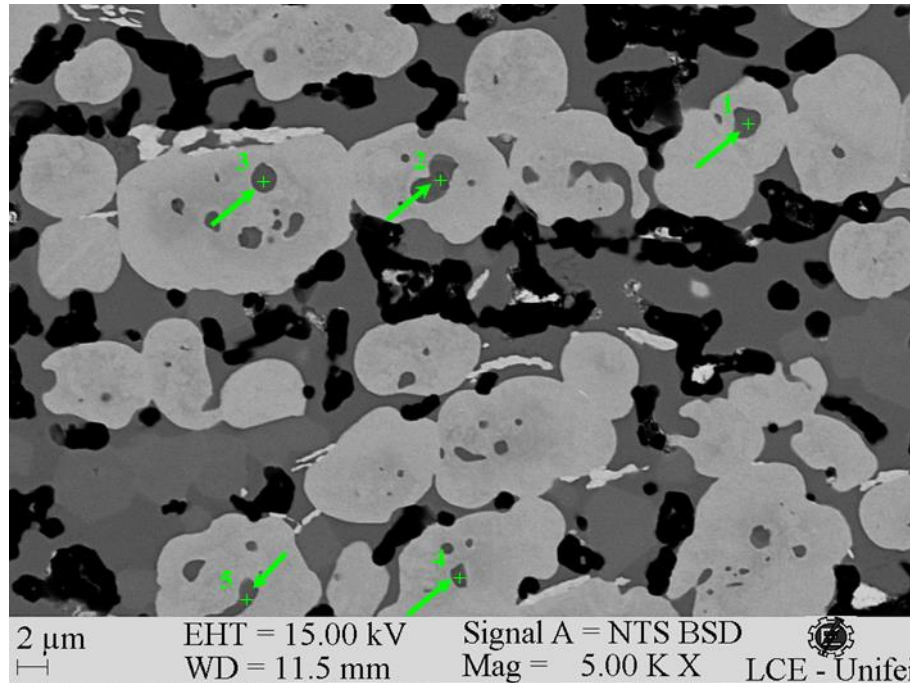
Esses resultados indicam que o cumprimento das regras de Hume-Rotary, associado às diferenças de energia de entalpia de mistura dos sistemas Nb-Mo (-5,7 kJ/mol) e Nb-W (-8,3 kJ/mol), promoveram a formação dessas soluções sólidas, conforme relatado por Takeuchi e Inoue, 2010, em um de seus trabalhos sobre cálculo de entalpia de mistura.

Sendo assim, a fase globular é formada pela estrutura cristalina CCC, confirmada pelo difratograma da Figura 5.16.

No interior de diversas regiões da fase globular se destacam “pequenos glóbulos”, com tonalidade semelhante à da matriz. Na micrografia da Figura 5.22, estão destacadas cinco

regiões onde foram realizadas análises de *EDS* pontual, identificadas como pontos 1 até 5, para investigar a sua composição química.

Figura 5.22 – Micrografia da liga $Al_{16,7}Cr_{16,7}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual na fase contida no interior da fase globular para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

O resultado mostra que esses “pequenos glóbulos” são essencialmente compostos por Cr, Ni e Nb, conforme evidenciado na Tabela 5.12. Sendo assim, pode ser inferido que esses “pequenos glóbulos” envoltos pela fase globular apresentam as mesmas características microestruturais da matriz.

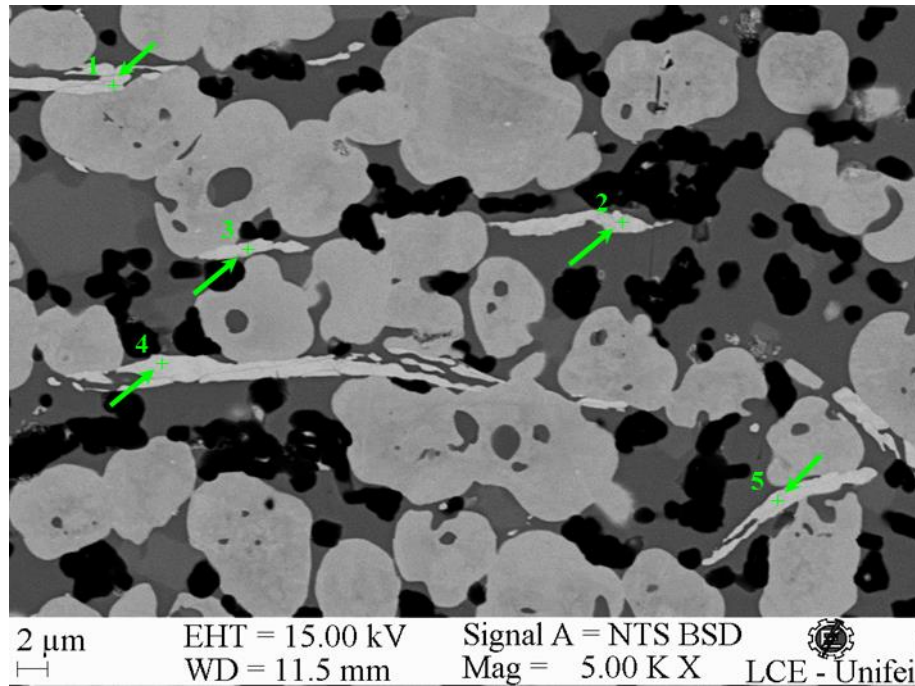
Tabela 5.12 – Composição química dos elementos dos glóbulos localizados no interior da fase globular (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,56	2,51
Al	1,01	2,68
Cr	19,10	26,26
Ni	30,34	36,95
Nb	21,23	16,33
Mo	12,56	9,36
W	15,20	5,91
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.23 destaca a fase lamelar onde foram realizadas cinco análises de EDS pontual em regiões distintas. Os resultados da análise evidenciam que essas lamelas são compostas basicamente por W, conforme é descrito na Tabela 5.13.

Figura 5.23 – Micrografia da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.13 – Composição química dos elementos das fase lamelar (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,66	6,39
Al	0,76	4,37
Cr	1,19	3,53
Ni	0,96	2,52
Nb	1,46	2,43
Mo	1,20	1,94
W	93,76	78,83
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

Sua morfologia sugere que essas áreas são produtos de uma das etapas do processo de moagem de alta energia. Elas descrevem a deformação plástica que as partículas sofrem após passarem por repetidas colisões dos agentes moedores, resultando na morfologia lamelar evidenciada na Figura 5.23 e indicadas pelos pontos de 1 a 5.

É possível que a difusão atômica completa dessas partículas não tenha ocorrido satisfatoriamente devido ao seu tamanho inicial, ou seja, não foram cominuídas adequadamente. Inicialmente, essas partículas tinham granulometria variando de 50 a 250 μm , outra razão é o seu alto ponto de fusão, que também pode ter contribuído para essa limitação.

5.3.3 Densidade aparente

A densidade aparente resultante das amostras da liga equiatômica produzidas via metalurgia do pó após a sinterização foi de $6,37\text{g/cm}^3$, aproximadamente 94% em relação à densidade média calculada.

Os valores médios de densidade aparente, densidade calculada e densidade à verde são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Valores das densidades resultantes

ρ aparente (g/cm^3)	ρ calculada (g/cm^3)	ρ à verde (g/cm^3)
6,37	6,75	5,71

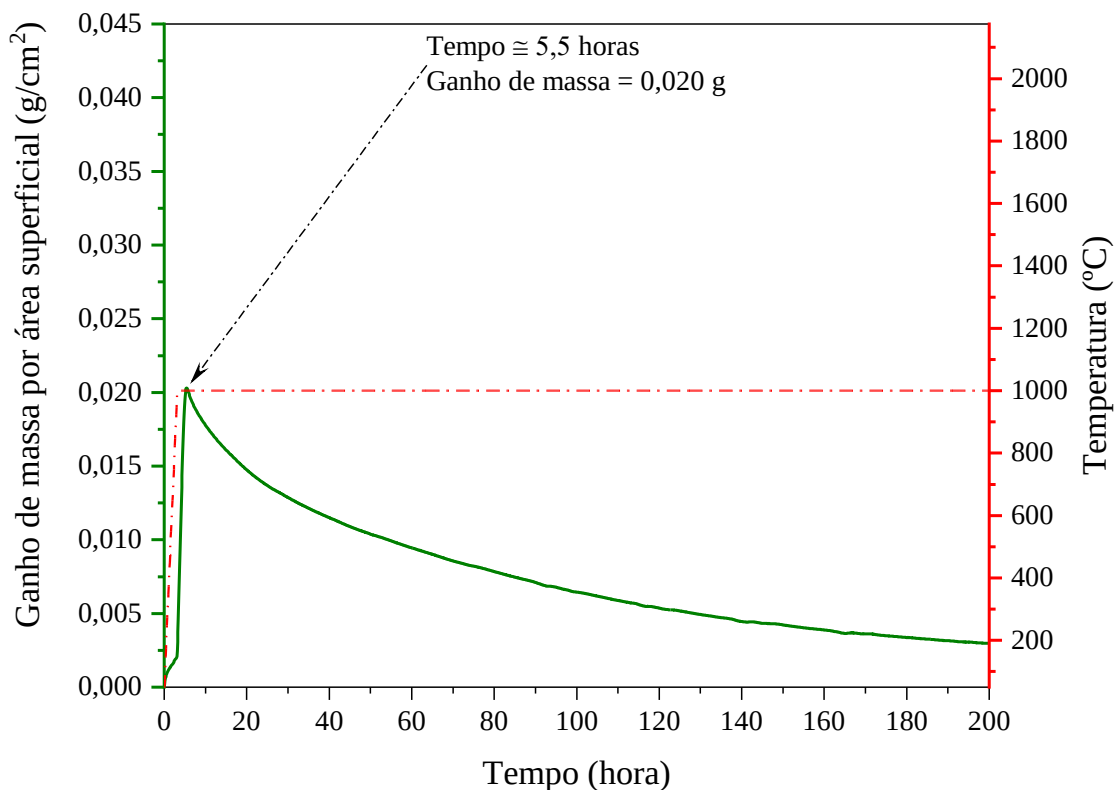
Fonte: Autor

5.3.4 Ensaio de oxidação isotérmica

A Figura 5.24 mostra a curva de oxidação resultante após 200 horas de ensaio com a isoterma de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera ambiente. A oxidação da liga equiatômica produzida via metalurgia do pó também apresentou uma curva de comportamento parabólico conforme literatura. Após 5,5 horas de ensaio, o ganho de massa foi de aproximadamente $0,020\text{ g/cm}^2$, proporcional a 28,5% da sua massa antes do ensaio.

O comportamento parabólico da curva indica que ocorreu diminuição da taxa de oxidação à medida que a camada de óxido aumentou, demonstrando que a oxidação decorrente de processo gradual de formação de óxido resultou em uma taxa decrescente e contínua, até que toda a extensão do metal foi totalmente coberta com os óxidos formados (VARMA *et al.*, 2020).

Figura 5.24 – Curva de variação de massa após oxidação



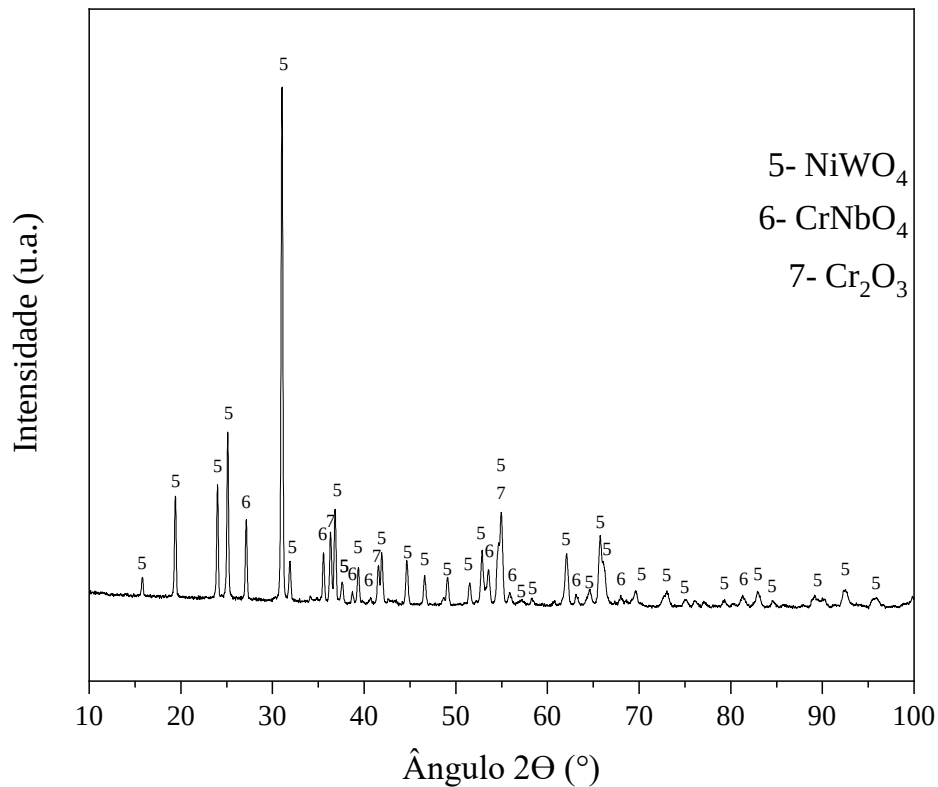
Fonte: Autor

A perda de massa observada na Figura 5.24, após o período de 5,5 horas à temperatura isoterma de 1000 °C pode ser atribuída à evaporação dos óxidos formados com Mo e W, que possuem ponto de fusão acima de 795 e 1000 °C respectivamente, conforme é demonstrado por Kumar *et al.*, 2022 em um de seus trabalhos com liga de alta entropia refratária. O autor explica que os óxidos formados com Mo e W, com consideráveis taxas de crescimento, está diretamente relacionada ao ambiente e à temperatura aos quais os metais refratários são expostos, pois apresentam baixa resistência à oxidação em ambientes ricos em oxigênio (KUMAR *et al.*, 2022).

Portanto, as altas taxas de oxidação são responsáveis pelo considerável ganho de massa até o tempo de 5,5 horas de ensaio isotérmico à 1000 °C, e a posterior perda de massa é devido à volatilidade dos óxidos de Mo e W formados.

A identificação feita por difração de raios X (Figura 5.25) mostra que os óxidos são formados por Al, Cr Ni, Nb e W. As informações cristalográficas dos padrões das fases obtidas são exibidas pela Tabela 5.15. Todos os padrões de identificação utilizados se encontram no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Figura 5.25 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação



Fonte: Autor

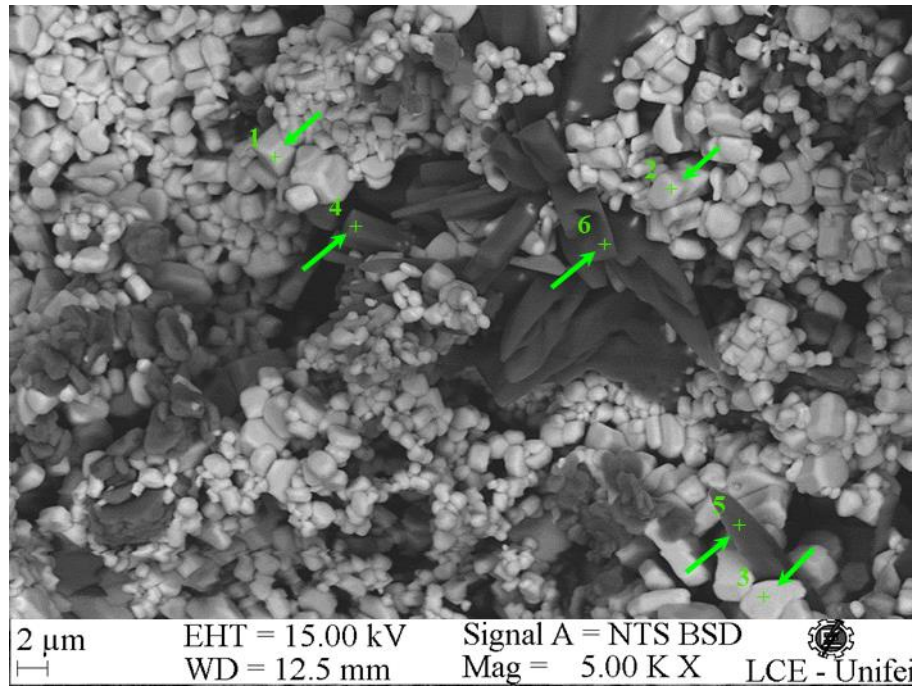
Tabela 5.15 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula Estrutural	Protótipo
Código 016685	<i>P</i> 1 2/c 1 (13)	Ni (WO ₄)	<i>Wolframite</i> # NiWO ₄
Código 072275	<i>P</i> 42/m n m (136)	CrNbO ₄	<i>Rutile</i> # TiO ₂
Código 075577	<i>R</i> -3cH (167)	(Cr ₂ O ₃)	<i>Corundum</i> # Al ₂ O ₃

Fonte: Autor

A Micrografia da superfície da liga após o ensaio de oxidação é apresentado na Figura 5.26. Observa-se a formação de diferentes os óxidos, cuja composição foi identificada por análise de *EDS* pontual. Conforme resultado de MEV/*EDS*, os óxidos formados apresentam diferença significativa em sua composição química (devido às diferentes tonalidades de cinza) e morfologia granular poligonal, além de algumas com formato de agulhas. Os óxidos de coloração mais clara (pontos 1 a 3) foram identificados como óxidos de Cr Ni, Nb e W, já os óxidos com coloração escura (pontos 4 a 6) são de Al, e Cr.

Figura 5.26 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de EDS pontual para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

A análise de EDS pontual resumida na Tabela 5.16, apresenta a composição química média desses óxidos.

Tabela 5.16 – Composição química dos elementos na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	30,63	70,57	54,30	68,87
Al	2,09	2,86	38,15	28,75
Cr	7,17	5,15	4,39	1,72
Ni	11,85	7,56	0,71	0,24
Nb	19,86	7,96	1,45	0,32
Mo	0,55	0,21	0,00	0,00
W	27,85	5,67	1,00	0,11
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

O ensaio provocou a oxidação integral da amostra, de modo que não restou resíduo do metal, razão pela qual não foi realizado a caracterização microestrutural da região óxido-metal esperada. Essa ocorrência também foi relatado por Varma *et al.*, 2020 em estudos sobre resistência a oxidação de uma liga de alta entropia com estequiometria similar.

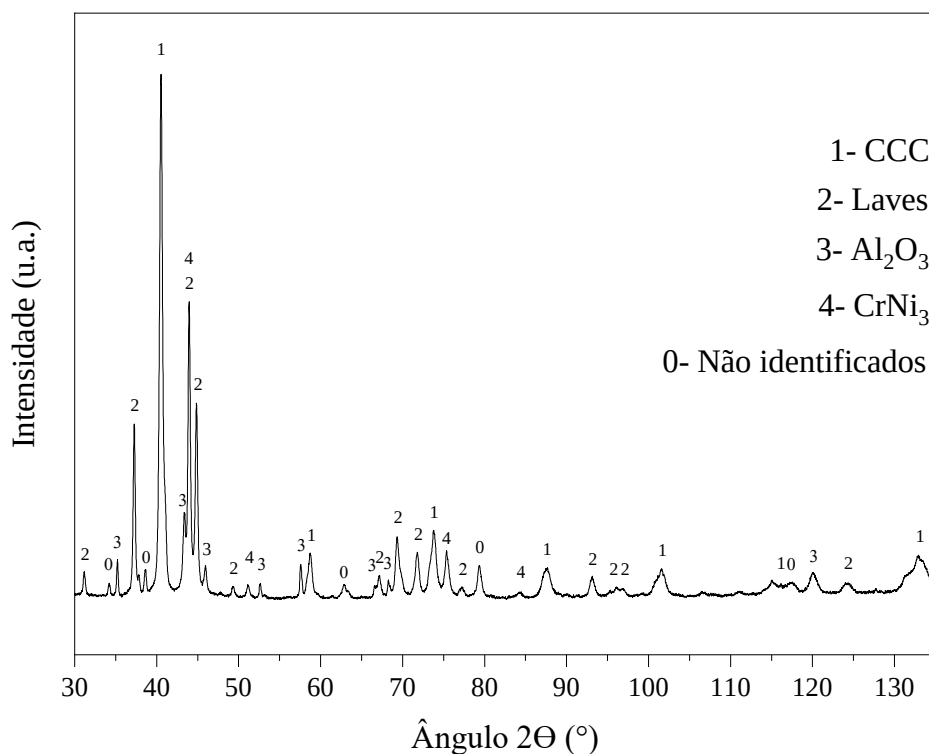
5.4 Liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó

5.4.1 Caracterização utilizando DRX após sinterização

Os picos observados no difratograma de raios X são mostrados na Figura 5.27, foram identificadas as fases CCC, Laves, Al_2O_3 e CrNi_3 . Os dados cristalográficos dos padrões das fases obtidas são mostrados na Tabela 5.17.

Os picos observados nos ângulos 2θ de $34,2^\circ$, $38,6^\circ$, $62,8^\circ$, $79,3^\circ$ e $117,5^\circ$ são de fase desconhecida, devido à sua difícil identificação. Todas as fases indexadas se encontram no banco de dados do *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*. Assim como na liga equiatômica caracterizada anteriormente, a fase Al_2O_3 também foi identificada pela difração de raios X, indicando que houve contaminação durante o processo de moagem.

Figura 5.27 – Difratograma de raios X da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó



Fonte: Autor

Tabela 5.17 – Dados cristalográficos dos padrões utilizados na indexação das fases da liga

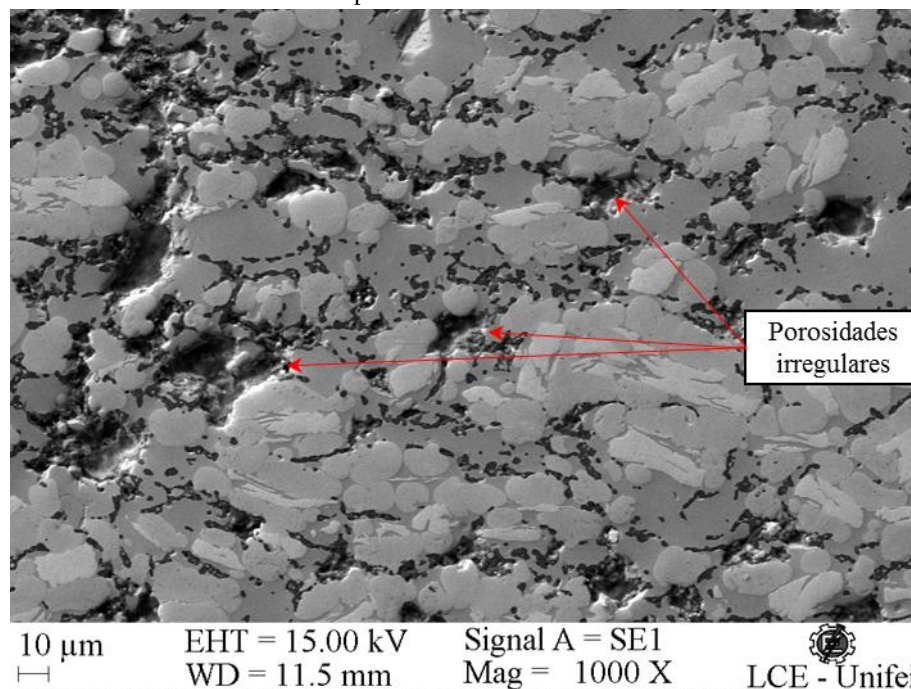
Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula estrutural	Protótipo
Código 108601	<i>Im</i> -3m (229)	(Nb, Mo, W) _{0,333}	CCC # W
Código 626377	<i>P</i> 63/mmc (194)	(Cr ₂ Nb)	Laves (2H) # MgZn ₂
Código 009770	<i>R</i> -3cH (167)	(Al ₂ O ₃)	Corundum # Al ₂ O ₃
Código 102820	<i>Fm</i> -3m (225)	(CrNi ₃)	Fcc (ccp) # Cu # γ -Mn

Fonte: Autor

5.4.2 Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização

Na liga produzida com redução de 25% de Al e aumento de 25% de Cr, a partir da razão equiatômica, foram identificadas diversas porosidades, característica intrínseca dos materiais sinterizados. A micrografia da Figura 5.28, obtida pelo detector de elétrons secundários, mostra várias porosidades irregulares, resultantes de baixa temperatura para difusão, tais porosidades são indicadas pelas setas vermelhas (TAN *et al.*, 2020).

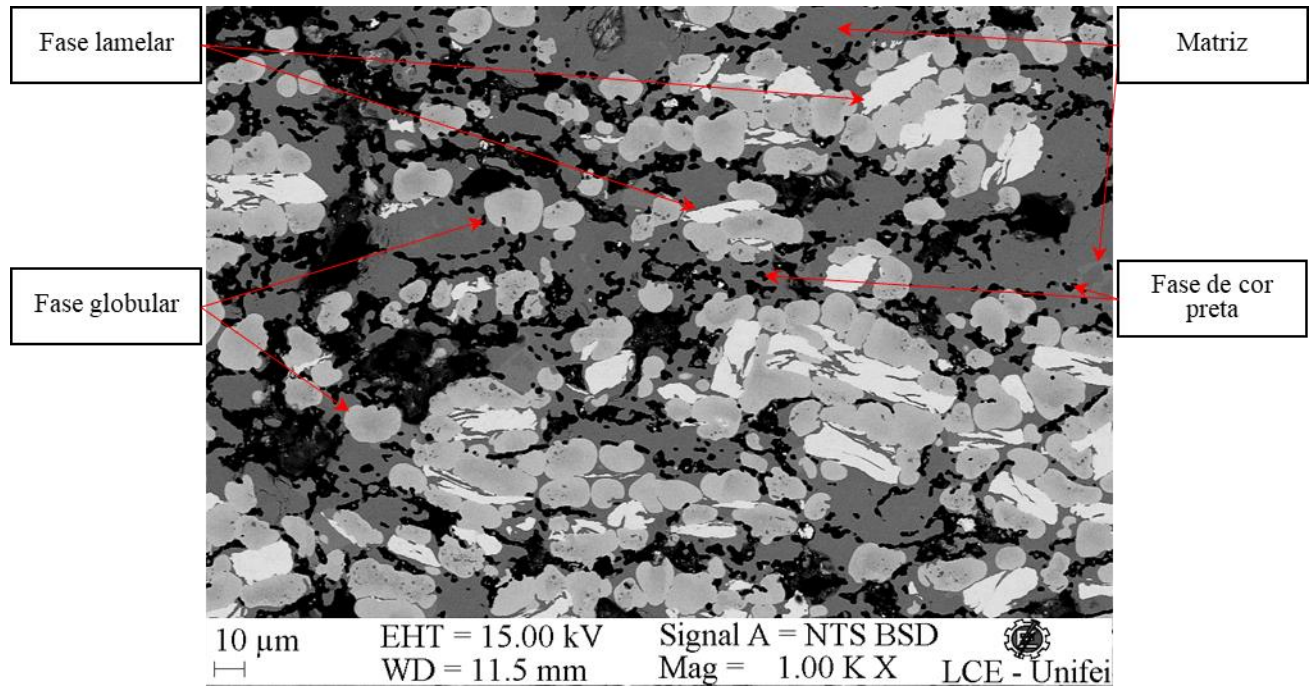
Figura 5.28 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas



Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.29, capturada pelo detector de elétrons retroespalhados, revelou uma microestrutura composta por uma matriz (região cinza), por uma fase de cor preta com morfologia irregular, por uma fase globular (regiões cinza claro) e por uma fase lamelar, todas estão distribuídas homogeneamente e são indicadas por setas de cor vermelha.

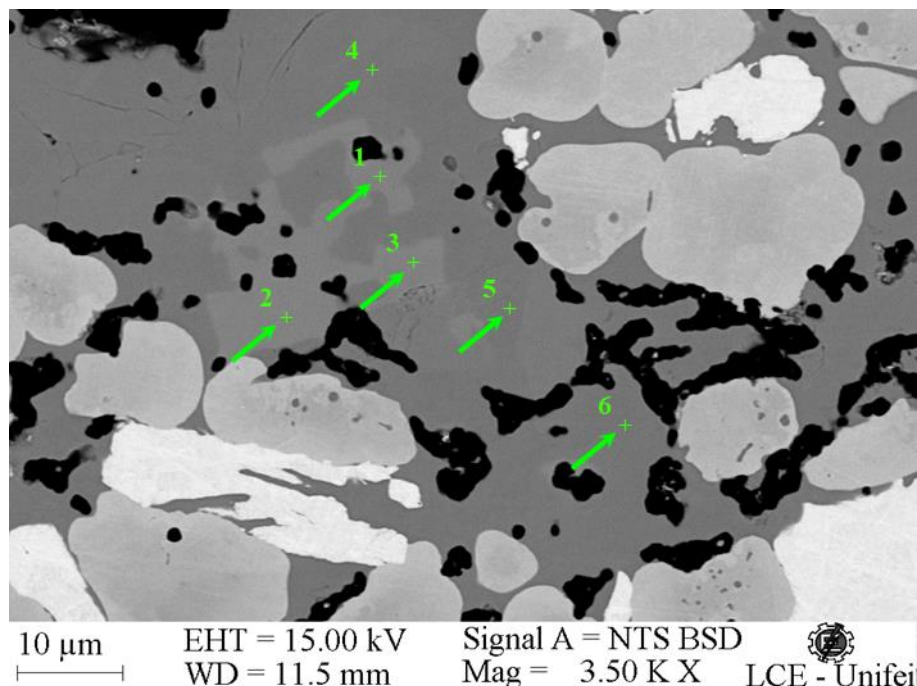
Figura 5.29 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as fases observadas



Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.30 mostra que a matriz dessa liga também apresentou regiões com variação de tonalidade (cinza claro e cinza escuro), nessas áreas foram realizadas análises de *EDS* pontual, os resultados são descritos na Tabela 5.18, onde são apresentadas as concentrações médias da composição química das regiões cinza claro (pontos 1 a 3) e das regiões cinza escuro (pontos 4 a 6).

Figura 5.30 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na matriz para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.18 – Composição química dos elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	0,60	2,90	0,89	3,79
Al	0,83	2,37	1,07	2,72
Cr	13,14	19,45	22,70	29,92
Ni	17,77	23,30	27,31	31,84
Nb	49,46	40,98	28,61	21,10
Mo	8,75	7,03	9,96	7,10
W	9,46	3,97	9,46	3,53
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

Observa-se que a matriz dessa liga também contém os elementos Nb, Ni e Cr, tanto nas áreas cinza escuro quanto nas áreas cinza claro. Assim, a presença das fases Laves e CrNi_3 identificadas anteriormente na matriz pela difração raios X, são confirmadas pela análise de EDS pontual. As sutis variações na tonalidade são atribuídas à menor concentração de Mo nas áreas escuras, conforme os resultados da composição química apresentados na Tabela 5.18.

Assim como na liga equiatômica, essa heterogeneidade observada na matriz possivelmente é resultado de um dos efeitos da alta entropia, uma vez que a diferença de

entalpia de mistura dos pares dos sistemas binários presentes na matriz é elevada, conforme descrição feita na Tabela 5.19, tais dados são relatados no trabalho de Takeuchi; Inoue, 2010.

Tabela 5.19 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz

Sistema	ΔH_{mix} (kJ/mol)
Mo-W	-0,02
Cr-Ni	-6,7
Cr-Nb	-7,2
Ni-Nb	-29,9

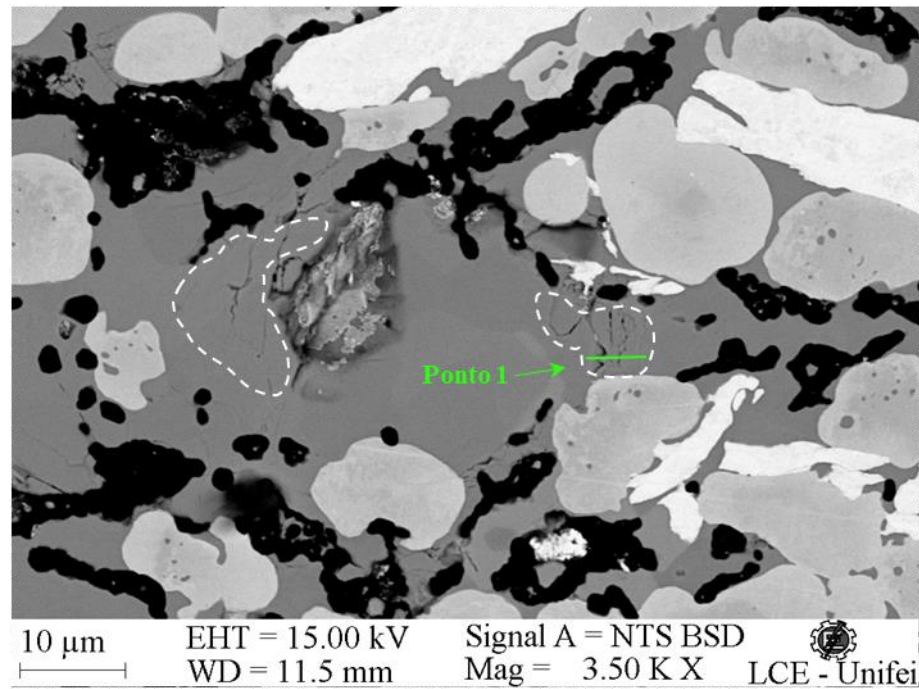
Fonte: Takeuchi; Inoue, 2010

Essa disparidade de energia de entalpia de mistura pode explicar a presença das fases CCC e Laves. Além disso, as regras de Hume-Rothery desempenham um papel fundamental na formação das fases, contribuindo com a variação da concentração elementar resultante.

Além disso, ainda na matriz, foram observadas regiões semelhantes a trincas, no entanto, foi constatado que essas áreas correspondem a regiões onde a difusão atômica não foi completamente concluída, possivelmente devido a temperatura e/ou tempo de sinterização, conforme indicado (ponto1) na micrografia da Figura 5.31. Essa conclusão baseia-se na sua morfologia dessas áreas (indicadas pela linha tracejada na micrografia da Figura 5.31) e na ausência de variação na composição química, conforme mostrado no perfil de concentração química da Figura 5.32.

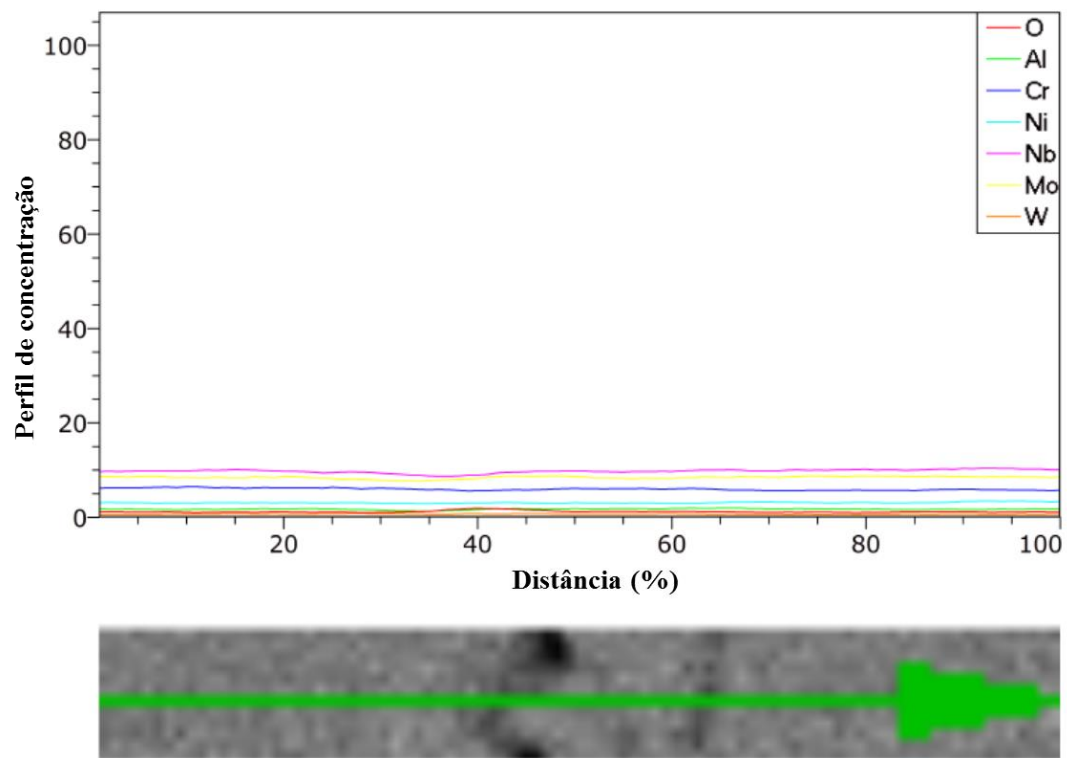
Sua morfologia é típica e uma das etapas do processo de sinterização no estado sólido, ou seja, ocorreu a eliminação dos poros, mas não houve a densificação total naquela região.

Figura 5.31 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando análise de EDS em linha na região identificada como ponto 1



Fonte: Autor

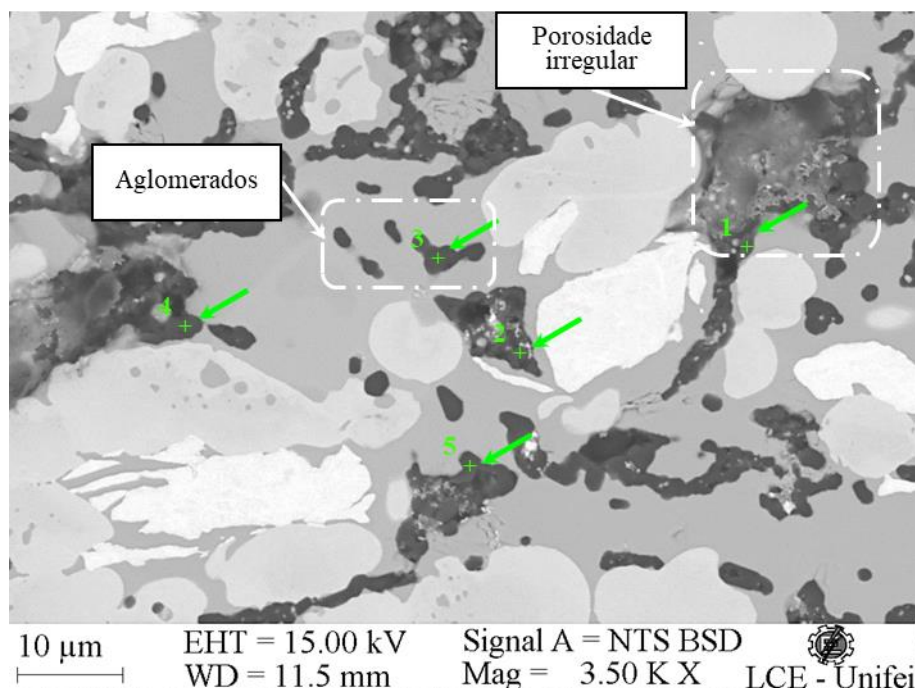
Figura 5.32 – Perfil de concentração química da região indicada



Fonte: Autor

Na micrografia da Figura 5.33 observa-se as análises de EDS pontuais em diferentes regiões da fase de cor preta. Observa-se que a fase está distribuída tanto em pequenos aglomerados quanto ao redor das porosidades irregulares previamente evidenciadas.

Figura 5.33 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual na fase preta para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

De acordo com os resultados da Tabela 5.20, a fase de cor preta corresponde ao óxido de alumínio. A análise de *EDS* pontual destaca a presença Al e O nas regiões analisadas.

Tabela 5.20 – Composição química dos elementos da fase de cor preta (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	44,09	59,07
Al	48,92	38,83
Cr	1,66	0,69
Ni	1,46	0,54
Nb	2,25	0,53
Mo	1,33	0,30
W	0,30	0,04
Total	100,00	100,00

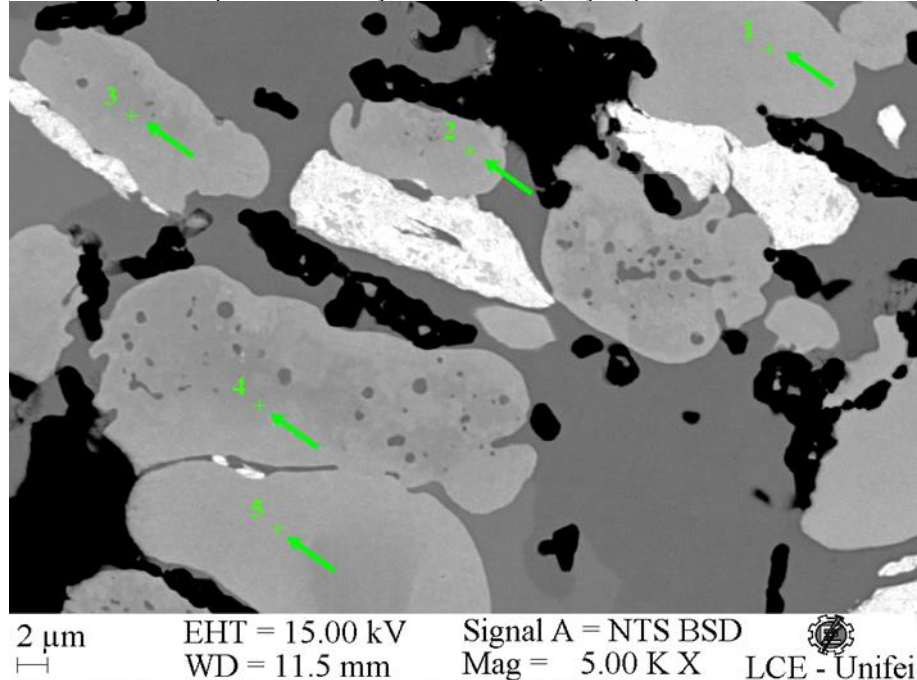
Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.34 mostra que a fase globular é composta principalmente por W, Mo e Nb, como indicado na Tabela 5.21, com base nos resultados da análise de *EDS* pontual realizada em regiões aleatórias (identificados como pontos 1 a 5).

A formação dessas microestruturas pode ser associada ao cumprimento de algumas regras de Hume-Rotary, além da energia de entalpia de mistura dos sistemas Nb-Mo e Nb-W,

que são de -5,7 kJ/mol e -8,3 kJ/mol, respectivamente, de acordo com Takeuchi; Inoue, 2010, estes fatores podem justificar a formação dessa fase.

Figura 5.34 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase globular para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

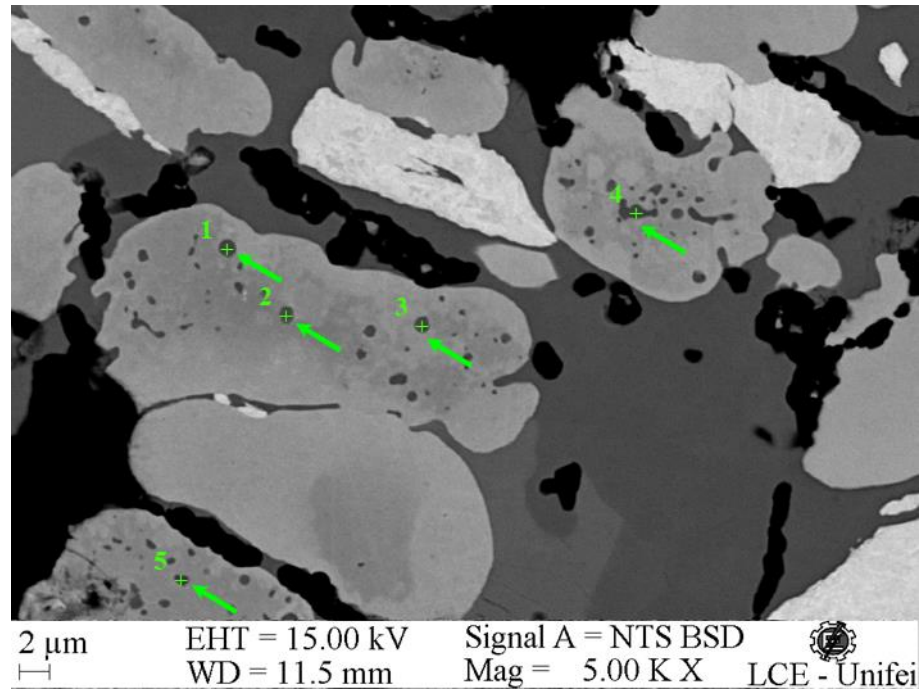
Tabela 5.21 – Composição química dos elementos da fase globular (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,86	5,55
Al	0,31	1,19
Cr	7,08	14,11
Ni	0,60	1,07
Nb	16,36	18,25
Mo	34,02	36,73
W	40,76	23,10
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

Na Figura 5.35, nota-se pequenos glóbulos com tonalidade similar à da matriz, contidos no interior da fase globular. Alguns desses glóbulos foram submetidos à análise de EDS pontual com o intuito de investigar a sua composição química, indicados pelos pontos 1 a 5.

Figura 5.35 – Micrografia da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase contida no interior da fase globular para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Foi confirmado que os glóbulos observados no interior da fase globular são compostos principalmente por Ni, Nb e Cr, comprovando a tese de que esses glóbulos são constituídos pela mesma estrutura cristalina da presente na matriz e compostos pelos elementos Cr, Ni, Nb, Mo e W, onde estão dispersas as fases Laves e CrNi_3 , como indicado na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Composição química dos elementos dos glóbulos localizados no interior da fase globular (% massa e % at., normalizado)

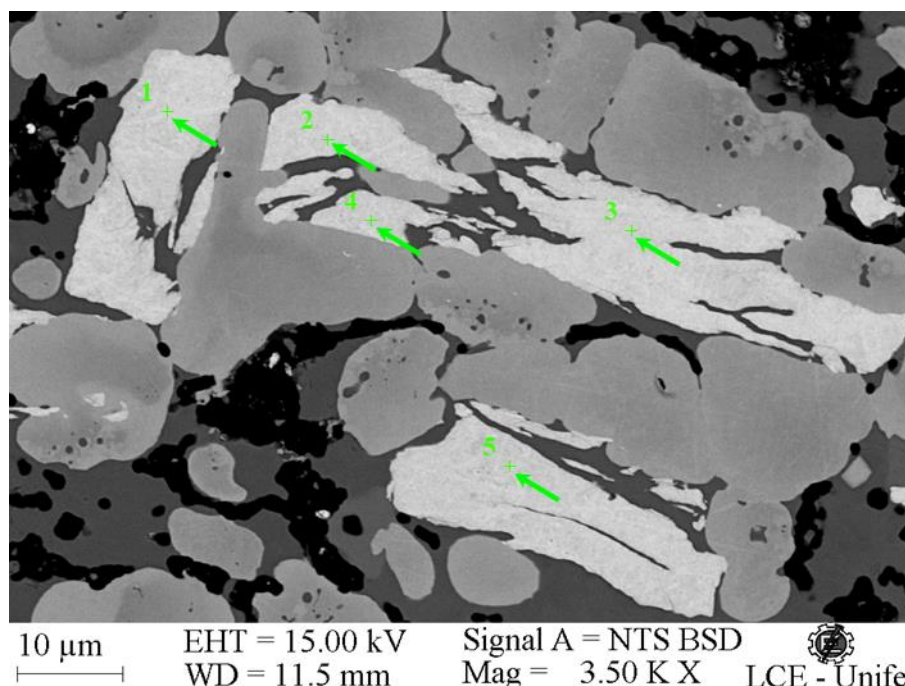
Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,75	3,28
Al	1,40	3,64
Cr	18,92	25,56
Ni	26,83	32,08
Nb	24,76	18,72
Mo	17,82	13,08
W	9,52	3,65
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

A fase com formato lamelar é destacada pelos pontos 1 a 5 e mostradas na Figura 5.36. A morfologia dessas partículas indica que são resultado do processo de moagem de alta energia,

ou seja, correspondem a deformação plástica que as partículas sofreram após receberem repetidas colisões dos agentes moedores, adquirindo o formato mostrado na Figura 5.36.

Figura 5.36 – Micrografia da liga $Al_{12,5}Cr_{20,8}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

São constituídas basicamente por W, como comprovado pela análise de EDS pontual e apresentado na Tabela 5.23. A completa difusão atômica dessas partículas não ocorreu por completo devido à insuficiente redução no tamanho das partículas durante a moagem, e provavelmente agravada pelo alto ponto de fusão do tungstênio.

Tabela 5.23 – Composição química dos elementos das partículas lamelar (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,87	8,78
Al	0,67	4,02
Cr	0,08	0,24
Ni	0,01	0,02
Nb	0,00	0,00
Mo	0,00	0,00
W	98,38	86,94
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

5.4.3 Densidade aparente

As amostras da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzidas via metalurgia do pó, apresentaram densidade aparente média de $6,66 \text{ g/cm}^3$, representando aproximadamente 92% em relação à densidade média calculada.

Os valores médios da densidade aparente, densidade calculada e densidade à verde são apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 – Valores das densidades resultantes

ρ aparente (g/cm^3)	ρ calculada (g/cm^3)	ρ à verde (g/cm^3)
6,66	7,22	6,18

Fonte: Autor

5.4.4 Ensaio de oxidação isotérmica

A liga produzida também evidenciou um comportamento parabólico em sua curva ao longo do experimento. O ganho de massa por unidade de área superficial até 15,0 horas de isoterma, foi de aproximadamente $0,041 \text{ g/cm}^2$, o que equivale a um acréscimo de 14,8% em relação a massa inicial. A curva da Figura 5.37 mostra o resultado da oxidação durante a isoterma.

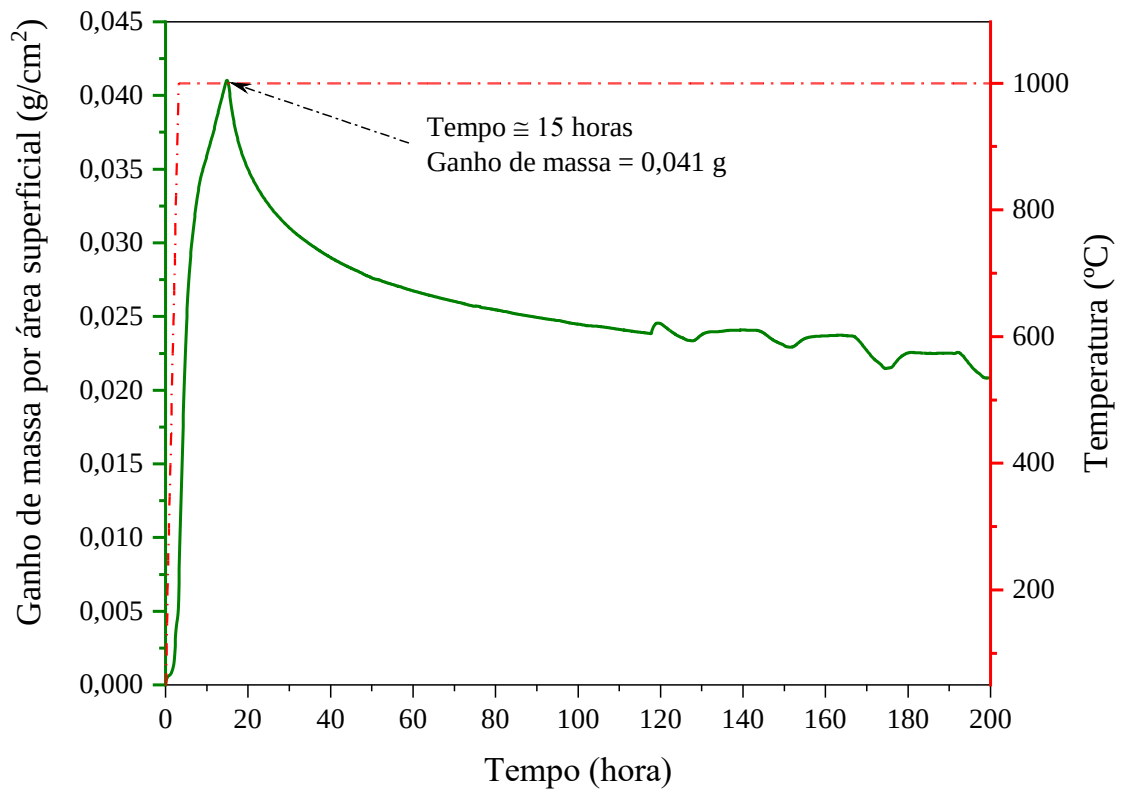
O comportamento parabólico da curva indica que ocorreu diminuição da taxa de oxidação à medida que a camada de óxido aumentou, demonstrando que a oxidação decorrente de processo gradual de formação de pontos de óxido resultou em uma taxa de oxidação decrescente e contínua, até que toda a extensão do metal foi totalmente revestida com óxido/óxidos (VARMA *et al.*, 2020).

A presença de óxidos de elementos refratários como MoO_3 e WO_3 justificam a perda de massa observada na Figura 5.37, pois possuem um mecanismo de oxidação efetivo na difusão em fase gasosa em temperaturas acima de 727 e 1000 °C respectivamente, conforme é demonstrado por outros autores em pesquisas com liga de alta entropia refratária.

O ambiente e a temperatura favorecem a formação desses óxidos de baixa resistência à oxidação em ambientes ricos em oxigênio (KUMAR *et al.*, 2022).

Portanto, as altas taxas de oxidação são responsáveis pelo considerável ganho de massa até o tempo de 15,0 horas de ensaio isotérmico à 1000 °C e a posterior perda de massa é devido à volatilização dos óxidos de Mo e W formados.

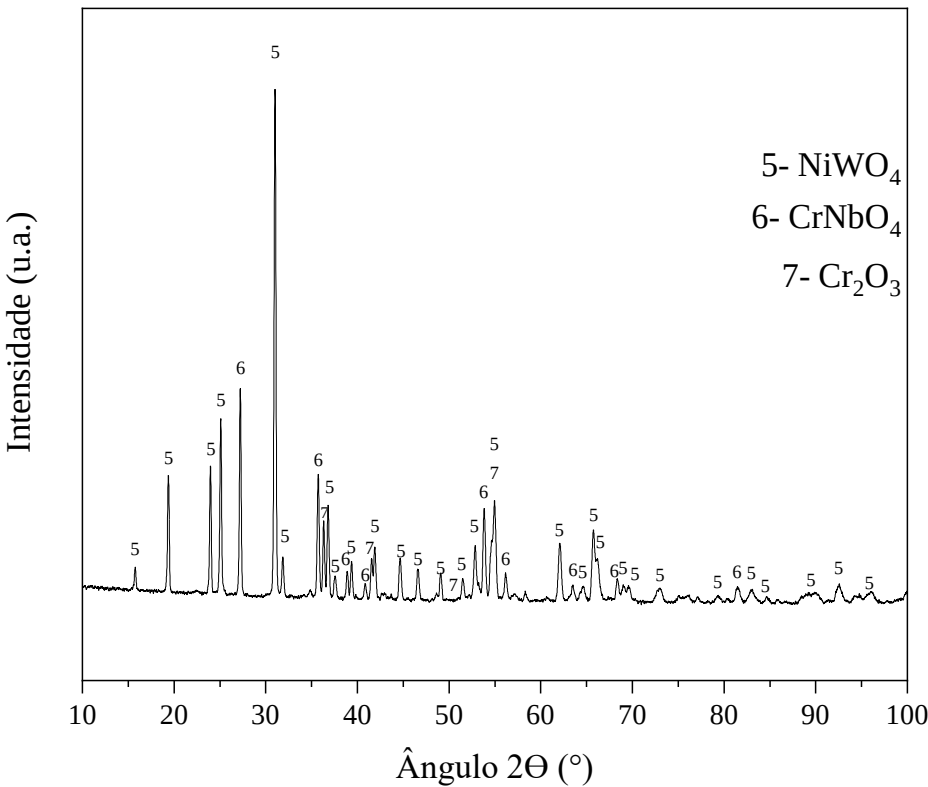
Figura 5.37 – Curva de variação de massa após oxidação



Fonte: Autor

A Figura 5.38 mostra que os óxidos formados são de basicamente de NiW, CrNb e Cr, conforme difração de raios X.

Figura 5.38 – Difratoograma de raios X da liga $Al_{12,5}Cr_{20,8}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação



Fonte: Autor

A Tabela 5.25 mostra todas as informações cristalográficas dos padrões das fases obtidas, os padrões de identificação utilizados se encontram no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

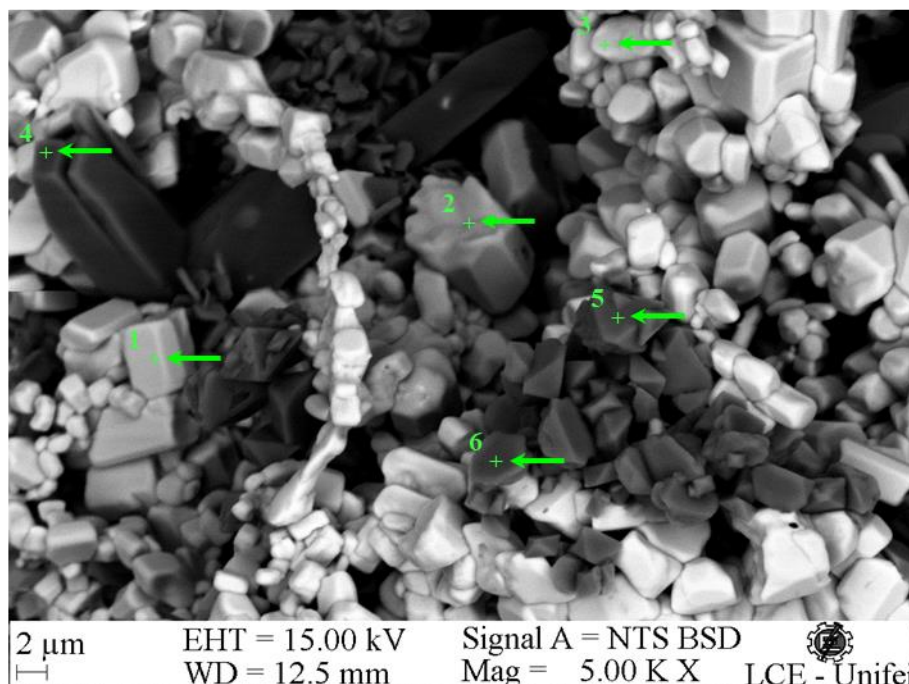
Tabela 5.25 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula Estrutural	Protótipo
Código 016685	$P 1 2/c 1 (13)$	$Ni (WO_4)$	<i>Wolframite</i> # $NiWO_4$
Código 072275	$P 4_2/m n m (136)$	$CrNbO_4$	<i>Rutile</i> # TiO_2
Código 075577	$R-3cH (167)$	(Cr_2O_3)	<i>Corundum</i> # Al_2O_3

Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.39 mostra os óxidos formados durante a oxidação. A análise de EDS pontual revela que os óxidos formados são compostos predominantemente por W, Nb, Ni e Cr. Apresentam partículas com morfologia granular poligonal. Os óxidos claros (maior peso atômico) foram nomeados como ponto 1 a 3, enquanto os óxidos com tonalidade escura (menor peso atômico) foram designados como ponto 4 a 6.

Figura 5.39 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de EDS pontual para determinação da sua composição química Fonte:



Autor

Observa-se que as partículas claras são ricas em Ni, Nb, W e Cr, já as partículas escuras são ricas em Al, e Cr, conforme mostra o resultado da análise resumido na Tabela 5.26

Tabela 5.26 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	32,91	73,06	52,57	67,86
Al	2,01	2,66	37,39	28,79
Cr	6,35	4,34	6,69	2,69
Ni	12,91	7,81	0,79	0,28
Nb	16,14	6,18	0,85	0,19
Mo	1,17	0,43	0,03	0,01
W	28,51	5,51	1,68	0,19
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

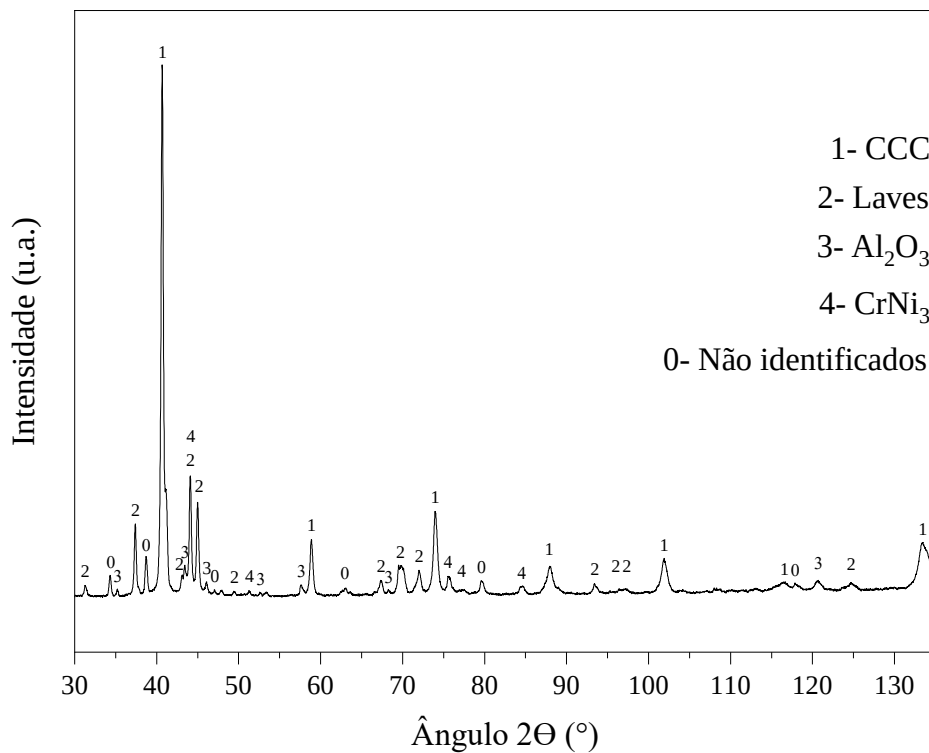
A amostra oxidou completamente devido à exposição por tempo prolongado a isoterma, resultando na ausência de resíduo metálico que fosse realizado a caracterização microestrutural da região óxido-metal. Esse resultado também foi relatado por outros autores em estudos de resistência a oxidação de ligas de alta entropia refratária com estequiometria similar.

5.5 Liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó

5.5.1 Caracterização utilizando DRX após sinterização

Os picos observados no difratograma de raios X são exibidos na Figura 5.40, onde foram indexadas as fases CCC, Laves, Al_2O_3 e CrNi_3 , suas fichas cristalográficas são descritas na Tabela 5.27. Os picos não identificados e observados nos ângulos 2θ de $34,2^\circ$, $38,7^\circ$, $47,1^\circ$, $62,9^\circ$, $79,6^\circ$ e $117,9^\circ$ são de fase desconhecida. Todas as fases indexadas se encontram no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). A presença da fase Al_2O_3 também era esperada na difração de raios X dessa liga, devido à contaminação durante o processo de moagem.

Figura 5.40 – Difratograma de raios X da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó



Fonte: Autor

Tabela 5.27 – Fichas cristalográficas dos padrões utilizados na indexação das fases da liga

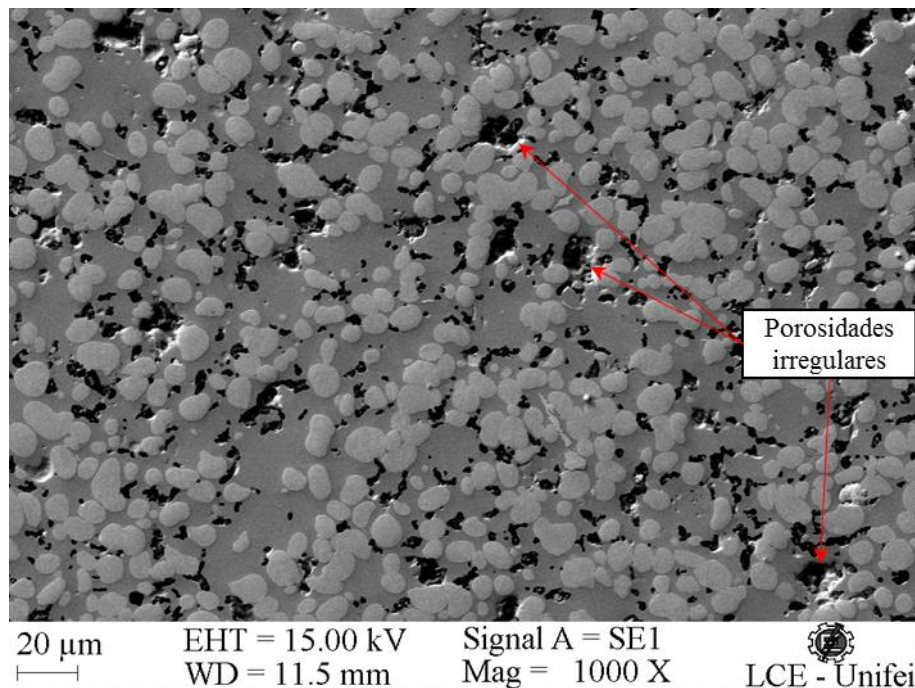
Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula estrutural	Protótipo
Código 108601	$Im\text{-}3m$ (229)	$(\text{Nb}, \text{Mo}, \text{W})_{0,333}$	CCC # W
Código 626377	$P63/mmc$ (194)	(Cr_2Nb)	Laves (2H) # MgZn_2
Código 009770	$R\text{-}3cH$ (167)	(Al_2O_3)	Corundum # Al_2O_3
Código 102820	$Fm\text{-}3m$ (225)	(CrNi_3)	Fcc (ccp) # Cu # $\gamma\text{-Mn}$

Fonte: Autor

5.5.2 Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização

Na liga produzida com substituição de 50% de Al por 50% de Cr, a partir da razão equiatômica, também foram observadas algumas porosidades distribuídas homogeneamente, característica inerente dos produtos sinterizados. A micrografia da Figura 5.41, obtida pelo detector de elétrons secundários, mostra algumas regiões onde foram observadas porosidades do tipo irregular, resultantes de temperatura insuficiente para difusão, tais porosidades são indicadas pelas setas vermelhas (TAN *et al.*, 2020).

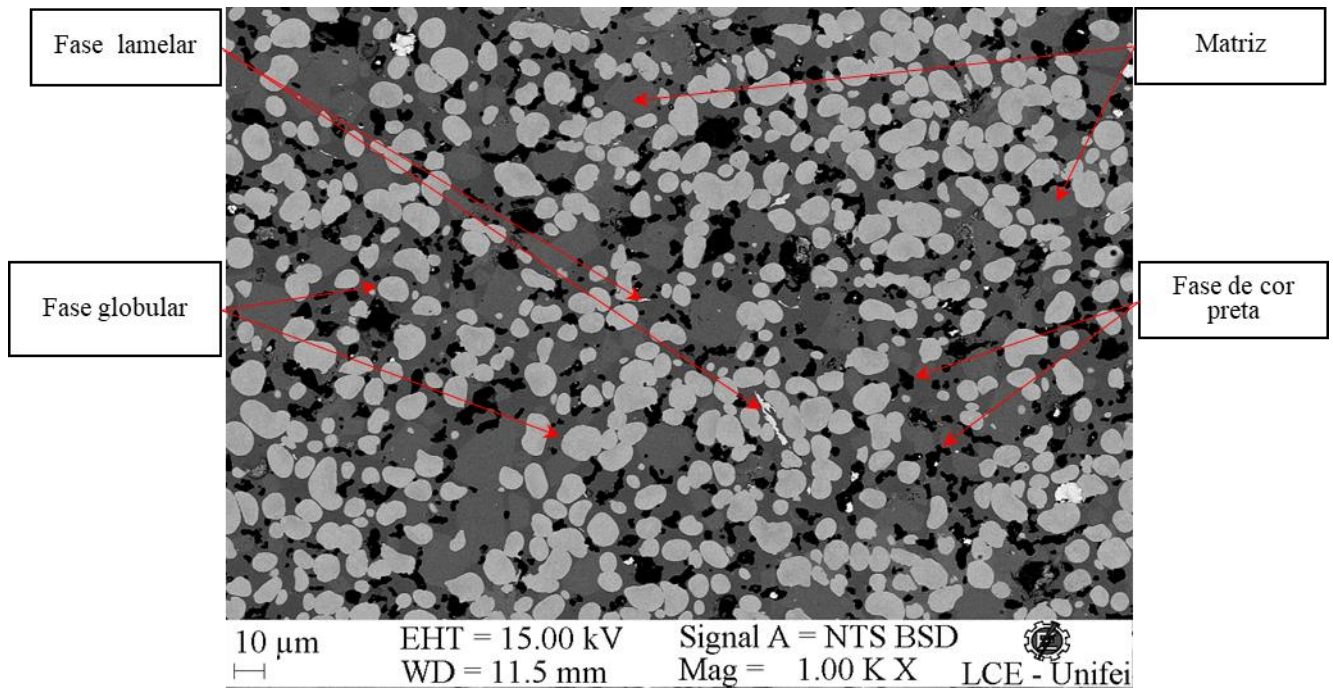
Figura 5.41 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas



Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.42, obtida pelo detector de elétrons retroespalhados, evidenciou que a microestrutura dessa liga é composta por uma matriz (região cinza), por uma fase de cor preta com morfologia irregular, por uma fase globular (regiões cinza claro) e por uma fase lamelar, todas estão distribuídas homogeneamente ao longo da amostra e são indicadas por setas de cor vermelha.

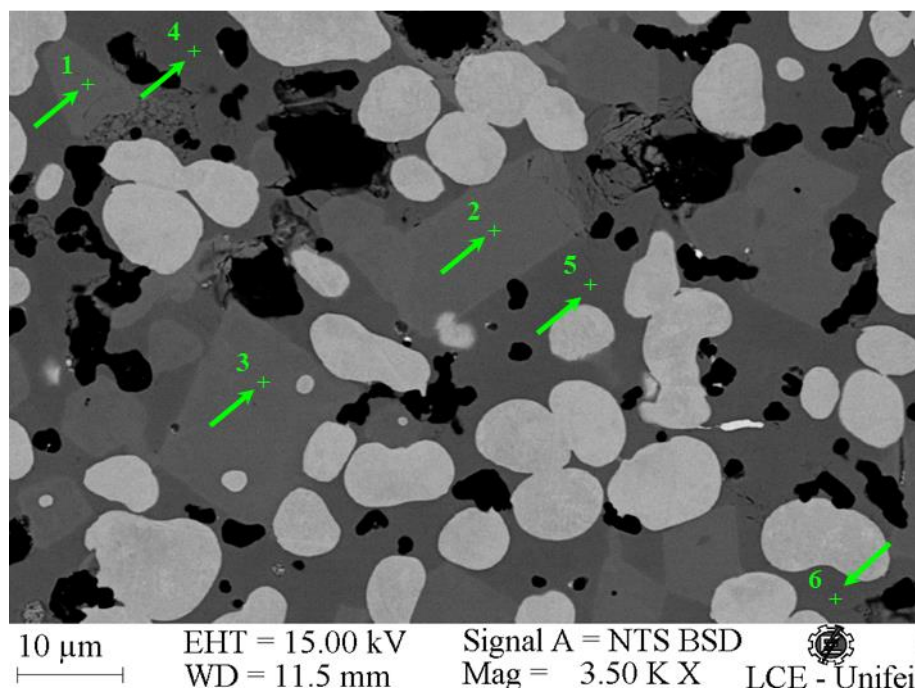
Figura 5.42 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as características observadas



Fonte: Autor

A variação de tonalidade (cinza claro e cinza escuro) na matriz também foi notada na matriz, a micrografia da Figura 5.43, mostra algumas dessas regiões onde foram realizadas análises de *EDS* pontual, seus resultados são vistos na Tabela 5.28, nela são resumidas as concentrações médias das regiões cinza claro (pontos 1 a 3) e das regiões cinza escuro (pontos 4 a 6).

Figura 5.43 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na matriz para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.28 – Composição química dos elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	0,72	3,52	0,68	3,11
Al	0,57	1,65	0,53	1,42
Cr	14,55	21,83	20,16	28,24
Ni	17,03	22,64	23,63	29,29
Nb	45,34	38,08	30,58	24,57
Mo	7,78	6,32	10,08	7,67
W	14,01	5,94	14,34	5,71
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

Em ambas as regiões (cinza claro e cinza escuro) foi confirmada a presença dos elementos Nb, Ni e Cr. Portanto, a formação das fases Laves e CrNi_3 nessas regiões também são confirmadas, conforme exibido pelo difratograma da Figura 5.40, e pelos resultados de EDS pontual visto na Tabela 5.28.

A pequena diferença de tonalidade dessas áreas pode ser conferida à concentração de W nas regiões mais claras, essa característica é justificada pelo elevado peso atômico desse elemento.

Os efeitos da entalpia de mistura dos sistemas binários presentes, são relativamente elevados, esse fator pode explicar a diferença da matriz, a entalpia de mistura dos sistemas em questão são resumidos na Tabela 5.29 e relatados também no trabalho de Takeuchi; Inoue, 2010.

As regras de Hume-Rothery também influenciam significativamente na formação dessas fases, justificando também a variação da concentração elementar resultante.

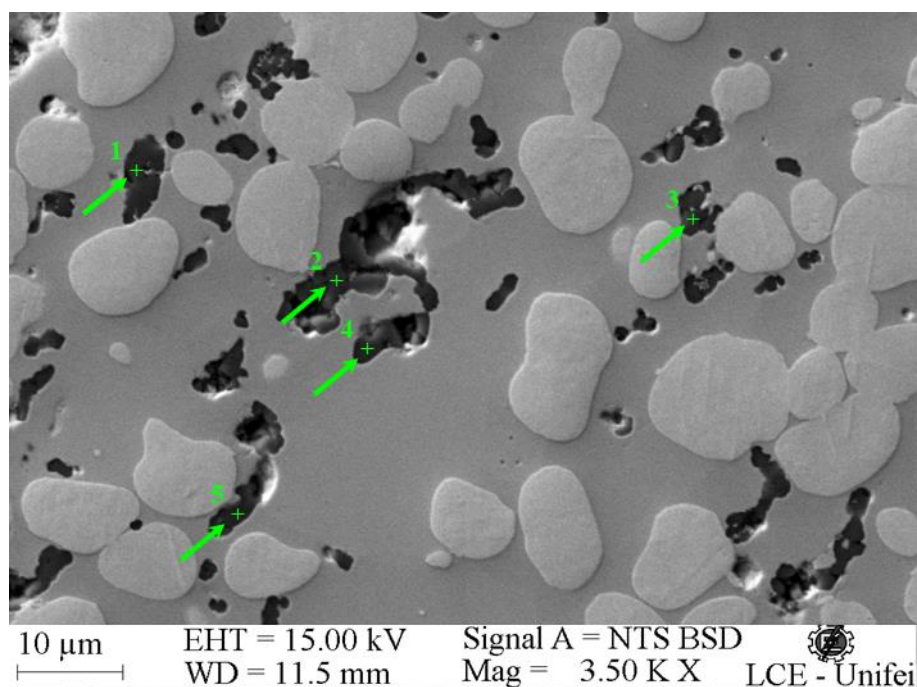
Tabela 5.29 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz

Sistema	ΔH_{mix} (kJ/mol)
Mo-W	-0,02
Cr-Ni	-6,7
Cr-Nb	-7,2
Ni-Nb	-29,9

Fonte: Autor

A fase de cor preta, distribuída homogeneamente ao longo da amostra, consiste em óxido de alumínio, foi identificada por meio da análise de *EDS* pontual (pontos 1 a 5) na micrografia da Figura 5.44 e confirmada por difração de raios X da Figura 5.40. A Tabela 5.30 apresenta sua composição química detalhada.

Figura 5.44 – Micrografia da liga $Al_{8,3}Cr_{25,0}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual na fase preta para determinação da sua composição química



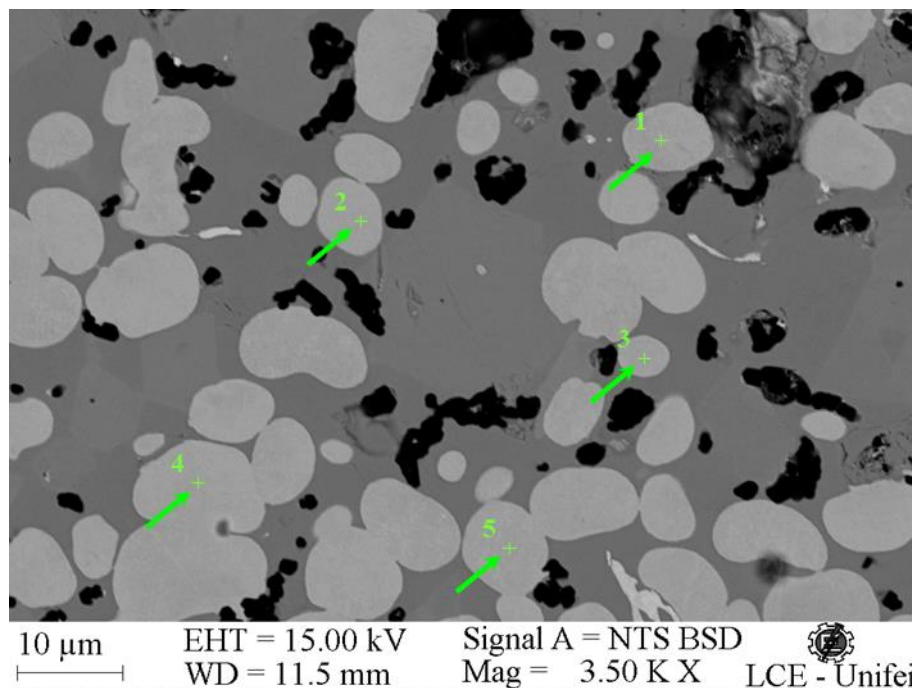
Fonte: Autor

Tabela 5.30 – Composição química dos elementos químicos da fase de cor preta (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	45,28	59,13
Al	51,61	39,97
Cr	0,83	0,34
Ni	0,84	0,30
Nb	0,62	0,14
Mo	0,33	0,07
W	0,50	0,06
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

A fase globular exibida na micrografia da Figura 5.45 é constituída principalmente por W, Mo e Nb, como mostrado na Tabela 5.31. Foi feito análise de *EDS* pontual (pontos 1 a 5) em alguns desses glóbulos com o intuito de se avaliar a composição química.

Figura 5.45 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual na fase globular para determinação da sua composição química

Fonte: Autor

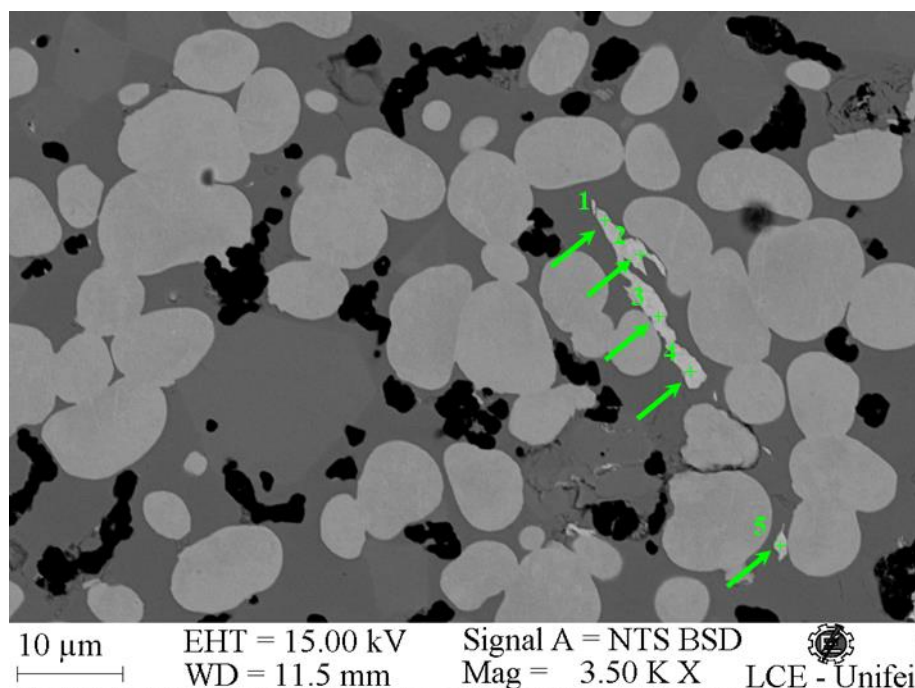
A formação dessas soluções sólidas pode ser baseada no cumprimento das regras de Hume-Rotary aliado com a diferença de energia de entalpia de mistura dos sistemas Nb-Mo e Nb-W, tal afirmação é feita de acordo com relatos de Takeuchi; Inoue, 2010.

Tabela 5.31 – Composição química dos elementos da fase globular (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,88	6,30
Al	0,35	1,50
Cr	6,33	14,11
Ni	0,82	1,62
Nb	9,58	11,96
Mo	22,06	26,66
W	59,99	37,86
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

Poucas partículas de formato lamelar foram observadas e destacadas (pontos 1 a 5) na micrografia da Figura 5.46. Sua composição química é predominantemente de W, como evidenciado pela análise de *EDS* pontual e apresentado na Tabela 5.32. A morfologia dessa fase, corresponde à deformação plástica das partículas resultantes de repetidas colisões dos agentes moedores, adquirindo o formato evidenciado na Figura 5.46. A difusão atômica dessas partículas não ocorreu devido à insuficiente redução do tamanho das partículas durante a moagem, somada ao seu alto ponto de fusão.

Figura 5.46 – Micrografia da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química

Fonte: Autor

Tabela 5.32 – Composição química dos elementos da fase lamelar (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,77	7,20
Al	0,86	4,86
Cr	1,40	3,96
Ni	1,17	2,96
Nb	1,34	2,09
Mo	0,78	1,15
W	93,68	77,77
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

5.5.3 Densidade aparente

As amostras da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzidas via metalurgia do pó, apresentaram uma densidade aparente média de $7,34 \text{ g/cm}^3$, correspondente à 95% da densidade média calculada.

A média dos valores de densidade aparente, densidade calculada e densidade à verde resultantes, são apresentados na Tabela 5.33.

Tabela 5.33 – Valores das densidades resultantes

ρ aparente (g/cm^3)	ρ calculada (g/cm^3)	ρ à verde (g/cm^3)
7,34	9,40	6,44

Fonte: Autor

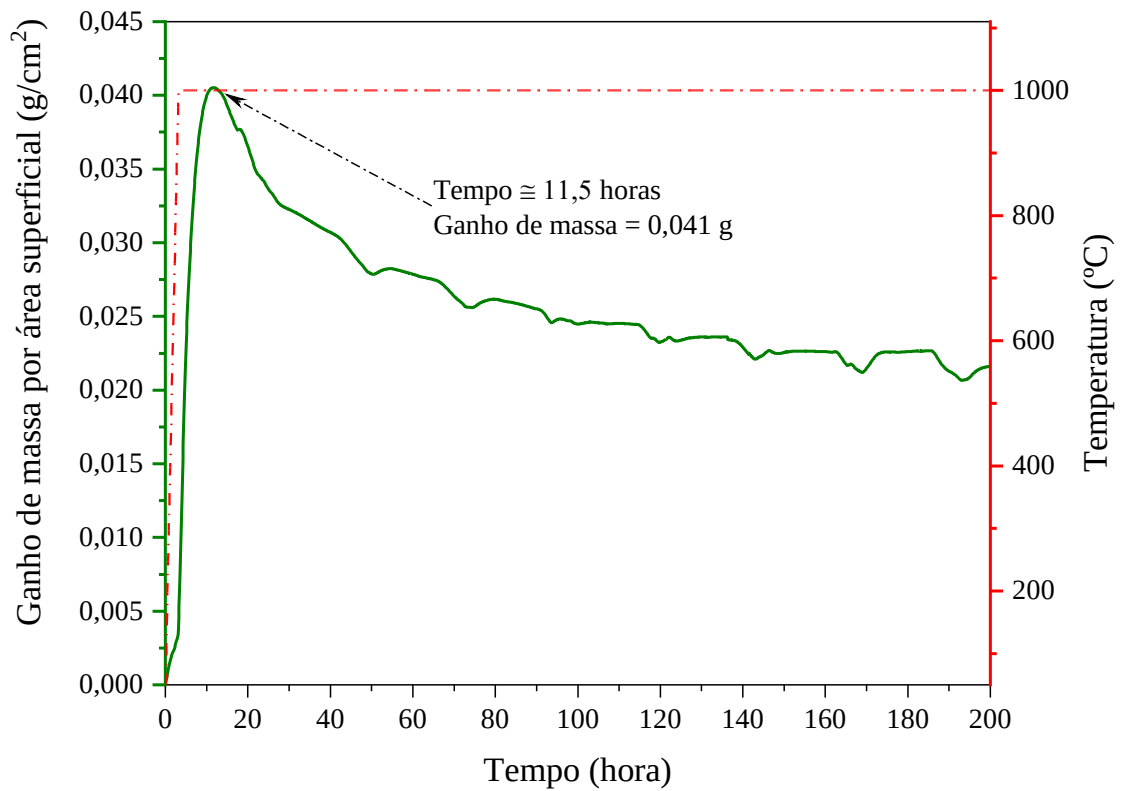
5.5.4 Ensaio de oxidação isotérmica

De acordo com a Figura 5.47, a oxidação da liga com redução de 50 % de Al em referência à estequiometria equiatômica, apresentou de mesmo modo, uma curva com comportamento parabólico. A curva apresenta o ganho de massa por unidade de área superficial de $0,041 \text{ g/cm}^2$ por volta de 11,5 horas de ensaio, o que representa a 17,9% de sua massa no início do ensaio.

Conforme Varma *et al.*, 2020, isso denota a diminuição da taxa de oxidação conforme a camada de óxido aumenta. Portanto, essa oxidação é derivada do processo gradual de formação de manchas de óxido, resultando em uma taxa de oxidação decrescente e contínua, até que toda a área superficial do metal esteja totalmente preenchida com óxido/óxidos.

A Figura 5.47 destaca também a perda de massa ocorrida após o período de 11,5 horas de exposição à temperatura isoterma, assim como nas ligas analisadas anteriormente, pode se atribuir essa perda de massa aos óxidos voláteis formados com os elementos refratários de baixa resistência à oxidação (KUMAR *et al.*, 2022).

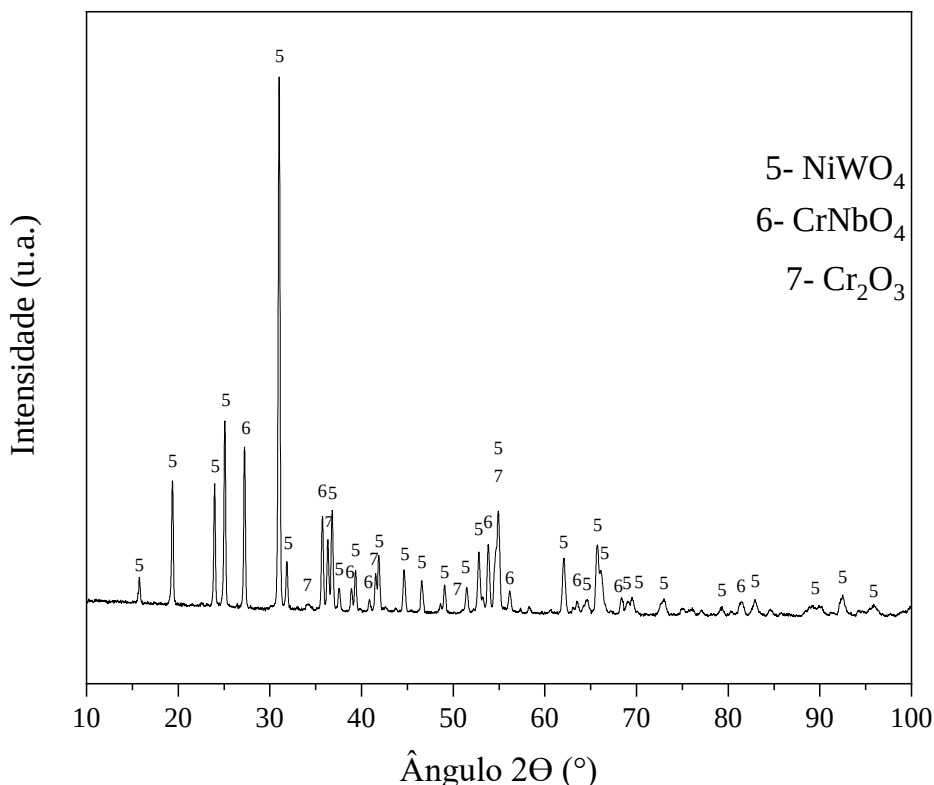
Figura 5.47 – Curva de variação de massa após oxidação



Fonte: Autor

Os óxidos formados durante a isoterma são de NiW, CrNb e Cr, conforme difração de raios X do difratograma da Figura 5.48.

Figura 5.48 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação



Fonte: Autor

As informações cristalográficas dos padrões das fases obtidas são expressas pela Tabela 5.34 e podem ser encontradas no banco de dados do *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*.

Tabela 5.34 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados

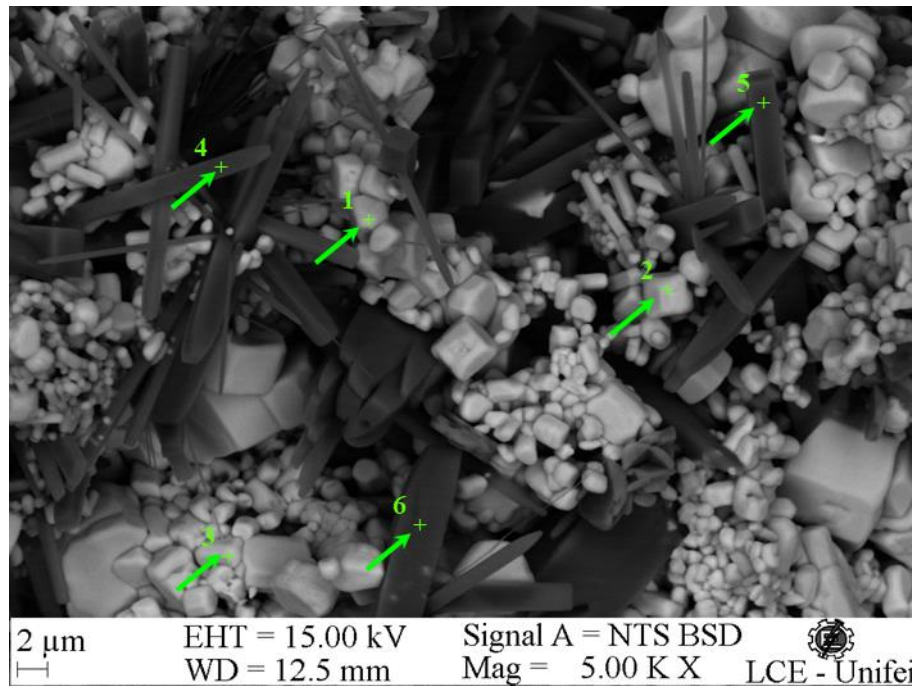
Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula Estrutural	Protótipo
Código 016685	<i>P</i> 1 2/c 1 (13)	Ni (WO ₄)	<i>Wolframite</i> # NiWO ₄
Código 072275	<i>P</i> 42/m n m (136)	CrNbO ₄	<i>Rutile</i> # TiO ₂
Código 075577	<i>R</i> -3cH (167)	(Cr ₂ O ₃)	<i>Corundum</i> # Al ₂ O ₃

Fonte: Autor

Os óxidos formados são majoritariamente de formato poligonal, além de algumas apresentarem formato de agulhas, conforme é ilustrado pela micrografia da Figura 5.49. A imagem obtida por elétrons retroespalhados mostra a discrepância nos pesos atômicos dos óxidos formados. A análise de *EDS* pontual foi realizada nos grãos claros com formato poligonal (ponto 1 a 3) e nos óxidos escuros com formato de agulhas ponto 4 a 6.

A Tabela 5.35 resume a composição química média desses óxidos, nota-se que os óxidos claros são ricos em W, Ni, Nb e Cr, já os óxidos escuros são ricos em Al, e Cr.

Figura 5.49 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de EDS pontual para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.35 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	29,55	70,48	56,87	70,57
Al	2,27	3,20	37,04	27,28
Cr	6,79	4,98	4,92	1,88
Ni	11,80	7,68	0,41	0,14
Nb	15,42	6,33	0,35	0,07
Mo	1,18	0,47	0,05	0,01
W	32,99	6,85	0,37	0,04
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

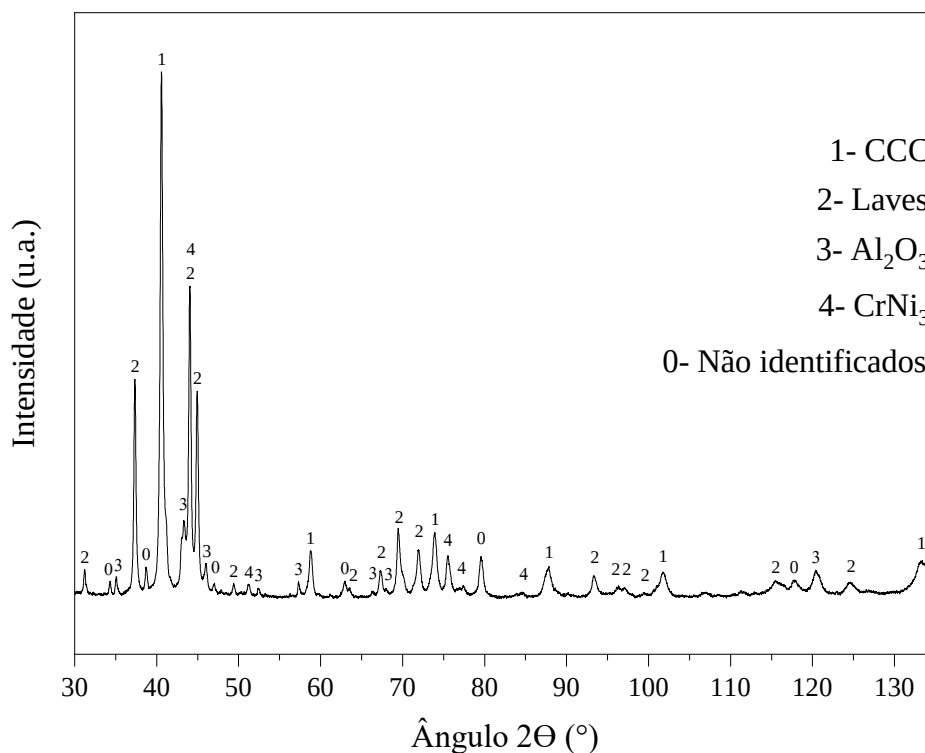
Sendo assim, as elevadas taxas de oxidação são responsáveis pelo ganho de massa até o período de 11,5 horas de ensaio isotérmico à 1000 °C. A consecutiva perda de massa é consequência da volatilidade dos óxidos formados por elementos refratários conforme literatura e resultado das análises. Essa amostra também se degradou completamente após o ensaio de oxidação, o que impossibilitou a caracterização microestrutural da região óxido-metal desejada. Outros trabalhos sobre resistência a oxidação de ligas de alta entropia com elementos refratários submetidos a altas temperaturas também resultaram em oxidação total.

5.6 Liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó

5.6.1 Caracterização utilizando DRX após sinterização

A Figura 5.50 apresenta o difratograma de raios X da amostra com redução de 75 % de Al e acréscimo de 75 % de Cr. Os picos observados no difratograma correspondem às fases CCC, Laves, Al_2O_3 e CrNi_3 , conforme os dados dos padrões cristalográficos exibidos na Tabela 5.36. Os picos não identificados e observados nos ângulos 2θ de $34,2^\circ$, $38,6^\circ$, $47,0^\circ$, $62,8^\circ$, $79,6^\circ$ e $117,5^\circ$ são nomeados como fase desconhecida, pois são de difícil identificação. Todas as fases indexadas se encontram no banco de dados do *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*.

Figura 5.50 – Difratograma de raios X da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó



Fonte: Autor

Tabela 5.36 – Dados cristalográficos dos padrões utilizados na indexação das fases da liga

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula estrutural	Protótipo
Código 108601	$Im\text{-}3m$ (229)	$(\text{Nb}, \text{Mo}, \text{W})_{0,333}$	CCC # W
Código 626377	$P63/mmc$ (194)	(Cr_2Nb)	Laves (2H) # MgZn_2
Código 009770	$R\text{-}3cH$ (167)	(Al_2O_3)	Corundum # Al_2O_3
Código 102820	$Fm\text{-}3m$ (225)	(CrNi_3)	Fcc (ccp) # Cu # $\gamma\text{-Mn}$

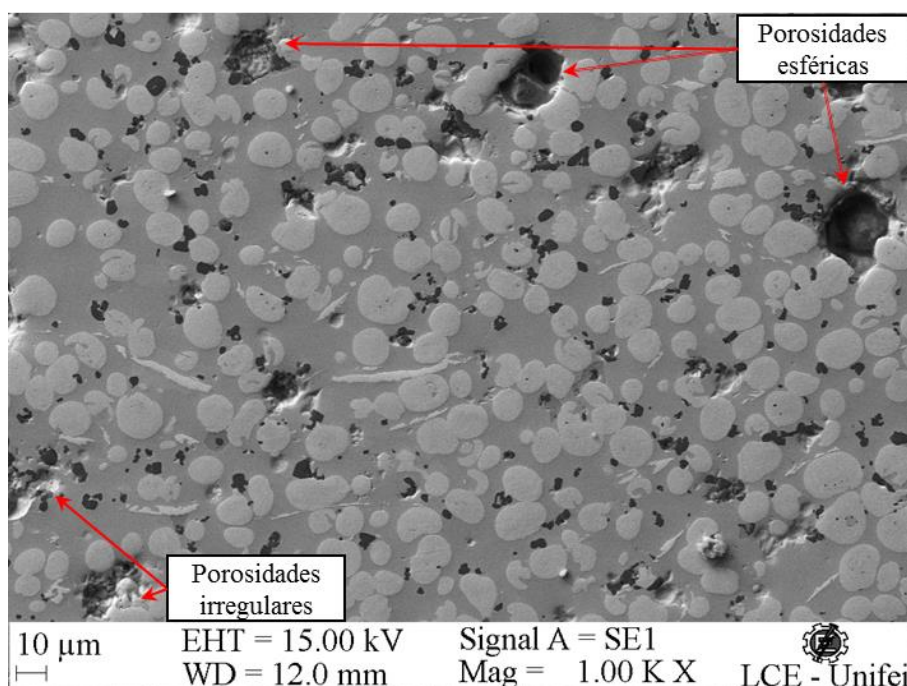
Fonte: Autor

5.6.2 Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização

A liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ apresentou porosidades com morfologia tanto esféricas, quanto irregulares distribuídas uniformemente ao longo da superfície analisada. Essas características são, respectivamente, atribuídas à presença de gases e efeitos da baixa temperatura para difusão, (TAN *et al.*, 2020).

A Figura 5.51, obtida pelo detector de elétrons secundários, evidencia essas porosidades destacadas pelas setas de cor vermelha.

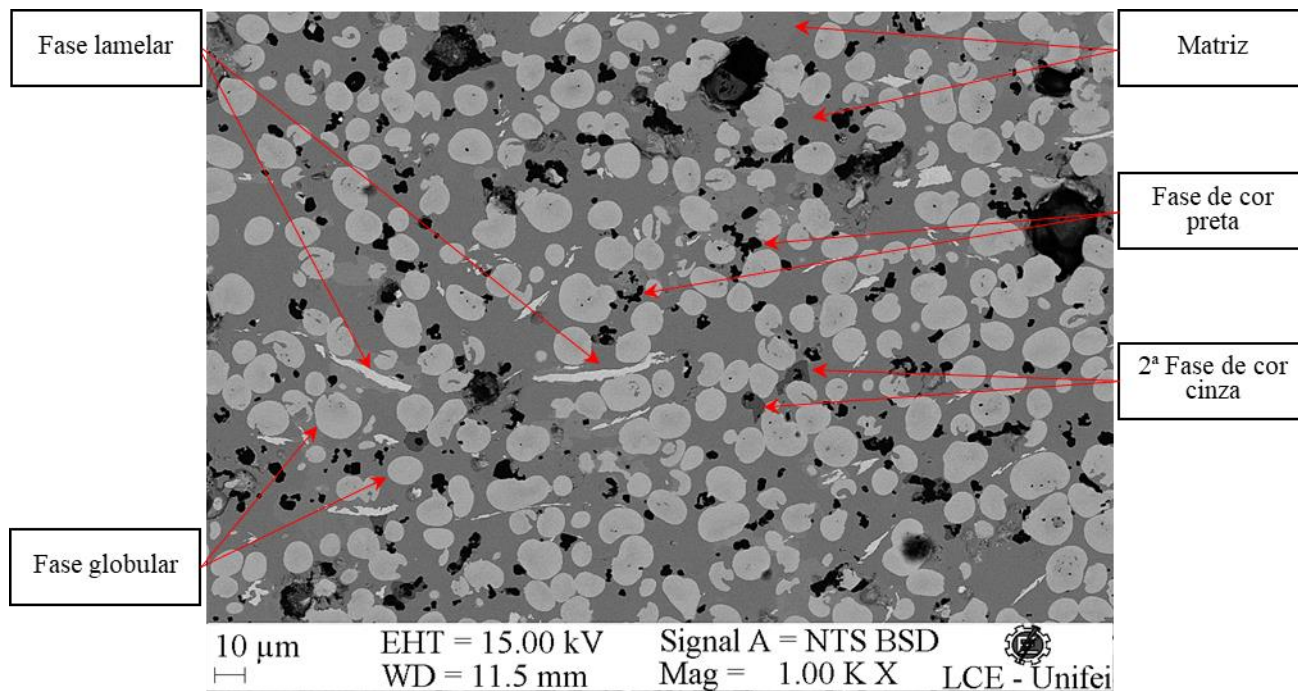
Figura 5.51 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas



Fonte: Autor

A Micrografia da Figura 5.52, capturada pelo detector de elétrons retroespalhados, expõe uma microestrutura composta por uma matriz (região cinza), uma fase de cor preta com morfologia irregular, uma segunda fase de cor cinza, uma fase globular (regiões cinza claro) e uma fase lamelar, distribuídas de forma homogênea. As diferentes fases estão indicadas por setas de cor vermelha.

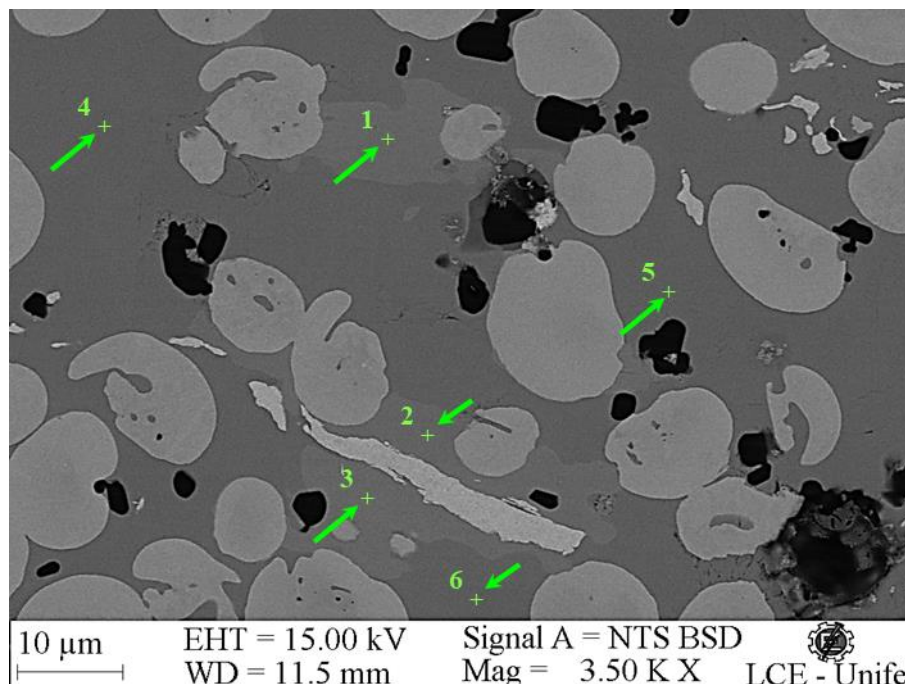
Figura 5.52 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as características observadas



Fonte: Autor

A matriz, apresentada na Micrografia da Figura 5.53 apresentou pouca diferença de tonalidade de cinza. As regiões foram analisadas por meio de *EDS* pontual e as concentrações médias da composição química das regiões cinza claro (pontos 1 a 3) e das regiões cinza escuro (pontos 4 a 6) são resumidos na Tabela 5.37.

Figura 5.53 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na matriz para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.37 – Composição química dos elementos nas distintas áreas da matriz (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	1,78	8,37	2,09	9,15
Al	0,78	2,17	0,71	1,84
Cr	18,83	27,21	22,06	29,28
Ni	20,36	26,07	22,51	26,83
Nb	15,87	12,84	23,61	17,78
Mo	16,12	12,63	10,54	7,69
W	26,72	10,74	18,49	7,04
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

O resultado da análise de EDS mostrou que os elementos W, Ni, Cr e Nb estão em maior concentração, isso evidencia sua contribuição para a formação da fase Laves nessas áreas, conforme relatos de Waseem; Ryu, 2017, em sua pesquisa *“Powder Metallurgy Processing of a $\text{W}_x\text{TaTiVCr}$ High-Entropy Alloy and Its Derivative Alloys for Fusion Material Applications”*. No entanto, essa fase apresentou maior mistura desses elementos nas regiões claras, satisfazendo todos os efeitos da alta entropia para formação de fases, como já relatado na literatura. A tonalidade mais clara dessas regiões pode ser atribuída à concentração de W.

As regiões cinza escuro prevalece a presença dos sistemas binários descritos Takeuchi; Inoue, 2010, segundo as suas respectivas energia de entalpia de mistura, resumidos na Tabela 5.38. As regras de Hume-Rothery também influenciam na formação dessas fases.

Tabela 5.38 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz

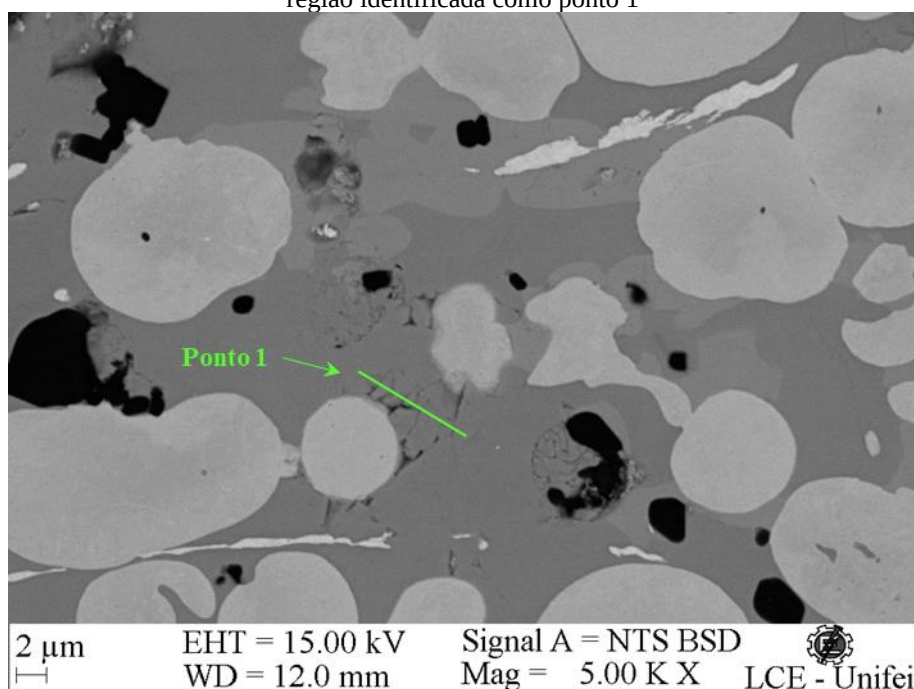
Sistema	ΔH_{mix} (kJ/mol)
Mo-W	-0,02
Cr-Ni	-6,7
Cr-Nb	-7,2
Ni-Nb	-29,9

Fonte: Autor

A Micrografia da Figura 5.54 mostra, ainda na matriz, regiões onde a difusão atômica não foi inteiramente concluída. Nesse caso, essa conclusão é fundamentada na presença do óxido de nióbio, observado tanto na variação na composição química da Figura 5.55 quanto na sua morfologia.

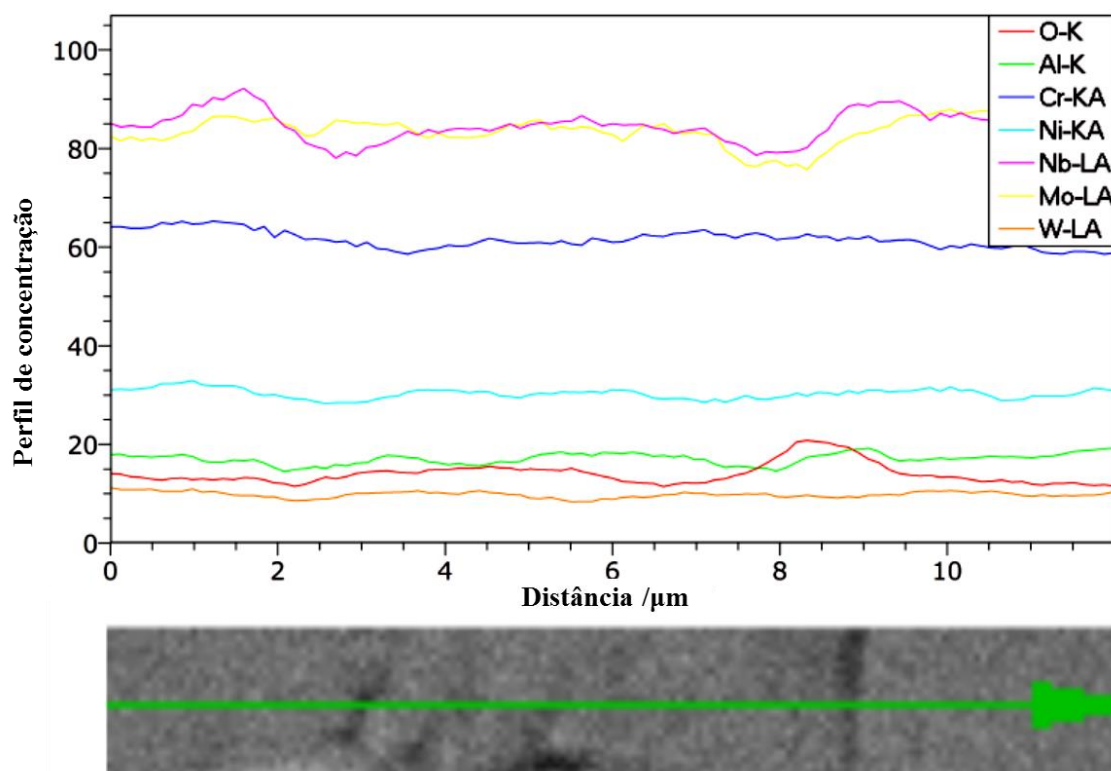
Sua morfologia indica também que pode ser resultado parcial de uma das etapas dos estágios de sinterização. A região de análise é identificada pela seta verde como ponto 1, conforme apresentado na figura abaixo, o resultado da análise de *EDS* linear (perfil de concentração química) é detalhado na Figura 5.55.

Figura 5.54 – Micrografia da liga $Al_{4,2}Cr_{29,2}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$, apresentando análise de *EDS* em linha na região identificada como ponto 1



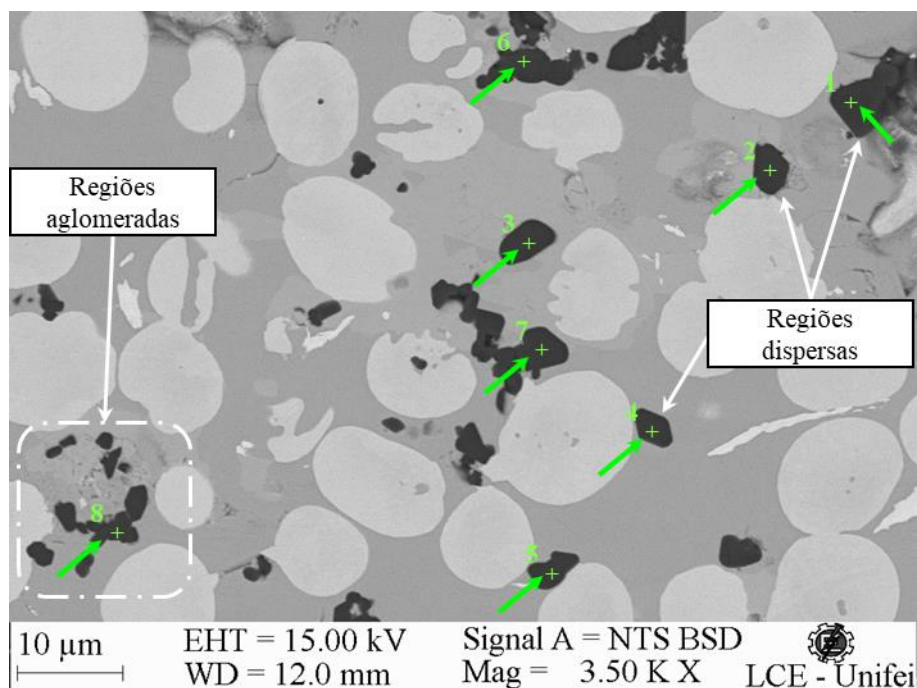
Fonte: Autor

Figura 5.55 – Perfil de concentração química da região indicada



Fonte: Autor

A fase de cor preta foi observada, tanto em regiões com pequenos aglomerados quanto dispersas ao longo da matriz, conforme mostra a Figura 5.56.

Figura 5.56 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase preta para determinação da sua composição química

Fonte: Autor

A análise de *EDS* pontual realizado nos pontos 1 a 8 exibido na micrografia da Figura 5.56, mostra que essa fase é correspondente ao óxido de alumínio, evidenciado na Tabela 5.39.

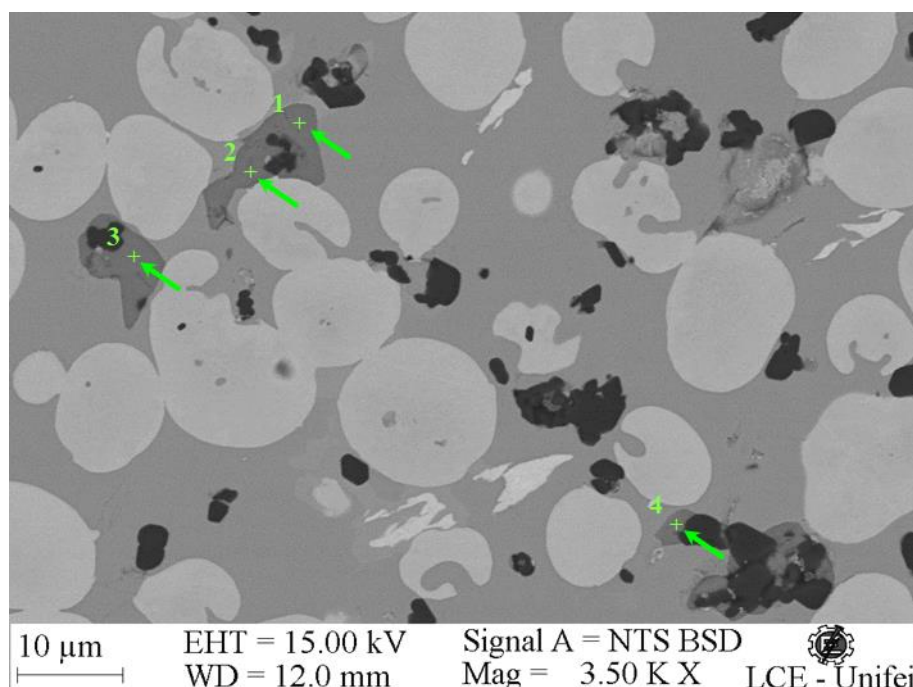
Tabela 5.39 – Composição química dos elementos nas partículas negras (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	38,34	60,02
Al	34,37	31,70
Cr	8,28	3,97
Ni	3,42	1,45
Nb	3,39	0,91
Mo	2,73	0,71
W	9,22	1,25
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

Na Figura 5.57 podem ser observadas “regiões com tonalidade cinza escuro”, nomeadas como 2ª fase de cor cinza, destacadas pelos pontos 1 a 4, nesses pontos foram realizadas análise de *EDS* pontual para investigar a variação da composição química.

Figura 5.57 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual na 2ª fase de cor cinza para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Essas áreas com tonalidades cinza escuro são essencialmente compostas por Nb e O, exibindo pouca variação na concentração química, sugerindo que ocorreu a formação da fase óxido de nióbio, conforme evidenciado na Tabela 5.40.

Tabela 5.40 – Composição química dos elementos nas regiões da 2ª fase de cor cinza (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	23,88	62,46
Al	0,92	1,41
Cr	6,25	5,03
Ni	0,29	0,20
Nb	68,28	30,81
Mo	0,00	0,00
W	0,37	0,09
Total	100,00	100,00

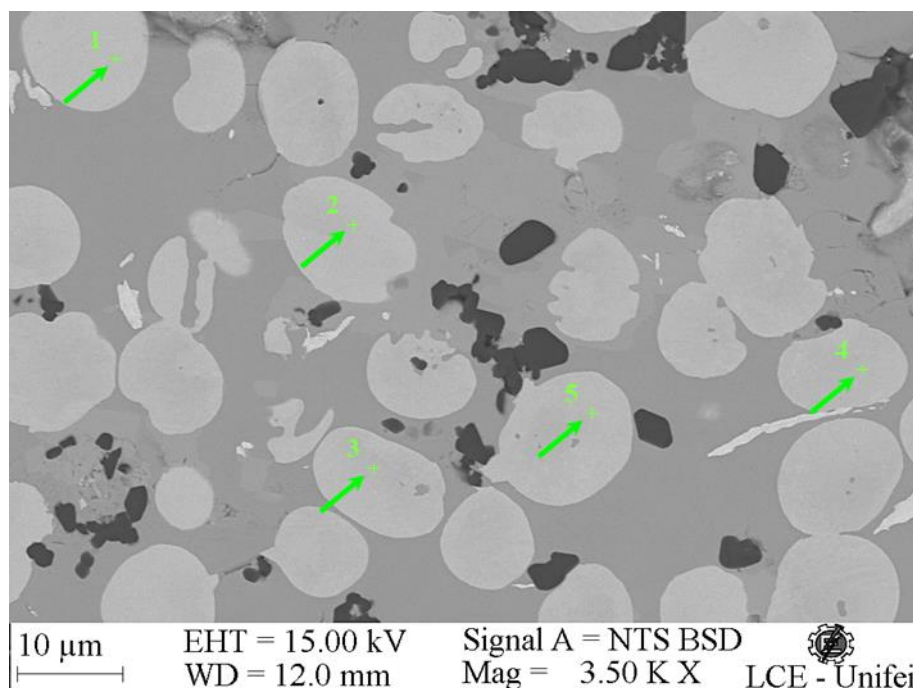
Fonte: Autor

Com base no sistema Nb-O, pode ser deduzido que a composição química dessas regiões está dentro do campo de estabilidade da fase NbO. O diagrama binário desse sistema mostra que a composição química desses glóbulos está dentro dos campos de estabilidade NbO e NbO₂ observados na temperatura de sinterização utilizada nessa pesquisa (1500 °C).

Entretanto, Shu *et al.*, 2022, relatam que em altas temperaturas, pode ocorrer oxidações críticas, formando Nb₂O₅ nesse sistema. Essa oxidação possivelmente ocorreu durante o processamento de moagem, indicando a eficiência do controle da atmosfera do forno durante a sinterização.

A análise de EDS pontual indicada micrografia da Figura 5.58 revela que a fase localizada no interior dos glóbulos claros é composta essencialmente por W, Mo e Nb, como resumido na Tabela 5.41. A formação dessas microestruturas cumprem algumas regras de Hume-Rotary, aliada à diferença de energia de entalpia de mistura dos sistemas Nb-Mo e Nb-W, conforme relatado por Takeuchi; Inoue, 2010, estes fatores podem justificar a formação dessa fase.

Figura 5.58 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase globular



para determinação da sua composição química

Fonte: Autor

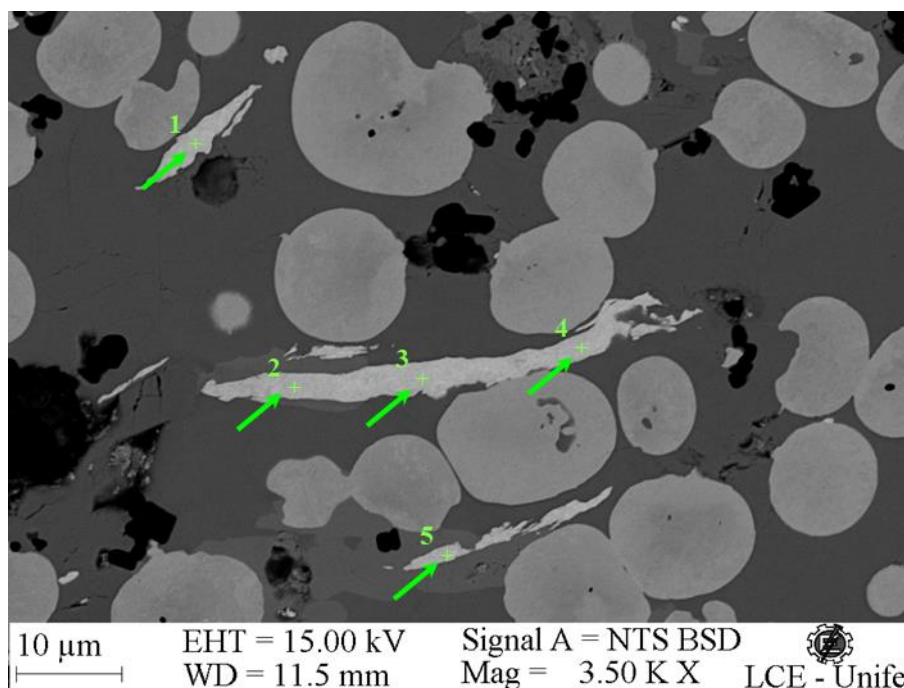
Tabela 5.41 – Composição química dos elementos na fase globular (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,76	4,55
Al	0,31	1,19
Cr	6,91	14,09
Ni	0,62	1,06
Nb	16,14	19,27
Mo	34,50	36,73
W	40,76	23,11
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

A análise de EDS pontual feita na fase lamelar, exibida na micrografia da Figura 5.59, mostrou que essas áreas também são compostas basicamente por W, conforme mostra a Tabela 5.42. A morfologia dessa fase apoia a afirmação de que são resultado do processo de moagem de alta energia.

Figura 5.59 – Micrografia da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.42 – Composição química da fase lamelar (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,77	7,20
Al	0,86	4,86
Cr	1,40	3,96
Ni	1,17	2,96
Nb	1,34	2,09
Mo	0,78	1,15
W	93,68	77,77
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

5.6.3 Densidade aparente

A densidade resultante das amostras dessa liga foi de $7,74 \text{ g/cm}^3$, quase 92% de densificação em relação à densidade média calculada.

Os valores médios da densidade aparente, densidade calculada e densidade à verde são apresentados na Tabela 5.43.

Tabela 5.43 – Valores das densidades resultantes

ρ aparente (g/cm ³)	ρ calculada (g/cm ³)	ρ à verde (g/cm ³)
7,74	8,38	6,90

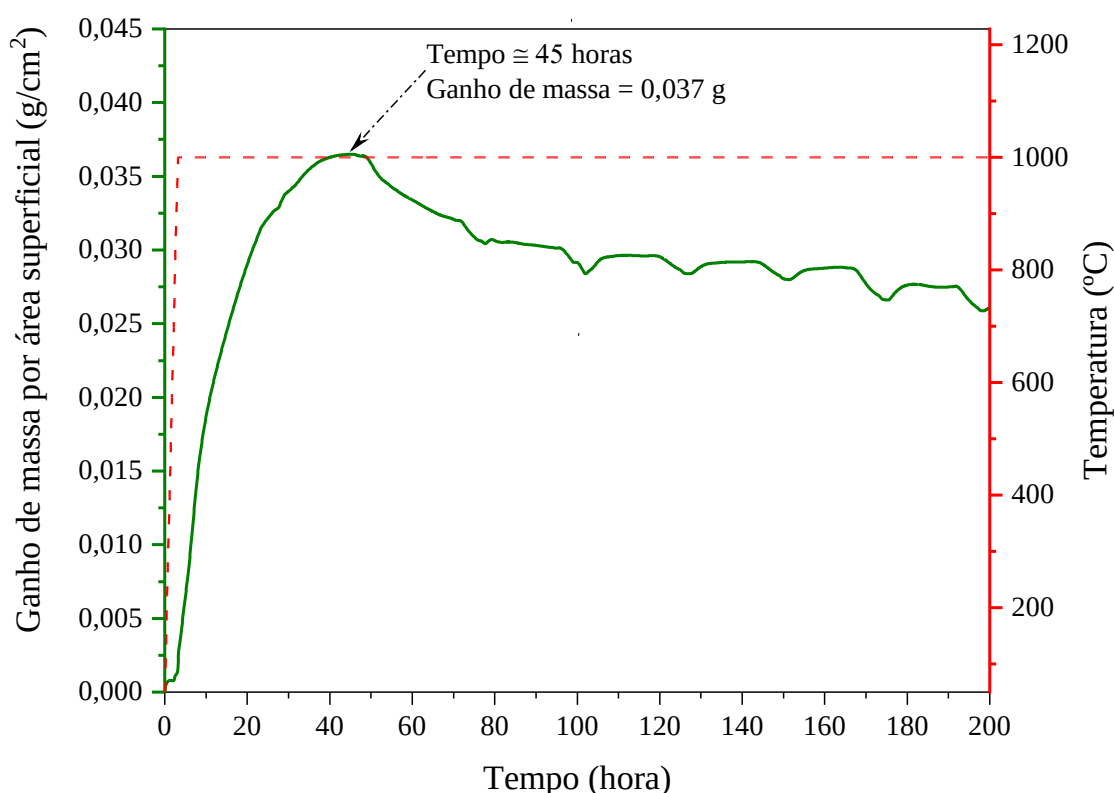
Fonte: Autor

5.6.4 Ensaio de oxidação isotérmica

De acordo com a Figura 5.60, essa liga também apresentou uma curva de comportamento parabólico. Observa-se que seu aumento de massa por unidade de área superficial foi de aproximadamente 0,037 g/cm², em aproximadamente 45,0 horas de ensaio, o resultado equivalente a 14,0% da sua massa inicial.

O padrão de comportamento parabólico evidencia a redução da taxa de oxidação a medida que aumenta a camada de óxido, portanto, essa oxidação resulta em uma taxa de oxidação decrescente e contínua, até o cobrimento total da superfície (VARMA et al., 2020).

Figura 5.60 – Curva de variação de massa após oxidação

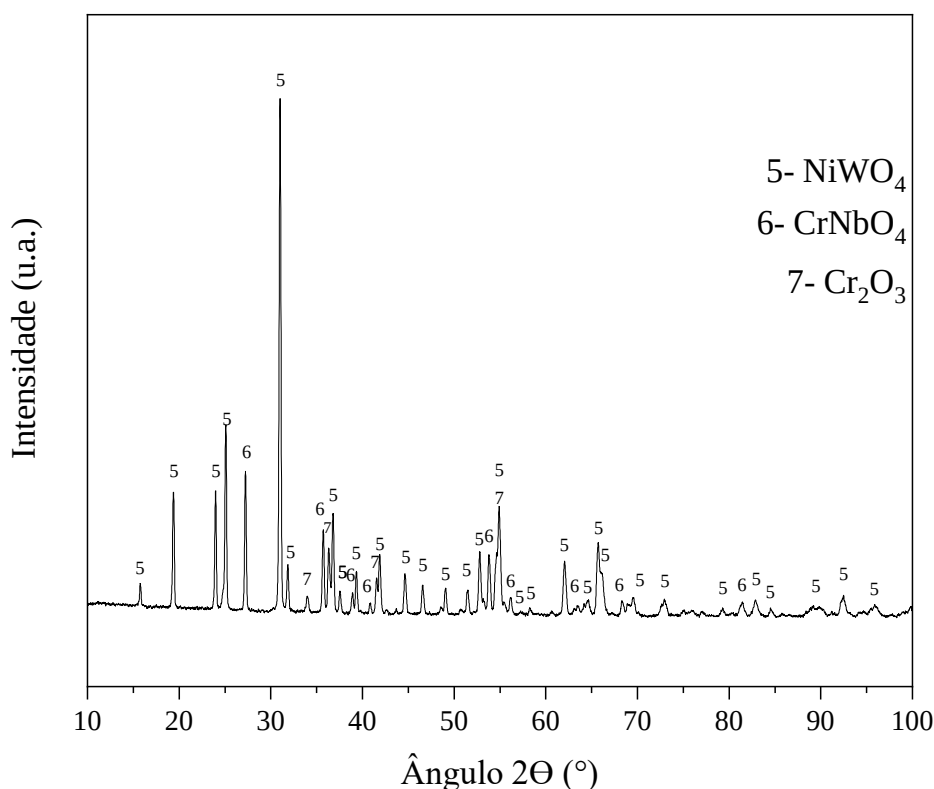


Fonte: Autor

A identificação dos picos no difratograma da Figura 5.61 mostra que os óxidos são formados com NiW, CrNb e Cr. A redução de massa observada após o período de 45,0 horas de ensaio é relacionada à volatilização dos óxidos de Mo e W, que ocorre em temperaturas acima

de 795 e 1000 °C respectivamente, tal afirmação é discutida por Kumar *et al.*, 2022 em um de seus trabalhos sobre oxidação ligas de alta entropia refratária.

Figura 5.61 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação



Fonte: Autor

As referências cristalográficas das fases obtidas são expressas pela Tabela 5.44. Todos os padrões de identificação utilizados se encontram no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

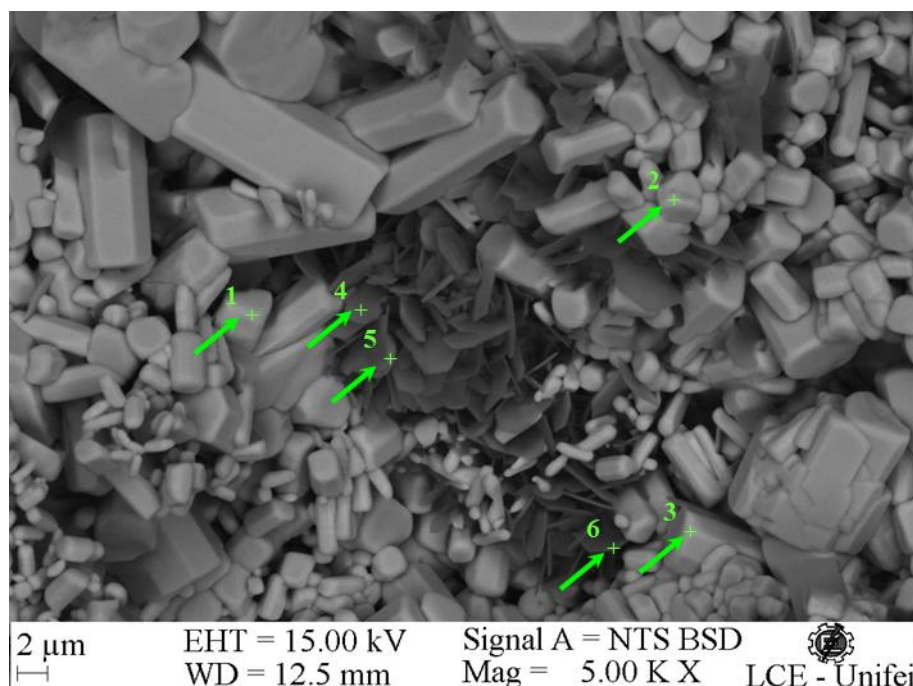
Tabela 5.44 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula Estrutural	Protótipo
Código 016685	$P 1\ 2/c\ 1\ (13)$	$\text{Ni}(\text{WO}_4)$	<i>Wolframite</i> # NiWO_4
Código 072275	$P 42/m\ n\ m\ (136)$	CrNbO_4	<i>Rutile</i> # TiO_2
Código 075577	$R\text{-}3cH\ (167)$	(Cr_2O_3)	<i>Corundum</i> # Al_2O_3

Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.62 exibe os óxidos formados, em grande parte possuem morfologia granular, e alguns com formato de placas. A imagem obtida por elétrons retroespalhados destaca a grande diferença, em função dos elementos refratários precursores desses óxidos. Os óxidos com tonalidade clara foram identificados como ponto 1 a 3, enquanto os óxidos com tonalidade escura como ponto 4 a 6.

Figura 5.62 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de EDS pontual para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

A Tabela 5.45 resume a composição química média desses óxidos, nota-se que os óxidos claros são ricos em W, Nb, Ni Cr, já os óxidos escuros são ricos em Al, e Cr.

Tabela 5.45 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3		Concentração média Ponto 4 a 6	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	16,13	52,76	46,76	66,45
Al	1,32	2,52	26,94	22,70
Cr	9,22	9,35	23,10	10,10
Ni	15,20	13,68	1,00	0,39
Nb	16,61	9,47	0,63	0,15
Mo	1,18	0,65	0,01	0,00
W	40,35	11,56	1,55	0,19
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

A formação de óxidos porosos ou voláteis, com altas taxas de crescimento, é relacionada ao ambiente e à temperatura aos quais os metais refratários são expostos, pois possuem baixa resistência à oxidação em ambientes ricos em oxigênio. Sua posterior redução de massa é devido à volatilidade dos óxidos de Mo e W formados, conforme literatura (KUMAR *et al.*, 2022).

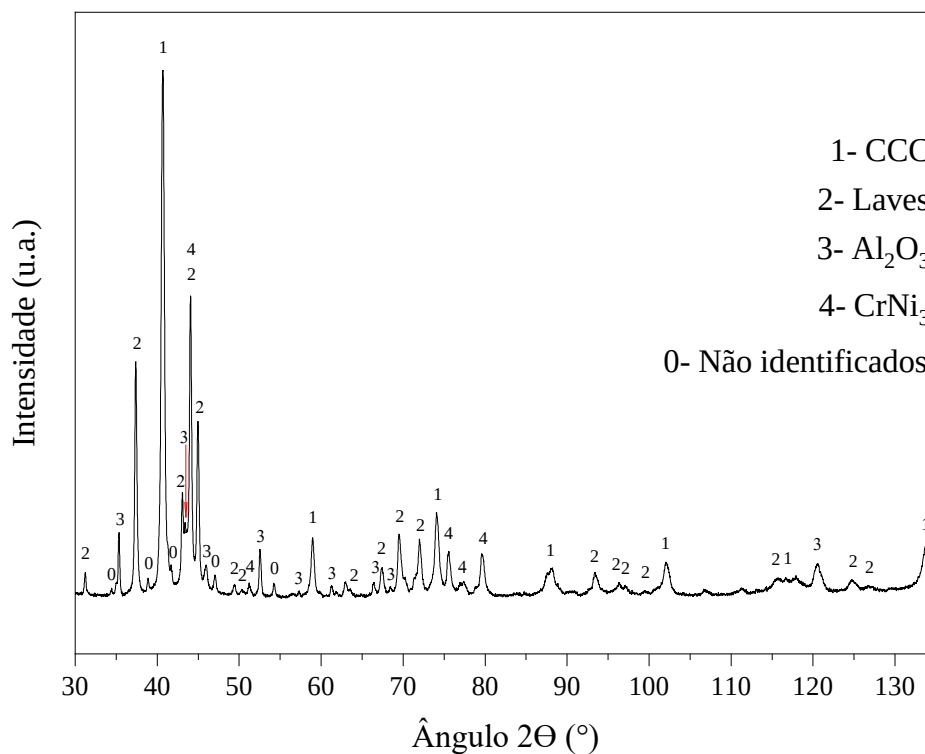
O ensaio resultou na total oxidação integral da amostra, ou seja, não restou nenhum resíduo do metal, razão pela qual não foi realizado a caracterização microestrutural da região óxido-metal desejada. Fato relatado por Varma *et al.*, 2020 em estudos de resistência a oxidação de uma liga de alta entropia com estequiometria similar.

5.7 Liga $\text{Al}_{0,00}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó

5.7.1 Caracterização utilizando DRX após sinterização

Conforme mostrado no difratograma de raios X da Figura 5.63, os picos observados e indexados correspondem as fases CCC, Laves, Al_2O_3 e CrNi_3 , os dados cristalográficos dos padrões das fases resultantes são resumidos na Tabela 5.46. Os picos de baixa intensidade observados nos ângulos 2θ de $34,4^\circ$, $38,8^\circ$, $41,7^\circ$, $47,0^\circ$ e $54,3^\circ$, são nomeados como fase desconhecida devido à grande dificuldade de identificação. Todas as fases indexadas se encontram no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Figura 5.63 – Difratograma de raios X da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó



Fonte: Autor

Tabela 5.46 – Dados cristalográficos dos padrões utilizados na indexação das fases da liga

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula estrutural	Protótipo
Código 108601	<i>Im</i> -3m (229)	(Nb, Mo, W) _{0,333}	CCC # W
Código 626377	<i>P</i> 63/mmc (194)	(Cr ₂ Nb)	Laves (2H) # MgZn ₂
Código 009770	<i>R</i> -3cH (167)	(Al ₂ O ₃)	Corundum # Al ₂ O ₃
Código 102820	<i>Fm</i> -3m (225)	(CrNi ₃)	Fcc (ccp) # Cu # γ -Mn

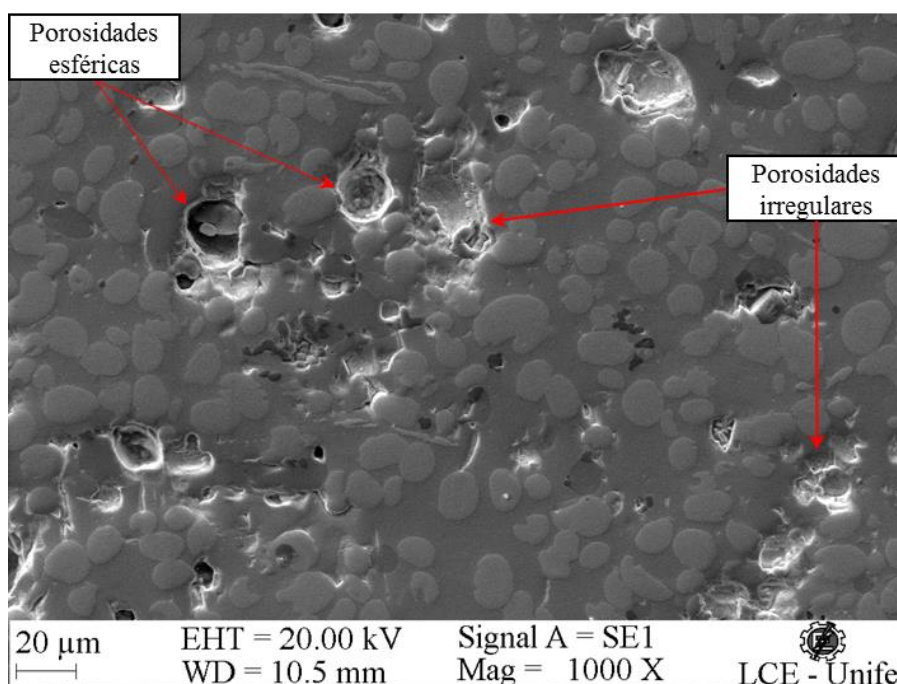
Fonte: Autor

5.7.2 Caracterização utilizando MEV/EDS após sinterização

Na liga produzida com substituição total de Al por Cr, foram identificadas diversas porosidades com morfologias irregulares e esféricas, característica pertencente aos materiais sinterizados. A Figura 5.64, obtida pelo detector de elétrons secundários, expõe as porosidades observadas indicadas por setas vermelhas.

A porosidades irregulares são resultantes de baixa temperatura para difusão, e os poros esféricos, atribuídos à presença de gases (TAN *et al.*, 2020).

Figura 5.64 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as porosidades observadas

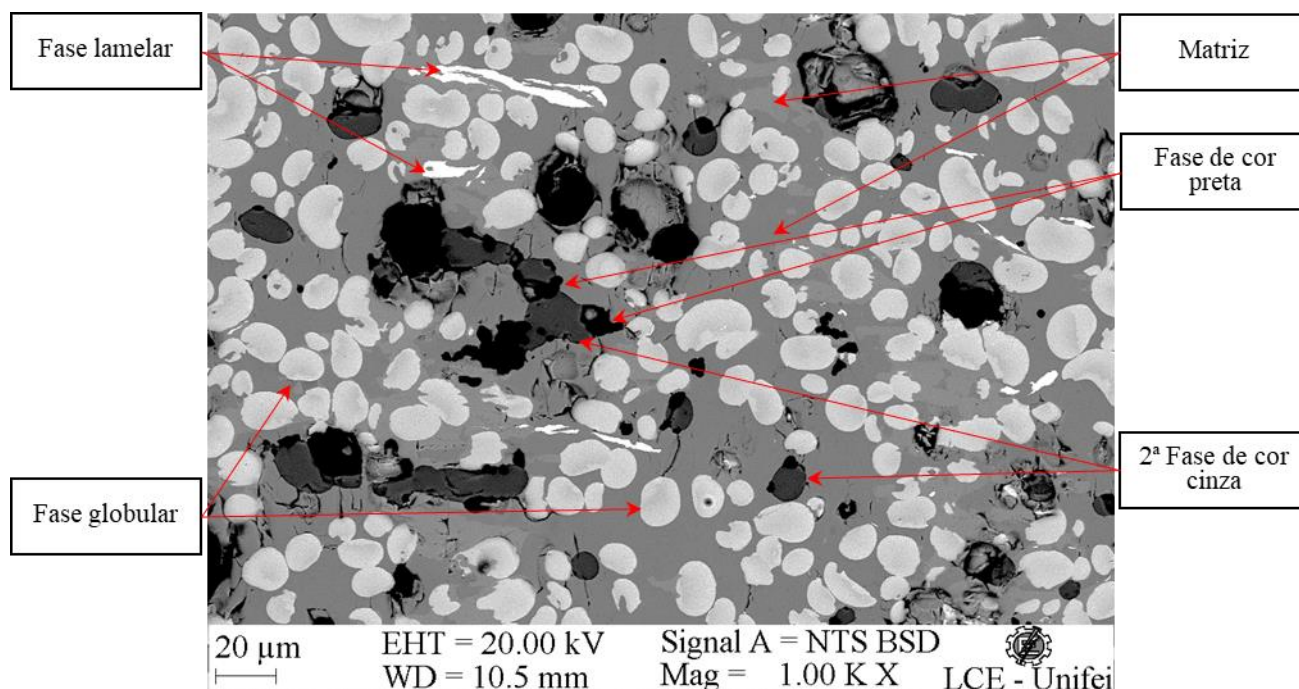


Fonte: Autor

A Figura 5.65, capturada pelo detector de elétrons retroespalhados, revelou suas características. Nessa liga, foram observadas uma microestrutura composta por uma matriz (região cinza), por uma fase de cor preta com morfologia irregular localizada ao redor da

segunda fase de cor cinza, por uma fase globular (regiões cinza claro) e por uma fase lamelar, distribuídas homogeneamente e também são indicadas por setas de cor vermelha.

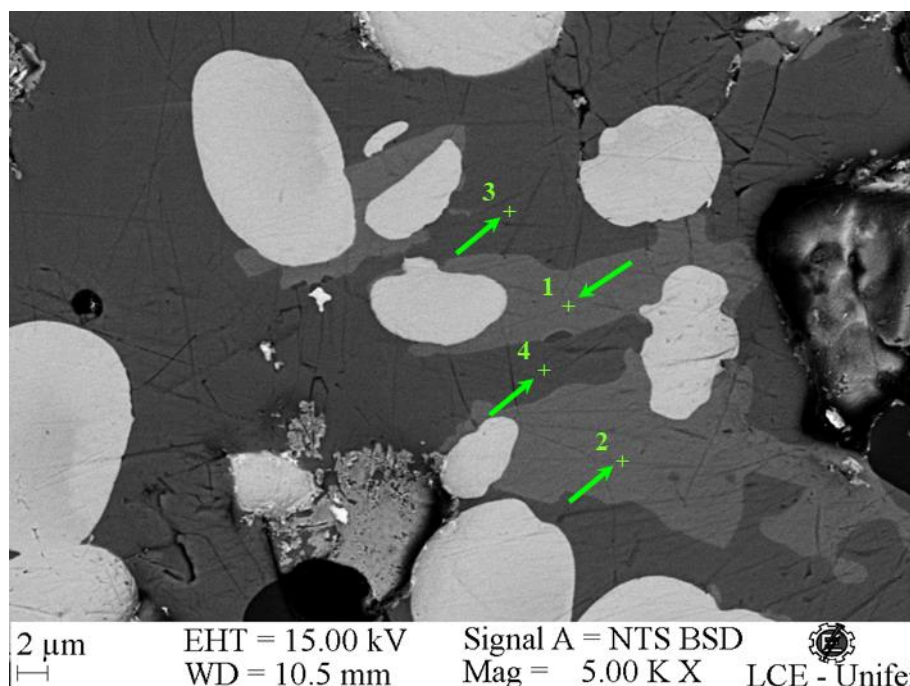
Figura 5.65 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó apresentando as características observadas



Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.66 mostra uma área da matriz com variação de tonalidade (cinza claro e cinza escuro), essa região é destacada pelos pontos 1 a 4, nela foram realizadas análises de *EDS* pontual, os resultados são resumidos na Tabela 5.47, onde são apresentadas as concentrações médias das regiões cinza claro (pontos 1 e 2) e da região cinza escuro (pontos 3 e 4).

Figura 5.66 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na matriz para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.47 – Composição química dos elementos nas diferentes regiões da matriz (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 e 2		Concentração média Ponto 3 e 4	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
O	0,68	3,22	0,57	2,57
Al	0,57	1,60	0,43	1,16
Cr	21,64	31,63	24,52	33,98
Ni	22,31	28,89	25,30	31,08
Nb	14,26	11,67	20,39	15,82
Mo	16,48	13,06	11,50	8,63
W	24,07	9,95	17,30	6,79
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor

Na micrografia da Figura 5.66 as regiões com tonalidade cinza escuro apresentaram concentração mais elevada dos elementos Ni, Cr, Nb e Mo. A significativa concentração do Cr foi associada a formação de maior fração volumétrica das fases Laves e CrNi_3 , que estão dispersas na matriz, essa característica também é relatada por Waseem; Ryu, 2017, em sua pesquisa sobre o processamento via metalurgia do pó de liga de alta entropia.

Por outro lado, as regiões com tonalidade cinza claro apresentaram maior concentração dos elementos W e Mo, comparada com região cinza escuro. Essa particularidade pode ser atribuída ao elevado peso atômico desses elementos.

Os efeitos da alta entropia e a discrepância de entalpia de mistura dos pares dos sistemas binários presentes apresentada na Tabela 5.48, podem justificar essa variação de tonalidade, tais valores são relatados no trabalho de Takeuchi; Inoue, 2010.

Essa diferença de energia de entalpia de mistura pode justificar a presença das fases formadas nessas regiões. As regras de Hume-Rothery também desempenham importante função na formação dessas fases, justificando também a variação da concentração elementar resultante.

Tabela 5.48 – Valores de entalpia de mistura dos sistemas binários presentes na matriz

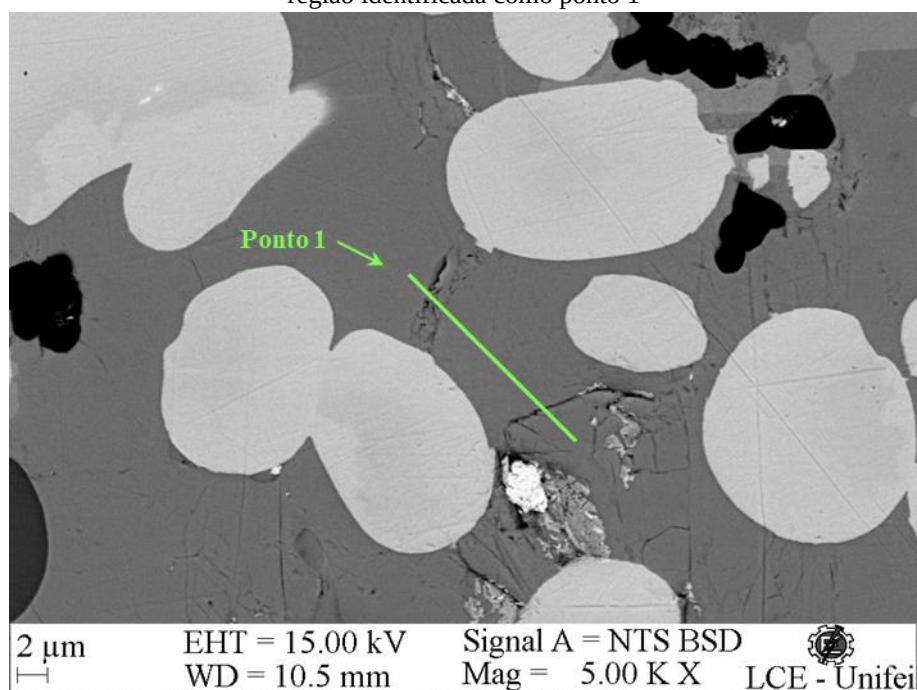
Sistema	ΔH_{mix} (kJ/mol)
Mo-W	-0,02
Cr-Ni	-6,7
Cr-Nb	-7,2
Ni-Nb	-29,9

Fonte: Adaptado de Takeuchi; Inoue, 2010

A Figura 5.67 mostra as regiões onde a difusão atômica ocorreu inadequadamente, após análise de EDS em linha, identificada como ponto 1 (seta verde), conforme apresentado na Figura 5.67 e seu resultado detalhado na Figura 5.68.

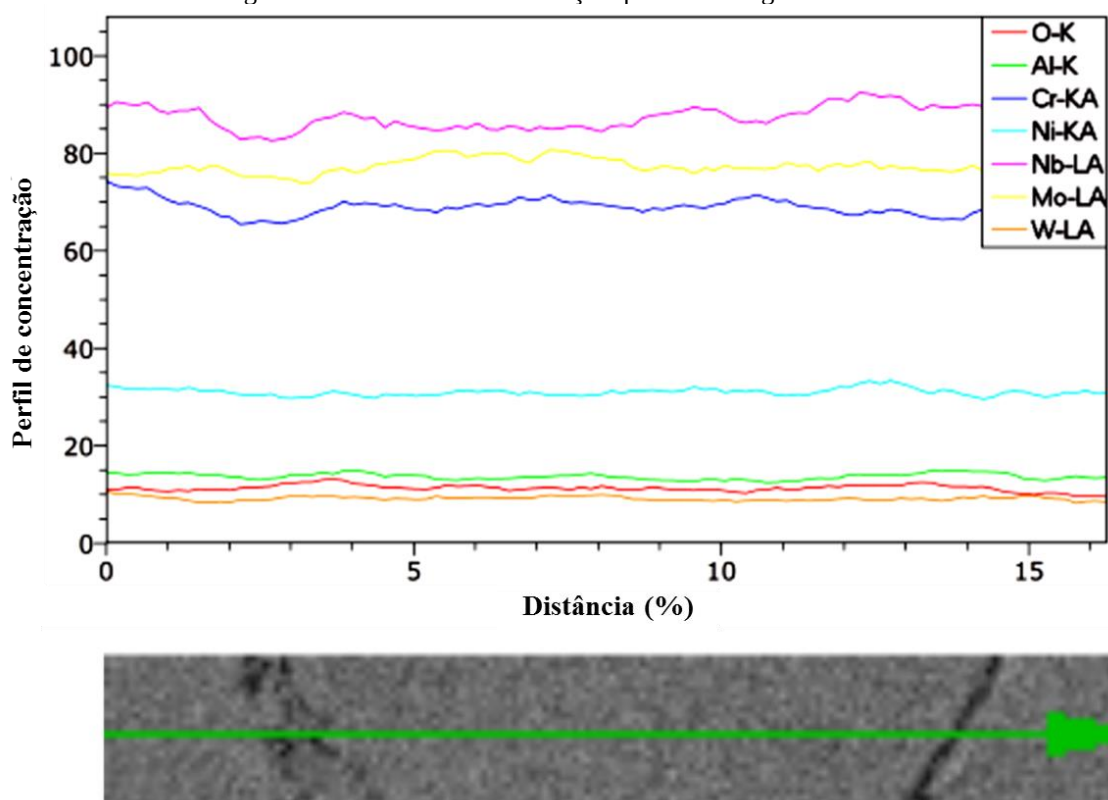
Essa conclusão é embasada na ausência de variação na composição química, já sua morfologia que é resultado parcial de uma das etapas dos estágios de sinterização no estado sólido, onde os poros foram eliminados, mas ocorreu apenas a densificação parcial daquela região.

Figura 5.67 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0r33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando análise de EDS em linha na região identificada como ponto 1



Fonte: Autor

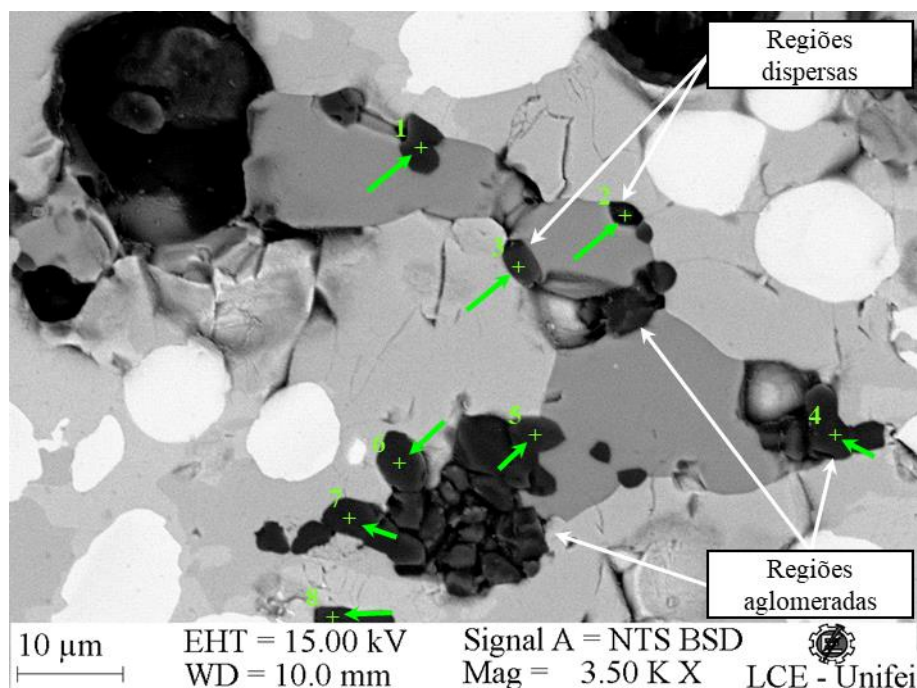
Figura 5.68 – Perfil de concentração química da região indicada



Fonte: Autor

A fase de cor preta é observada tanto no contorno da segunda fase de cor cinza, quanto em pequenos aglomerados distribuídos homogeneamente, conforme mostra a Figura 5.69.

Figura 5.69 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{C}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual na fase preta para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

A análise de *EDS* pontual mostra que a fase é composta predominantemente por Al e O, evidenciado pelos pontos 1 até 8 da Figura 5.69, sua concentração média também é vista na Tabela 5.49. Portanto, pode ser inferido que esta fase é oriunda da contaminação ocorrida durante o processo de moagem.

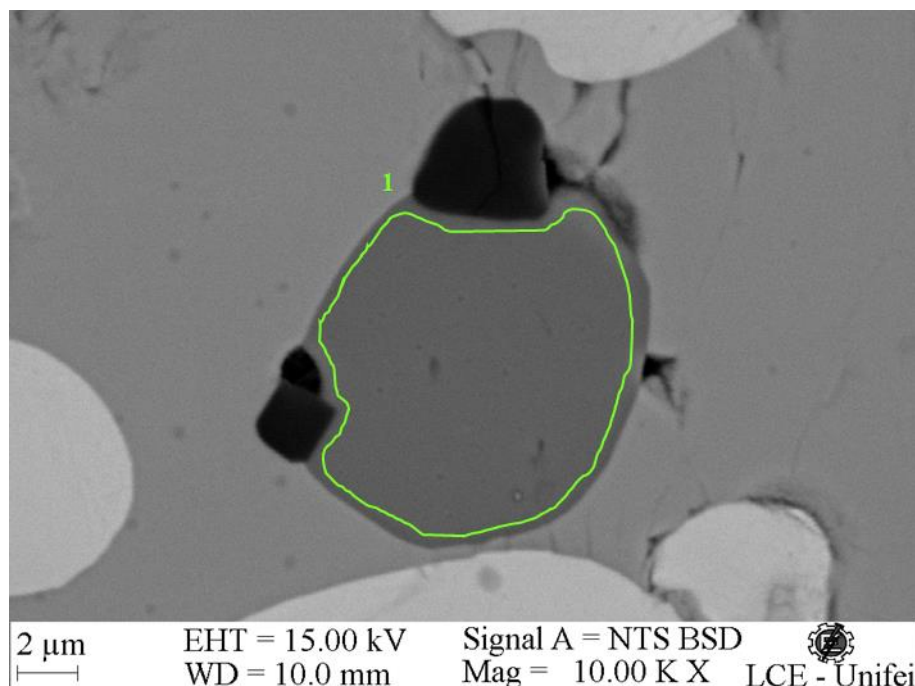
Tabela 5.49 – Composição química dos elementos na fase de cor preta (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	25,41	45,22
Al	43,86	40,93
Cr	9,59	5,59
Ni	2,17	1,43
Nb	9,91	5,60
Mo	0,06	0,03
W	7,00	1,20
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

A segunda fase de cor cinza, de acordo com a micrografia da Figura 5.70 e descrito na Tabela 5.50, são compostas principalmente por Nb e O, como evidenciado pela área delimitada pela linha verde na (ponto 1), nessa região foi realizado análise de *EDS* pontual em área.

Figura 5.70 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual em área da 2ª fase de cor cinza para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Tabela 5.50 – Composição química dos elementos nas regiões da 2ª fase de cor cinza (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	11,78	42,76
Al	0,83	1,78
Cr	5,02	5,6
Ni	0,00	0,00
Nb	77,07	48,17
Mo	0,00	0,00
W	5,30	1,68
Total	100,0	100

Fonte: Autor

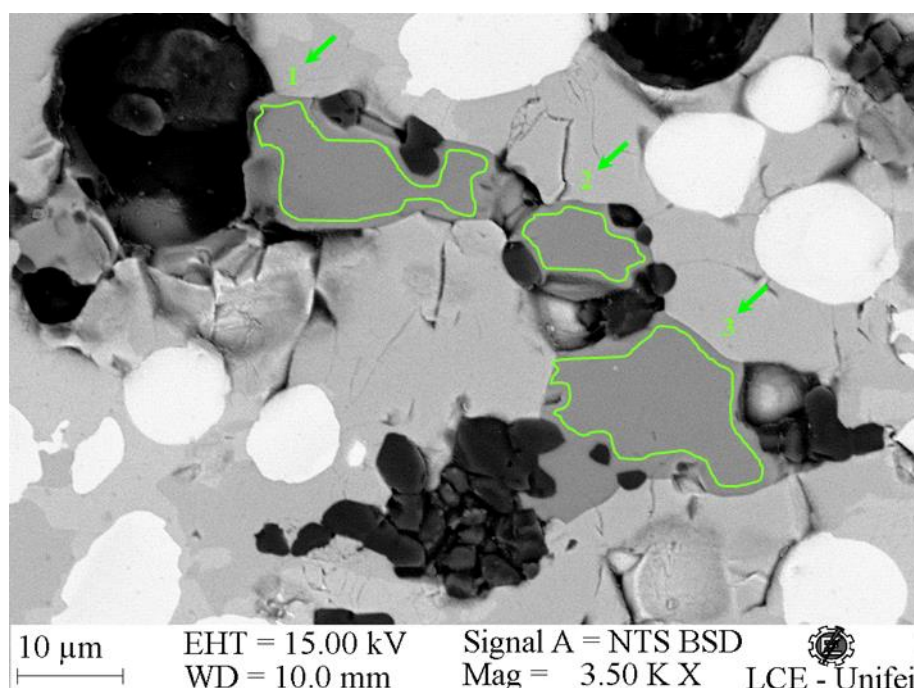
Em uma segunda análise de EDS pontual em área (pontos 1, 2 e 3), apresentada pela micrografia da Figura 5.71, com seu resultado resumido na Tabela 5.51 mostra que sua composição química também se encontra dentro do campo de estabilidade da fase NbO, com base em seu sistema, assim como observado na análise anterior.

No entanto, oxidações críticas formando Nb_2O_5 podem ocorrer nesse sistema sob altas temperaturas, conforme relata Shu *et al.*(2022). Possivelmente, essa oxidação possivelmente

ocorreu durante o processamento de moagem de alta energia, indicando ineficácia do controle de atmosfera daquele conjunto de moagem.

Sua morfologia sugere que são resultados de uma das etapas dos estágios de sinterização no estado sólido, onde ocorreu a eliminação dos poros, mas a migração atômica dos átomos não foi completa. Esse fenômeno foi investigado por Sreeramagiri *et al.*, 2023, em sua pesquisa “*Examining solid-state sintering of AlCoCrFeNi multi-principal element alloy by molecular simulations*”.

Figura 5.71 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual em área da 2ª fase de cor cinza para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

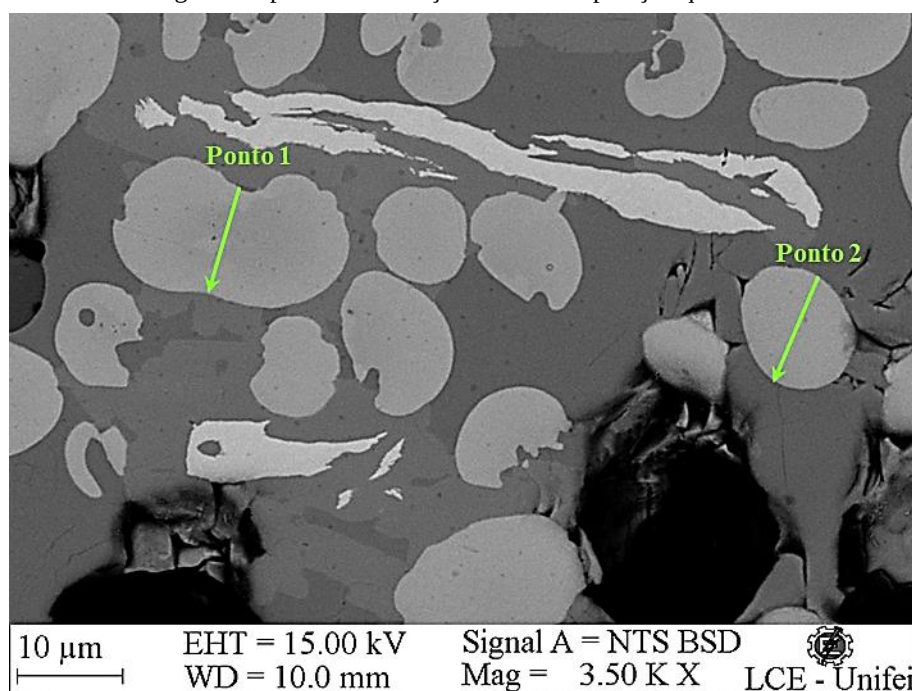
Tabela 5.51 – Composição química dos elementos nas regiões escuras (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	12,57	44,08
Al	0,95	1,98
Cr	5,37	5,81
Ni	0,45	0,42
Nb	76,87	46,54
Mo	0,00	0,00
W	3,80	1,16
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

Na micrografia da Figura 5.72 podem ser vistas regiões da fase globular, identificadas pelas setas verdes como pontos 1 e 2, onde foi realizado análise de *EDS* em linha para avaliação da composição química. Essa análise foi realizada por conta da presença de áreas mais claras em alguns desses glóbulos, o que sugere uma maior densidade atômica dessas áreas mais claras.

Figura 5.72 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando *EDS* pontual em linha na fase globular para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

Essas regiões foram identificadas com sutil discrepância de tonalidade, pois a análise do ponto 1 apresenta variação da concentração de alguns elementos nas "zonas mais claras" dentro do glóbulo, ao passo que o ponto 2 não apresenta essas características. Foi verificado que os glóbulos (claros e escuros) são compostos basicamente por W, Nb e Mo, com pouca variação na concentração química desses elementos, conforme apresentado na Tabela 5.52.

Tabela 5.52 – Composição química dos elementos nos glóbulos claros (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1		Concentração média Ponto 2	
	% em massa	% atômica	% em massa	% atômica
Al	0,68	2,84	0,68	2,94
Cr	7,09	15,29	6,09	13,62
Ni	0,79	1,51	1,01	2,00
Nb	26,18	31,57	25,68	32,16
Mo	16,16	18,88	12,39	15,03
W	49,09	29,92	54,14	34,26
Total	100,0	100,00	100,0	100,00

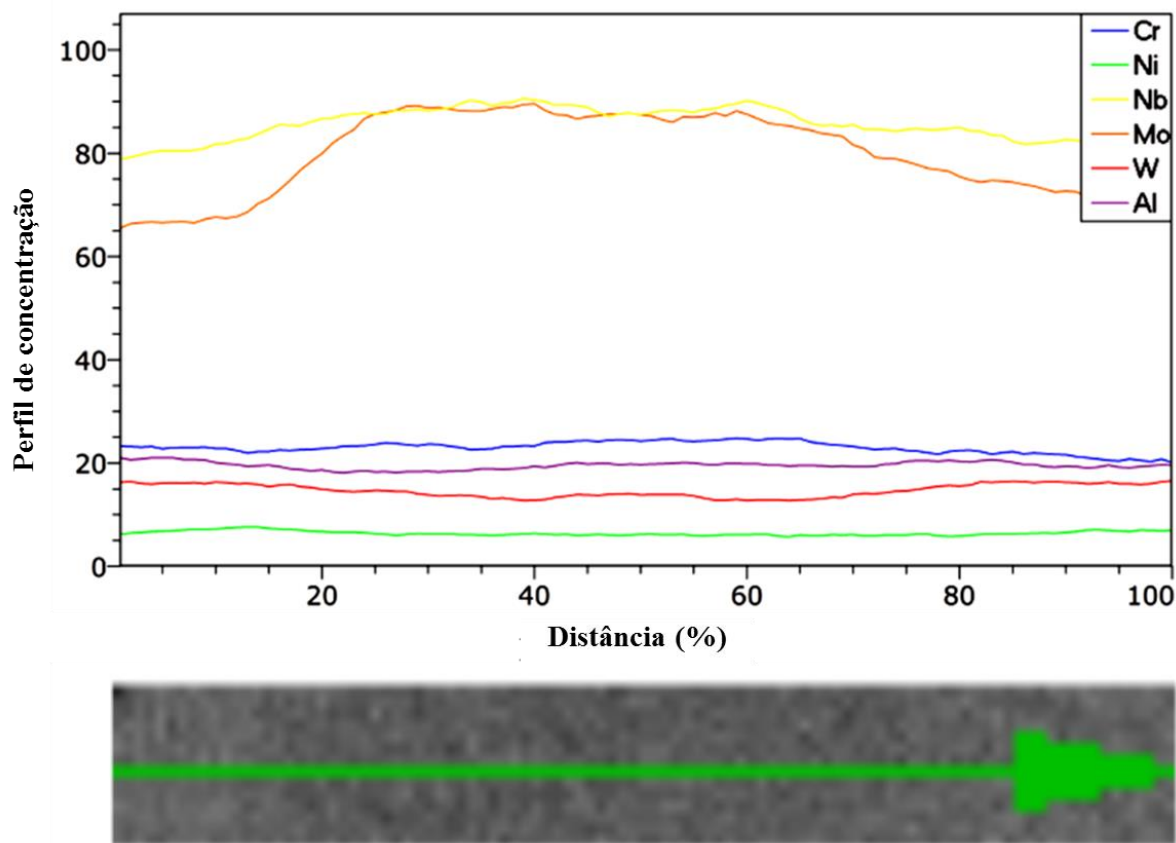
Fonte: Autor

Na micrografia da Figura 5.73 é apresentado o perfil da concentração química dos elementos na seção transversal (ponto 1) do glóbulo com tonalidade heterogênea (presença de áreas mais claras). Observa-se que há uma sutil variação na concentração química de Nb e uma variação mais acentuada de Mo em comparação com os demais elementos do glóbulo. A variação observada nessa região pode ser atribuída ao tempo e temperatura de sinterização.

Outro fator importante é a diferença de energia de entalpia de mistura dos pares Nb-Mo e Nb-W, que são de -5,7 kJ/mol e -8,3 kJ/mol, respectivamente, ambos valores relatados no trabalho de Takeuchi; Inoue, 2010.

Esses são fatores importantes para formação de soluções sólidas, justificando a variação da concentração elementar resultante dos glóbulos, conforme estabelecido pelas regras de Hume-Rothery.

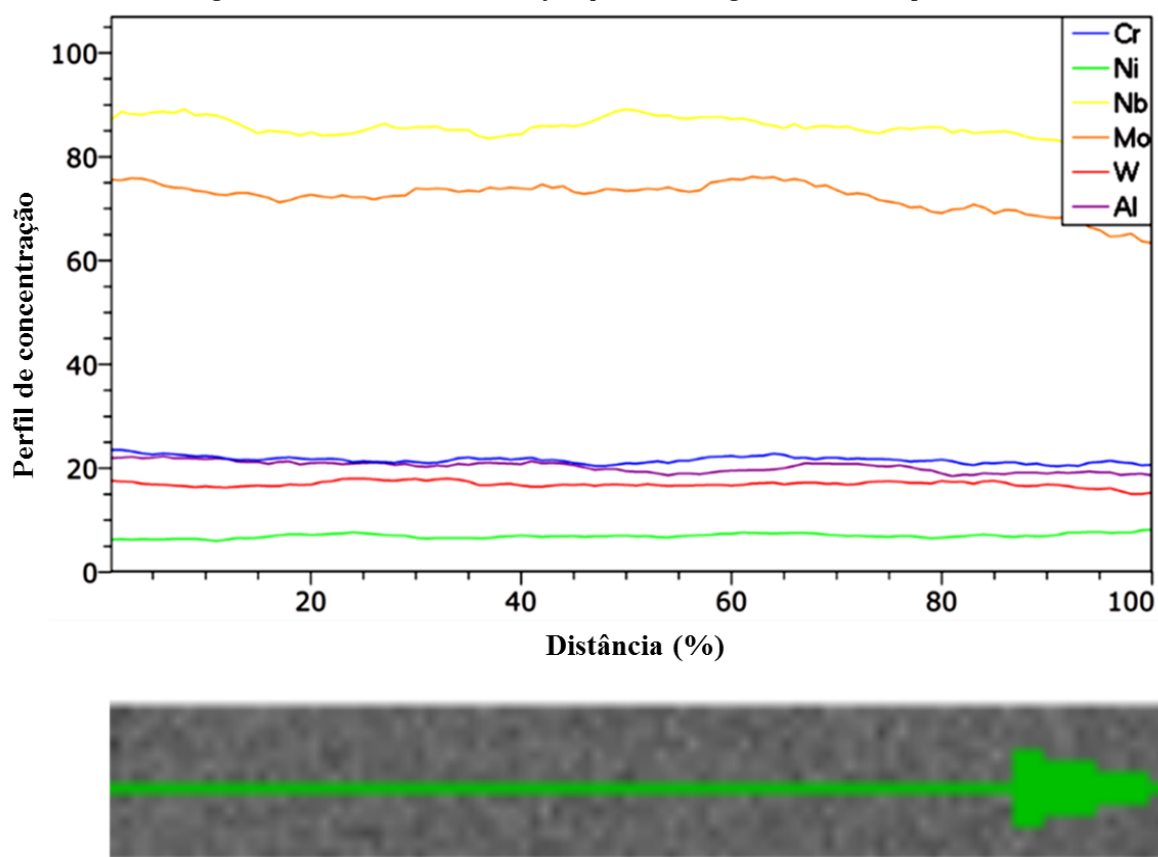
Figura 5.73 – Perfil de concentração química da região indicada no ponto 1



Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.74 apresenta o perfil da concentração química dos elementos na seção transversal (ponto 2) do glóbulo com tonalidade homogênea. Nessa região, não há variação significativa da concentração atômica desses elementos. Tal fato sugere que as condições termodinâmicas de equilíbrio para formação das fases foram totalmente satisfeitas nos glóbulos com tonalidades de cores homogêneas.

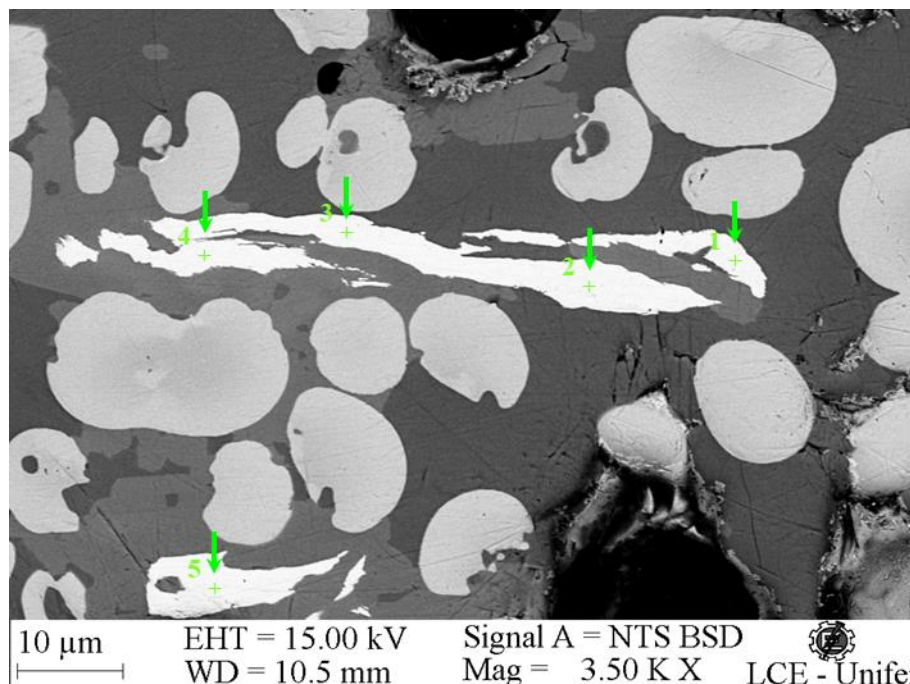
Figura 5.74 – Perfil de concentração química da região indicada no ponto 2



Fonte: Autor

A micrografia da Figura 5.75 mostra as partículas da fase lamelar analisadas por meio de *EDS* análise pontual nos pontos identificados como 1 a 5.

Figura 5.75 – Micrografia da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, apresentando EDS pontual na fase lamelar para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

A fase lamelar mostrada micrografia da Figura 5.75 são compostas basicamente por W, conforme mostra a Tabela 5.53. Sua morfologia é a consequência do processo de moagem alta energia e corresponde a deformação plástica que as partículas no processo apresentando esse tipo de morfologia.

Certamente, a difusão atômica total dessas partículas foi prejudicada devido ao seu tamanho que, inicialmente variava entre 50 e 250 μm , e também em razão do seu alto ponto de fusão, conforme Tabela 5.53.

Tabela 5.53 – Composição química das partículas lamelares (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média	
	% em massa	% atômica
O	0,64	6,35
Al	1,01	5,93
Cr	0,42	1,30
Ni	0,90	2,44
Nb	0,00	0,00
Mo	0,00	0,00
W	97,03	83,99
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

5.7.3 Densidade aparente

A densidade aparente resultante dessa liga foi de 8,36 g/cm³, cerca de 92% em relação à densidade média calculada.

Os valores médios da densidade aparente, densidade calculada e densidade à verde são apresentados na Tabela 5.54.

Tabela 5.54 – Valores das densidades resultantes

ρ aparente (g/cm ³)	ρ calculada (g/cm ³)	ρ à verde (g/cm ³)
8,36	9,11	7,38

Fonte: Autor

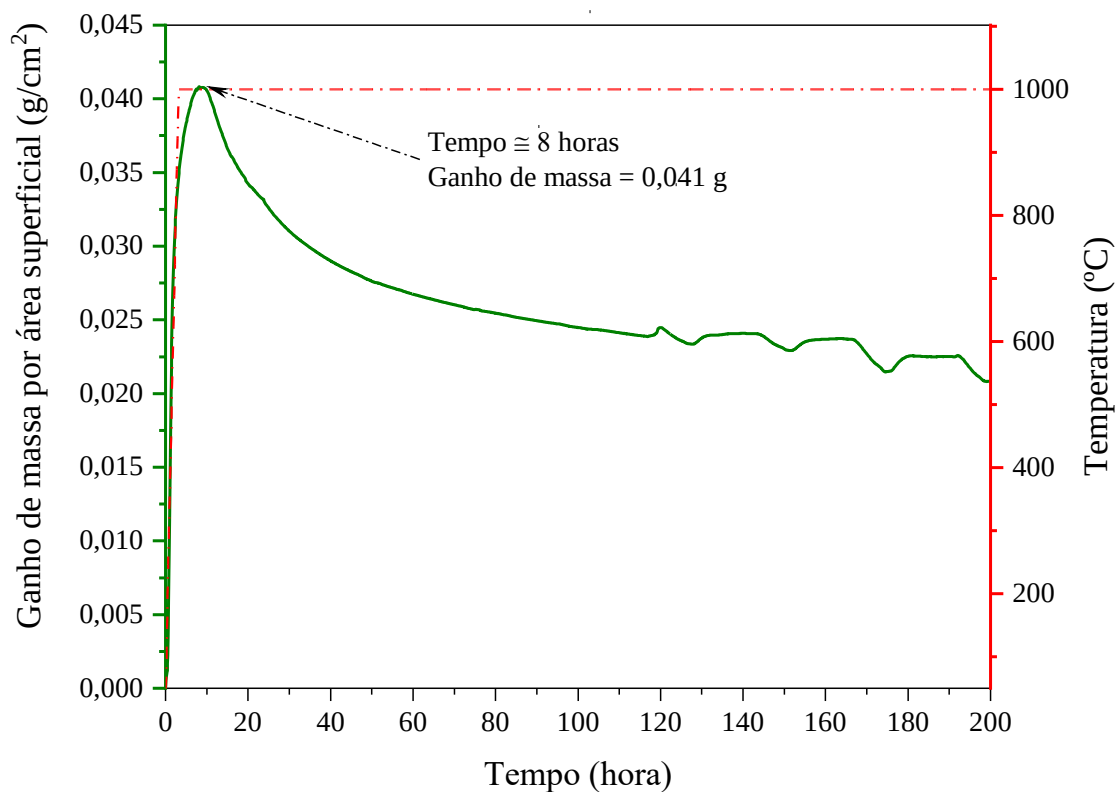
5.7.4 Ensaio de oxidação isotérmica

A curva de variação de massa da Figura 5.76 apresenta o comportamento da oxidação resultante após 200 horas com a isoterma de 1000 °C, em atmosfera ambiente. A amostra produzida via metalurgia do pó, com redução total Al em comparação com a estequiometria equiatômica, também apresentou uma curva de comportamento parabólico.

Seu ganho de massa por unidade de área superficial foi de 0,041 g/cm², próximo de 8,0 horas de ensaio, o ganho de massa é proporcional a 14,4% da massa antes do ensaio.

O comportamento parabólico da curva deixa claro a ocorrência da diminuição da taxa de oxidação à medida que a camada de óxido aumenta, ou seja, a oxidação decorrente do processo gradual de formação de manchas de óxido, resultando em uma taxa de oxidação decrescente e contínua, até o seu cobrimento total com óxido/óxidos (VARMA *et al.*, 2020).

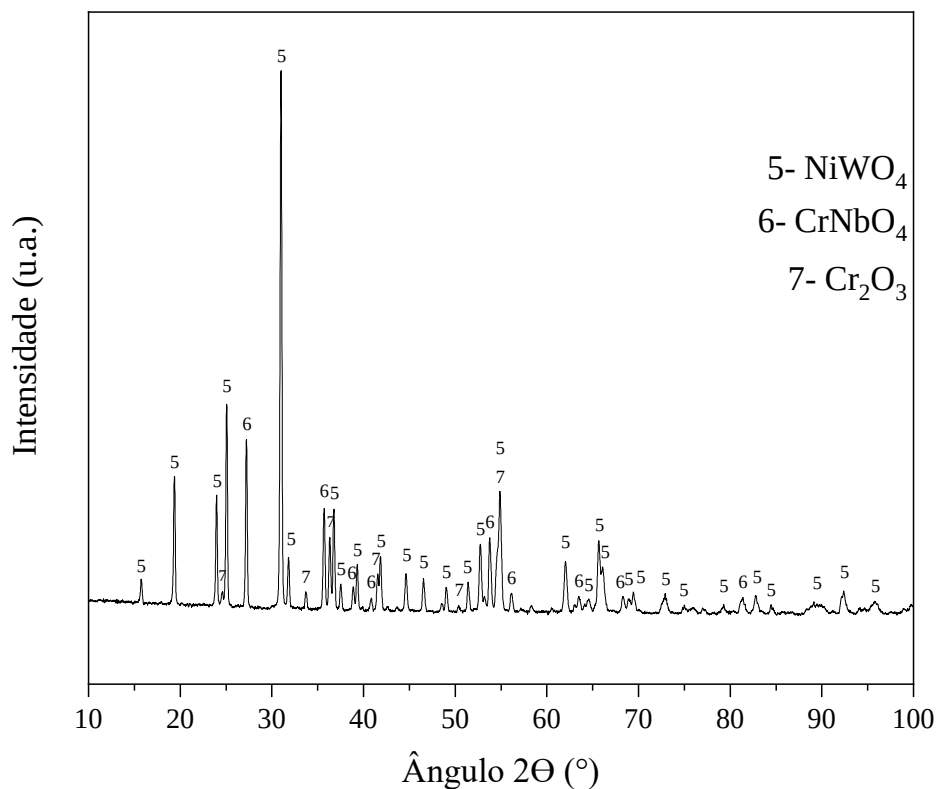
Figura 5.76 – Curva de variação de massa após oxidação



Fonte: Autor

A identificação dos picos no difratograma da Figura 5.77 mostra que as fases identificadas correspondem aos óxidos NiW, CrNb e CrO. As informações cristalográficas dos padrões das fases obtidas são exibidas pela Tabela 5.55. Todos os padrões de identificação utilizados se encontram no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Figura 5.77 – Difratoograma de raios X da liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após ensaio de oxidação



Fonte: Autor

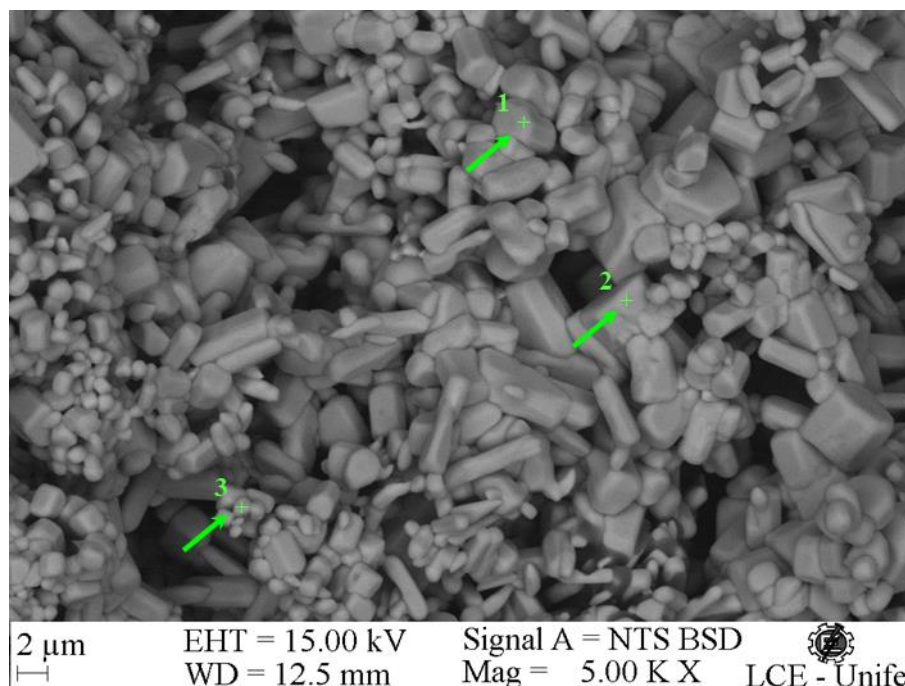
Tabela 5.55 – Informações cristalográficas dos padrões utilizados na identificação dos óxidos formados

Ficha catalográfica	Grupo espacial	Fórmula Estrutural	Protótipo
Código 016685	$P 1 2/c 1 (13)$	$\text{Ni} (\text{WO}_4)$	<i>Wolframite</i> # NiWO_4
Código 072275	$P 42/m n m (136)$	CrNbO_4	<i>Rutile</i> # TiO_2
Código 075577	$R-3cH (167)$	(Cr_2O_3)	<i>Corundum</i> # Al_2O_3

Fonte: Autor

A análise da micrografia da Figura 5.78 revela que os óxidos formados apresentam morfologia granular. A imagem obtida por elétrons retroespalhados mostra não apresenta diferença na tonalidade dos óxidos formados. Os óxidos foram identificados como ponto 1 a 3.

Figura 5.78 – Micrografia da superfície da liga $\text{Al}_{00,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ produzida via metalurgia do pó após oxidação, apresentando a análise de EDS pontual para determinação da sua composição química



Fonte: Autor

A Tabela 5.56 mostra a composição química média desses óxidos, nota-se que os óxidos são ricos em W, Ni, Nb, e Cr. Observa-se que não ocorreu formação de óxidos a base de Al, embora tenha sido observado na liga antes do ensaio de oxidação. Uma possível explicação para este fato pode ser devido à sua fórmula estrutural que possui como protótipo o *corundum* conforme apresenta a Tabela 5.55.

Tabela 5.56 – Composição química dos elementos presentes na superfície oxidada (% massa e % at., normalizado)

Elemento	Concentração média Ponto 1 a 3	Concentração média Ponto 1 a 3
	% em massa	% atômica
O	15,45	41,67
Al	0,04	0,08
Cr	7,53	10,52
Ni	19,31	24,34
Nb	8,98	6,00
Mo	1,03	0,50
W	47,67	16,89
Total	100,00	100,00

Fonte: Autor

A perda de massa observada na Figura 5.76, após o período de 8,0 horas à temperatura isoterma de 1000 °C pode ser atribuída à evaporação dos óxidos formados com W, que possui

volatilidade acima de 1000 °C, conforme é demonstrado por Kumar *et al.*, 2022 em um de seus trabalhos com liga de alta entropia refratária.

A formação de óxidos porosos ou voláteis, com consideráveis taxas de crescimento, está correlacionada ao ambiente e à temperatura aos quais os metais refratários são expostos, pois possuem baixa resistência à oxidação em ambientes oxidantes (KUMAR *et al.*, 2022).

Portanto, as altas taxas de oxidação são responsáveis pelo considerável ganho de massa até o tempo de 8,0 horas de ensaio isotérmico à 1000 °C e a posterior perda de massa é devido à volatilidade dos óxidos de Mo formados durante o ensaio.

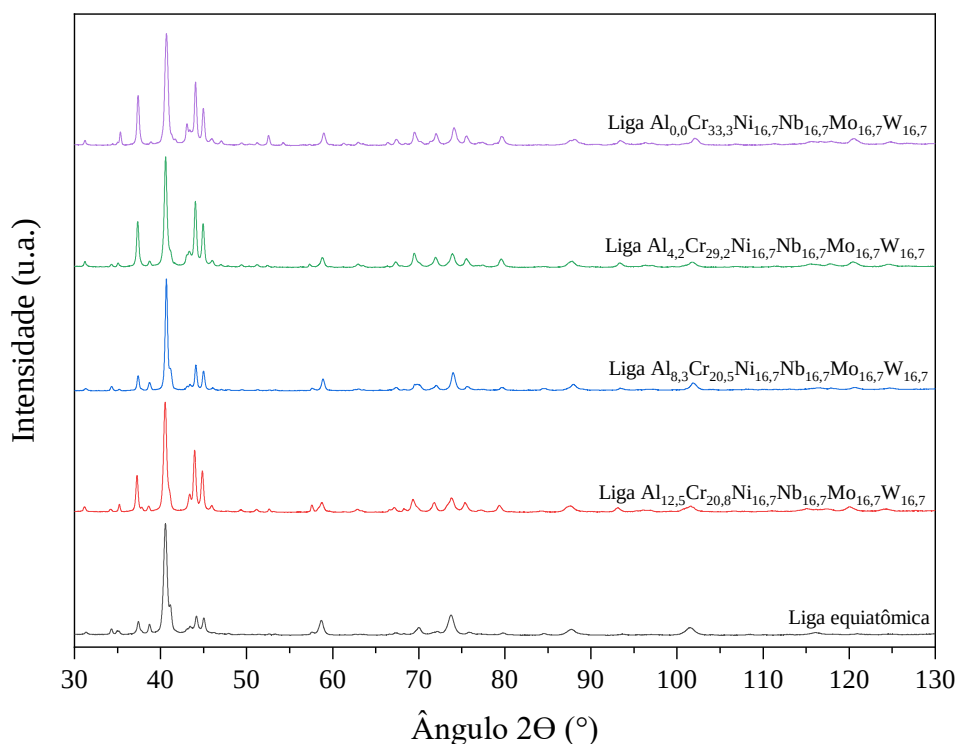
O ensaio, assim como nas ligas analisadas anteriormente, provocou a oxidação severa na amostra, de forma que não restou resíduo do metal para posterior caracterização microestrutural da região óxido-metal esperada. Essa ocorrência também foi relatado por Varma *et al.*, 2020 em estudos de resistência a oxidação de uma liga de alta entropia com estequiometria similar.

6 DISCUSSÃO GERAL

A difração de raios X apresentada na Figura 6.1, revela que os difratogramas das ligas produzidas são praticamente idênticos, indicando que não houve formação de novas fases entre as ligas produzidas.

Apenas distorções nos parâmetros de rede foram observadas ao longo de toda caracterização estrutural das ligas. O óxido de nióbio observado por MEV/EDS nas ligas $\text{Al}_{0,00}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ e $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ não foram detectados no ensaio, devido à sua baixa fração volumétrica.

Figura 6.1 – Difração de raios X de todas as ligas produzidas via metalurgia do pó



Fonte: Autor

Na liga equiatômica produzida via fusão à arco, foram observadas as fases dendrítica e interdendrítica, correspondentes à fase CCC e a fase Laves, confirmado por difração de raios X. No entanto, também foi identificado uma segunda fase, com baixa fração volumétrica, localizada na região interdendrítica e composta por Al e Ni, confirmada por análise de MEV/EDS.

A liga equiatômica produzida via metalurgia do pó apresentou, poucas porosidades com morfologia irregular. Sua microestrutura é composta por uma matriz rica em Nb, Ni, Cr e W, uma fase de cor preta, que corresponde à fase óxido de alumínio, uma fase globular (CCC)

enriquecida por W, Mo e Nb e uma fase lamelar composta principalmente por W oriunda do processo de moagem de alta energia.

A liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ apresentou várias porosidades com morfologia irregular. Sua microestrutura é formada por uma matriz, composta por basicamente Nb, Ni e Cr, por uma fase de cor preta identificada como óxido de alumínio, por uma fase globular (CCC) rica em W, Mo e Nb e pela fase lamelar composta por W proveniente do processo de moagem de alta energia.

A liga $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ apresentou poucas porosidades com morfologia irregular. Sua microestrutura é formada pela matriz rica em Nb, Ni Cr e W, pela fase de cor preta compatível com a fase óxido de alumínio, pela fase globular (CCC) rica em W, Mo e Nb e pela fase lamelar constituída por W procedente do processo de moagem de alta energia.

A liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ apresentou porosidades com morfologia tanto esféricas, quanto irregulares. Sua microestrutura é formada pela matriz, composta por W, Ni, Cr, Mo e Nb, pela fase de cor preta rica em Al e O, por uma segunda fase de cor cinza, correspondente à fase NbO, fase globular (CCC) rica em W, Mo e Nb e pela fase lamelar composta por W provinda do processo de moagem de alta energia.

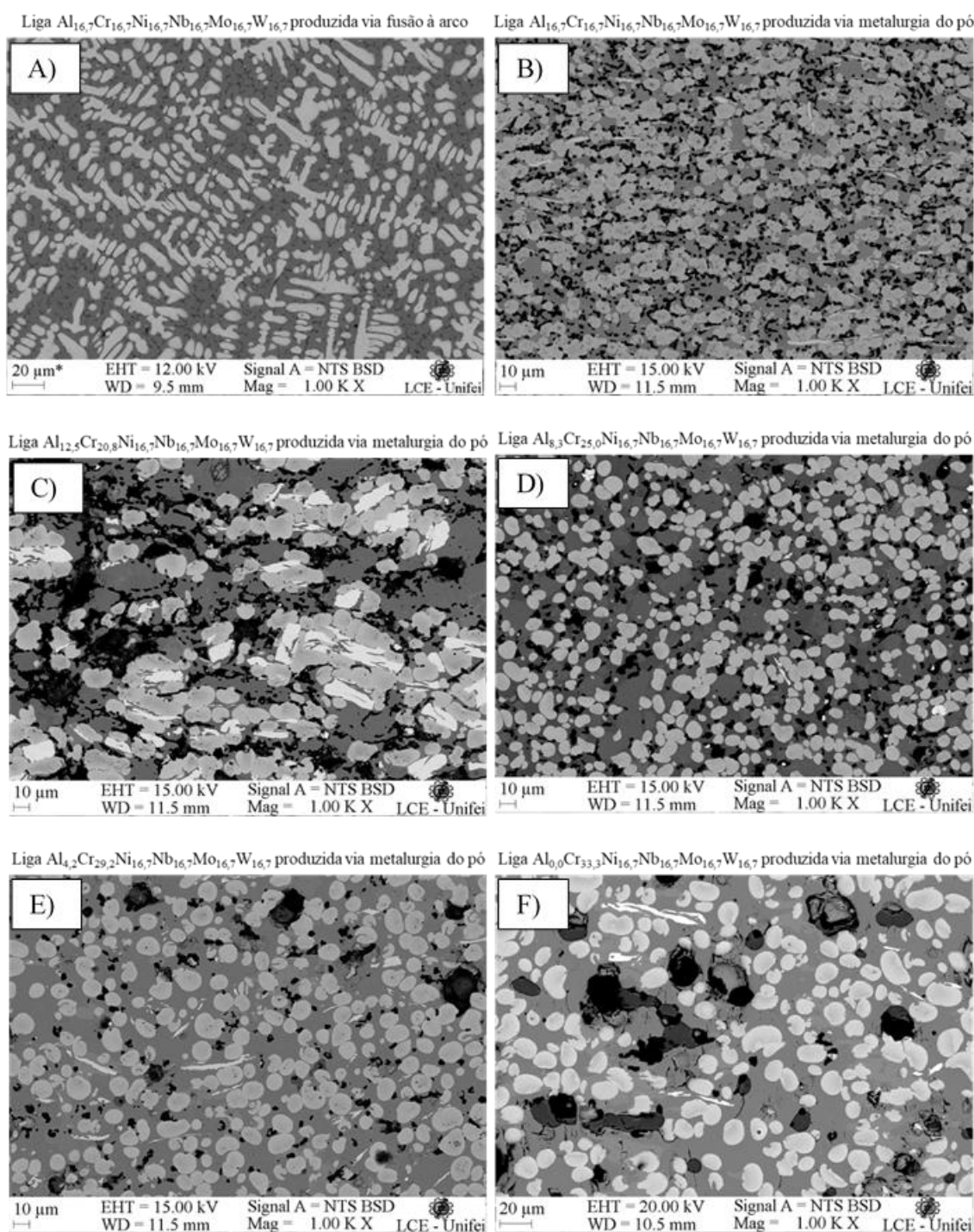
Na liga $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ após a sinterização, foram identificadas diversas porosidades com morfologias irregulares e esféricas. Sua microestrutura é formada pela matriz composta por W, Ni, Cr, Mo e Nb, pela fase de cor preta rica em Al, Nb e O localizada ao redor da segunda fase de cor cinza constituída por Nb e O, por uma fase globular (CCC) composta por W, Nb e Mo e pela fase lamelar composta basicamente por W resultante do processo de moagem de alta energia.

A identificação da composição química, bem como a distribuição elementar das fases formadas, foi realizado por meio de análise de MEV/EDS.

Para tornar a compreensão e visualização, as micrografias de todas as ligas produzidas e caracterizadas nesta pesquisa foram reunidas na Figura 6.2.

Também de maneira resumida a Tabela 6.1 apresenta todas as características observadas nas amostras produzidas via metalurgia do pó. Além disso, as características da amostra da liga equiatômica produzida via fusão à arco, também foram incluídas para fins de comparação conforme mencionado anteriormente.

Figura 6.2 – Micrografia das microestruturas observadas nas ligas produzidas: a) liga equiatômica, b) Liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, c) $\text{Al}_{8,3}\text{Cr}_{25,0}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, d) $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, e) $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ e f) $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$



Fonte: Autor

Tabela 6.1 – Características microestruturais observadas

Ligas produzidas	Características observadas						
	Matriz (Cr, Ni, Nb, Mo e W)	Óxido de alumínio	*CCC (Cr, Nb, Mo e W)	Óxido de nióbio	Fase lamelar (W)	Porosidades irregulares	Porosidades esféricas
Equiatômica (Fundida)	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗
Equiatômica (MP)	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗
Al _{12,5} Cr _{20,8} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗
Al _{8,3} Cr _{25,0} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗
Al _{4,2} Cr _{29,2} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Al _{0,0} Cr _{33,3} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

*Composição química equivalente à fase globular observada nas ligas produzidas via MP

Fonte: Autor

As densidades médias obtidas e seu percentual de densificação em comparação com a densidade calculada são apresentadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Valores das densidades resultantes

Liga produzida	Densidade média aparente (g/cm³)	Correlação com a ρ média calculada (%)
Liga Equiatômica produzida via fusão à arco	6,63	98
Liga Equiatômica produzida via MP	6,37	94
Liga Al _{12,5} Cr _{20,8} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	6,66	92
Liga Al _{8,3} Cr _{25,0} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	7,34	95
Liga Al _{4,2} Cr _{29,2} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	7,74	92
Liga Al _{0,00} Cr _{33,3} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	8,36	92

Fonte: Autor

A densidade da liga Al_{12,5}Cr_{20,8}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} apresentou um valor significativamente baixo, de 6,66 g/cm³, que é semelhante ao da liga NbTiVZr que é de 6,52 g/cm³. Conforme Ye *et al.*, 2016, descreve em sua pesquisa, a baixa densidade é essencial para aplicações avançadas em engenharia aeroespacial e transportes civis, uma vez que o controle de peso dos componentes de engenharia é essencial para a redução dos gastos de energia. De acordo com o autor, a liga AlNbTiV é outro exemplo que apresentou uma relativa baixa densidade, 5,59 g/cm³, mostrando que ligas multicomponentes refratárias com baixa densidade podem ser obtidas a partir da mistura de elementos refratários.

Conforme a Tabela 6.3, a liga Al_{4,2}Cr_{29,2}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7} resultou em um aumento de massa por unidade de área superficial de aproximadamente 0,037g, em aproximadamente 45,0 horas de ensaio, o resultado equivalente a 14,0% da sua massa inicial.

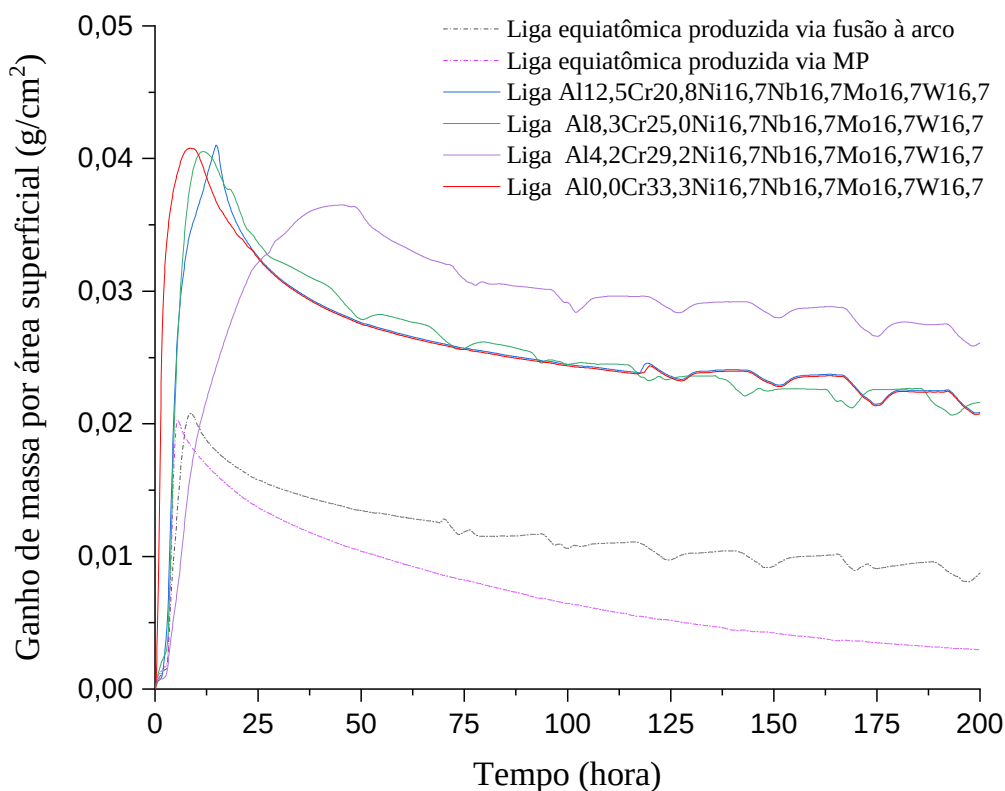
Tabela 6.3 – Tabela relacionando a variação das massas iniciais, finais e tempo de oxidação isotérmica

Liga oxidada	Ganho de massa (g)	Relação com a massa inicial (%)	Tempo de exposição (h)
Liga Equiatômica produzida via fusão à arco	0,021	35,1	8,5
Liga Equiatômica produzida via MP	0,020	28,5	5,5
Liga Al _{12,5} Cr _{20,8} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	0,041	14,8	15,0
Liga Al _{8,3} Cr _{25,0} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	0,041	17,9	11,5
Liga Al _{4,2} Cr _{29,2} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	0,037	14,0	45,0
Liga Al _{0,00} Cr _{33,3} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	0,041	14,4	8,0

Fonte: Autor

A Figura 6.3 apresenta as curvas do ganho de massa por área superficial.

Figura 6.3 – Curvas de variação das massas após oxidação isotérmica



Fonte: Autor

A identificação da composição química dos óxidos formados foi feita por meio de MEV/EDS indicou que o aumento do teor de cromo não afetou a formação de óxidos durante o ensaio de oxidação isotérmica. No entanto, a formação de óxidos (mistos) com outros elementos da liga, especialmente o tungstênio, apresentou uma forte correlação com a redução do teor de alumínio. Além disso, a presença do óxido de alumínio é uma característica marcante em todas as ligas.

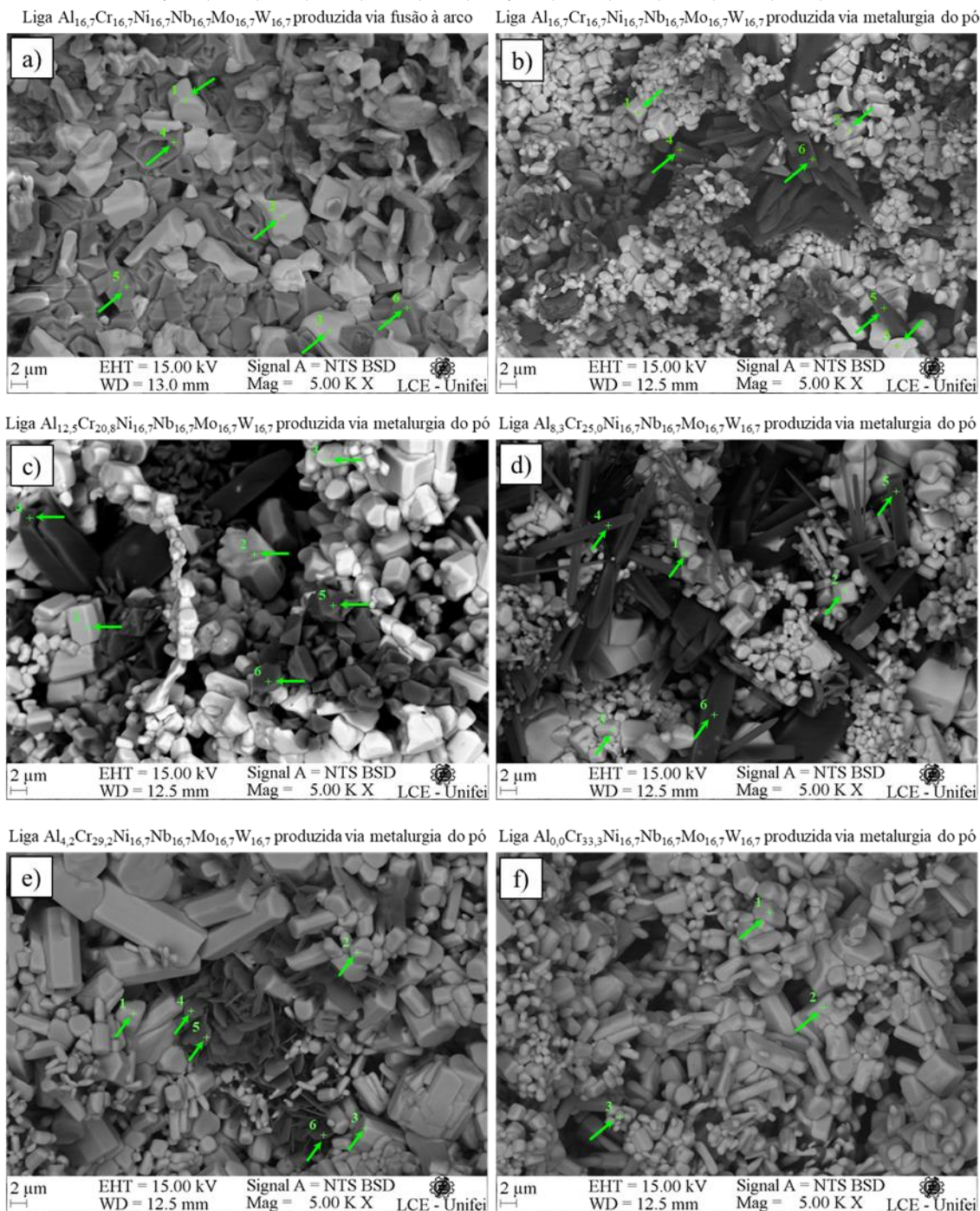
A Figura 6.4 mostra a micrografia da superfície oxidada das amostras das ligas produzidas após 200 horas de ensaio com a isoterma de 1000 °C. Os pontos destacados nesta figura são resumidos na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Óxidos formados

Liga produzida	Óxidos formados Pontos 1 à 3	Óxidos formados Pontos 4 à 6
Liga Equiatômica produzida via MP	(W, Nb, Ni, Cr)O	AlO
Liga Al _{12,5} Cr _{20,8} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	(W, Nb, Ni, Cr)O	AlO
Liga Al _{8,3} Cr _{25,0} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	(W, Nb, Ni, Cr)O	AlO
Liga Al _{4,2} Cr _{29,2} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	(W, Nb, Ni, Cr)O	(Al, Cr)O
Liga Al _{0,0} Cr _{33,3} Ni _{16,7} Nb _{16,7} Mo _{16,7} W _{16,7}	(W, Nb, Ni, Cr)O	-

Fonte: Autor

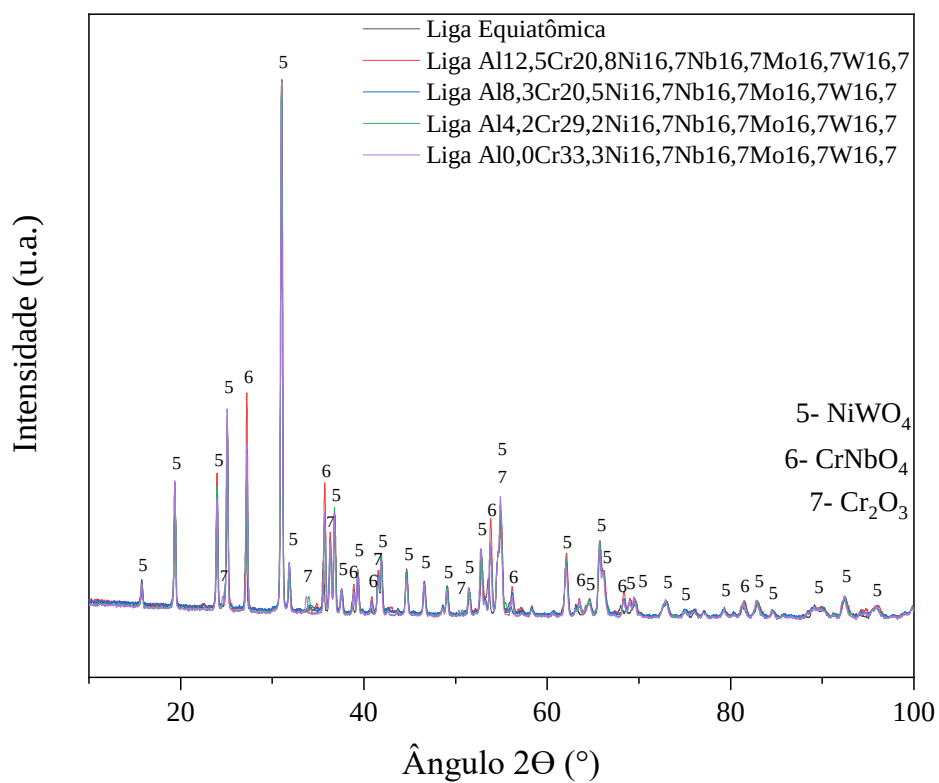
Figura 6.4 – Micrografia da superfície das amostras após ensaio de oxidação isotérmica: a) liga equiatômica, b) Liga $Al_{12,5}Cr_{20,8}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$, c) $Al_{8,3}Cr_{25,0}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$, d) $Al_{4,2}Cr_{29,2}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$, e) $Al_{4,2}Cr_{29,2}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$ e f) $Al_{0,0}Cr_{33,3}Ni_{16,7}Nb_{16,7}Mo_{16,7}W_{16,7}$



Fonte: Autor

A difração de raios X apresentada na Figura 6.5, mostra todos os difratogramas sobrepostos, indicando que ocorreu apenas a formação dos óxidos de W, Nb, Ni, Cr em todas as ligas corroborando com as análises de MEV/EDS realizadas.

Figura 6.5 – Difração de raios X de todas as ligas produzidas via metalurgia do pó após ensaio isotérmico



Fonte: Autor

7 CONCLUSÃO

As ligas multicomponentes refratárias produzidas por metalurgia do pó com moagem de alta energia apresentaram fases cristalinas semelhantes após a sinterização, indicando que a variação nas proporções de Al e Cr não exerceu influência significativa na formação das fases resultantes, somente na fração dos elementos presentes. Esses resultados confirmam a eficácia do processo de produção proposto, que foi capaz de replicar as fases obtidas pelo método de fusão, em concordância com a literatura e atendendo aos critérios das regras de Hume-Rothery e aos efeitos das ligas de alta entropia, além de alcançar uma densificação de até 95% em relação ao valor teórico.

A redução do teor de Al tende a resultar no aumento das frações dos teores dos elementos Ni, Mo e W nas soluções sólidas presentes na matriz, além de favorecer a estabilização de Nb também na matriz, ou seja, quanto menor é o teor de Al, maiores as frações desses elementos.

Os parâmetros de moagem utilizados não foram eficazes para alcançar uma granulometria uniforme nem reduzir o tamanho das partículas de forma homogênea, resultando na presença de partículas puras de W com morfologia lamelar.

A substituição de Al por Cr nas ligas promoveu a formação de óxidos mistos predominantemente os que contém Ni e W, durante o ensaio de oxidação isotérmica, resultando em uma maior concentração desses elementos nos óxidos formados. Foi observado que as ligas $\text{Al}_{0,0}\text{Cr}_{33,3}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ e $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ apresentaram a maior concentração desse óxido, respectivamente.

Com base no ganho de massa ao longo do tempo, a liga mais resistente à oxidação isotérmica é a $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, pois apresentou o menor ganho de massa, de 0,037 g/cm², após um período de 45 horas de exposição. Em seguida, vem a liga $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{20,8}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, que teve um ganho de massa de 0,041 g/cm² em 15 horas de exposição.

Em resumo, os resultados indicam que o aumento do teor de Cr teve pouca contribuição na resistência à oxidação, enquanto a redução do teor de Al favoreceu a formação de uma fração maior de óxidos contendo os elementos constituintes. A liga $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$ destacou-se como a composição com melhor resistência à oxidação em exposição prolongada em alta temperatura, sugerindo que ajustes nas proporções de Al e Cr podem otimizar ainda mais o desempenho dessas ligas refratárias.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimização dos parâmetros de processamento para produção via metalurgia do pó das ligas:

- $\text{Al}_{4,2}\text{Cr}_{29,2}\text{Ni}_{16,7}\text{Nb}_{16,7}\text{Mo}_{16,7}\text{W}_{16,7}$, devido à boa resistência à oxidação.

Análises mais detalhadas e refinadas para identificação e controle das fases formadas.

Realização de ensaios mecânicos e de oxidação das ligas em outras isotermas.

9 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALBARO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 14–20, 2000.

ASKELAND, D. R.; PHULE, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

ASM. **ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications**. 10. ed. [s.l.] ASM International, 1998. v. 7

ASTM B962 - 17. **Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle**. B962 – 17 ed. [s.l.] ASTM international, 2017.

BI, P. et al. Effect of Al on oxidation behavior of $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$) high entropy alloys. **Corrosion Science**, v. 208, n. April, 2022.

BISWAS, K.; RYU, H. J.; CAVALIERE, P. Nanocrystalline high entropy materials: processing challenges and properties introduction. **Journal of Materials Research**, v. 34, n. 5, p. 661–663, 2019.

BOSE, S. **High Temperature Coatings**. 2. ed. [s.l.: s.n.].

BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204–211, 2007.

CANAKCI, A.; VAROL, T.; OZSAHIN, S. Analysis of the effect of a new process control agent technique on the mechanical milling process using a neural network model: Measurement and modeling. **Measurement**, v. 46, n. 6, p. 1818–1827, 2013.

CHAIA, N. et al. Surface & Coatings Technology Aluminide coating on Mar-M246 nickel superalloy by halide activated pack cementation (HAPC). v. 411, n. December 2020, 2021.

CHEN, Z. et al. Effects of different melting technologies on the purity of superalloy GH4738. **Materials**, v. 11, n. 10, 2018.

DIONNE, B. G. et al. An approach to carbon control of sintering furnace atmosphere: theory and practice. **Metal Powder Report**, v. 70, n. 5, p. 247–252, 2015.

FORSMO, S. P. E. et al. Mechanisms in oxidation and sintering of magnetite iron ore green pellets. **Powder Technology**, v. 183, n. 2, p. 247–259, 2008.

FREIRE, M. N. et al. **Comportamento de compactação de mix argila/resíduo de pó de pedras**. [s.l.: s.n.]. v. 50

GAO, M. C. et al. **High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Cham: Springer International Publishing AG, 2016.

GAYTÁN, P. J. I. **Efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por enfriamiento**

ultrarrápido del compuesto intermetálico DyNi₂. [s.l: s.n.].

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice** -. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1996.

GLÓRIA, R. F. **Estudo do processo de revestimento da superliga Mar-M 246 utilizando o método de cementação em caixa ativado por haletos (HAPC).** [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2021.

HAN, Z. D. et al. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys. **Intermetallics**, v. 84, p. 153–157, 2017.

HAUSTEIN, C. H. **Oxidation–Reduction Reaction**, 2014. (Nota técnica).

HÖGANÄS. Production of Sintered Components. **Höganäs Handbook for Sintered Components**, 2013.

HOSSEINI-GOURAJOUBI, F. et al. Effect of process control agents on synthesizing nano-structured 2Mg–9Ni–Y catalyst by mechanical milling and its catalytic effect on desorption capacity of MgH₂. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 448–453, 2015.

KENNEDY, R. et al. Superalloys made by conventional vacuum melting and a novel spray forming process. **Vacuum**, v. 47, n. 6–8, p. 819–824, 1996.

KHANNA, A. S. **Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion**. 1. ed. [s.l.] ASM International, 2002.

KUMAR, P. et al. Recent progress in oxidation behavior of high-entropy alloys: A review. **APL Materials**, v. 10, n. 12, 2022.

KURGAN, N. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. **Materials and Design**, v. 52, p. 995–998, 2013.

LIU, X. J. et al. The effect of process control agents and ball to powder ratios on the electrochemical characteristics of mechanically alloyed SnS₂ anode materials. **Powder Technology**, v. 259, p. 117–124, 2014.

MADAVALI, B. et al. Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling. **Powder Technology**, v. 256, p. 251–256, 2014.

MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448–511, 2017.

MURTY, B. S.; YEH, J. W.; RANGANATHAN, S. **High Entropy Alloys**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2014.

ONAWALE, O. T. et al. Synthesis Route, Microstructural Evolution, and Mechanical Property

Relationship of High Entropy Alloys (HEAs): A Review. **Material**, v. 14, p. 3065, 2021.

OUYANG, D. et al. Oxidation behavior of the Ti₃₈V₁₅Nb₂₃Hf₂₄ refractory high-entropy alloy at elevated temperatures. **Corrosion Science**, v. 198, n. December 2021, 2022.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia microestrutura e propriedades**. 1. ed. Curitiba: Hemus S.A., 2000.

POLETTI, M. G. et al. Refractory high entropy alloys_ CrMoNbTiVWZr and Al_xCryNbMoTiVzZry(x = 0,0.6;y = 0.3,z = 0,0.6). **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 76, p. 128–133, 2018.

ROSENKRANZ, S.; BREITUNG-FAES, S.; KWADE, A. Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills. **Powder Technology**, v. 212, n. 1, p. 224–230, 2011.

SALILI, S. M. et al. Effect of ball size and ball to powder ratio variation on crystallite size and formation of nanocrystalline materials in planetary ball mill. **AIP Conference Proceedings-American Institute of Physics**, v. 127, p. 127–130, 2011.

SENKOV, O. N. et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys - A review. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 19, p. 3092–3128, 2018.

SENKOV, O. N.; ZHANG, F.; MILLER, J. D. Phase composition of a CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high entropy alloy: Comparison of experimental and simulated data. **Entropy**, v. 15, n. 9, p. 3796–3809, 2013.

SHIRASAWA, N. et al. **Prediction and fabrication of Ti-Zr-Co ternary metallic glasses based on effective atomic radius in Ti solid solution from first-principles calculations**. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2014.

SHU, J. et al. High-throughput experiment-assisted study of the alloying effects on oxidation of Nb-based alloys. **Corrosion Science**, v. 204, n. April, p. 110383, 2022.

SLAMA, C.; ABDELLAOUI, M. Microstructure characterization of nanocrystalline (Ti_{0.9}W_{0.1}) C prepared by mechanical alloying. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 54, p. 270–278, 2016.

SOTO, A. O.; SALGADO, A. S.; NIÑO, E. B. Thermodynamic analysis of high entropy alloys and their mechanical behavior in high and low-temperature conditions with a microstructural approach - A review. **Intermetallics**, v. 124, n. February, 2020.

SREERAMAGIRI, P. et al. Examining solid-state sintering of AlCoCrFeNi multi-principal element alloy by molecular simulations. **Computational Materials Science**, v. 216, n. March 2022, p. 111875, 2023.

SUK-JOONG L.KANG. Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure. **Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House**, n. ISBN 978-0-7506-6385-4., p. 9–18, 2005.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. **Research**, v. 2019, p. 1–17, 2019.

TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys. **Intermetallics**, v. 18, n. 9, p. 1779–1789, 2010.

TAN, Q. et al. Effect of processing parameters on the densification of an additively manufactured 2024 Al alloy. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 58, n. 2020, p. 34–45, 2020.

TAVARES, L. M. M. Processamento de recursos minerais I - Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação de matérias-primas minerais. 2005.

TORIKAI, D. et al. Relação entre variáveis de processo e as curvas de compactação e microestruturas obtidas. **Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2011.

TUNG, C. C. et al. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. **Materials Letters**, v. 61, n. 1, p. 1–5, 2007.

VAIDYA, M.; MURALIKRISHNA, G. M.; MURTY, B. S. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. **Journal of Materials Research**, v. 34, n. 5, p. 664–686, 2019.

VARMA, S. K. et al. Static and cyclic oxidation of Nb-Cr-V-W-Ta high entropy alloy in air from 600 to 1400 °C. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 38, n. January 2021, p. 189–196, 2020.

WANG, T. et al. Effect of Al/Ni ratio on phase, microstructure and mechanical properties of the Al_xCrFeMnNi_{2-x} high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 941, 2023.

WASEEM, O. A.; RYU, H. J. Powder Metallurgy Processing of a W_x TaTiVCr High-Entropy Alloy and Its Derivative Alloys for Fusion Material Applications. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017.

WONG-ÁNGEL, W. D. et al. Effect of copper on the mechanical properties of alloys formed by powder metallurgy. **Materials & Design**, v. 58, p. 12–18, jun. 2014.

XIONG, W. et al. Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 142, 2023.

YE, Y. F. et al. High-entropy alloy: challenges and prospects. **Materials Today**, v. 19, n. 6, p. 349–362, 2016a.

YE, Y. F. et al. High-entropy alloys: challenges and prospects. **Materials Today**, v. 19, n. 6, p. 349–362, 2016b.

YEH, J.-W. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys.pdf. **JOM**, v. 67, p. 2254–2261, 2015.

YEH, J.-W. W.; LIN, S.-J. J. Breakthrough applications of high-entropy materials. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 19, p. 3129–3137, 2018.

YEH, J. et al. Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. August 2004, p. 2533–2536, 2004.

YEH, J. Recent progress in high-entropy alloys. **European Journal of Control**, v. 31, n. May, p. 633–648, 2006.

YEH, J. W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. **Jom**, v. 65, n. 12, p. 1759–1771, 2013.

ZHANG, Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. **Progress in Materials Science**, v. 61, n. September 2013, p. 1–93, 2014.