



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO Al NA MICROESTRUTURA, DUREZA E RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS MULTICOMPONENTES PRINCIPAIS COMPOSTA POR $W_{Mo}NbTiCrAl_x$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1)

ÁGATA MAYARA PAULA PONTES

Itajubá, julho de 2024.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO AI NA MICROESTRUTURA, DUREZA E
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS MULTICOMPONENTES PRINCIPAIS
COMPOSTAS POR DE WMoNbTiCrAl_x (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1)

ÁGATA MAYARA PAULA PONTES

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

Área de Concentração: Materiais metálicos

Orientador: Prof. Dr. Geovani Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Augusto Araújo Pinto da Silva

Itajubá, julho de 2024

Dedicatória

Aos meus pais,

pela dedicação, amor e apoio incondicional.

A minha irmã e sobrinha,

pelo incentivo e amizade.

Agradecimentos

À Deus que me deu a vida, a inteligência, a coragem, e a força para eu não desistir da caminhada.

A toda minha família, pelo incentivo, suporte apoio durante todos esses anos, principalmente aos meus pais José Otávio e Márcia e minha irmã Ana Clara, pelo amor e por não me deixarem desistir nas horas de fraqueza.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Geovani Rodrigues, pelo apoio, ajuda e principalmente por todo conhecimento transmitido, e confiança no meu trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Antonio Augusto, por toda ajuda, conhecimento compartilhado, sendo essencial para o prosseguimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Miguel Angel e Prof. Dra. Begoña Saivoni, pelas contribuições o qual foram muito importantes para continuidade desta pesquisa, e também pelo acolhimento durante a estadia na Universidade Carlos III de Madri, Espanha.

A Prof. Dra. Katia Cardoso, por ceder o software Thermo-Calc para auxilio do trabalho.

Ao prof. Dr. Gilbert Silva por toda ajuda e contribuição durante o período da pós graduação.

A todos meus colegas de pesquisa, principalmente o Pedro, Susiane, Tatiane, Bruno, Leandro Serrano e Levi, por toda ajuda e por deixarem esta caminhada mais leve.

Aos meus amigos Bruna, Camila, João Pedro, Janaína e Juliana por toda ajuda e amizade, serei eternamente grata.

Aos professores e funcionários do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, os quais tiveram disponibilidade e paciência para auxiliar e apoiar-me nesta jornada.

A CAPES, pelo incentivo financeiro.

“A ciência progride quando as observações nos forçam a mudar as nossas ideias preconcebidas.”

Vera Rubin

RESUMO

Ligas de metais refratários multicomponentes têm sido objeto de estudo com o objetivo de competir com as superligas de níquel, devido às suas elevadas temperaturas de fusão e às propriedades mecânicas promissoras, como alta dureza e alta tensão ao escoamento em temperaturas elevadas. Contudo, uma desvantagem significativa dessas ligas é sua baixa resistência à oxidação em altas temperaturas. Para contornar esse problema, sabe-se que a adição de alumínio contribui para melhorar a resistência à oxidação, formando uma camada protetora de alumina, além de reduzir a densidade. Este estudo analisou a influência do alumínio na microestrutura, densidade, dureza e resistência à oxidação de cinco novas ligas refratárias multicomponentes produzidas por fusão a arco a partir de elementos brutos, $W\text{MoNbTiCrAl}_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1) (mol %). As análises microestruturais foram realizadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX) em todas as condições das ligas (fundidas e tratadas termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas), com análises de difração de retroespalhamento de elétrons (EBSD) nas ligas tratadas. O software ThermoCalc auxiliou na interpretação dos resultados experimentais em relação às fases em equilíbrio e suas composições. As ligas fundidas exibiram uma fase CCC altamente segregada com estrutura dendrítica. Após o tratamento térmico, as ligas mantiveram predominantemente a fase CCC, com menor quantidade de precipitação da fase Laves. Testes de nanoindentação revelaram que a adição de alumínio aumentou a dureza de 10,5 para 12,2 GPa, enquanto a densidade da liga diminuiu com o aumento do teor de alumínio, passando de 9,7982 para 8,7745 g/cm^3 . Quanto aos ensaios termogravimétricos (TGA), o alumínio demonstrou benefícios para melhorar a resistência à oxidação. A liga Al0,25 apresentou o maior ganho de massa, cerca de 40 mg/cm^2 , enquanto a liga Al1 mostrou o menor ganho de massa, aproximadamente 9 mg/cm^2 .

ABSTRACT

Multi-principal element alloys based on refractory metals have been the subject of study with the aim of competing with nickel super alloys due to their high melting temperatures and promising mechanical properties such as high hardness, thermal stability, and elevated temperature yield strength. However, a major drawback of refractory metal-based alloys is their low oxidation resistance at high temperatures. To overcome this problem, it is known that the addition of aluminum helps to improve resistance to oxidation, forming a protective layer of alumina in addition to reducing density. This study analyzed the influence of aluminum on the microstructure, hardness, and oxidation resistance of five new multicomponent refractory alloys produced by arc melting from raw elements, $W\text{MoNbTiCrAl}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1$) (mol %). Microstructural analyses were carried out by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction in all alloy conditions (cast and heat treated at 1200 °C for 24 hours), with electron backscattered diffraction (EBSD) analyses in the treated alloys. ThermoCalc software assisted in interpreting experimental results regarding equilibrium phases and their compositions. The cast alloys exhibited a highly segregated BCC phase with a dendritic structure. After heat treatment, the alloys predominantly maintained the BCC phase, with minor precipitation of the Laves phase. Nanoindentation tests revealed that the addition of aluminum increased hardness from 10.5 to 12.2 GPa, while the density of the alloy decreased with increasing aluminum content, from 9.7982 to 8.7745 g/cm³. In thermogravimetric tests (TGA), aluminum demonstrated benefits in improving oxidation resistance. The Al_{0.25} alloy showed the highest mass gain, approximately 40 mg/cm², while the Al₁ alloy showed the lowest mass gain, approximately 9 mg/cm².

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Exemplificação do número total de composições equiatômicas com número total de elementos principais. E ilustração das composições entre ligas tradicionais e MPEAs em um diagrama de fases.....	6
Figura 2-Representação de uma estrutura cristalina CCC comparando a distorção de uma rede com 1 elemento e outra com 5 elementos.....	12
Figura 3-Representação esquemática da energia potencial durante a migração do átomo de Ni. A diferença de energia potencial média (MD) após cada migração para um metal puro é zero, enquanto para HEA é.....	13
Figura 4-Aumento da dureza na liga $Al_xCoCrCuFeNi$ conforme aumento da	14
Figura 5-Comparação da tensão de escoamento em função da temperatura das HEAs refratárias $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ e $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ e de duas superligas, Inconel 718 e Haynes 230.	18
Figura 6-Microestrutura da liga $Mo_{20}W_{20}Al_{20}Cr_{20}Ti_{20}$ bruta de solidificação e homogeneizada a 1200	22
Figura 7-Representação das estruturas cristalinas das fases de Laves (a) C15, (b) C14 e (c) C36.	23
Figura 8- Micrografia das ligas $Al_{25}V_{25}Nb_{25}Cr_{25}$ e $Al_{20}V_{20}Nb_{20}Cr_{20}Ti_{20}$, contendo as fases Laves C14 e CCC.....	24
Figura 9-Micrografia de uma MPEA contendo as fases CCC/B2.	25
Figura 10- Imagem BSE e mapas elementares de raios X de escala de óxidos formados na liga $Nb_{1,3}Si_{2,4}Ti_{2,4}Al_{3,5}Hf_{0,4}$ após oxidação por 100h à 1200 °C.....	29
Figura 11-Estabilidade termodinâmica de elementos presentes em ligas multicomponentes com metais.....	30
Figura 12- Constante da taxa de oxidação de metais refratários puros (Zr, W, Nb e Ta) em função da variação de temperatura de 700 a 1100 °C.	31
Figura 13-Tipos de mecanismos de oxidação observados em MPREA (a) mecanismo I, (b) mecanismo II, (c) mecanismo III, (d) mecanismo IV.....	35
Figura 14 Valores de microdureza para a MPEA $NbVTiZrAl_x$ ($x = 0, 0.31, 1$ e 1.8), calculados pelo método policristalino (vermelho), vidro metálico (azul), experimental (verde), retirados de (SENKOV et al.,	39
Figura 15-Fluxograma do procedimento experimental das MPEA $WMoNbTiCrAl_x$ ($x = 0; 0,25; 0,5;$	43
Figura 16- Fluxograma referente à caracterização microestrutural das MPEAs.	45
Figura 17- Diagramas fração de fase vs temperatura (simulados em equilíbrio) de ligas de elementos	

<p>multiprincipais: (a) WMoNbTiCr, (b) WMoNbTiCrAl_{0,25}, (c) WMoNbTiCrAl_{0,5}, (d) WMoNbTiCrAl_{0,75} e (e)</p> <p>Figura 18-Padrão de difração de raios X das ligas WMoNbTiCrAl_x na condição bruta de solidificação, b) mudança da posição dos picos principais em função do teor de Al.....</p> <p>Figura 19-Micrografias (MEV/BSE) das ligas (a) Al₀, (b) Al_{0,25}, (c) Al_{0,5}, (d) Al_{0,75} e (e) Al₁ na condição bruta de fusão</p> <p>Figura 20- Difratoogramas de raios X das ligas WMoNbTiCrAl_x tratadas termicamente (1200 °C/24h).....</p> <p>Figura 21-Refinamento de Rietveld pelo software GSAS II das ligas (a) Al₀, (b) Al_{0,25}, (c) Al_{0,5}, (d) Al_{0,75} e (e) Al₁ tratadas termicamente (1200 °C/24h).</p> <p>Figura 22Micrografias (MEV/BSE) das ligas (a) Al₀, (b) Al_{0,25}, (c) Al_{0,5}, (d) Al_{0,75} e (e) Al₁ na condição tratada termicamente.</p> <p>Figura 23-Micrografias da liga WMoNbTiCrAl a) Mapas EDS da distribuição dos elementos químicos, b) Imagem EBSD com figura de polo inverso (IPF).....</p> <p>Figura 24-Imagens PRIAS (Sistema de Análise de Padrão de Região de Interesse), mapas IPF com grãos reconstruídos e identificação de diferentes fases obtidas a partir de mapas EBSD das ligas na condição tratada termicamente: (a-c) Al₀, (d-f) Al_{0,25}, (g-i) Al_{0,5} (j-l) Al_{0,75} e (m-o) Al₁.</p> <p>Figura 25-Comparação da fração volumétrica da fase CCC calculados pelo Thermo-Calc a 1200 °C e por refinamento pelo método de Rietveld das amostras experimentais tratadas termicamente a 1200 °C/24h. Eixo x encontra-se as ligas, eixo y a quantidade de fases CCC e eixo z os valores da fração volumétrica de cada fase.....</p> <p>Figura 26-Comparação da fração volumétrica da fase Laves calculados pelo Thermo-Calc a 1200 °C e por refinamento pelo método de Rietveld das amostras experimentais tratadas termicamente a 1200 °C/24h. No eixo x encontra-se as ligas, eixo y a quantidade de fases Laves (C15 e C14) e no eixo z os valores da fração volumétrica de cada fase.</p> <p>Figura 27 Composição das fases por EDS em linha (a) CCC e Laves C15 da liga WMoNbTiCrAl_{0,25} e (b) CCC e Laves C14 da liga WMoNbTiCrAl, ambas na condição tratada termicamente.</p> <p>Figura 28-Composição das fases CCC (a) e Laves-C14 (b) e através do calculo por Thermo-calc, das ligas WMoNbTiCrAl_x (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) à 1200 °C.....</p> <p>Figura 29-Ilustração das estruturas cristalinas da Laves C14 e C15 gerado pelo software Vesta, seguindo a composição e transformação ocorridas neste trabalho (a) referente as composição encontrada nas ligas Al₀ e Al_{0,25} e (b) composição encontrada para as ligas Al_{0,5}, Al_{0,75} e Al₁... ..</p> <p>Figura 30-Relação entre densidade teórica ($\rho_{\text{teórico}}$) representada pelas barras roxas, densidade</p>	<p>49</p> <p>51</p> <p>53</p> <p>55</p> <p>56</p> <p>58</p> <p>60</p> <p>62</p> <p>64</p> <p>64</p> <p>65</p> <p>66</p> <p>67</p>
--	---

experimental	68
Figura 31-Vista superior da indentação do ensaio de microdureza Vickers da liga Al0,5 na condição tratada termicamente (1200°C/24h).....	69
Figura 32-Dureza em função da densidade de MPEAs contendo Al. Os pontos destacadas são das ligas tratadas termicamente neste trabalho (●) e as demais são: □ (Bhardwaj et al. 2021), ▲ (Li et al. 2022), ◆ (Senkov et al., 2014),	70
Figura 33-Micrografia de MEV do mapa de nanoindentação retirado da liga Al0,5 na condição tratada termicamente (1200 °C/24h) e as fases correspondentes.	71
Figura 34- Mapas de contorno de dureza e módulo(a-c), histogramas de distribuição de dureza e módulo (b-d) da liga Al0 na condição tratada termicamente (1200° C/ 24h).....	73
Figura 35-Mapas de contorno de dureza e módulo(a-c), histogramas de distribuição de dureza e módulo (b-d) da liga Al0,25 na condição tratada termicamente (1200° C/ 24h).....	74
Figura 36-Mapas de contorno de dureza e módulo(a-c), histogramas de distribuição de dureza e módulo(b-d) e (e) imagem via MEV da nanoindentação da liga Al0,5 na condição tratada termicamente.....	75
Figura 37-Mapas de contorno de dureza e módulo (a-c), histogramas de distribuição de dureza e módulo (b-d) e (e) imagem via MEV da nanoindentação da liga Al0,75 na condição tratada termicamente.....	76
Figura 38-Mapas de contorno de dureza e módulo (a-c), histogramas distribuição de dureza e módulo (b-d) da liga Al1 na condição tratada termicamente (1200° C/ 24h).....	77
Figura 39-Curvas de variação da massa (Δm) em função do tempo na temperatura de 800 °C (a), linearização das curvas (b) e curvas variação da massa (Δm) em função do tempo elevado a “n” (c), das ligas.....	79
Figura 40-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0 na temperatura de 800 °C (a), linearização da curva (Δm) pelo tempo $0 < t < 40h$ (b) e linearização da curva (Δm) pelo tempo e.....	81
Figura 41-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0,25 na temperatura de 800 °C.	83
Figura 42-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0, 5 na temperatura de 800 °C.	83
Figura 43-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0,75 na temperatura de 800 °C.	84
Figura 44-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al1 na temperatura de 800 °C.	84

Figura 45-Morfologia macroscópica da superfície de Al 0, Al 0,25, Al 0,5, Al 0,75 e Al 1 durante antes e após oxidação à 800 °C.....	86
Figura 46-Difratograma da MPEA Al 0 exposta a 800 °C por 150h.....	87
Figura 47-Difratograma da MPEA Al0,25 exposta a 800 °C por 150h.....	88
Figura 48-Difratograma da MPEA Al 0,5 exposta a 800 °C por 150h.....	88
Figura 49-Difratograma da MPEA Al0,75 exposta a 800 °C por 150h.....	89
Figura 50-Difratograma da MPEA Al 1 exposta a 800 °C por 150h.....	89
Figura 51-Micrografia da seção transversal da liga Al0,5 modo BSD após exposição à 800 °C por 150h, (a,b) mapeamento elementar da camada de óxidos e do substrato metálico(c).....	93
Figura 52-Micrografia da seção transversal da liga Al0,75 modo BSD após exposição à 800 °C por 150h, (a,b) mapeamento elementar da camada de óxidos e do substrato metálico(c).....	95
Figura 53-Micrografia da seção transversal da liga Al1 modo BSD após exposição à 800 °C por 150h,(a,b) mapeamento elementar da camada de óxidos e do substrato metálico(c).....	97
Figura 54-Comparação da resistência à oxidação das MPEAs retiradas da literatura com as desenvolvidas neste trabalho.	99
Figura 55-Representação do mecanismo de oxidação nas MPEAs (a) Al0 (b) Al0,25, (c) Al0,5, (d) Al0,75 e (e) Al1 a 800 °C por 150h.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Entropia configuracional em função de R para ligas equiatômicas com até 13 elementos.....	8
Tabela 2- Relação entre componentes, características, arranjo dos átomos e exemplos de ligas tradicionais e.....	..9
Tabela 3- Comparação dos valores de ΔH^{mis} , ΔS^{mis} e ΔG^{mis} de fases elementares, intermetálicas, compostos e soluções sólidas aleatórias para MPEAs com n componentes.	11
Tabela 4- Relação entre composição de MPREAs e suas respectivas propriedades e fases.	20
Tabela 5- Informações cristalográficas das principais fases encontradas nas ligas refratárias de alta entropia.	21
Tabela 6- Relação entre MPREAs desenvolvidas e suas respectivas fases.	22
Tabela 7- Relação entre MPREAs desenvolvidas e suas respectivas fases.	24
Tabela 8- Relação entre MPREAs desenvolvidas e suas respectivas fases.	25
Tabela 9- Relação entre óxidos frequentemente encontrados em MPEAs e suas principais características.	27
Tabela 10- Solubilidade de O nos metais refratários puros a 1000 °C.	30
Tabela 11- Relação entre as fases formadas contendo Al e entalpia de mistura (ΔH_{mis}).	36
Tabela 12- Informações quanto à: fases formadas, condição de processo, dureza e densidade de MPEAs com elementos refratários selecionadas da literatura.	38
Tabela 13- Relação entre MPEAs contendo Al, processamento e resistência à oxidação em temperaturas	40
Tabela 14- Composições (At. %) das ligas estudadas neste trabalho.	43
Tabela 15- Composição química global em (At. %) das ligas WMoNbTiCrAl _x medidas por EDS na condição bruta de solidificação.	50
Tabela 16- Composição química em (At. %) das ligas brutas de solidificação WMoNbTiCrAl _x medidas por EDS nas regiões dendríticas (D) e interdendríticas (ID) e a região identificada como “1”.	54
Tabela 17- Fases encontradas para cada liga no Refinamento pelo software GSAS 2 e suas respectivas frações volumétricas e parâmetro de rede.	56
Tabela 18- Composição química em (At. %) das fases CCC1, CCC2, Laves segregação dos elementos mais leves das ligas WMoNbTiCrAl _x na condição tratada termicamente.	59
Tabela 19- Valores das constantes da taxa de oxidação (K_p), ordem cinética de oxidação (n), variação	80

Tabela 20- Valores do índice da taxa de oxidação (n), constante das taxas de oxidação linear (Kl) e parabólica (Kp) e confiabilidade do ajuste (R ²) em função da variação do ganho de massa pelo tempo de exposição na temperatura de 800 °C.....	85
Tabela 21-Relação valores iniciais (raio, altura e massa) das ligas WMoNbTiCrAl _x (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1).	86
Tabela 22-Representação da estrutura e informações cristalográficas dos óxidos identificados nas camadas das	90
Tabela 23-Composição química em (At. %) da seção transversal da liga Al _{0,5} após ensaio de TGA (800 °C/150h) medida por EDS.	92
Tabela 24- Composição química em (At. %) da secção transversal da liga Al 0,75 após ensaio de TGA(800°C/100h) medida por EDS.	94
Tabela 25-Composição química em (At. %) da secção transversal da liga Al 1 após ensaio de TGA (800 °C/100h) medida por EDS.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

At.	Atômico
CALPHAD	Calculation of phase diagrams
CCA	Concentrated complex alloys- ligas concentradas complexas
CCC	Cubico de corpo centrado
CIF	Crystallography information framework
CFC	Cubico de face centrada
DRX	Difração de raios X
EBS	Elétron Backscatter Diffraction
EDS	Energia dispersiva de raios X
H	Entalpia
HC	Hexagonal compacta
HEA	High entropy alloys – ligas de alta entropia
HEBM	High energy ball milling
IM	Intermetálicos
G	Energia livre de Gibbs
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPEA	Multi-principal element alloys-ligas com multicomponentes principais
PRIAS	Pattern Region of Interest Analysis System
S	Entropia
SPS	Spark Plasma Sintering
T	Temperatura
T _m	Temperatura de fusão
VEC	Concentração de elétrons de valência
VESTA	Visualization for electronic and structure analysis
Vol.	Volume
Wt.	Peso

LISTAS DE SÍMBOLOS

ΔS	Entropia configuracional de mistura
ΔH	Entalpia de mistura
ΔG	Diferença da energia livre de Gibbs
K_p	Constante de taxa de oxidação parabólica
K_l	Constante de taxa de oxidação linear
P	Densidade
μ	Mícrom
Ω	Parâmetro Ω
Δr	Diferença de raio atômico
$\Delta \chi$	Diferença de eletronegatividade
VEC	Concentração de elétrons de valência
$^{\circ} C$	Graus Celsius
K	Kelvin
R	Constante dos gases 8,314 J/mol K
K	Constante de Boltzmann $1,380649 \times 10^{-23}$ J/K
Å	Angstrom
G	Energia livre de Gibbs

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	JUSTIFICATIVA.....	3
1.2	OBJETIVOS.....	4
1.2.1	Objetivo Geral.....	4
1.2.2	Objetivos Específicos.....	4
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1	SURGIMENTO DAS LIGAS DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS PRINCIPAIS(MPEAs) E LIGAS DE ALTA ENTROPIA (HEA).....	5
2.2	DEFINIÇÕES DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA (HEAs) LIGAS DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS PRINCIPAIS (MPEAs) OU DE LIGAS CONCENTRADAS COMPLEXAS (CCAs).....	7
2.3	OS QUATRO EFEITOS PRINCIPAIS NAS MPEAs ou HEAs.....	10
2.3.1	Efeito da alta entropia configuracional.....	10
2.3.2	Efeito da distorção severa da rede.....	11
2.3.3	Efeito da difusão lenta.....	12
2.3.4	Efeito Coquetel.....	14
2.4	PROJETO PARA ELABORAÇÃO DE MPEAs.....	15
2.4.1	Parâmetros empíricos.....	15
2.5	LIGAS MULTICOMPONENTES PRINCIPAIS COM ELEMENTOS REFRAATÓRIOS.....	16
2.5.1	MPEA contendo Cr, Ti, Zr e Al.....	19
2.5.2	Principais fases nas MPEAs.....	21
2.5.3	Oxidação nas MPEAs.....	26
2.6	EFEITO DO Al NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICASE QUÍMICAS.....	36
2.6.1	Efeito do Al na microestrutura das MPEA.....	36
2.6.2	Efeito do Al nas propriedades mecânicas das MPEA.....	37
2.6.3	Efeito do Al na resistência à oxidação nas MPEA.....	40
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43

3.1	VISÃO GERAL.....	43
3.2	CÁLCULOS TERMODINÂMICOS (CALPHAD)	43
3.3	MATERIAIS	44
3.4	MÉTODOS.....	44
3.4.1	Elaboração das ligas.....	44
3.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	44
3.5.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	45
3.5.2	Difratometria de raios X	45
3.5.3	Refinamento pelo método de Rietveld pelo Software GSAS II.....	46
3.5.4	Ensaio de nanodureza e microdureza Vickers	46
3.5.5	Cálculo da densidade	46
3.5.6	Ensaio Termogravimétrico (TGA).....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	CÁLCULOS TERMODINÂMICOS.....	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS BRUTAS DE FUSÃO....	50
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS TRATADAS TERMICAMENTE	54
4.4	DENSIDADE E MICRODUREZA VICKERS	68
4.5	NANODUREZA DAS LIGAS TRATADAS TERMICAMENTE.....	70
4.6	ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO.....	78
4.6.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	78
4.6.2	Análise microestrutural da superfície das ligas após oxidação a 800 °C.....	86
4.6.3	Análise microestrutural da seção transversal após ensaio de oxidação a 800 °C	91
4.7	MECANISMO DE OXIDAÇÃO DAS MPEAs $W_{Mo}NbTiCrAl_x$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1).....	99
5	CONCLUSÃO.....	103
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	104
7	REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

Superligas à base de Ni monocristalinas são amplamente utilizadas como matéria turbinas em motores a jato. No entanto, seu limite de operação é pouco superior a 1100 °C. Esses materiais são utilizados em ambiente com temperaturas mais elevadas, mas contam com sofisticados sistemas de revestimento de barreira térmica para manter a temperatura de uso abaixo desse limite. Porém, a utilização de barreiras térmicas e sistemas de refrigeração reduz significativamente a eficiência do motor. E, por isso, o desenvolvimento de ligas metálicas com ponto de fusão mais alto é um desafio para atender a demanda de aumento de temperatura da operação de motores a jato da próxima geração (Lin et al., 2024; Zhou et al., 2023; Butler et al., 2022; Butler et al., 2019).

Ligas de alta entropia (High entropy alloys-HEAs) ou ligas de multicomponentes principais (Multi-principal element alloys-MPEAs) são termos utilizados para uma nova classe de ligas metálicas, surgidas em 2004, que tem como característica a composição base contendo vários elementos principais e não somente um elemento base principal, como observa-se em ligas tradicionais. Estas ligas, no início das pesquisas tinham motivações distintas, onde as desenvolvidas por (Yeh et al., 2004) baseava-se na formação de uma única fase de solução sólida (ex. CCC ou CFC) que seria estabilizadas pela alta entropia configuracional, em detrimento à formação de fases intermetálicas potencialmente frágeis (Kilmametov et al., 2019; Pickering; Jones, 2016), e para isto deveriam conter pelo menos 5 elementos com composição entre 5 e 35 At. %. A motivação do grupo de pesquisa liderada por (Cantor et al., 2004) foi em desenvolver ligas com multicomponentes principais baseando-se no espaço central do diagrama de fases, não necessariamente enfatizando o efeito da entropia configuracional. Por meio deste conceito pode-se obter uma grande variedade de composição e desenvolvimento de inúmeras ligas, com aplicação estrutural e funcional (Senkov et al., 2010).

Dentro deste conceito, em 2010 surgiram MPEAs com elementos refratários, Senkov et al. (2010) foram os precursores nestes estudos, onde desenvolveram duas ligas, $W_{25}Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}$ (At. %) e $W_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}V_{20}$ (At. %), com concentrações equiatômicas, pelo processo de fusão a arco. Encontraram uma única fase de solução sólida de estrutura CCC e microdureza Vickers (HV) de 4455 ± 185 MPa e 5250 ± 281 MPa, da liga quaternária e quinária, respectivamente. Destaca-se o ponto de fusão da liga $W_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}V_{20}$ sendo

superior a 2500°C e limite de resistência específica à compressão de 405 MPa a 1600°C (Li et al., 2020; Senkov et al., 2011).

Dentre as propriedades e características das ligas refratárias com multicomponentes pode-se citar alta tensão ao escoamento da liga $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ (At. %) em temperaturas de 1000 °C (805 MPa) e 1600 °C (470 MPa), boa estabilidade microestrutural em altas temperaturas, e alta dureza. No entanto, quando compostas por apenas elementos refratários como W, Mo, geralmente possuem baixa ductilidade em temperatura ambiente, alta densidade e baixa resistência à oxidação e corrosão em temperaturas elevadas, o que limita seu uso e incentiva pesquisas para melhoria das propriedades e processabilidade. Com a intenção em melhorar tais propriedades, a adição de elementos como Ti, Al, Zr, Cr, Si, entre outros, foram considerados (Senkov; Miracle; Chaput, 2018). O efeito da adição dos elementos citados nas MPEAs foi estudado como, por exemplo, nos sistemas TaNbMoCrTiAl, CrMoNbTiW e NbZrTiCrAl (Kilmametov et al., 2019, Raman et al., 2018 e Zhang et al., 2019).

Dentre os elementos leves, um dos mais estudados é o Al (Li et al., 2022; Sheikh et al. 2020), pois tende a ser benéfico, não apenas para melhorar a resistência à oxidação, mas também ajudar a reduzir a densidade. Por outro lado, este elemento precisa ser adicionado com cuidado às composições das ligas, uma vez que se sabe que o Al pode estabilizar fases secundárias indesejadas como a fase Laves e a fase μ (Soni et al., 2020; Zhu et al., 2020; Müller et al., 2020; Whitfield et al., 2020). A formação destas novas fases pode reduzir ainda mais a ductilidade à temperatura ambiente, levando à fragilização, que podem resultar em fratura frágil catastrófica (Müller et al., 2020; Whitfield et al., 2020). Com base nisso, o objetivo do presente trabalho é analisar a influência do teor de Al na microestrutura, dureza, densidade e resistência à oxidação de MPEAs em concentração molar à base de $W_{20}Mo_{20}Nb_{20}Ti_{20}Cr_{20}Al_x$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1) tanto nas condições fundidas quanto tratadas termicamente (1200 °C/24 h).

1.1 JUSTIFICATIVA

Com avanço da ciência e da tecnologia, a demanda para ligas com excelentes propriedades mecânicas que atuam em altas temperaturas é cada vez mais requisitado no campo aeroespacial, veículos hipersônicos e propulsão a jato de alto Mach, reatores de energia nuclear, de defesa, metalurgia e outros campos que trabalham em altas temperaturas (Gao et al., 2020; Liu; Liu; Xin, 2021; Raman et al., 2018). Ligas à base de Ni geralmente são utilizadas para aplicações que necessitam de boa resistência à oxidação em altas temperaturas aliadas a ótimas propriedades mecânicas a 1000 °C ou superior, porém seu uso em temperaturas operacionais mais altas é limitado devido a sua temperatura solvus e temperaturas de fusão, pois é próxima a temperatura de operação de turbinas de aeronaves (Gao et al., 2020; Senkov; Miracle; Chaput, 2018). Alternativas promissoras estão em ligas à base de metais refratários. Ligas refratárias convencionais exibem temperatura de fusão mais alta que as superligas de Ni e superior resistência mecânica em temperaturas elevadas, contudo são severamente deficientes na resistência à oxidação, pois geralmente tendem a formar óxidos deletérios como, por exemplo, Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , e óxidos voláteis (WO_3 e MoO_3) o que implica na redução de aplicações estruturais (Butler et al., 2022a).

Ligas multicomponentes principais contendo elementos refratários são boas candidatas para concorrer com as superligas de Ni, pois além de apresentarem alto ponto de fusão também possuem boa estabilidade térmica microestrutural aliadas a boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas. Por permitir o uso de uma grande faixa de elementos e sujeitos a uma grande variação de concentração, há inúmeras possibilidades em encontrar uma composição que supra tais necessidades, como alta temperatura de fusão, densidade razoável, boa resistência à oxidação, boa estabilidade térmica e boa ductilidade em temperatura ambiente.

Seguindo tais premissas a escolha dos elementos para o desenvolvimento das MPEAs deste trabalho foi de: (i) W, Mo e Nb devido ao alto ponto de fusão, mesma estrutura cristalina CCC, (ii) Al e Cr, pois formam camadas protetoras através de filmes contínuos de Al_2O_3 e Cr_2O_3 , obstruindo a difusão direta do O no metal base contribuindo para proteção em temperaturas elevadas (iii) e o Ti contribui para diminuir a densidade, além de apresentar rede CCC em temperaturas elevadas (Chen et al., 2016; Gorr et al., 2015; Senkov; Miracle e Chaput, 2018).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo analisar a influência do Al na microestrutura e na resistência à oxidação sob atmosfera de laboratório em temperatura de 800 °C nas ligas com multicomponentes principais (MPEAs) WMoNbTiCrAx (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1).

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir ligas com multicomponentes principais à base de metais refratários com adição de Al; WMoNbTiCrAx (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) (mol. %);
- Analisar a evolução microestrutural conforme adição de Al na condição bruta de solidificação e após tratamento térmico;
- Avaliar a interferência do Al em relação a propriedades tais como: dureza, módulo de elasticidade e densidade;
- Analisar o comportamento das ligas WMoNbTiCrAx (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) (mol. %), na resistência à oxidação na temperatura de 800 °C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

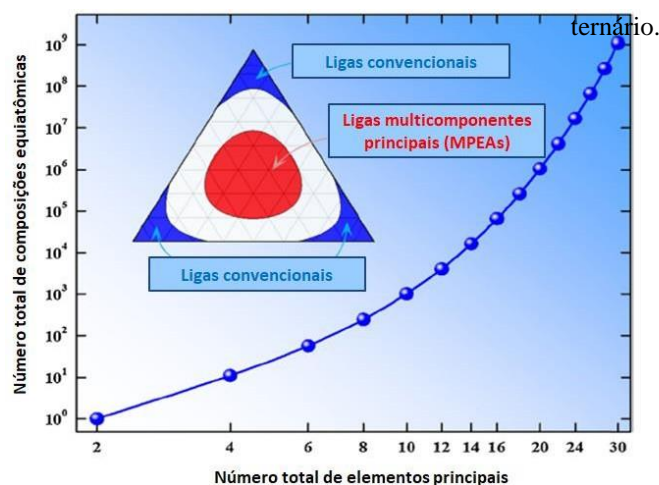
2.1 SURGIMENTO DAS LIGAS DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS PRINCIPAIS (MPEAs) E LIGAS DE ALTA ENTROPIA (HEA)

O primeiro estudo sobre ligas multicomponentes ocorreu no final do século XVIII quando o cientista e também metalúrgico alemão Franz Karl Achard empreendeu pesquisas envolvendo ligas equimassa que englobavam entre 5 a 7 elementos metálicos. Em 1788, Achard publicou um livro em francês, intitulado “*Recherches sur les Propriétés des Alliages Métallique*” no qual divulgou mais de 900 composições de ligas com os metais Cu, Sn, Pb, Zn, Bi, Sb, As, Ag, Co e Pt, (Murty et al., 2019).

O campo que abrange as ligas de alta entropia ou High entropy alloys (HEAs) surgiu em 2004 a partir de 2 artigos publicados separadamente, por 2 grupos de pesquisas distintas e com diferente motivações, intitulados por *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys* (Cantor et al., 2004) e *Nanostructured high-entropy alloys with multiprincipal elements—novel alloy design concepts and outcomes* (Yeh et al., 2004).

O grupo de pesquisa liderado por Brian Cantor tinha por motivação investigar a região central inexplorada do espaço das fases de ligas com multicomponentes, ou seja, este conceito implica em que ao usar misturas concentradas de vários elementos como uma nova base de liga, as regiões centrais dos diagramas de fases multicomponentes forneceriam um número amplo de base de ligas novas e inexploradas (Gorsse; Couzinié; Miracle, 2018), como exemplificado na Figura 1 que ilustra o número de composições em função da quantidade de elementos principais e o crescimento exponencial de ligas que podem ser produzidas a partir destes parâmetros (Cantor, 2014).

Figura 1- Exemplificação do número total de composições equiatômicas com número total de elementos principais. E ilustração das composições entre ligas tradicionais e MPEAs em um diagrama de fases



Fonte: Adaptado, (Ye *et al.*, 2016).

O estudo desenvolvido que forneceu este conceito de ligas multicomponentes compreendendo um grande número de constituintes foi descrito por Vincent em 1981, sob a orientação de seu professor, Cantor (Vincent, 1981). Este estudo envolveu 20 componentes diferentes na composição de uma liga mantendo proporções equiatômicas ou quase equiatômicas. Após este trabalho, houve um intervalo de tempo até que estudos semelhantes fossem conduzidos por Knight em 1997, quando publicou os resultados de sua tese sobre ligas multicomponentes em Oxford (Knight, 1997). Em 2000, Isaac Chang refez os experimentos da tese de Vincent e Cantor, publicando os resultados sobre a liga multicomponente equiatômica, $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$, intitulado “*Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*” em 2004, chamando a atenção da comunidade científica por esta liga apresentar uma única fase de solução sólida, CFC (Cantor, 2014; Cantor *et al.*, 2004; Murty *et al.*, 2019).

O grupo de pesquisa liderado por Yeh *et al.* (2004) da National Tsing Hua University, em Taiwan, tinha por motivação que a entropia de mistura desempenharia um papel crucial na redução do número de fases presentes, denominando-as "ligas de alta entropia", sendo esta forma adotada para definir esse novo grupo de ligas metálicas (Cantor, 2014; Murty *et al.*, 2019). Esta definição tem por finalidade a formação de ligas monofásicas de solução sólida em vez de microestruturas contendo fases intermetálicas, onde a entropia é controlada pela composição da liga (Gorsse; Couzinié; Miracle, 2018).

É importante destacar que, ligas multicomponentes, em geral, não exibem alta entropia configuracional (termo adotado por Yeh *et al.*), estas ligas apresentam um número

surpreendentemente pequeno de fases com amplas faixas de solubilidade, causadas em parte pelo efeito de alta entropia (Cantor, 2014). E, por fim estudos adicionais com ligas similares também foram conduzidos por Ranganathan em 2003, descrevendo-as como “coquetéis de multimateriais”.

Atualmente esta nova classe de ligas é conhecida por diversos nomes, onde os mais usuais são: ligas de alta entropia (high entropy alloys - HEAs), ligas de múltiplos elementos principais (multi-principal element alloys – MPEAs) e ligas concentradas complexas (complex concentrated alloys - CCAs) (Coury; Kaufman; Clarke, 2019), onde cada uma destas possui uma definição para distingui-las.

2.2 DEFINIÇÕES DE LIGAS DE ALTA ENTROPIA (HEAs) LIGAS DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS PRINCIPAIS (MPEAs) OU DE LIGAS CONCENTRADAS COMPLEXAS (CCAs)

A forma convencional para desenvolver novas ligas é baseada em um elemento principal, onde este tende a suprir as propriedades primárias requeridas, e geralmente adicionam-se outros elementos para conferir propriedades secundárias ao material, formando assim, uma família de ligas, como por exemplo, superligas à base de Ni, entre outras (Cantor, 2014).

Antes de introduzir a definição de HEAs é necessário entender a entropia de mistura e configuracional das ligas, a partir da mistura de elementos puros. Por meio do princípio da termodinâmica estatística de Boltzmann, a entropia de um sistema pode ser expressa como (Zhang, 2019, Gao et al., 2016):

$$\Delta S_{conf} = k \ln w \quad (1)$$

Onde, k é a constante de Boltzmann e w é a probabilidade termodinâmica que representa número total de estados microscópicos contido no estado macroscópico. Para uma solução sólida com n componentes aleatórios, em que o i -ésimo componente tem fração molar X_i , a configuração de entropia ideal por mol é dada por: (Pickering; Jones, 2016; Yeh; Liaw; Zhang, 2016, Zhang, 2019).

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (2)$$

Onde, R é a constante dos gases, 8,314 J/mol k.

Se considerar uma liga equiatômica no estado líquido ou de solução sólida a entropia configuracional por mol pode ser calculada por (Gao et al., 2016; Murty et al., 2019):

$$\Delta S_{conf} = -K \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (3)$$

A Tabela 1 mostra os valores da entropia configuracional em função da constante dos gases (R) para ligas equiatômicas com até 13 componentes. Observa-se que a entropia aumenta com o aumento do número de componentes.

Tabela 1 - Entropia configuracional em função de R para ligas equiatômicas com até 13 elementos.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2	2,3	2,4	2,49	2,57

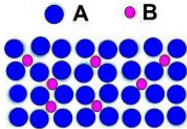
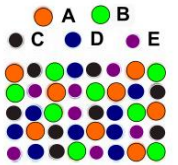
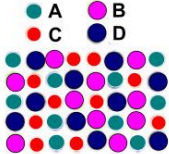
Fonte: Gao *et al.*(2016).

Embora, a entropia total de mistura tenha 4 contribuições: configuracional, vibracional, dipolo magnético e aleatoriedade eletrônica, a entropia configuracional é mais dominante. Quando o aquecimento não é levado em consideração, o aumento da entropia em um sistema é causado pela diferença de configuração dos átomos de diferentes elementos. Para MPEAs, o rearranjo atômico faz maior impacto na entropia, por isso as demais contribuições podem ser preteridas sem que isto prejudique a análise destas ligas, logo a entropia do sistema é denominada de configuracional devido ao rearranjo atômico (Murty et al., 2019; Gao et al., 2016, Zhang, 2019).

Uma das definições mais tradicionais de HEAs é de que devem ter pelo menos 5 elementos com concentração atômica entre 5 e 35 %at. Este critério foi definido para obter uma faixa composicional onde a entropia configuracional (ΔS_{conf}) das ligas fosse alta o suficiente para estabilizar uma fase de solução sólida. Outra definição alternativa para alta entropia se baseia no mesmo princípio de maximizar a entropia configuracional, onde, $\Delta S_{conf} > 1,5R$. Para ligas equiatômicas isto pode ser alcançado se tiver 5 ou mais constituintes (Gao et al., 2016, Pickering; Jones, 2016).

Devido a definição de HEAs ser restritas a 5 ou mais elementos principais e ao número reduzido de fases, isto tende a limitar o uso de novos e bons resultados com ligas contendo menos elementos e com faixa de composição diferente. Para remover tais barreiras novos termos foram utilizados como, ligas de multicomponentes principais (MPEAs) ou ligas concentradas complexas (CCAs) que são mais inclusivos focando em ligas concentradas que podem ser composicionalmente complexas e, portanto, não possuem um elemento principal dominante e sim vários elementos. Estes novos termos evitam definições específicas baseadas no número ou faixas de concentrações dos elementos utilizados ou na quantidade de fases formadas. Em tese, não tem implicações quanto à entropia configuracional, ou seja, incluem ligas que estão dentro da definição de HEAs e as ligas que não satisfazem este critério, por exemplo, podem incluir ligas ternárias e quartenárias concentradas e permitir a concentração de elementos superiores a 35 % At. e com relação a microestrutura incluem ligas com qualquer quantidade de solução sólida e fases intermetálicas e até mesmo ligas monofásicas intermetálicas (Gorsse; Couzinié; Miracle, 2018). A Tabela 2, faz um comparativo entre as ligas tradicionais e ligas multicomponentes podendo ser equiatômicas ou não.

Tabela 2- Relação entre componentes, características, arranjo dos átomos e exemplos de ligas tradicionais e MPEAs.

Classificação	Componente	Característica	Arranjo dos átomos	Ligas típicas
Ligas tradicionais	1-2 elementos principais	Mais resistente que a substância elementar		Fe-Ni, Fe-C, Cu-Al, Al-Mg
1ª geração de MPEAs	Pelo menos 5 elementos principais	Monofásica equiatômica		CoCrFeNiMn, AlCoCrFeNi
2ª geração de MPEAs	Pelo menos 4 elementos principais	Monofásica, bifásica ou fases complexas Não equiatômica		NbMoTaW, AlCoCrFeNi _{2,1} , Fe ₅₀ Mn ₃₀ Cr ₁₀ Co ₁₀

Fonte: Adaptado de Zang *et al.* (2019).

2.3 OS QUATRO EFEITOS PRINCIPAIS NAS MPEAs ou HEAs

A maioria dos estudos e pesquisas sobre MPEAs foram influenciadas por Ranganathan (2003), Cantor et al. (2004) e, Yeh et al. (2004). A partir de seus trabalhos foram propostos 4 efeitos principais presentes nessas ligas, efeito da alta entropia configuracional, distorção severa da rede, difusão lenta e efeito coquetel.

2.3.1 Efeito da alta entropia configuracional

O efeito de alta entropia é o conceito de assinatura das MPEAs, o qual sugere que o aumento da entropia configuracional em ligas quase equiatômica contendo 5 ou mais elementos pode favorecer a formação da solução sólida (SS) sobre compostos intermetálicos (IM), geralmente frágeis (Gao et al., 2016; Murty et al., 2019). O número de fases formadas é inferior ao número máximo previsto pela regra de fases de Gibbs, pois a entropia de mistura aumenta a solubilidade mútua entre os elementos evitando assim, a separação de fases em soluções terminais ou compostos intermetálicos (Yeh, 2006).

Na termodinâmica, um sistema tende a minimizar sua energia livre de Gibbs (G) sob condições isotérmicas e isobáricas, isto é, o equilíbrio é alcançado quando G atinge um valor mínimo (Yeh, 2006). A equação 4 descreve a relação de energia livre de um sistema.

$$G = H - TS \quad (4)$$

Em que a entalpia (H) e a entropia (S) de um sistema têm relação direta na determinação do estado de equilíbrio a uma determinada temperatura. No entanto, para determinar o estado de equilíbrio de uma liga, as mudanças de energia livre de um estado elementar para outros estados são frequentemente comparadas para que o estado com menor energia livre de mistura (ΔG^{mis}) possa ser determinado. A equação 5 é uma derivação da 4, onde as diferenças de energia livre ΔG^{mis} , de entalpia ΔH^{mis} , e de entropia ΔS^{mis} entre os estados elementares e de mistura são relacionados (Gao et al., 2016; Murty et al., 2019; Yeh, 2006).

$$\Delta G^{mis} = \Delta H^{mis} - T\Delta S^{mis} \quad (5)$$

Onde ΔG^{mis} é a energia livre de mistura de Gibbs, ΔH^{mis} é a entalpia de mistura e ΔS^{mis} é a entropia de mistura e T é a temperatura absoluta.

Geralmente, há três estados que competem: fases elementares, compostos intermetálicos e fases de solução sólida. Fase elementar é a solução sólida com base em um elemento metálico, tendo ΔH^{mis} e ΔS^{mis} valores negativos pequenos, pois são baseados em um elemento majoritário. Já compostos intermetálicos, são compostos que podem ser estequiométricos, ou com uma pequena faixa de solubilidade, com sub-redes específicas, como NiAl com estrutura B2. Essas fases têm um ΔH^{mis} negativo e relativamente grande, mas ΔS^{mis} pequeno, pois estruturas ordenadas tem pequena entropia configuracional. Solução sólida é a fase com mistura total ou significativa de todos os elementos, que formam estruturas CCC, CFC e HC, sendo fases de solução sólida desordenada contendo multicomponentes tendo ΔH^{mis} negativo médio e ΔS^{mis} maiores. Fases intermetálicas ou fases intermediárias baseadas em compostos intermetálicos, são fases em que uma sub-rede vai ter átomos com posição preferencial, e uma sub-rede com certa aleatoriedade, ou seja, uma sub-rede de solução sólida. Nessas fases, elementos constituintes com propriedades químicas semelhantes tendem a ocupar o mesmo conjunto de sítios da rede (Murty et al., 2019; Gao et al., 2016). Valores estes melhor exemplificados na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação dos valores de ΔH^{mis} , ΔS^{mis} e ΔG^{mis} de fases elementares, intermetálicas, compostos e soluções sólidas aleatórias para MPEAs com n componentes.

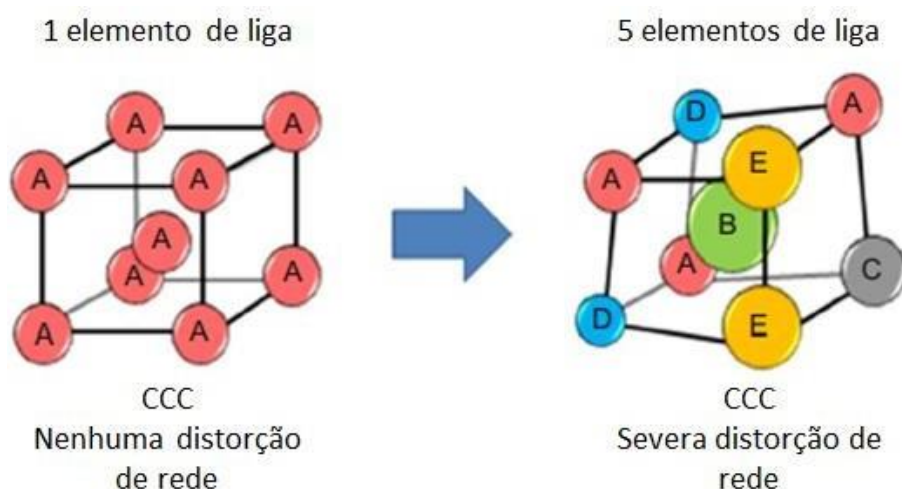
Estados comparativos	Fases elementares	Compostos	Fases intermetálicas	Solução sólida Aleatória
ΔH^{mis}	~ 0	Negativo grande	Negativo menor	Negativo médio
ΔS^{mis}	~ 0	~ 0	Médio	$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i$
ΔG^{mis}	~ 0	Negativo grande	Negativo maior	Negativo maior

Fonte: Adaptado, Murty *et al.* (2019).

2.3.2 Efeito da distorção severa da rede

Fases de solução sólida com múltiplos elementos principais são frequentemente encontradas em MPEAs, logo o conceito da estrutura cristalina tradicional é estendido de um ou dois elementos base para uma com multi-elementos, onde cada elemento possui tamanho diferente (Yeh, 2006). Essas diferenças de tamanho levam inevitavelmente à distorção da rede. Átomos maiores provocam tensões compressivas e os menores trativas, efeito este representado pela Figura 2, (Miracle e Senkov, 2017; Gao et al., 2016).

Figura 2-Representação de uma estrutura cristalina CCC comparando a distorção de uma rede com 1 elemento e outra com 5 elementos.



Fonte: Adaptado, Murty *et al.*, 2019.

O efeito de distorção severa na rede também afeta as propriedades das MPEAs, pois, pode dificultar o movimento das discordâncias e assim levar ao endurecimento por solução sólida, além de reduzir a condutividade elétrica e térmica, sendo que isto é explicado uma vez que a distorção causada pela vibração térmica dos átomos é relativamente pequena em comparação com a distorção severa da rede (Miracle e Senkov, 2017; Gao et al., 2016).

2.3.3 Efeito da difusão lenta

As transformações de fases em MPEAs requer a difusão cooperativa de muitos tipos diferentes de átomos para realizar a partição da composição entre as fases (Gao et al., 2016). E, por isso, a difusão em MPEAs é considerada mais lenta que para ligas tradicionais. Isto pode ser explicado de duas formas (Zhang et al., 2014):

- a primeira relata que a diferença entre os átomos vizinhos para cada sítio da rede leva a uma diferença na configuração atômica local, e, conseqüentemente a diferentes ligações e energias locais. Por exemplo, se um sítio possui baixa energia, o átomo terá maior dificuldade para sair deste local, em contrapartida, sítios com maior energia, o átomo terá maior chance de retornar ao sítio original. Ambos cenários retardam o processo de difusão (Tsai et al., 2014; Zhang et al., 2014).

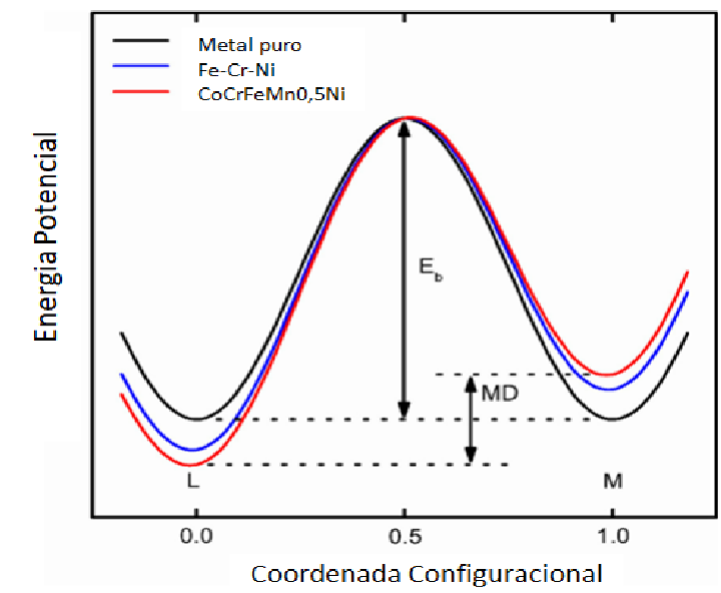
- a segunda é sobre a taxa de difusão de cada elemento nas MPEAs ser diferente. Onde, elementos com pontos de fusão mais elevada são menos ativos do que outros e,

portanto, terão uma maior dificuldade para saltar nas vacâncias quando em competição com elementos mais ativos, logo a taxa de sucesso para esses elementos mudar de sítio comparado com outros é menor (Tsai et al., 2014).

Esta cinética lenta facilita a obtenção de um estado supersaturado e a formação de precipitados nanométricos, mesmo no estado bruto de fusão. Além disso, proporciona resistência a altas temperaturas e estabilidade microestrutural. Por essas razões, espera-se que as ligas de alta entropia metálica (MPEAs) apresentem um bom desempenho à fluência (Zhang et al., 2014).

Tsai et al. (2013) calcularam o efeito de flutuação de energia local na difusão, Figura 3. Constataram que o átomo de Ni difundido na liga Co-Cr-Fe-Mn-Ni (com uma única estrutura CFC) a diferença de energia potencial média entre os locais de rede é 60,3 meV, sendo 50% maior do que na liga Fe-Cr-Ni. Esta diferença de energia leva a um tempo de ocupação mais longo em sítios de baixa energia (Tsai et al., 2014).

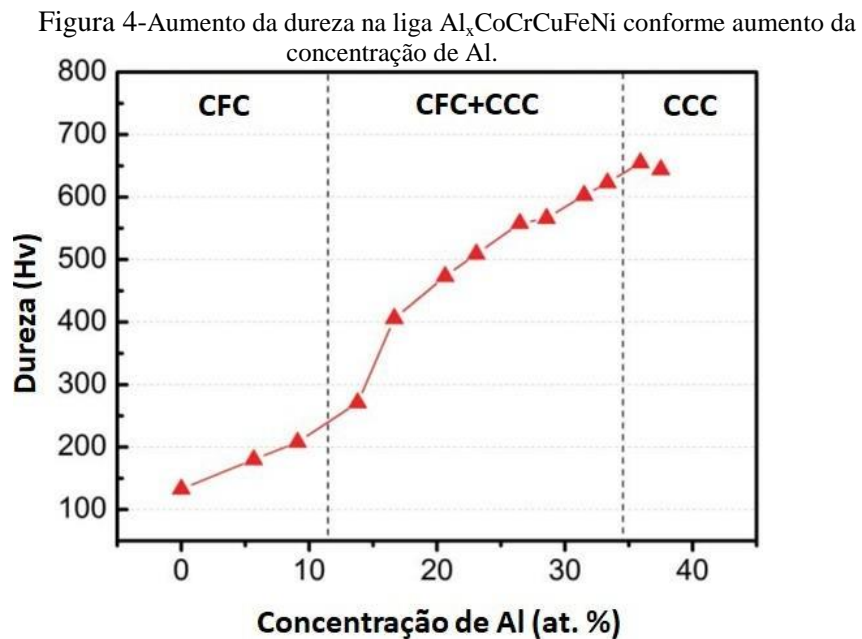
Figura 3-Representação esquemática da energia potencial durante a migração do átomo de Ni. A diferença de energia potencial média (MD) após cada migração para um metal puro é zero, enquanto para HEA é maior.



Fonte: Adaptado, Tsai (2014).

2.3.4 Efeito Coquetel

Os vários elementos nas MPEAs têm características diferentes, e a interação entre os diferentes elementos faz com que exibam um efeito variado, conhecido como o efeito “coquetel”, proposto inicialmente por (Ranganathan, 2003). Embora esse efeito também seja obtido por ligas convencionais, o efeito coquetel é enfatizado em HEAs, pois pelo menos cinco elementos principais são usados para melhorar as propriedades dos materiais (Gao et al., 2016, Zhang, 2019). Por exemplo, adição de Al um elemento dúctil e com baixo ponto de fusão pode endurecer as HEAs, como na liga de composição $Al_xCoCrCuFeNi$, onde observou-se que houve um aumento da dureza com adição de quantidades significativas de Al, exibido na Figura 4. O endurecimento ocorreu em parte pela formação da fase CCC (endurecimento por SS) e em parte devido a fortes ligações coesivas entre Al e outros elementos com maior tamanho atômico (Murty et al., 2019; Tsai et al., 2014).



Fonte: Adaptado, (Tsai et al., 2014).

2.4 PROJETO PARA ELABORAÇÃO DE MPEAs

Para ligas com multicomponentes a entropia configuracional é alta quando estão no estado líquido ou em solução sólida desordenada. No entanto, pode ocorrer em HEAs, ou MPEAs dependendo da composição e taxa de resfriamento (se for feita pela rota de solidificação) a formação de várias fases como, solução sólida ordenada, fases intermetálicas e até mesmo fase amorfa (Gao et al., 2016). E para prever estas fases utilizam-se alguns métodos como: métodos empíricos (Regra de Hume-Rothery), cálculos termodinâmicos e cálculos ab initio.

2.4.1 Parâmetros empíricos

A regra de Hume-Rothery é uma das principais guias para prever a formação de soluções sólidas. Aplicando este conceito em ligas com multicomponentes, foram desenvolvidos termos para diferença de raios atômicos (δ_r), eletronegatividade (δ_χ) e concentração média de elétrons de valência (VEC). As considerações termodinâmicas são retratadas através da entalpia de mistura (ΔH^{mis}) e pelo termo Ω que combina a entalpia (ΔH^{mis}) e entropia de mistura (ΔS^{mis}) e a temperatura de fusão (T_m). As equações desses termos são representadas pelas equações de (6) e (10) (Miracle; Senkov, 2017; Gao et al., 2016):

$$\delta_r = \sqrt{\sum c_i (1 - r_i/\bar{r})} \quad (6)$$

$$\delta_\chi = \sqrt{\sum c_i (1 - x_i/\bar{x})^2} \quad (7)$$

$$VEC = \sum c_i VEC_i \quad (8)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i<j} 4H_{ij} c_i c_j \quad (9)$$

$$\Omega = \frac{(\sum c_i T_{m,i}) \Delta S_{mis}}{|\Delta H_{mis}|} \quad (10)$$

Onde, r_i , x_i , VEC_i e $T_{m,i}$ são o raio atômico, eletronegatividade, concentração de elétron de valência e temperatura de fusão do elemento i , e c_i e c_j são as frações atômicas dos átomos i e j , $\bar{r} = \sum c_i r_i$ e $\bar{x} = \sum c_i x_i$ são a média do raio atômico e da eletronegatividade e H_{ij} é a entalpia de mistura dos elementos i e j de concentração equimolar nas soluções binárias regulares. Os termos δ_r e δ_x são frequentemente reportados em porcentagem. Yang e Zhang chegaram à conclusão que a formação de fases intermetálicas em HEAs durante a solidificação é restrita se $\Omega > 1,1$ e $\delta < 6,6\%$ (Senkov; Woodward; Miracle, 2014). Também identificaram que para formação de solução sólida, a entalpia de mistura teria valores entre, $-15 < \Delta H^{mis} < 5$ kJ/mol, e a entropia de mistura entre $12 < \Delta S^{mis} < 17,5$ J/K.mol. Em contrapartida, a fase intermetálica se dá com valores de ΔS^{mis} de 11 a 16,5 J/K.mol.

Guo et al. (2013) investigaram o efeito do VEC na estabilização entre da fase CCC e CFC, onde definiu para estabilização da fase CCC, $VEC < 6,87$, e para estabilização da fase CFC, se $VEC > 8,0$ e para coexistência de ambas fases, $6,87 \leq VEC \leq 8$.

2.5 LIGAS MULTICOMPONENTES PRINCIPAIS COM ELEMENTOS REFRAATÓRIOS

Superligas são materiais com uma ampla gama de aplicações, incluindo turbinas a gás, usinas termoeletricas, indústrias químicas, bem como em motores aeronáuticos, entre outros. Estas superligas, frequentemente compostas de elementos como Co, Ni e Fe-Ni, são notáveis por sua elevada resistência mecânica e à oxidação, especialmente em condições de alta temperatura (Rathi et al., 2023). No contexto das superligas, aquelas à base de Níquel são particularmente relevantes em ambientes extremamente agressivos, como nas pás de turbinas de alta pressão de motores a jato. Porém, por apresentarem temperatura de operação se aproximando dos limites teóricos, em torno de 1170 °C a 1325 °C (Senkov et al., 2012) surge uma demanda crescente por materiais que possam substituir essas superligas à base de Ni. Essa necessidade pode ser motivada pela busca de materiais capazes de suportar temperaturas ainda mais elevadas, uma vez que a eficiência desses motores está diretamente relacionada à sua temperatura de operação, ou pela busca de materiais com densidade reduzida que permitam uma redução no peso desses motores.

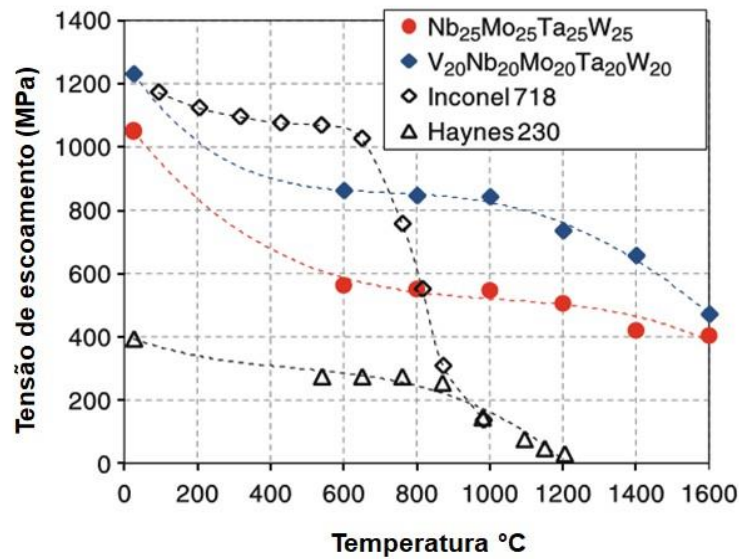
Dentre os novos materiais que apresentam potencial para substituir as superligas, as cerâmicas e intermetálicos, mostraram-se frágeis, com baixa tenacidade, baixa ductilidade em temperatura ambiente e alto custo de fabricação (Senkov et al., 2012; Zhao et al., 2022). Por outro lado, ligas contendo elementos refratários estão sendo investigadas e desenvolvidas,

com base nos seguintes critérios: (i) ponto de fusão superior ao das superligas à base de Ni em pelo menos 473 °C, (ii) boa resistência em altas temperaturas a longo prazo, (iii) proteção contra oxidação em temperaturas de pelo menos 1000 °C, e (iv) densidade < 10 g/cm³ (Gorr et al., 2015).

Nesta conjuntura, ligas com múltiplos elementos principais (MPEAs) têm se tornado uma boa opção em pesquisas de materiais com finalidade para aplicação em altas temperaturas, pois o alto ponto de fusão juntamente com as propriedades em conservar alta resistência acima de 1600 °C, e boa estabilidade microestrutural, as tornam atraentes (Pole et al., 2020; Raman et al., 2018; Senkov; Miracle; Chaput, 2018).

MPEAs com elementos refratários foram relatadas primeiramente em 2010, por Senkov e colaboradores. Através de seus estudos feitos no laboratório de pesquisa da força aérea, base Wright-Patterson-EUA duas novas ligas equiatômicas foram desenvolvidas, Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ e V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀, onde foram investigadas a estabilidade das fases e o comportamento mecânico a partir da temperatura ambiente a 1600 °C. Ambas as ligas tiveram apenas a formação de uma única fase CCC desordenada (A2). O ponto de fusão foi acima de 2600 °C, ou seja, superior às superligas à base de Ni e Co. Os ensaios de compressão a quente realizados a 600, 800, 1000, 1200, 1400 e 1600 °C, valores em detalhes são exibidos na Figura 5, mostraram bons resultados com relação à tensão de escoamento. A liga Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ obteve valores de 561 MPa para 600 °C e 405 MPa para 1600 °C, e para a liga V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ a variação foi de 862 a 470 MPa, para o mesmo intervalo de temperatura, sendo estes resultados bem maiores do que os obtidos pela liga Haynes 230 e Inconel 718 para temperatura acima de 800 °C (Gao et al., 2016; Senkov et al., 2011).

Figura 5-Comparação da tensão de escoamento em função da temperatura das HEAs refratárias $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ e $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ e de duas superligas, Inconel 718 e Haynes 230.



Fonte: Adaptado Senkov *et al.*, 2010.

A partir deste estudo novas ligas começaram a ser desenvolvidas, como: NbTaVW, que, assim como as ligas de Senkov (2010), apresenta unicamente a fase CCC na condição bruta de solidificação, dureza de 4,83 GPa e elevado valor de tensão de escoamento 1350 MPa em temperatura ambiente (Yao *et al.*, 2016). A liga, $Mo_{15}Nb_{20}Re_{15}Ta_{30}W_{20}$, também CCC monofásica, obteve dureza Vickers de 6,45 GPa, e densidade de 15,64 g/cm³ (Bhandari *et al.*, 2020). Um estudo envolvendo o sistema Nb-Mo-Ta-W, investigou 5 ligas em diferentes composições, todas apresentando microestrutura CCC desordenada monofásica, também na condição bruta de solidificação (Li *et al.*, 2021). Nos ensaios realizados em temperatura ambiente, a liga equimolar $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ obteve maiores valores de dureza e tensão de escoamento, (5,6 GPa)¹ e 1058 MPa, respectivamente (Li *et al.*, 2021).

Os trabalhos desenvolvidos mostram o potencial destas ligas, principalmente quanto ao comportamento mecânico, como elevada resistência ao escoamento e dureza, sendo estes superiores aos materiais convencionais.

2.5.1 MPEA contendo Cr, Ti, Zr e Al

Apesar dos benefícios em aplicações estruturais para altas temperaturas, MPEAs contendo W, Mo e Ta apresentam como desvantagem densidade muito alta, o que dificulta aplicação em peças que se movem em altas velocidades, além de transição dúctil-frágil em temperatura ambiente e baixa resistência à oxidação e corrosão, (Müller et al., 2019; Raman et al., 2018; Schellert et al., 2021). Para tentar solucionar este problema, alguns elementos pesados, foram substituídos por outros mais leves, como, Cr, Ti, Zr e Al, com intuito de reduzir a densidade e melhorar resistência à oxidação e corrosão (Müller et al., 2019; Raman et al., 2018). Como por exemplo, na MPEA equiatômica a base de Ta-Mo-Cr-Ti-Al onde foram obtidas melhores resistências à oxidação devido à formação de uma camada fina e compacta de alumina (Müller et al., 2019).

Couzinié et al. (2018) fizeram um compilado de vários exemplos de MPEAs, comparando a densidade e algumas propriedades de ligas contendo somente metais pesados com ligas contendo ambos, metais pesados e leves em sua composição. O resultado dessa pesquisa é apresentado na Tabela 4 onde se observa clara redução da densidade e formação de segunda fase, geralmente frágil, como exemplo, fase de Laves, como na liga $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$ (Stepanov *et al.* (2015) .

¹ Valor de dureza Vickers convertido para GPa, feitos pela autora para melhor comparação dos resultados.

Tabela 4-Relação entre composição de MPREAs e suas respectivas propriedades e fases.

Liga	Ref.	ρ (g.cm ⁻³)	Módulo de Young (GPa)	Fases
(composição por mol)				
Al _{0,25} MoNbTiV	Chen <i>et al.</i> (2014)	7,1	163,6	CCC
Al _{0,3} NbTa _{0,8} Ti _{1,4} V _{0,2} Zr _{1,3}	Senkov <i>et al.</i> (2014)	7,7	110,2	CCC
AlCr _{1,5} NbTiV	Stepanov <i>et al.</i> (2015)	5,9	---	CCC+Laves
CrHfNbTiV	Fazakas <i>et al.</i> (2014)	8,2	---	CCC+Laves
CrTaVW	Waseem <i>et al.</i> (2017)	13,0	---	CCC+Laves
HfM _{0,5} NbTaTiZr	Juan <i>et al.</i> (2016)	9,9	121,0	CCC
Mo ₂ NbTiVZr	Wu <i>et al.</i> (2015)	7,6	---	2 CCC
MoNbTaW	Han <i>et al.</i> (2017)	13,7	257,8	CCC
NbTaTiVW	Yao <i>et al.</i> (2016)	11,1	189,2	CCC
NbTiVZr	Wu <i>et al.</i> (2015)	6,5	104,3	CCC

Fonte: (Couzinié et al., 2018).

Dando continuidade em sua busca de MPEAs com capacidade para trabalhar em temperaturas acima de 1000 °C Senkov e colaboradores desenvolveram ligas no sistema Cr-Nb-Ti-V-Zr. O objetivo de adicionar elementos como Ti e Zr, conforme reportado pelos autores, é obter uma liga com densidade menor que 7 g/cm³. Nominalmente, as ligas desenvolvidas foram com as seguintes composições: NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr e CrNbTiVZr, onde as densidades foram respectivamente: 6,52; 6,34; 6,67 e 6,57 g/cm³. Com relação às propriedades mecânicas, as ligas NbTiVZr, NbTiV₂Zr, apresentaram tensão de escoamento de 1105 e 918 MPa em temperatura ambiente, com a tensão aumentando progressivamente, ultrapassando 2000 MPa após uma deformação de compressão de 40%. Por outro lado, as ligas que continham Cr, a CrNbTiZr e a CrNbTiVZr, demonstraram elevada tensão de escoamento (1260 MPa e 1298 MPa, respectivamente), porém, revelaram baixa ductilidade e uma transição dúctil- frágil em condições de temperatura ambiente. (Senkov et al., 2013a).

Dentre estes metais leves o Al tem sido o principal elemento de liga adicionado às MPEAs, pois é reconhecido como um elemento chave para o desenvolvimento de materiais para aplicações estruturais em altas temperaturas. Isto ocorre, pois contribui para algumas mudanças nas propriedades destes materiais, como por exemplo: aumento da resistência mecânica, diminuição da densidade, e quanto à oxidação em temperaturas elevadas, o Al pode

formar uma camada de óxido estável (não volátil), compacta e passivadora, a alumina (Chen et al., 2016).

Com intuito de averiguar a contribuição da adição de Al nas MPEAs diversos trabalhos são encontrados na literatura, avaliando questões como a redução de densidade, influencia na resistência mecânica e seus efeitos na resistência oxidação em temperaturas elevadas. Os efeitos do alumínio nestes dois últimos, bem como na microestrutura destas ligas, serão discutidas em tópicos dedicados adiante.

2.5.2 Principais fases nas MPEAs

Levantamentos bibliográficos feitos por (Senkov; Miracle; Chaput, 2018), Long et al., (2019) e Wang et al. (2021) envolvendo microestrutura de MPEAs, sugerem que a fase de cúbica corpo centrado - CCC desordenada (A2) é a mais comum, devido a alta entropia de mistura, seguida da fase Laves (hexagonal ou cúbica) e da fase CCC ordenada (B2). A Tabela 5 exibe os dados cristalográficos destas fases.

Tabela 5- Informações cristalográficas das principais fases encontradas nas ligas refratárias de alta entropia.

Denominação	Designação Strukturbericht	Símbolo Pearson	Protótipo	Grupo Espacial
CCC	A2	<i>cI2</i>	W	$Im\bar{3}n$
CCC	B2	<i>cP2</i>	CsCl	$Pm\bar{3}n$
Laves	C14	<i>hP12</i>	MgZn ₂	$P63/mmc$
Laves	C15	<i>cF24</i>	Cu ₂ Mg	$Fd\bar{3}n$

Fonte: Villars, Calvert (1991).

2.5.2.1 Fase CCC desordenada (A2)

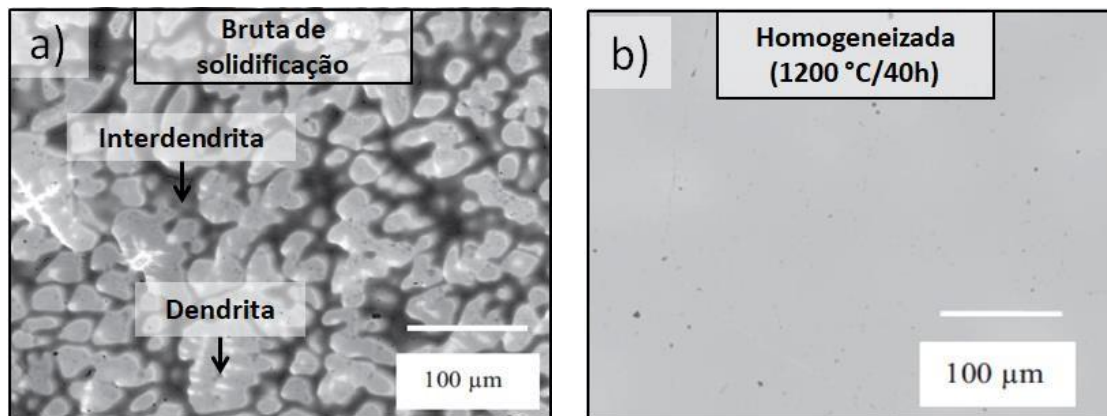
A fase CCC desordenada é mais comumente encontrada em MPEAs com elementos refratários como, Ta, W, Mo, V, Cr, pois têm rede cristalina CCC e por isso há uma alta solubilidade entre eles. A entropia de mistura também é outro fator que contribui para estabilização desta fase, principalmente em altas temperaturas, onde o grau de desordem do sistema tende a aumentar. Elementos como Ti, Zr e Hf são CCC em altas temperaturas, embora passem por uma transformação alotrópica tornando-se HC em temperatura ambiente. O Al apesar de ter estrutura CFC, contribui para estabilização da fase CCC, no entanto dependendo da quantidade adicionada e da composição da liga, tende a formar fases

intermetálicas frágeis (Senkov; Miracle; Chaput, 2018)

A fase CCC pode apresentar-se como monofásica ou não, o que é inerente à composição das ligas, pois fatores como grau de solubilidade e segregação dos elementos químicos (ponto de fusão) podem interferir na formação das fases.

As MPEAs brutas de solidificação, geralmente apresentam estrutura dendrítica, como por exemplo, a liga $\text{Mo}_{20}\text{W}_{20}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ti}_{20}$ (At. %) (Gorr et al., 2015), onde elementos com maior ponto de fusão, como W e Mo, segregaram na região dendrítica (D) e os com menor ponto de fusão, Cr, Ti e Al na interdendrítica (ID), ver Figura 6-a. Esta segregação levou a formação de duas fases CCC, mesmo após tratamento térmico a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 40h, onde houve quase completa homogeneização (Figura 6-b), permanecendo com 2 fases CCC, caracterizadas por parâmetros de rede distintos observados através da difração de raios X.

Figura 6-Microestrutura da liga $\text{Mo}_{20}\text{W}_{20}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ti}_{20}$ bruta de solidificação e homogeneizada a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 40h.



Fonte: Adaptado, Gorr *et al.* (2015).

A Tabela 6 exhibe outros exemplos relacionados à composição de MPEAs e quantidade de fases com estrutura CCC.

Tabela 6-Relação entre MPREAs desenvolvidas e suas respectivas fases.

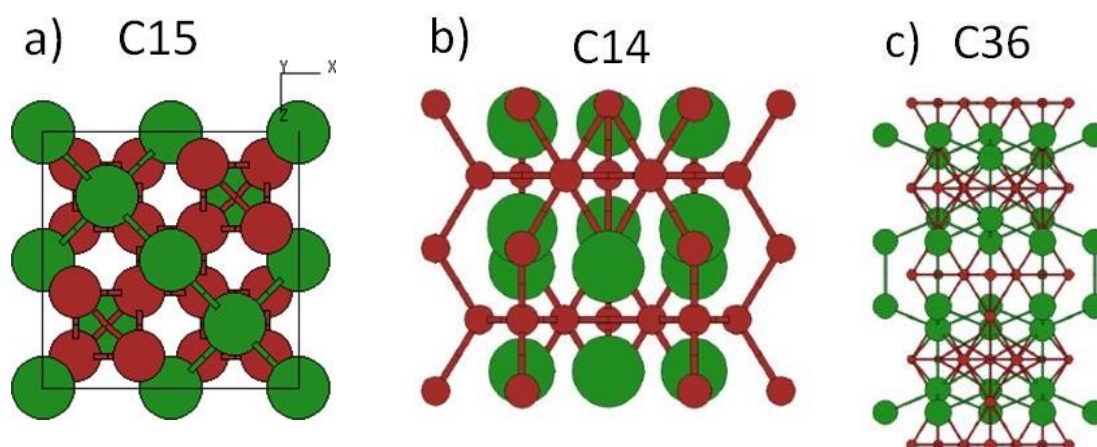
Referência	Liga	Fase
Senkov et al.(2011)	HfNbTaTiZr	CCC
Zhang et al. (2012)	MoNbTiZr	CCC
Yang et al. (2012)	$\text{Al}_{0,5}\text{NbTaTiV}$	CCC
Senkov et al. (2013)	NbTiV_2Zr	3 CCC
Zhang et al. (2015)	MoNbTaTiVW	CCC
Yao et al. (2016)	NbTaTiVW	CCC
Juan et al. (2016)	$\text{HfMo}_{0,25}\text{NbTaTiZr}$	CCC
Zhang et al. (2017)	CrMoNbReTaVW	2 CCC
Han et al. (2018)	$\text{MoNbTaTi}_{0,5}\text{W}$	CCC

Fonte: Senkov; Miracle; Chaput, (2018).

2.5.2.2 Fase de Laves (C14, C15 e C36)

A fase de Laves compõe uma grande classe de compostos intermetálicos. A combinação de alguns metais do sistema periódico pode formar esta fase, e especialmente em materiais multicomponentes, cuja presença pode ser desejável ou não (Stein; Leineweber, 2021). As fases de Laves com composição ideal de AB_2 são estruturas do tipo compactas e possuem 3 tipos polimórficos: cúbica $MgCu_2$ (C15), hexagonal $MgZn_2$ (C14) e também hexagonal $MgNi_2$ (C36). Os átomos maiores, do tipo A são ordenados como nas estruturas cúbicas e hexagonais do diamante e os átomos do tipo B formar tetraedros ao redor dos átomos do tipo A. Estas estruturas estão representadas na Figura 7.

Figura 7-Representação das estruturas cristalinas das fases de Laves (a) C15, (b) C14 e (c) C36.



Fonte: Retirada do site da designação de Strukturbericht, <https://www.atomic-scale-physics.de/lattice/struk/index.html>

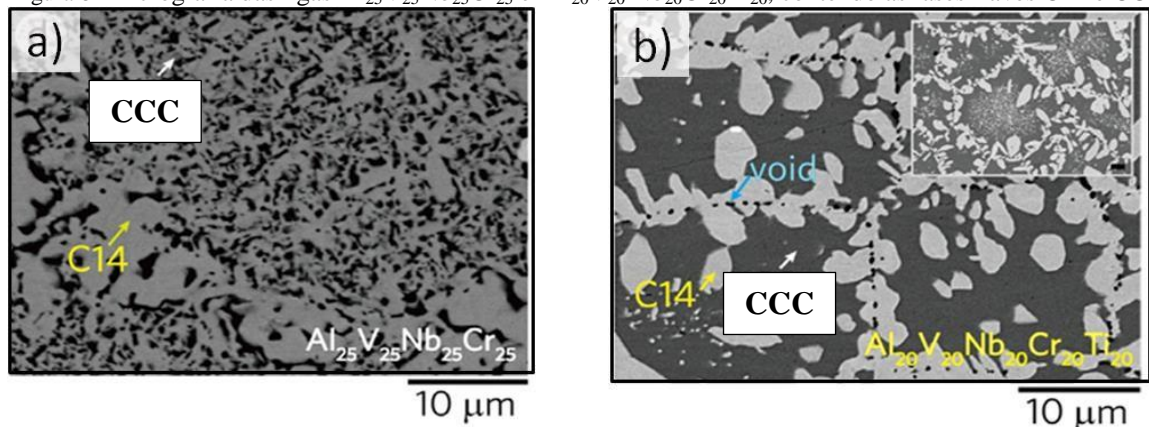
No caso da Laves em MPEAs refratárias é mais comumente encontrada como fase intermetálica, é a segunda fase mais observada, onde a C14 (hexagonal) é a estrutura mais comumente encontrada em MPEAs, devido sua estrutura permitir maior acomodação de átomos com diferentes tamanhos, seguida da C15 (cubica), e C36 é mais raro de formar (Long et al., 2019; Senkov et al., 2012; Senkov; Senkova; Woodward, 2014b; Stein; Leineweber, 2021). A fase de Laves está frequentemente associada com a presença de Cr, como nas ligas $Nb_{25}Ti_{25}V_{25}Zr_{25}$ e $Cr_{20}Nb_{20}Ti_{20}V_{20}Zr_{20}$ (Senkov et al., 2013b), $Nb_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ (Chen et al., 2016), bem como à combinação de Al, V e Zr como nas ligas $AlNbTiVZr_x$ ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.5; 1; 1.5$) (Yurchenko et al., 2017).

As propriedades mecânicas podem ser afetadas pela microestrutura (Gorban'; Krapivka; Firstov, 2017; Long et al., 2019; Senkov et al., 2012; Senkov; Senkova;

Woodward, 2014b), pois a presença desta fase diminui a ductilidade à temperatura abaixo de 800 °C, em contrapartida, aumenta a resistência mecânica em altas temperaturas (Raman et al., 2018; Senkov; Miracle; Chaput, 2018).

A Figura 8 exibe as micrografias de duas MPEA, $Al_{25}V_{25}Nb_{25}Cr_{25}$ e $Al_{20}V_{20}Nb_{20}Cr_{20}Ti_{20}$, ambas as ligas foram tratadas termicamente a 800 °C por 7 dias (168h), observa-se a presença de duas fases, sendo estas, Laves C14 e CCC. A liga $Al_{20}V_{20}Nb_{20}Cr_{20}Ti_{20}$ (Figura 8-b) compreende uma matriz CCC com Laves C14 que cresce ao longo do contorno de grão e precipita dentro da matriz (Jhong et al., 2020). Outros exemplos comparando composição das ligas e fases formadas encontram-se na Tabela 7.

Figura 8- Micrografia das ligas $Al_{25}V_{25}Nb_{25}Cr_{25}$ e $Al_{20}V_{20}Nb_{20}Cr_{20}Ti_{20}$, contendo as fases Laves C14 e CCC.



(Jhong *et al.*, 2020).

Tabela 7-Relação entre MPREAs desenvolvidas e suas respectivas fases.

Referência	Liga	Fase
Senkov <i>et al.</i> (2011)	$CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$	2 CCC + Laves
Senkov <i>et al.</i> (2013)	$CrNbTiVZr$	CCC + Laves
Liu <i>et al.</i> (2014)	$Al_{0.5}CrMoNbTiV$	CCC + Laves
Gorr <i>et al.</i> (2015)	$AlCrMoTiW$	CCC + Laves
Stepanov <i>et al.</i> (2017)	$Al_{0.5}CrNbTi_2V_{0.5}$	CCC + Laves
Chen <i>et al.</i> (2019)	$Al_{20}Cr_{20}Mo_{20}Nb_{20}Ti_{20}$	B2 + Laves

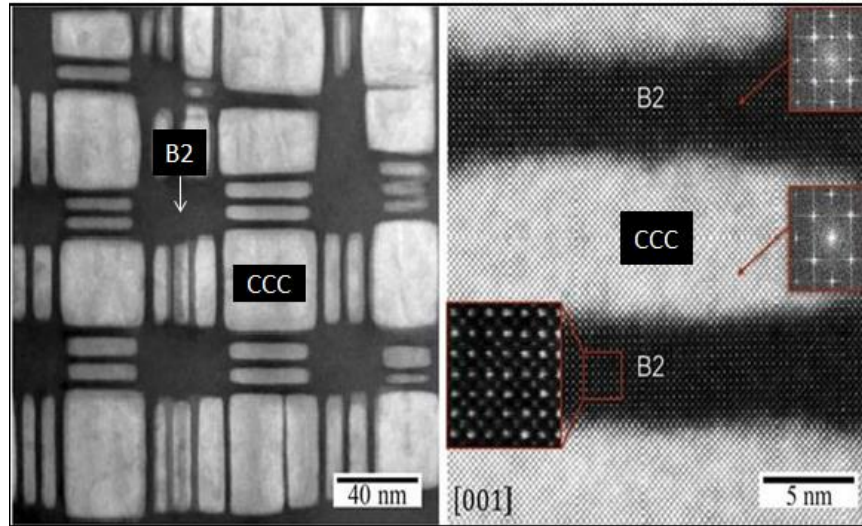
Fonte: Senkov; Miracle; Chaput, (2018).

2.5.2.3 Fase CCC ordenada (B2)

A fase B2 ordenada é a terceira fase mais comumente relatada nas MPEAs. Os elementos comuns nessas ligas são Al, Nb, Ti e Zr. A estrutura da nanofase CCC/B2 é parecida com as das superligas, com matriz γ (FCC) – γ' (precipitados $L1_2$). Estes precipitados possuem boa estabilidade térmica e retenção de resistência a altas temperaturas.

Devido a essas características, MPEAs contendo essa estrutura são identificadas como um novo grupo de superligas refratárias de alta entropia. A Figura 9 exibe a microestrutura de uma MPEA contendo as fases CCC+B2 (Senkov; Miracle; Chaput, 2018; Soni et al., 2020a).

Figura 9-Micrografia de uma MPEA contendo as fases CCC/B2.



Fonte: Senkov et al, 2018.

Apesar da semelhança entre os parâmetros de rede, as composições químicas das fases B2 e CCC são muito diferentes. A fase CCC possui baixa concentração em Al e Zr, enquanto a fase B2 é rica desses elementos. Acredita-se que a formação das microestruturas de duas fases em MPEAs (A2 desordenada + B2 ordenada) seja conduzida por uma decomposição espinodal relacionada ao *Gap* de miscibilidade entre metais refratários, como Ta ou Nb, e Zr (Senkov et al., 2018; Heilmaier et al. 2019;Soni et al., 2020b). Como relatado pelo artigo de Senkov; Miracle; Chaput, 2018, no paragrafo anterior.

Alguns exemplos de ligas contendo a fase B2 monofásica, ou com mais fases estão exibidos naTabela 8.

Tabela 8-Relação entre MPREAs desenvolvidas e suas respectivas fases.

Referência	Liga	Fase
(Soni <i>et al.</i> , 2020b)	$Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr$	CCC+B2
(Yurchenko et al., 2020)	$Al_{20}Cr_{10}Nb_{15}Ti_{20}V_{25}Zr_{10}$	B2+Laves
Coury <i>et al.</i> (2018)	$Al_{25}Hf_{25}Ta_{25}Ti_{25}$	B2
(Jensen <i>et al.</i> , 2016)	$Al_1Mo_{0.5}Nb_1Ta_{0.5}Ti_1Zr_1$	CCC + B2

Fonte: Autora.

2.5.3 Oxidação nas MPEAs

Uma abordagem clássica da metalurgia em relação à resistência à oxidação em altas temperaturas diz que a adição de quantidades significantes de Al, Cr e Si são necessários para formar camadas de óxidos protetores como: Cr_2O_3 , Al_2O_3 ou SiO_2 . Em ligas comerciais como ligas à base Ni e aços a concentração de Al, Cr e Si devem ter uma margem em que haja a formação de camadas protetoras e a não formação de fases intermetálicas indesejáveis como a fase Laves e Sigma, assim como aluminetos e silicetos (Müller et al., 2019).

Dentro deste contexto, as MPEAs desenvolvidas como elementos refratários como, Mo, Ta, W, Nb, Hf, Ti, Zr, V, and Cr, apresentam baixa resistência à oxidação em altas temperaturas, geralmente apresentam ganho de massa de $\sim 100 \text{ mg/cm}^2$ e espessura de camada de óxido de 500 a $1000 \mu\text{m}$ durante curto período de exposição a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, a falha por oxidação, que lava a uma rápida degradação, nestas ligas restringe sua aplicação (Pei et al., 2023). A resistência à oxidação em MPEAs ainda é um desafio, onde a maioria destas ligas sofre oxidação catastrófica e/ou fragilização devido à oxidação interna (Sheikh et al., 2020). Ligas multicomponentes tendem a formar óxidos complexos, (ex.: CrTaO_4 , $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$), normalmente resultantes da reação entre óxidos refratários deletérios (Nb_2O_5 , Ta_2O_5) e óxidos simples (Butler et al., 2022b), devido a esta tendência em formar óxidos complexos ao invés de uma camada estável como Al_2O_3 , ocorre uma baixa resistência à oxidação nestas ligas (Gorr et al., 2021).

Metais refratários, como por exemplo, W e Mo apresentam baixa resistência à oxidação em elevadas temperaturas e em ambientes com alta atividade de oxigênio, como por exemplo, formação de óxidos porosos com rápido crescimento ou óxidos voláteis, como WO_3 e MoO_3 (Gorr et al., 2021; Lu et al., 2022; Su et al., 2023). Geralmente estes óxidos voláteis podem diminuir a resistência de adesão da camada de óxidos levando a trincas nas camadas de óxidos e no lascamento parcial das camadas externas do substrato (Pei et al., 2023). Há também a oxidação intergranular, levando a rápida desintegração do substrato metálico, e isto pode ocorrer em temperaturas moderadas de $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Gorr et al., 2021; Su et al., 2023). Elementos refratários como Ti e Hf apresentam uma alta atividade termodinâmica com o oxigênio em temperaturas elevadas, o que leva a oxidação interna formando microfissuras em regiões ricas em oxigênio. Além disso, elementos como, Nb, V e Ta são propensos a formar óxidos voláteis (V_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5) em temperaturas moderadas (Pei et al., 2023).

Quando há adição de Al e Cr ao sistema a formação das camadas de Al_2O_3 e/ou Cr_2O_3 obstrui a difusão direta do oxigênio na matriz e também mantém a proteção em temperaturas acima de 1000 °C por serem suficientemente compactas (Cao et al., 2019a; Chen et al., 2016; Schellert et al., 2021; Waseem; Ryu, 2020).

A adição de grandes concentrações de Al beneficia a formação de AlNbO_4 e AlTaO_4 ao invés de Al_2O_3 , fenômeno este que pode ocorrer devido a difusão lenta, ou seja, são interações e respostas termodinâmicas complexas induzidas pelos elementos presentes nas MPEAs. E a adição apropriada de Al/Si pode contribuir na inibição do comportamento catastrófico como volatilização, fissuração e lascamentos (Pei et al., 2023). A Tabela 9 faz uma comparação entre os óxidos já mencionados e suas características.

Tabela 9-Relação entre óxidos frequentemente encontrados em MPEAs e suas principais características.

Óxidos	Características
WO_3 e MoO_3	Óxidos voláteis e levam a oxidação catastrófica.
TiO_2 e HfO_2	Tendem a formar microfissuras em regiões ricas em oxigênio, oxidação interna da liga.
V_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5	Óxidos voláteis formam em temperaturas moderadas.
AlNbO_4 e AlTaO_4	Formam devido à alta concentração de Al, e não contribuem para proteção da liga.
CrTaO_4	Óxido observado nas ligas TaMoCrTiAl, TaMoNbCrTiAlSi e TaMoCrTi, onde mostrou contribuir para a melhora na resistência à oxidação.
Cr_2O_3 , Al_2O_3 ou SiO_2	Formam camadas de óxidos protetores, impedindo a difusão do oxigênio no metal.

Fonte: Autora.

Os produtos de corrosão dependem fortemente da composição das ligas e das condições atmosféricas. Outras características que afetam a formação e crescimento das camadas de óxidos são: constituição da fase, impurezas, defeitos macroscópicos, como trincas e porosidades. Gorr et al. (2021) realizaram uma revisão detalhada sobre mecanismos de oxidação, aspectos termodinâmicos e cinéticos com base em vários estudos e pesquisas desenvolvidos em ligas refratárias com multicomponentes principais, onde os produtos de

oxidação observados nas MPEAs, a forma e a aparência podem ser classificadas em 4 tipos (Gorr et al., 2021):

- Tipo 1: Dissolução do oxigênio no metal e formação de trincas

Neste tipo a alta solubilidade de oxigênio no material metálico pode causar uma extensa zona de difusão de oxigênio, em conjunto com a formação de trincas, enquanto as camadas superficiais de óxido tendem a romper.

- Tipo 2: Camadas espessas e não protetoras

A maioria das MPEAs apresenta esse tipo de comportamento com relação à oxidação, ou seja, formam camadas espessas de óxidos mistos, ou seja, óxidos contendo ambos, protetores que podem ser simples, TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , etc ou complexos NbCrO_4 e TiNb_2O_7 . Logo a composição desses óxidos contém é uniaão da formação de vários óxidos no substrato, o que leva a formação de uma camada não protetora.

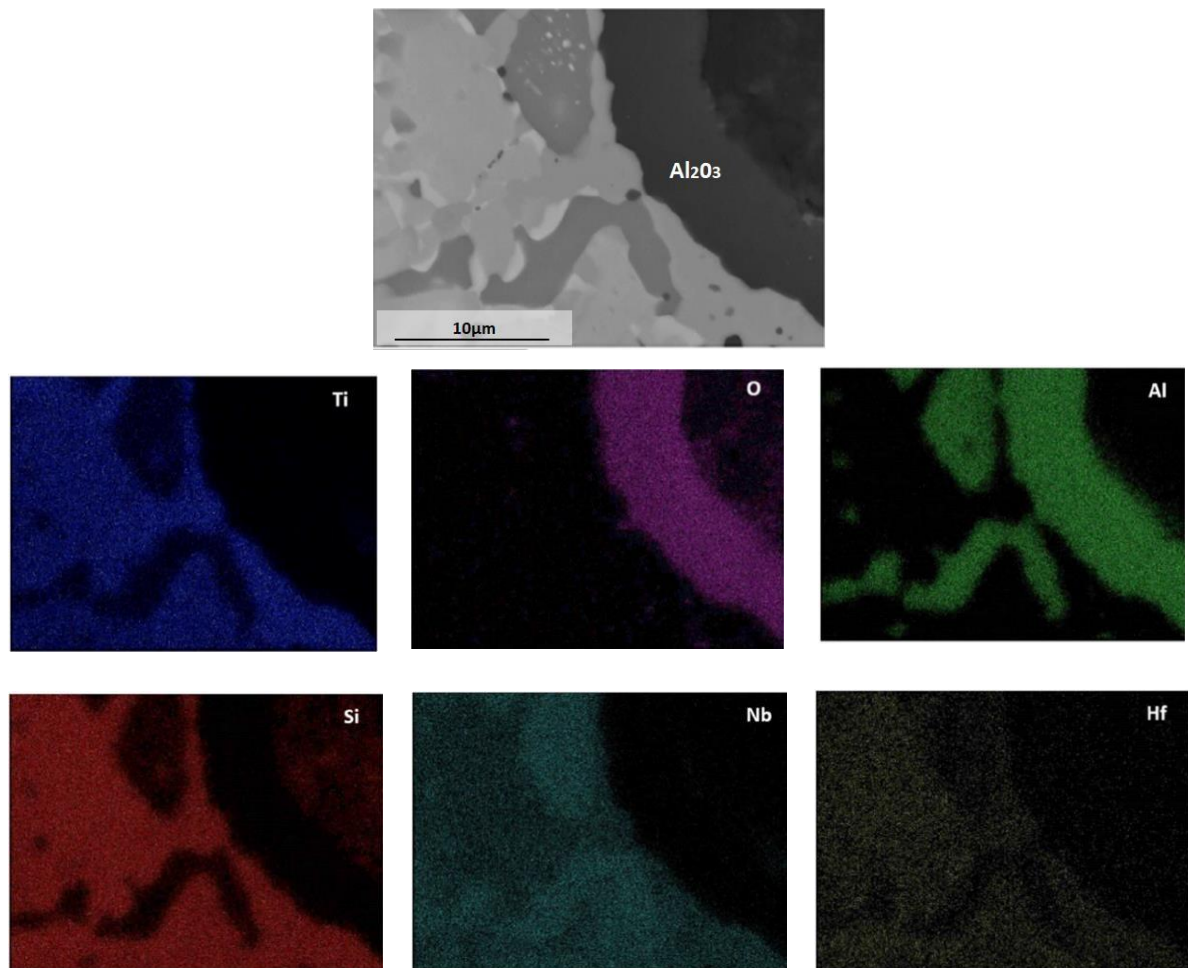
- Tipo 3: Formação de finas camadas de óxido e precipitados internos de óxido/nitreto

Algumas MPEAs tendem a formar finas camadas de óxidos que fornecem proteção significativa, resultando em baixos valores de ganho de massa. Como por exemplo, a formação de CrTaO_4 contínuo e adjacente ao metal que resulta na formação de um óxido com camada bem fina. No entanto, uma zona pronunciada de corrosão interna é geralmente detectado abaixo das camadas de CrTaO_4 .

- Tipo 4: Formação de camadas de óxidos altamente protetoras

Caracterizado pela precipitação de Al_2O_3 totalmente continua e protetora, como por exemplo observada na liga $\text{Nb}_{1,3}\text{Si}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{3,5}\text{Hf}_{0,4}$ após oxidação por 100h à 1200 °C Ghadyani et al. (2018), representado na Figura 10.

Figura 10- Imagem BSE e mapas elementares de raios X de escala de óxidos formados na liga $Nb_{1,3}Si_{2,4}Ti_{2,4}Al_{3,5}Hf_{0,4}$ após oxidação por 100h à 1200 °C.



Fonte: Ghadyani et al. (2018).

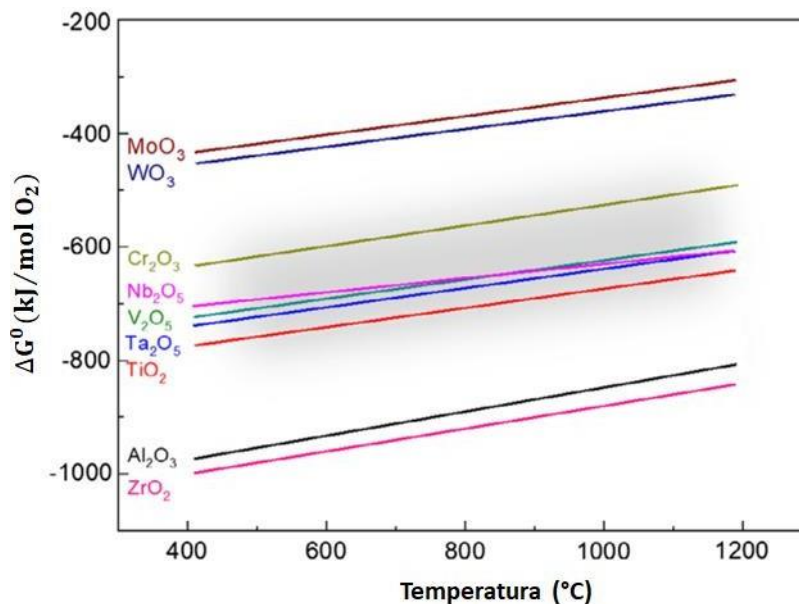
2.5.3.1 Aspectos termodinâmicos

Do ponto de vista termodinâmico, os óxidos presentes nas MPEAs como, Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 e TiO_2 , apresentam estabilidade termodinâmica semelhante, representados na área sombreada de cinza na Figura 11, onde há uma diferença não muito grande de energia livre padrão de formação (ΔG^0) entre eles. Como por exemplo, entre Cr_2O_3 e TiO_2 , com valor de diferença de de 160 kJ/mol O_2 , a 1000 °C, devido a proximidade dos valores de ΔG^0 , as MPEAs tendem a formar vários óxidos quase simultaneamente, o que pode ocasionar em uma camada não protetora. No caso das superligas à base de Ni as diferenças entre NiO e Cr_2O_3 e Al_2O_3 é de 265 e 590 kJ/mol O_2 , respectivamente, o que leva a uma proteção mais efetiva.

Outro exemplo são os óxidos de TiO_2 e Al_2O_3 , que por terem uma diferença de entalpia de 170 kJ/mol O_2 crescem de maneira concorrente, criando uma camada espessa que não protege, limitando assim a aplicação em temperaturas abaixo de 800 °C (Gorr et al., 2021).

Outra deficiência dos metais refratários é com relação à susceptibilidade à contaminação intersticial (N, O, C e H) o que pode vir a ser um problema. A Tabela 10 exibe os valores de solubilidade de O nos elementos puros a 1000 °C, onde observa-se que apenas W e Mo dissolvem pequenas quantidades de oxigênio em contrapartida os outros metais tendem a ter uma alta absorção (Gorr et al., 2021).

Figura 11-Estabilidade termodinâmica de elementos presentes em ligas multicomponentes com metais refratários.



Fonte: Adaptado, Gorr *et al* (2021).

Tabela 10-Solubilidade de O nos metais refratários puros a 1000 °C.

Elemento	W	Mo	Nb	Ta	V	α -Ti	β -Ti	α -Zr	β -Zr	α -Hf
Solubilidade de O (At. %)	0,03	0,03	2,5	3	3,2	14	1	30	1,5	20

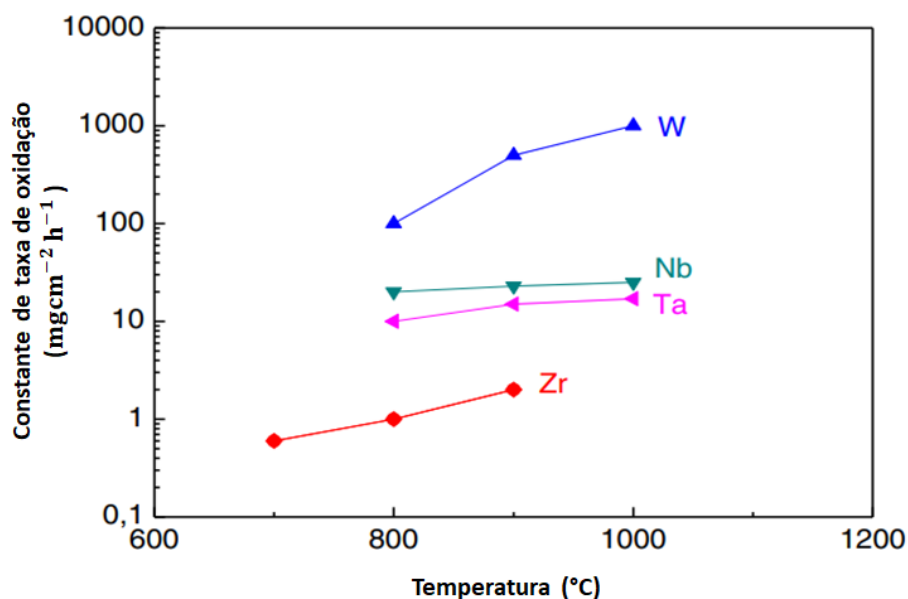
Fonte: Gorr *et al* (2021).

2.5.3.2 Aspectos cinéticos

Com relação aos aspectos cinéticos sabe-se que as taxas de oxidação dos metais refratários puros são muito altas, levando a um rápido consumo do metal. Como pode ser observado na Figura 12, em que exibe as taxas de oxidação dos metais como, Ta, Nb, W, Zr e Cr em uma faixa de temperatura de 700 a 1100 °C (Gorr et al., 2021).

A cinética para analisar as taxas de oxidação geralmente apresentam dois comportamentos: (i) linear, quando a superfície do metal não está protegida por uma barreira de óxido, neste caso não há formação de uma barreira de óxido para proteger a superfície do metal, e a oxidação não diminui depois de longos períodos de exposição em altas temperaturas e o metal tende a ser completamente destruído. E (ii) comportamento parabólico, quando há difusão de íons pela barreira compacta de óxido. À medida que a camada de óxido fica mais espessa a distância de difusão aumenta e a constante da taxa de oxidação diminui (ASM Handbook 2003).

Figura 12- Constante da taxa de oxidação de metais refratários puros (Zr, W, Nb e Ta) em função da variação de temperatura de 700 a 1100 °C.



Fonte: Gorr et al. (2021).

Para melhor entendimento sobre o processo de oxidação em um metal ou liga, é necessário combinar fatores termodinâmicos com cinéticos. A determinação das taxas de oxidação são parâmetros importantes para explicar o mecanismo de oxidação em temperaturas elevadas. As equações comumente encontradas que representam as velocidades de oxidação de um metal são: linear, parabólica, logarítmica e combinações destas.

As curvas da cinética de oxidação obedecem a lei geral de taxa de oxidação representada pela equação 10 (Bhargavi et al., 2021; T.M. Butler, et al., 2022; Li et al., 2022):

$$\Delta m = kt^n + C \quad (10)$$

Onde o Δm é o ganho de massa por unidade de área (ex.: mg/cm²), t é o tempo de exposição, k é a taxa constante de oxidação e n é o expoente do tempo e C é a constante de integração. Há dois tipos comuns de oxidação em ligas metálicas, linear e parabólica. Quando a oxidação apresenta um comportamento linear, indica que o processo de oxidação é controlado pela taxa de reação de oxidação, principalmente na interface óxido/metal, e neste caso a valor de n , representado na equação 11 é aproximadamente 1. No entanto, quando a oxidação tem comportamento parabólico indica que a oxidação está sendo controlada pelo processo de difusão, ou seja, pela difusão externa de cátions, difusão interna de ânions e/ou uma combinação dos dois tipos e para este tipo de oxidação, n tem valor de aproximadamente 0,5 (Butler et al., 2022b; Du et al., 2022; Li et al., 2022a, 2022b). E geralmente representa-se esta lei na forma de logaritmo, mudando a equação 10 para 11 (Senkov et al. 2022):

$$\log(\Delta m) = \log(k) + n \log(t) \quad (11)$$

Onde a interceptação y está relacionada à constante de taxa (k) e a inclinação da curva é o expoente de tempo (n), calculado pelo ajuste linear das curvas. Para determinar a taxa constante de oxidação, (K_p) utiliza-se a equação (12), integrando a equação (13) obtém-se a equação (13).

$$dx/dt = K_p/x \quad (12)$$

$$(\Delta m)^2 = 2k_p t + C \quad (13)$$

Onde, Δm corresponde a variação de ganho de massa, K_p é a constante da taxa de oxidação parabólica, t é o tempo de exposição e C é a constante de integração.

Para determinar os valores de Kp , utiliza-se a escala do tempo elevada a 0,5 da curva linearizada, ficando de acordo com a equação (14).

$$\Delta m = k_p t^{1/2} + C \quad (14)$$

A taxa constante de oxidação para cinética linear (k_l) pode ser expressa pela equação (15) e integrando obtém-se a equação (16).

$$dx/dl = K_l \quad (15)$$

$$\Delta m = k_l t + C \quad (16)$$

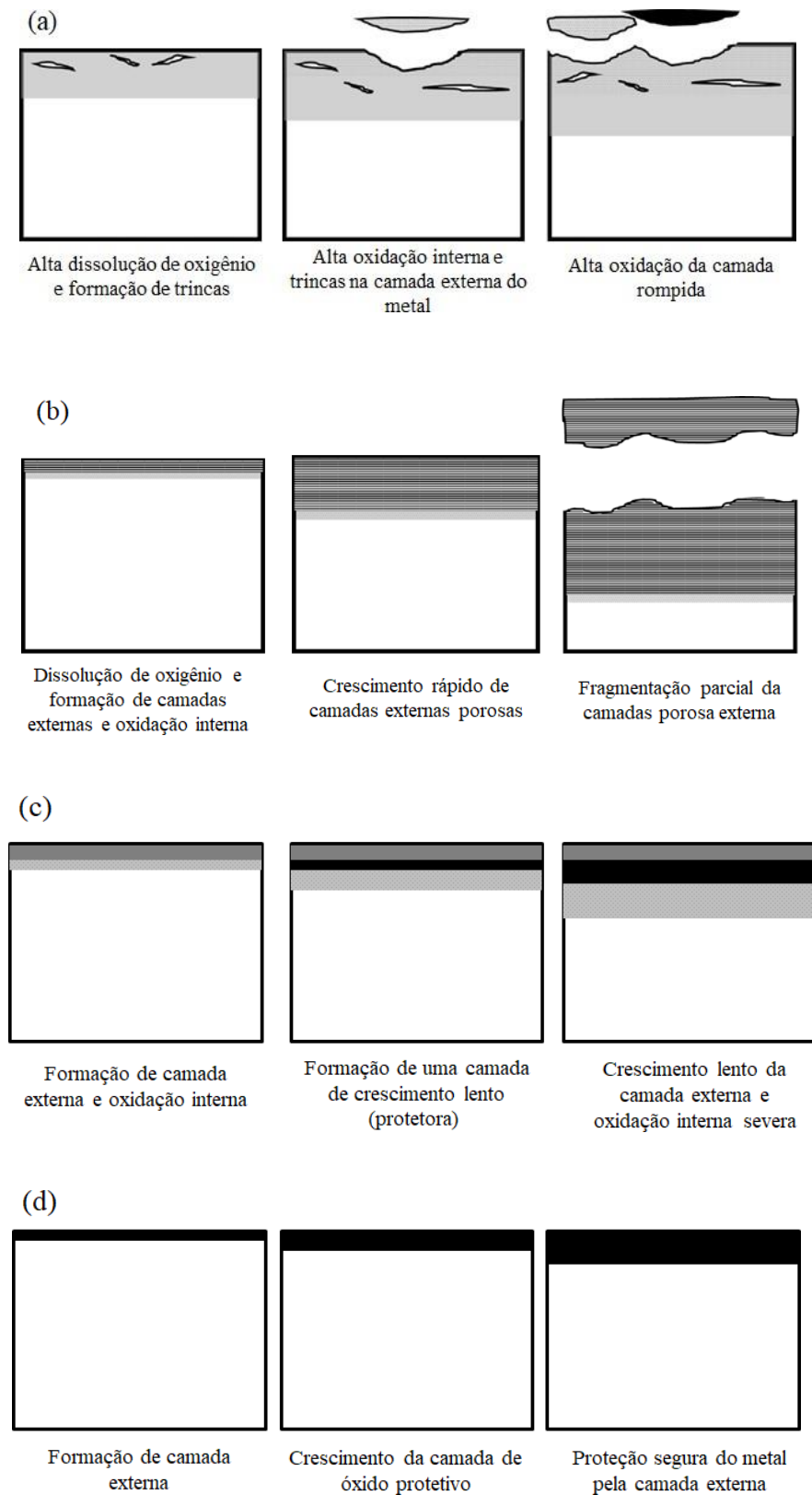
2.5.3.3 Mecanismos de oxidação das MPEAS

Quanto aos mecanismos de oxidação são divididos em 4 categorias (Gor et al., 2021):

- Mecanismo 1: Representado pela Figura 13-a, ocorre devido à alta solubilidade de oxigênio no metal ou liga, causando trincas extensivas na região rica em oxigênio, que leva ao lascamento parcial das camadas externas do substrato. A formação de trincas ocorre por causa da distorção anisotrópica da rede quando um átomo intersticial tende a ocupar um sítio octaédrico em um metal de estrutura CCC, ex. Nb ou Ta.
- Mecanismo 2: (Figura 13-b) há formação e crescimento rápido de óxidos mistos. Por serem altamente porosos permitem a difusão interna de oxigênio. O oxigênio difundido é consumido pelo crescimento do óxido com dissolução de oxigênio na liga. Estas camadas de óxidos possuem uma estrutura lamelar paralela ao substrato, e pode ser resultado da esfoliação repetitiva de outras camadas externas da liga rica em oxigênio na interface substrato/óxido. A liga NbMoCrTiAl apresenta um comportamento de oxidação típico do mecanismo de oxidação II.
- Mecanismo 3: (Figura 13-c), como por exemplo, camadas de CrTaO_4 , originado de reação entre os óxidos Cr_2O_3 e Ta_2O_5 , previne de forma efetiva a difusão externa de cátions metálicos. Porém, notáveis zonas de corrosão interna são frequentemente observadas indicando difusão severa de oxigênio e/ou nitrogênio. Este tipo de proteção é encontrado nas ligas TaMoCrTiAl e TaMoCrTi.
- Mecanismo 4: (Figura 13-d), onde há formação de uma camada altamente resistente à oxidação, com camada densa de Al_2O_3 atuando como barreira efetiva para difusão de oxigênio, devido a adição de grandes concentrações de Al. Algumas hipóteses sugerem

que a formação de alumina nestas ligas ocorre devido a uma substancial quantidade de Si e Hf, que são elementos conhecidos por facilitar a formação de camadas protetoras.

Figura 13-Tipos de mecanismos de oxidação observados em MPREA (a) mecanismo I, (b) mecanismo II, (c) mecanismo III, (d) mecanismo IV.



Fonte: Adaptado, Gorr *et al.* (2021).

2.6 EFEITO DO Al NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS

2.6.1 Efeito do Al na microestrutura das MPEA

As influências com relação à microestrutura ao acrescentar Al na composição de MPEAs podem ser: (i) tendência a ordenar fases, como por exemplo, a estrutura CCC ordenada (B2), (ii) similaridade do raio atômico do Al com os elementos refratários, (iii) formar fases intermetálicas com elementos refratários devido a grande entalpia de formação negativa com a maioria dos elementos metálicos (Körmann et al., 2021; Senkov; Senkova; Woodward, 2014; Vaidya; Muralikrishna; Murty, 2019) (Ge et al., 2020). Os sistemas, as fases e a entalpia de mistura dos elementos do sistema binário estão representados na Tabela 11.

Tabela 11-Relação entre as fases formadas contendo Al e entalpia de mistura (ΔH_{mis}).

Sistema	Fase	ΔH_{mis} (kJ/mol)
Al-Mo	Al ₁₂ Mo	-1,45
	Al ₄ Mo	-3,26
	AlMo	-5,1
	AlMo ₃	-3,83
Al-Nb	Al ₃ Nb	-13,76
	AlNb ₂	-16,09
	AlNb ₃	-13,54
Al-Ti	Al ₃ Ti	-22,11
	Al ₂ Ti	-26,2
	AlTi	-29,5
	AlTi ₃	-22,18

Fonte: Senkov, Senkova, Woodward (2014), Zhang *et al.*, (2022), Gorr *et al.* (2015).

As MPEAs compostas por elementos refratários basicamente são compostas por fase de solução sólida CCC e fase ordenada B2. A fase B2 é frequentemente observada em MPEAs contendo Al, onde algumas destas ligas podem apresentar uma estrutura monofásica B2 ou às vezes composta por fases secundárias como fase de Laves, fase σ entre outras (Panina et al., 2020).

Alguns estudos direcionados na adição de Al e análise da microestrutura foram realizados como, na MPEA equiatômica composta por Nb₂₀Mo₂₀Cr₂₀Ti₂₀Al₂₀ (At. %) tratada termicamente em diferentes temperaturas como a 1100 e 1200°C onde apresentou majoritariamente a fase CCC e fase de Laves C14 em menor fração precipitada nos contornos de grão. E para temperaturas mais altas como 1300 e 1400 °C houve redução da fase intermetálica (Laves-C14) e conseqüentemente aumento da CCC (Chen et al., 2016).

As ligas AlCrNbTiV e AlCr_{1,5}NbTiV tratadas a 1200°C por 24h formaram uma microestrutura composta pela fase B2 e fase de Laves-C14 (Yurchenko et al., 2018). Outro estudo envolvendo ligas compostas por: Ti_{42,2}Nb_{25,3}Cr₁₀V₁₀Ni_{7,5}Al₅, Ti_{39,1}Nb_{23,4}Cr₁₀V₁₀Ni_{10,5}Al₇ e Ti_{34,4}Nb_{20,6}Cr₁₀V₁₀Ni₁₅Al₁₀ avaliou a influencia da adição de Ni e Al, em que a microestrutura formada foi composta por fase CCC e fases intermetálicas como fase σ e Ti₂Ni e estas tendem a aumentar a fração volumétrica conforme aumento da adição destes elementos, já a liga Ti₅₀Nb₃₀Cr₁₀V₁₀, sem adição de Al e Ni formou apenas fase CCC (Panina et al., 2020).

2.6.2 Efeito do Al nas propriedades mecânicas das MPEA

MPEAs contendo Al apresentam diversas vantagens, e por isso, vários estudos foram direcionados para melhor compreensão da microestrutura e conseqentemente das propriedades apresentadas por tais ligas. Alguns destes resultados estão apresentados na Tabela 12, que mostra um copilado entre composição, microestrutura, microdureza e densidade.

Os resultados destas pesquisas, apresentados na Tabela 12, mostram que ligas contendo duas fases ou mais tendem a ter maior dureza, e a rota de processamento também tende a contribuir no aumento desta propriedade, pois nota-se que as ligas obtidas por fusão possuem maior dureza quando comparada com as ligas processadas via moagem de alta energia seguida de sinterização.

Tabela 12- Informações quanto às fases formadas, condição de processo, dureza e densidade de MPEAs com elementos refratários selecionadas da literatura.

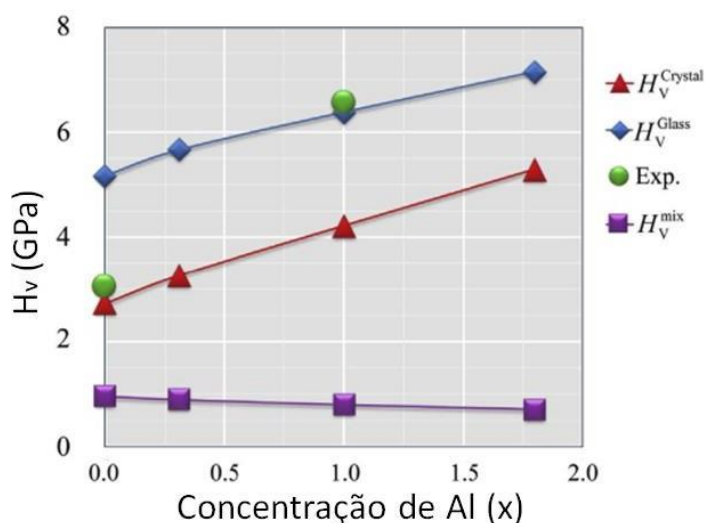
Ligas Id	Ref.	Condição	Fases	Dureza (GPa)	Densidade ρ (g/cm ³)
WTaNbTiAl	(Yan <i>et al.</i> , 2022)	HEBM + SPS	BCC	6,7	10,210
Al ₀ (TiZrHfNb) _{100-x}			BCC	2,7	7,114
Al ₃ (TiZrHfNb) _{100-x}			BCC	3,0	6,802
Al ₅ (TiZrHfNb) _{100-x}	(Li <i>et al.</i> , 2022a)	1000 °C/0,5 h	BCC	3,1	6,617
Al ₇ (TiZrHfNb) _{100-x}			BCC	3,4	6,448
Al ₁₂ (TiZrHfNb) _{100-x}			BCC	3,8	3,825
TiZrNbHfAl ₁			BCC+B2	4,1	7,785
TiZrNbHfAl _{0.75}			BCC	3,7	7,632
TiZrNbHfAl _{0.5}	(Bhardwaj <i>et al.</i> , 2021)	As-cast	BCC	3,2	7,859
TiZrNbHfAl _{0.25}			BCC	2,7	8,108
TiZrNbHf			BCC	2,2	8,681
MoNbTaTiVAl ₁			BCC#1+BCC#2	5,6	8,15
MoNbTaTiVAl _{0.6}			BCC#1+BCC#2	4,1	8,79
MoNbTaTiVAl _{0.4}	(Ge <i>et al.</i> , 2020)	As-cast	BCC#1+BCC#2	5,0	8,98
MoNbTaTiVAl _{0.2}			BCC#1+BCC#2	4,6	9,12
MoNbTaTiV			BCC#1+BCC#2	4,1	9,33
CrNbTiVZrAl ₁			BCC+C14#1+C14#2	6,6	6,250
CrNbTiVZrAl _{0.5}	(Yurchenko <i>et al.</i> , 2016)	1200 °C/24 h	BCC+C14#1+C14#2	6,5	6,390
CrNbTiVZrAl _{0.25}			BCC+C14#1+C14#2	6,4	6,500
CrNbTiVZr			BCC+C15	5,1	6,590
MoWCrTiAl	(Gorr <i>et al.</i> , 2015)	1200°C/40h	BCC#1+ BCC#2	7.9	8.692
Mo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZrAl		HIP + 1400 °C/24 h	BCC#1+BCC#2	5,8	7,40
AlNb _{1.5} Ta _{0.5} Ti _{1.5} Zr _{0.5}			BCC	4,0	6,88
Hf _{0.6} NbTaTiZrAl _{0.4}	(Senkov; Woodward; Miracle, 2014)		BCC	4,9	9,05
Al _{0.3} NbTaTi _{1.4} Zr _{1.3}		HIP + 1200 °C/24 h	BCC#1+BCC#2	4,8	8,18
Al _{0.3} NbTa _{0.8} Ti _{1.4} V _{0.2} Zr _{1.3}			BCC	4,9	7,78
Al _{0.5} NbTa _{0.8} Ti _{1.5} V _{0.2} Zr			BCC#1+BCC#2	5,2	7,42
Al _{0.4} Hf _{0.6} NbTaTiZr	(Senkov; Senkova; Woodward, 2014a)		BCC	4,9	9,05
AlMo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr		as – cast	BCC#1+BCC#2	5,8	7,4

Fonte: autora.

A adição de Al em MPEAs mostra-se interessante na contribuição do aumento da dureza, seja por meio de endurecimento por solução sólida, precipitação de intermetálicos, ou por meio de ligações químicas fortes formadas entre Al e elementos de transição da tabela periódica. Para compreender tais mecanismos, alguns estudos foram direcionados sobre a influência do Al, como por exemplo, Senkov et al. (2014) obtiveram propriedades mecânicas melhores como alta tensão de escoamento de compressão de $\sigma_{0,2} = 1280$ MPa para 2035 MPa, e aumento da dureza de H_v de 4GPa para 5,8 GPa, substituindo o Cr e Hf por Al, nas ligas $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ e HfNbTaTiZr . As ligas $\text{Al}_x\text{MoNbTaTiV}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 1$) tiveram aumento gradual da dureza de 421,6 (4, 13 GPa) para 574,8 HV (5,63 GPa) assim como da tensão de escoamento, 1228 MPa para 1391 MPa além de diminuição da densidade de 9,33 para 8,15 g/cm^3 (Ge et al., 2020).

O efeito do Al nas propriedades mecânicas e nas ligações químicas, foi estudado por Qiu et al. (2018) que realizaram cálculos *ab initio*, nas MPEAs, NbVTiZrAl_x ($x = 0, 0.31, 1$ e 1.8). Tais cálculos mostraram que o módulo elasticidade (E), variou de 95 para 127,1 GPa e a microdureza Vickers, teve aumento significativo conforme aumento da concentração do Al, ver Figura 14. Este aumento pode estar relacionado às fortes ligações químicas entre Al e metais de transição, sendo este uma das principais causas que levam ao endurecimento nestas ligas.

Figura 14 Valores de microdureza para a MPEA NbVTiZrAl_x ($x = 0, 0.31, 1$ e 1.8), calculados pelo método policristalino (vermelho), vidro metálico (azul), experimental (verde), retirados de (SENKOV et al., 2013a) e (VISHWANADH *et al.*, 2016), e pela regra da mistura (roxo).



Fonte: (Qiu *et al.*, 2018).

2.6.3 Efeito do Al na resistência à oxidação nas MPEA

Pesquisas anteriores em ligas metálicas de alta entropia (MPEAs) indicam que a baixa resistência à oxidação em altas temperaturas é atribuída à ausência de uma camada protetora contínua, como a alumina. Para aprimorar essa propriedade, são adotadas estratégias baseadas em casos de sucesso observados em ligas refratárias convencionais, como TiAl-Nb, TiAl-Cr, TiCrAlY e a liga composta por NbTi₁₉Hf₄Cr₁₃Al₁₂B₄Si₁₆. A adição de elementos como Al, Cr e Si nessa última liga, por exemplo, resultou em uma resistência à oxidação notavelmente alta (Pei et al., 2023).

A Tabela 13 fornece informações de diversos estudos feitos em MPEA refratárias contendo Al em sua composição e as condições de exposição destas ligas em ensaios de termogravimetria para verificar a resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

Tabela 13-Relação entre MPEAs contendo Al, processamento e resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

Composição	Referência	Temperatura	Tempo	Produtos de oxidação
Al _x CrTiMo (x=0,25, 0,5, 0,75 e 1)	(Zhang et al 2020)	1000°C	7h	Al ₂ O ₃ e TiO ₂
AlTiVCrNb	(Xu et al., 2023)	800°C	100h	TiO ₂ , TiVO ₄ , Ti ₈ Cr ₁ Nb ₁ O ₂ , Ti ₄ Al ₃ Nb ₃ O ₂
NbTiTa-Cr/Al	(Liu, et al., 2023)	800°C	20h	Ti ₂ (Nb, Ta) ₁₀ O ₂₉ e/ou Cr(Nb,Ta) ₁₁ O ₂₉
WTaNbTiAl	(Yan et al., 2022)	1000° C	48	AlNbO ₄ , Ta _{1,5} Nb _{1,5} O ₃ , Ta _{1,5} Nb _{1,5} O ₃ , Ta ₈ W ₉ O ₄₇
Al ₂₃ Cr ₂₀ Nb ₁₅ Ti ₃₂ Zr ₁₀ , Al ₂₈ Cr ₂₀ Nb ₁₅ Ti ₂₇ Zr ₁₀ e Al ₃₃ Cr ₂₀ Nb ₁₅ Ti ₂₂ Zr ₁₀	(Yurchenko et al., 2022)	1000°C	10h	Ti _{0,4} Al _{0,3} Nb _{0,3} O ₂ , Al ₂ O ₃ , CrO ₂ , Ti _{0,4} Al _{0,3} Nb _{0,3} O ₂ , TiO ₂ , e Zr _{0,5} Al _{0,5} O ₂
Al ₂₃ Cr ₂₀ Nb ₁₅ Ti ₃₂ Zr ₁₀ , Al ₂₈ Cr ₂₀ Nb ₁₅ Ti ₂₇ Zr ₁₀ e Al ₃₃ Cr ₂₀ Nb ₁₅ Ti ₂₂ Zr ₁₀	(Yurchenko et al., 2022)	800°C	100h	Ti _{0,4} Al _{0,3} Nb _{0,3} O ₂ , Al ₂ O ₃ , CrO ₂ , Ti _{0,4} Al _{0,3} Nb _{0,3} O ₂ , TiO ₂ , e Zr _{0,5} Al _{0,5} O ₂
TiNbTa _{0,5} ZrAlMo _{0,5}	(Cao et al., 2019b)	1000° C	40h	MoO ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ ,Ti ₃ O ₅ , Nb ₂ O ₅ ,
TiNbTa _{0,5} ZrAl	(Cao et al., 2019)	1000° C	40h	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ ,Ti ₃ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , TiO ₂
AlMo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr	(Hwang et al., 2023)	1300° C	10h	Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , TiO ₂ , ZrO ₂ , AlTaO ₄ , AlNbO ₄

Fonte: Autora.

Para que ocorra a formação seletiva de α -Al₂O₃ é necessário não somente a presença do Al, mas também do Cr, pois este último pode agir como *getter* de oxigênio durante o estágio inicial de oxidação, diminuindo a solubilidade do oxigênio na liga e favorecendo a transição do processo de oxidação interna para externa do Al em seus níveis mais baixos. Dependendo da concentração de Al é possível converter mistura de óxidos para α -Al₂O₃ em

temperaturas ultra altas (Zhou et al., 2023). Estudos conduzidos por Zhou et al. (2023) na liga $Al_{0,05}(CrMoTaTi)_{0,95}$ após 20h de exposição a 1300 °C ocorreu a formação de uma camada mista com espessura de 67,2 μm . A camada de óxido foi analisada por mapeamento dos elementos por EDS, foi observado que os mapas relacionados aos elementos Cr e Al, correspondentes aos óxidos, Cr_2O_3 e $\alpha-Al_2O_3$ pareciam compartilhar a mesma área, sugerindo que poderiam formar uma solução sólida, $(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$, o que seria plausível, pois ambos possuem a mesma estrutura HC. Chen et al., 2024 ressalta que tanto Al_2O_3 quanto Cr_2O_3 tem uma estrutura corundum, portanto o Al pode substituir o Cr no Cr_2O_3 primeiramente formado e assim facilitar a formação de $\alpha-Al_2O_3$, como mostrado na equação 17.



Estudos relacionados quanto a adição de Al em MPEAs para melhora na resistência à oxidação foram realizados nas ligas $Al_xHfNbTaTiZr$ (Chang et al., 2018), $TiNbTa_{0,5}ZrAlMo_{0,5}$ e $TiNbTa_{0,5}ZrAl$ (Cao et al., 2019b), $TaMoCrTiAl_x$ ($x=5; 10; 15; 20$ at%) (Schellert et al., 2021) e $Al_xMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$ (Lu et al., 2022) em temperaturas elevadas onde o aumento na concentração de Al melhorou a adesão da camada protetora e consequentemente na redução da taxa de oxidação. No entanto, a MPEA equiatômica $Mo_{20}W_{20}Al_{20}Cr_{20}Ti_{20}$, exposta a 1000 °C por 40h, teve ganho de massa significativo e formação de camada de óxido heterogêneo e poroso na superfície da liga, onde o óxido Cr_2O_3 alojou-se na interface óxido/substrato, dificultando a formação de uma camada protetora (Gorr et al., 2015). A liga $Nb_{1,3}Si_{2,4}Ti_{2,4}Al_{3,5}Hf_{0,4}$ foi desenvolvida com objetivo em não formar solução sólida, devido a oxidação catastrófica que muitas MPEA sofrem. A exposição desta liga, por 100h nas temperaturas de 800 e 1200 °C formou uma camada protetora de $\alpha-Al_2O_3$ fina, contínua e com boa aderência (Ghadyani; Utton; Tsakirooulos, 2019).

Outros exemplos com variação de Al nas MPEAs são as ligas $Al_{0,5}Cr_{0,25}Nb_{0,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}$, $Al_{0,75}Cr_{0,25}Nb_{0,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}$ e $Al_{0,5}Cr_{0,25}Nb_{0,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,01}$. Quando expostas a 800 °C tiveram curva parabólica de crescimento de óxido e menor ganho de massa para a liga com maior quantidade de Al. Estas mesmas ligas expostas a 1100 °C tiveram curvas de oxidação com comportamento inicial parabólico e depois linear indicando uma não estabilidade das camadas de óxidos, e ganho de massa mais significativo (Sheikh et al., 2020). As ligas $Al_xCrTiMo$ ($x = 0, 25; 0,5; 0,75$ e 1) expostas a 1000 °C por 7h obteve a formação Al_2O_3 como produto de oxidação, e moderado ganho de massa para a liga $Al_{25}Cr_{25}Ti_{25}Mo_{25}$ (Zhang et al., 2021).

Ambos os casos nota-se que o aumento da quantidade de Al nestas ligas é benéfico para a resistência à oxidação.

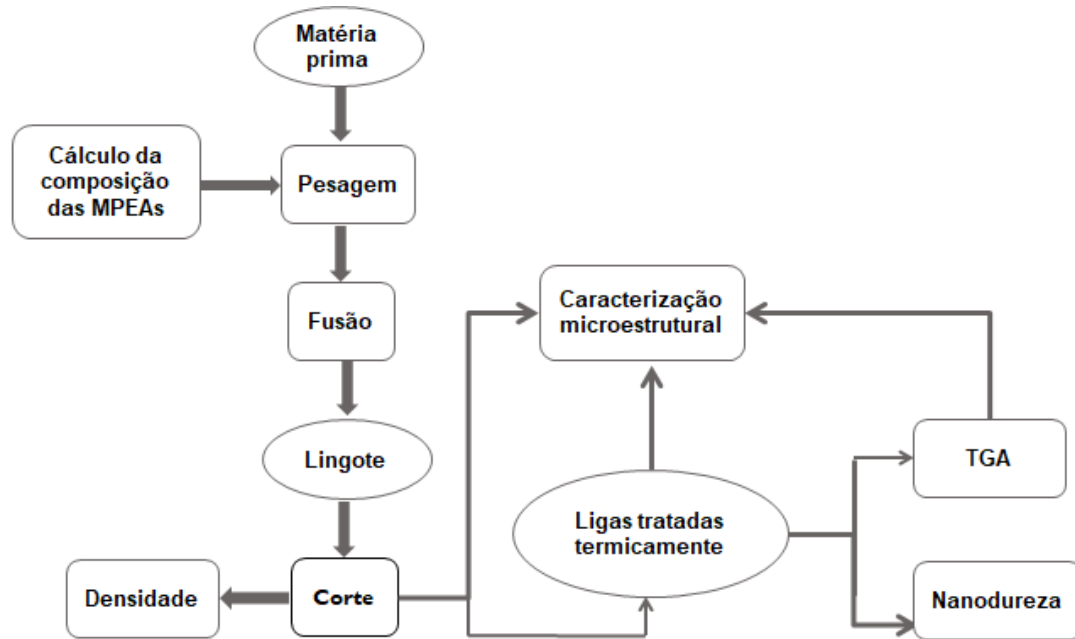
Estes estudos referentes à composição, microestrutura e conseqüentemente propriedades mecânicas de MPEAs com adição de Al mostrou que este influencia diretamente, pois pode contribuir para melhora da resistência á oxidação formando camada protetora de alumina, diminuição da densidade e aumento da dureza. Em contrapartida podem contribuir para formação de fases ordenadas, como B2, fase de Laves e fase μ , devido a forte ligação entre o Al e os elementos de transição como Cr, Ti, Zr, Nb, etc. Estas fases tendem a ser frágeis diminuindo a ductilidade das ligas, especialmente em temperatura ambiente. Logo encontrar uma composição ideal que permita melhorar a resistência à oxidação e ter uma boa ductilidade continua sendo um desafio e um tema importante abordado em MPEAs para aplicação em temperaturas elevadas.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 VISÃO GERAL

A definição da composição das ligas e o procedimento experimental deste trabalho seguiram as etapas ilustradas na Figura 15.

Figura 15-Fluxograma do procedimento experimental das MPEA WMoNbTiCrAl_x (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1).



Fonte: Autora.

3.2 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS (CALPHAD)

Cálculos termodinâmicos foram realizados utilizando o software Thermo-Calc® (2014) e o banco de dados TCHEA4 para determinar o equilíbrio das fases e predição da composição das fases existentes em At. % na microestrutura das cinco ligas estudadas neste trabalho: Al0, Al0,25, Al0,5, Al0,75 e Al1 (Tabela 14).

Tabela 14-Composições (At. %) das ligas estudadas neste trabalho.

Identificação das ligas	Composição em At. %					
	W	Mo	Nb	Ti	Cr	Al
Al0	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	0
Al0,25	19,05	19,05	19,05	19,05	19,05	4,76
Al0,5	18,20	18,20	18,20	18,20	18,20	9,09
Al0,75	17,40	17,40	17,40	17,40	17,40	13,04
Al1	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67

Fonte: Autora.

3.3 MATERIAIS

As ligas foram produzidas a partir de elementos de alta pureza W (99,9 Wt. %), Mo (99,9 Wt. %), Ti (99,5 Wt. %), Cr (99,5 Wt. %), todos fornecidos pela Sigma-Aldrich, Nb (99,9 Wt. %) fornecido pela EEL-USP Lorena e Al (99,9 Wt. %) pela Alcoa Alumínio SA.

3.4 MÉTODOS

3.4.1 Elaboração das ligas

Os pós elementares foram pesados com precisão, nas composições desejadas, utilizando uma balança analítica (precisão de 0,1 mg), de forma a produzir lingotes de ~30 g. As ligas foram fundidas a arco em cadinho de cobre eletrolítico resfriado à água, sob atmosfera de argônio, usando um eletrodo não consumível de tungstênio. Antes do procedimento de fusão, foram realizadas três purgas na câmara do forno, fazendo vácuo primário de aproximadamente 0,02 bar (~ 2Pa) seguido pela injeção de argônio até cerca de 0,9 bar (~ 90 kPa). Adicionalmente, um “getter” de Ti puro foi fundido antes do processo de fusão a arco para remover qualquer vapor de água, oxigênio e nitrogênio residuais presentes na atmosfera de argônio dentro do forno. As ligas foram submetidas a 4 etapas de fusão, alternando as superfícies superior e inferior a cada fusão para garantir sua homogeneidade química.

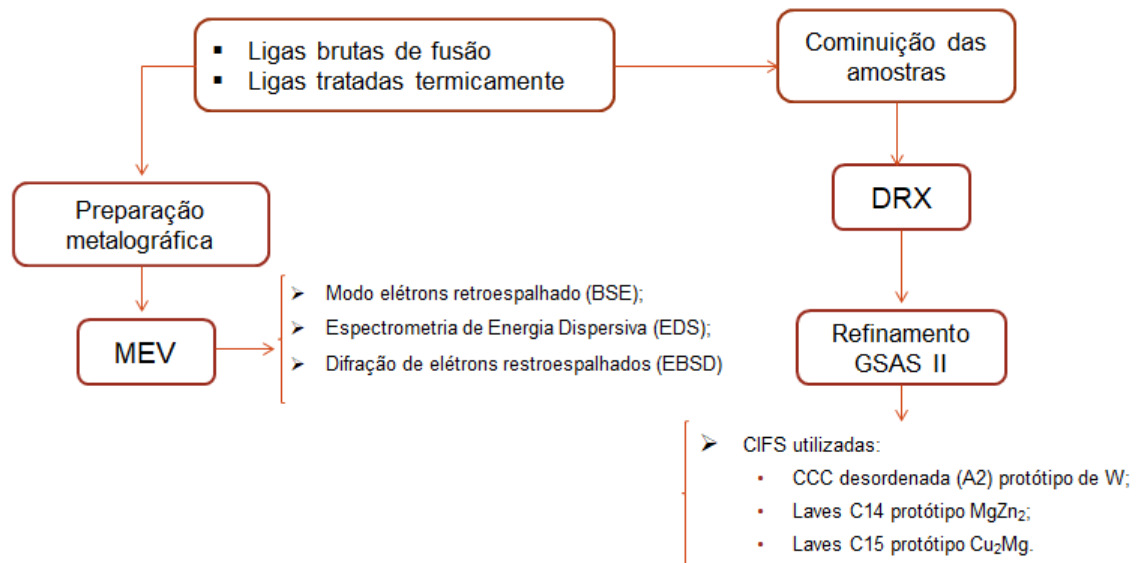
Após a fusão, os lingotes foram cortados ao meio para caracterização no estado fundido e após tratamento térmico. Os tratamentos térmicos foram realizados com amostras de aproximadamente metade do tamanho dos lingotes originais, que foram encapsuladas em tubos de quartzo (sob vácuo), juntamente com pó de Nb para evitar contato e possível reação entre os elementos da liga e o tubo de sílica. O tratamento térmico foi realizado a 1200 °C por 24 horas em forno resistivo e depois resfriado até a temperatura ambiente dentro do forno.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A preparação das amostras para a etapa de caracterização microestrutural seguiu os procedimentos convencionais de metalografia. As amostras cortadas dos lingotes (sob refrigeração) foram embutidas a quente, lixada com lixas de SiC e polidas com solução de sílica coloidal 20–40 nm por 12h em politriz automática GIGA-0900.

A caracterização microestrutural das ligas foi realizada conforme as etapas exibidas no fluxograma, representado pela Figura 16.

Figura 16- Fluxograma referente à caracterização microestrutural das MPEAs.



Fonte: Autora.

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura das ligas fundidas e após os ensaios de oxidação foi caracterizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca Zeiss modelo EVO MA15 utilizando o modo elétrons retroespalhados (BSE) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), com realização de 3 medidas tanto para obtenção de valores de composição global quanto das fases.

As amostras tratadas termicamente foram analisadas usando um microscópio de varredura FEG-SEM FEI TENEO de alta resolução, da Universidad Carlos III de Madrid - UC3M, equipado com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e detector de difração de retroespalhamento de elétrons (EBSD). A análise por EBSD foi realizada para investigar diversas características da microestrutura das ligas, incluindo orientação, tamanho e forma dos grãos, e para identificar as diferentes fases e sua distribuição.

3.5.2 Difratometria de raios X

As medidas de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro marca Panalytical modelo X'Pert Pro, utilizando radiação Cu K α , varredura (2 θ) de 20 a 90°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 3s por passo. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando o software PowderCell (Villars e Cenzual, 2007) e dados cristalográficos

de Villars e Calvert (1991).

3.5.3 Refinamento pelo método de Rietveld pelo Software GSAS II

Os refinamentos dos difratogramas obtidos das ligas na condição bruta de fusão e tratada termicamente foram realizados pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS II, e as CIFs foram obtidas através do Crystallography Open Database-COD. Para a fase CCC desordenada, Strukturbericht Designation, A2, utilizou-se protótipo de W e para as fases de Laves, Strukturbericht Designation, C14, o protótipo $MgZn_2$ e para Strukturbericht Designation, C15, o protótipo Cu_2Mg .

3.5.4 Ensaio de nanodureza e microdureza Vickers

Os ensaios de nanodureza e microdureza Vickers foram realizados nas ligas tratadas termicamente. As medições de nanodureza foram realizadas com um nanoindentador Imicro usando um penetrador de diamante Berkovich. Mapas de 150 x 150 μm (2500 nanoindentações com espaçamento de 3,0 μm) foram adquiridos aplicando carga de 10 mN em regiões representativas das amostras. A nanodureza e o módulo de elasticidade na carga máxima foram calculados usando o método de Oliver e Pharr (1992). A função da área da ponta foi calibrada antes dos testes em uma amostra de sílica fundida. A microdureza Vickers foi medida em superfícies transversais polidas utilizando pirâmide de diamante Vickers com carga de 9,81N aplicada por 20s.

3.5.5 Cálculo da densidade

As densidades das ligas foram determinadas pelo princípio de Arquimedes. Antes de realizar o teste, as amostras foram imersas em água destilada por 24 horas para preencher quaisquer poros que pudessem estar presentes. As amostras foram então secas com uma corrente de ar quente e depois pesadas no ar e imersas em água destilada. As medidas de densidade foram realizadas utilizando uma balança de precisão marca Shimadzu modelo AY 220, Kit de Arquimedes e um termômetro para medir a temperatura da água. A temperatura da água deve ser considerada, pois pode alterar a densidade em uma ordem de grandeza de 0,001 até 0,1 por $^{\circ}C$.

A densidade teórica ρ das ligas foi calculada usando a regra de mistura dada pela equação (18):

$$\rho = \frac{\sum X_i A_i}{\sum X_i V_i} \quad (18)$$

Onde $V_i = \frac{A_i}{\rho_i}$ é o volume atômico, A_i é o peso atômico, e ρ_i é a densidade do elemento i . As frações dos elementos (X_i) utilizados são as mostradas na Tabela 14.

3.5.6 Ensaio Termogravimétrico (TGA)

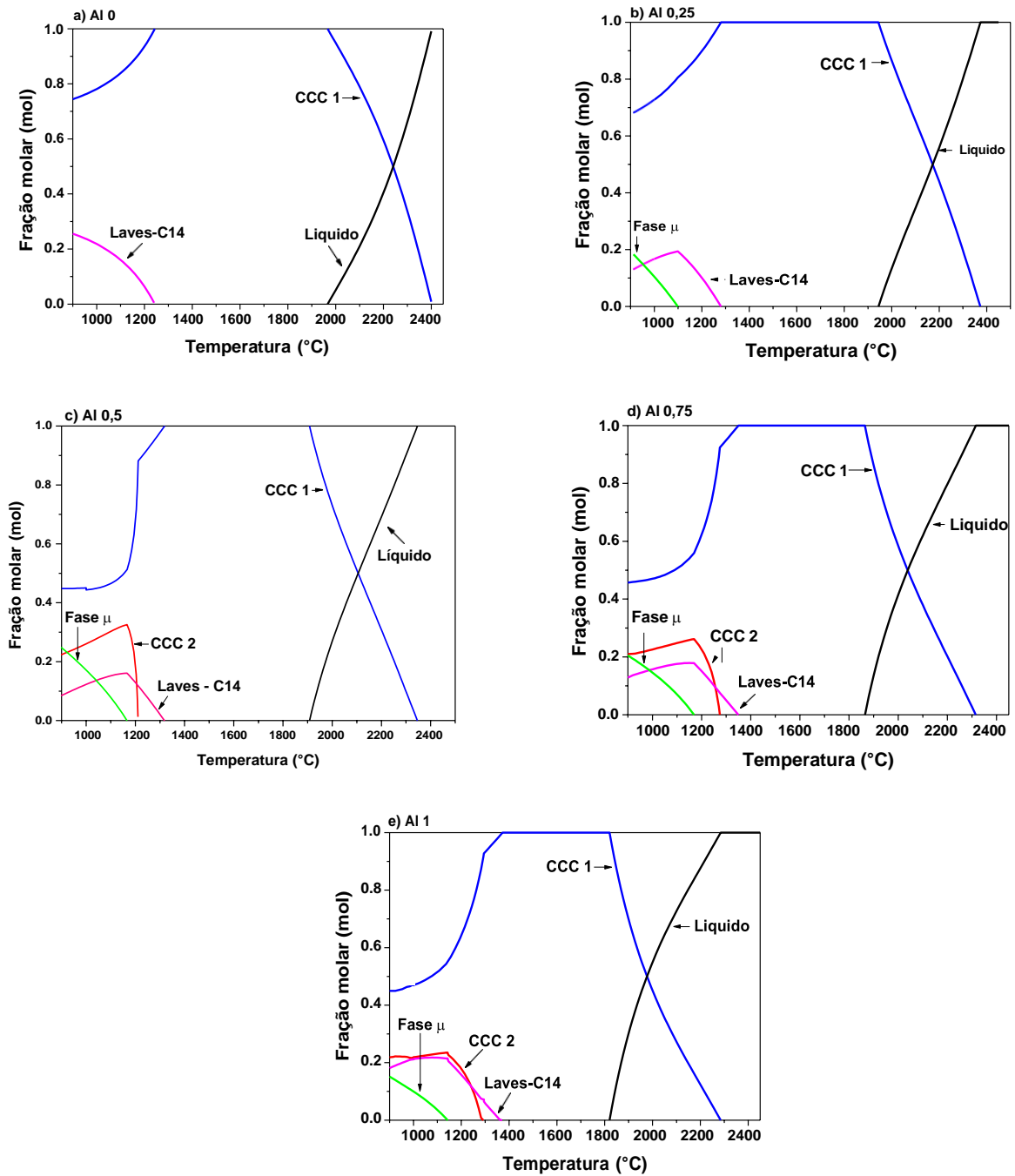
Para avaliar a resistência à oxidação das ligas Al0, Al0,25, Al0,5, Al0,75 e Al1 tratadas termicamente, amostras de cada liga foram inseridas em cadinhos de alumina e então submetidas ao ensaio de termogravimetria (TGA), utilizando um equipamento marca NETZCH modelo STA 449 F3 Jupiter®. Os ensaios isotérmicos (800 °C), utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min, foram realizados sob atmosfera ambiente durante 100 h e 150 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

Cálculos termodinâmicos utilizando o software Thermo-Calc com banco de dados TCHEA4 foram utilizados para auxiliar na definição das composições das ligas e posterior análises microestruturais. A Figura 17 mostra as frações molares das fases estáveis previstas pelo Thermo-Calc na faixa de temperatura entre 900 e 2500 °C, para as ligas (a) Al0, (b) Al0,25, (c) Al0,5, (d) Al0,75 e (e) Al1. Os resultados preveem que as cinco MPEAs solidificam numa solução sólida desordenada com uma estrutura CCC, denominada de CCC 1. O aumento do teor de Al temos seguintes efeitos na solidificação das ligas estudadas: (i) diminuição nas temperaturas *liquidus* de 2.400 para 2.285 °C; (ii) diminuição das temperaturas *solidus* de 1965 para 1820 °C; e (iii) aumento no intervalo de temperatura de solidificação. Além disso, de acordo com os cálculos, a fase de Laves-C14 é estável a baixas temperaturas em todas as ligas. Observa-se que o aumento do teor de Al tende a estabilizar, outras fases, como a fase μ e uma segunda fase desordenada CCC de composição diferente, fase esta identificada como CCC 2.

Figura 17- Diagramas fração de fase vs temperatura (simulados em equilíbrio) de ligas de elementos multiprincipais: (a) WMoNbTiCr, (b) WMoNbTiCrAl_{0,25}, (c) WMoNbTiCrAl_{0,5}, (d) WMoNbTiCrAl_{0,75} e (e) WMoNbTiCrAl.



Fonte: Autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS BRUTAS DE FUSÃO

A Tabela 15 mostra a composição química das fases presentes nas ligas no estado como fundido. Desvios das composições nominais (mostradas na Tabela 14) são inerentes ao processo de fusão a arco, e podem ocorrer devido à possível evaporação de elementos com alta pressão de vapor, como Al e Cr, e também são afetados pela dispersão das medidas da composição obtida a partir de medições de EDS realizadas com um feixe de elétrons de 30 keV.

Os difratogramas de raios X (Figura 18a) indicam uma única fase de solução sólida, correspondente à estrutura CCC (protótipo de W, designação Strukturbericht A2), em todas as ligas, o que indica uma solubilização preferencial dos elementos Mo, Nb, Ti, Cr e Al na rede CCC, ou seja, os elementos vão substituindo gradualmente as posições do W para formar uma solução sólida substitucional com estrutura CCC.

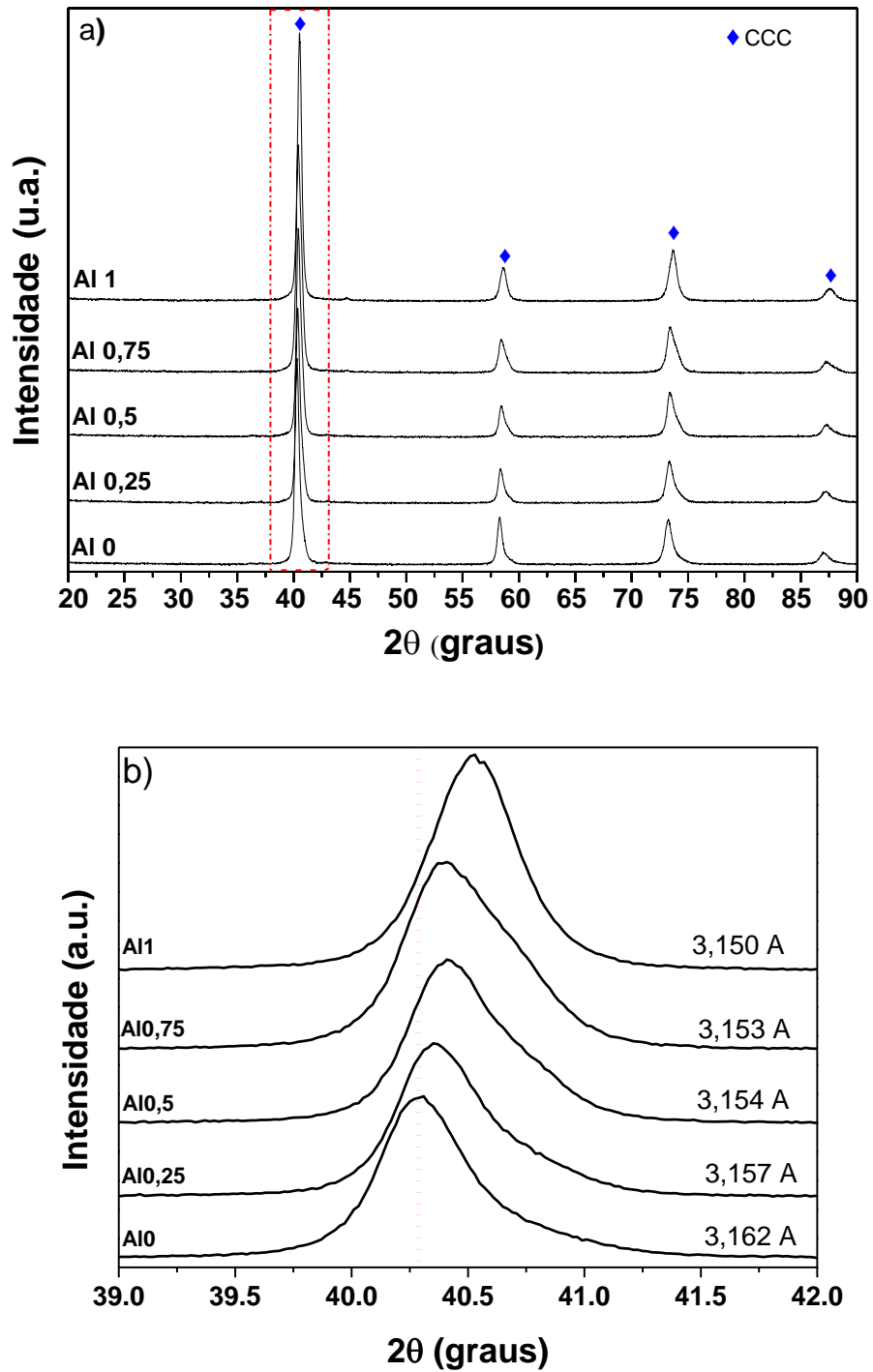
Observou-se que para as ligas com maior concentração de Al houve um deslocamento dos picos para ângulos de difração mais elevados, indicando que o Al influencia o parâmetro de rede, como foi observado em estudos anteriores, onde a adição de Al pode levar a deformação da rede, levando a um alargamento dos picos difratados (Bhardwaj et al., 2021). A Figura 18b mostra em detalhes o deslocamento do pico principal da fase CCC. Os refinamentos utilizando o software GSAS II mostraram uma pequena diminuição do parâmetro de rede desta fase proporcional ao aumento do teor de Al, como pode ser observado no difratograma referente aos picos mais intensos da fase CCC.

Tabela 15-Composição química global em (At. %) das ligas WMoNbTiCrAl_x medidas por EDS na condição bruta de solidificação.

Ligas	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W
Al0	0	24,2±0,5	18,1 ±1,5	20,9 ±0,3	17,3 ±0,3	31,2 ±5,6
Al0,25	4,9±0,3	22,5±1,1	17,9±0,6	19,3±0,7	16,7±0,5	18,6±0,7
Al0,5	12,0±0,4	20,2±0,7	17,9±0,6	18,1±0,6	15,0±0,7	16,4±0,7
Al0,75	13,5±0,2	19,9±0,8	17,6±0,1	17,0±0,4	14,4±0,2	17,5±0,6
Al 1	16,3±0,8	19,5±0,8	16,2±0,7	17,1±0,1	14,5±0,1	16,4±2,1

Fonte: Autora.

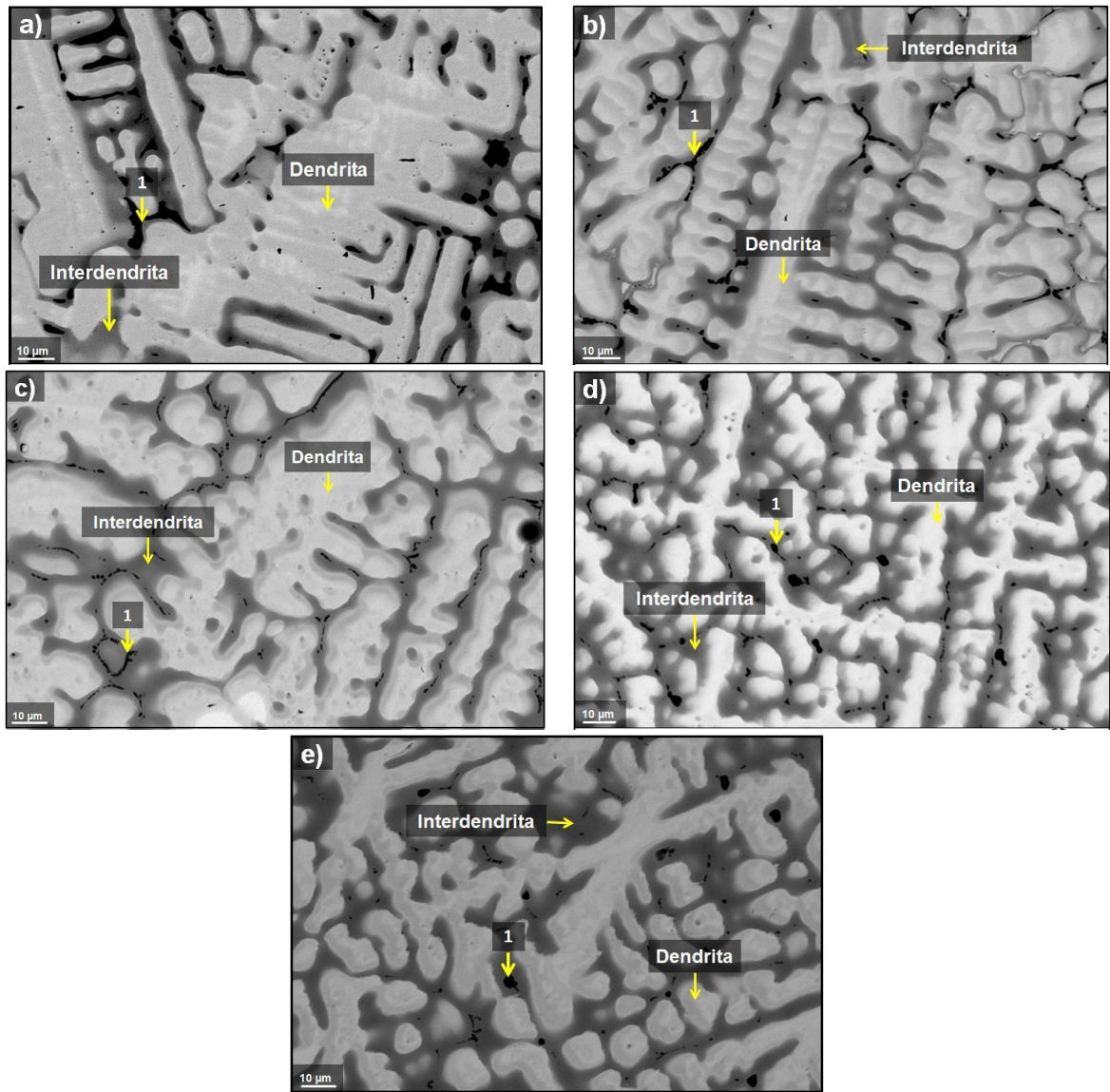
Figura 18-Padrão de difração de raios X das ligas WMoNbTiCrAl_x na condição brutade solidificação, b) mudança da posição dos picos principais em função do teor de Al.



Fonte: Autora.

A Figura 19 mostra as micrografias SEM/BSE das ligas brutas de fusão, onde se observa uma estrutura dendrítica com uma segregação significativa, o que é comum do processo de solidificação. As composições químicas avaliadas por EDS, das regiões dendríticas e interdendríticas são apresentadas na Tabela 16, onde foram realizadas 3 medidas em cada região, e assim obtenção da média e desvio padrão. Os elementos com maior ponto de fusão, como W e Mo, estão presentes principalmente no núcleo das dendritas. No entanto, as regiões interdendríticas são enriquecidas em elementos com pontos de fusão mais baixos, como Al, Ti e Cr. Por outro lado, o Nb tende a ser distribuído uniformemente em ambas as regiões. Com base nessas observações, pode-se inferir que as regiões dendríticas e interdendríticas podem ter a mesma estrutura, mas composição química diferente devido à segregação dos elementos mais leves como Ti, Cr e Al. As regiões correspondentes as áreas mais escuras nas micrografias, identificadas pelo número 1 (um), são regiões ricas em Ti para as ligas Al0, Al0,25 e Al0,5 e para as demais composições, Al0,75 e Al 1 tende a enriquecer em Al, e estão presentes nas regiões finais de solidificação. Não foi possível caracterizar e identificar com precisão a possível fase ou fases presentes com a técnica de MEV, pois não se conseguiu uma magnificação que proporcionasse uma análise minuciosa desta região e como a fração volumétrica desta região é pequena as possíveis fases presentes não podem ser detectadas por DRX.

Figura 19-Micrografias (MEV/BSE) das ligas (a) Al0, (b) Al0,25,(c) Al0,5, (d) Al0,75 e (e) Al1 na condição bruta de fusão .



Fonte: Autora.

Tabela 16-Composição química em (At. %) das ligas brutas de solidificação WMoNbTiCrAlx medidas por EDS nas regiões dendríticas (D) e interdendríticas(ID) e a região identificada como “1”.

Ligas	Região	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W
Al0	D	0	15,4±1,8	10,2 ±2,2	21,4 ±1,2	21,8 ±0,4	31,2 ±5,6
	ID	0	29,8 ±1,0	35,7±4,8	19,0±1,4	10,5±2,6	5,0±1,7
	1	0	74.1±4.9	12.1±2.0	7.8±1.4	4.1±0.9	1.9±0.7
Al0,25	D	3,3±0,1	12,5±0,9	7,3±1,2	19,8±0,8	22,0±0,2	35,1±3,2
	ID	10,0±0,4	29,0±0,3	30,5±1,6	17,6±0,5	9,8±1,2	3,1±0,6
	1	4.8 ±2.8	64.3±14.9	15.2±9.3	9.2±2.7	4.9±0.6	1.6±0.4
Al0,5	D	5,3±0,2	10,5±0,1	6,7±0,3	18,1±0,4	21,8±0,4	37,6±0,7
	ID	18,3±0,6	25±0,6	25,4±1,2	17,6±0,6	10,6±1,3	3,1±0,6
	1	13.8±2.2	47.4±8.6	18.7±3.2	12.0±2.0	6.5±1.0	1.6±0.3
Al0,75	D	5,7±0,2	9,7±0,3	6,2±0,4	15,9±0,3	19,7±0,2	42,8±1,3
	ID	19,8±0,5	25,0±0,6	24,1±1,1	16,6±0,5	10,6±1,0	3,9±0,7
	1	62.3±6.2	18.5±0.7	7.8±2.2	5.7±1.7	4.0±1.1	1.7±0.6
Al1	D	8,7±1,4	11,1±1,4	7,7±1,3	17,0±1,2	20,5±0,7	35,0±6,0
	ID	23,6±1,5	23,7±1,6	21,6±2,3	16,4±0,9	10,9±2,7	3,8±1,9
	1	42.8±10.7	20.0±3.2	15.0±3.5	11.6±2.5	11.6±2.5	2.7±0.2

Fonte: Autora.

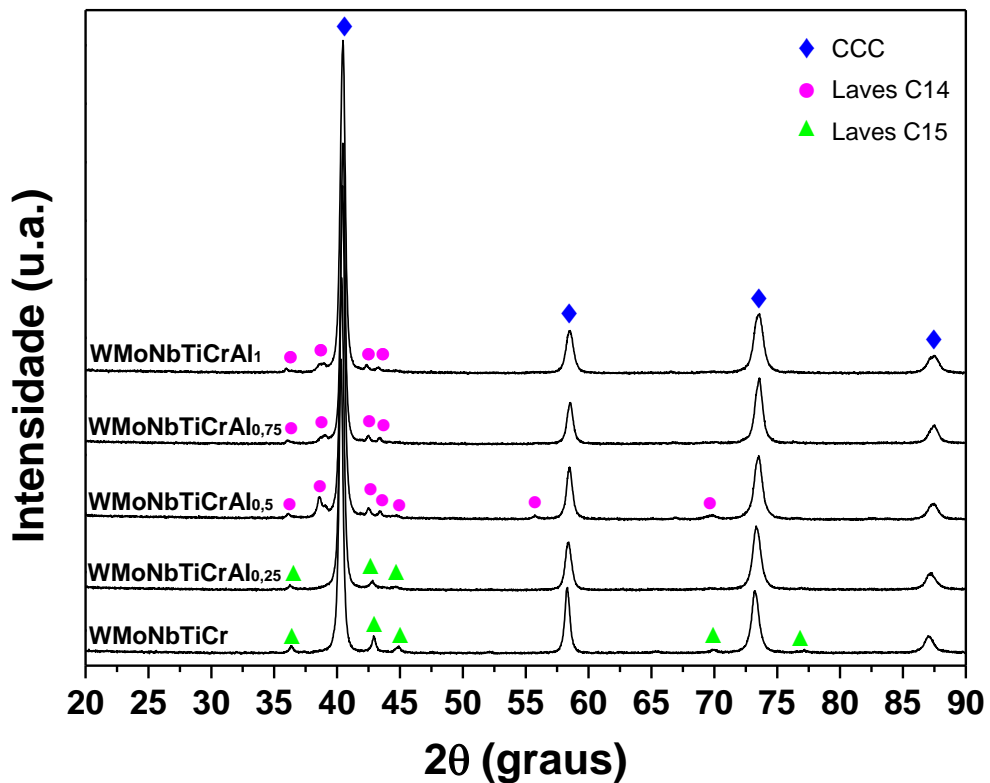
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS TRATADAS TERMICAMENTE

A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X das ligas tratadas termicamente a 1200 °C/24h, onde se observa a fase CCC como majoritária para todas as ligas. As ligas com menor teor de Al, como Al0 e Al0,25 apresentaram como fase secundária a fase de Laves-C15 de estrutura cúbica. Para as outras ligas contendo maior concentração de Al, como Al0,5, Al0,75 e Al1 a fase secundária também é correspondente a fase Laves, porém foi identificada como C14 de estrutura hexagonal.

Com intuito em confirmar tais análises foi realizado refinamento por Rietveld. Os difratogramas são mostrados na Figura 21. Os resultados mostraram que na liga com composição Al0, a microestrutura é formada por frações volumétricas de 79,9% da fase CCC e 20,1% da fase Laves-C15 e a liga com composição Al0,25 é formada por 90,8% da fase CCC e 9,2% da fase Laves-C15, evidenciando a diminuição da fase Laves C-15 com a

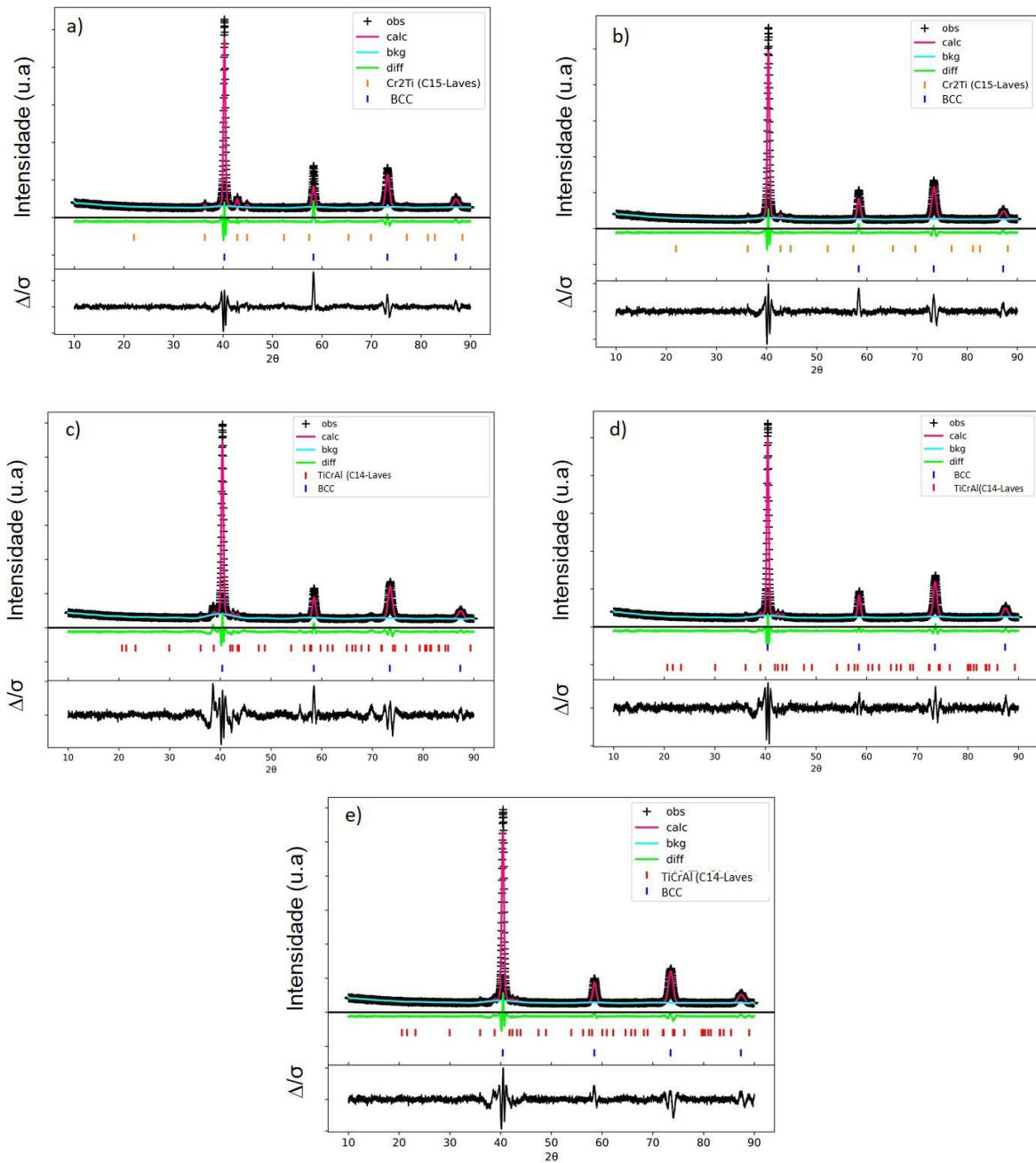
variação da porcentagem de Al. Os resultados do refinamento das ligas Al_{0,5}, Al_{0,75} e Al₁ também mostram uma redução da fração volumétrica da fase Laves e aumento da fração volumétrica da fase CCC, com o aumento do teor de Al. As frações volumétricas da fase Laves–C14 foram de 18,3% na liga Al_{0,5}; 16,4% na liga Al_{0,75} e de 12,9% na liga Al₁. Logo, observa-se que o Al contribui para a estabilização da fase CCC e consequentemente o aumento da fração volumétrica desta fase. Resultados estes representados de forma resumida na Tabela 17, contendo informações sobre as fases identificadas, suas respectivas frações volumétricas e os parâmetros de rede, onde estes não exibiram grande variação conforme aumento do teor de Al.

Figura 20- Difratogramas de raios X das ligas WMoNbTiCrAl_x tratadas termicamente (1200 °C/24h).



Fonte: Autora.

Figura 21-Refinamento de Rietveld pelo software GSAS II das ligas (a) Al0, (b) Al0,25, (c) Al0,5, (d) Al0,75 e (e) Al 1 tratadas termicamente (1200 °C/24h).



Fonte: Autora.

Tabela 17-Fases encontradas para cada liga no Refinamento pelo software GSAS 2 e suas respectivas frações volumétricas e parâmetro de rede.

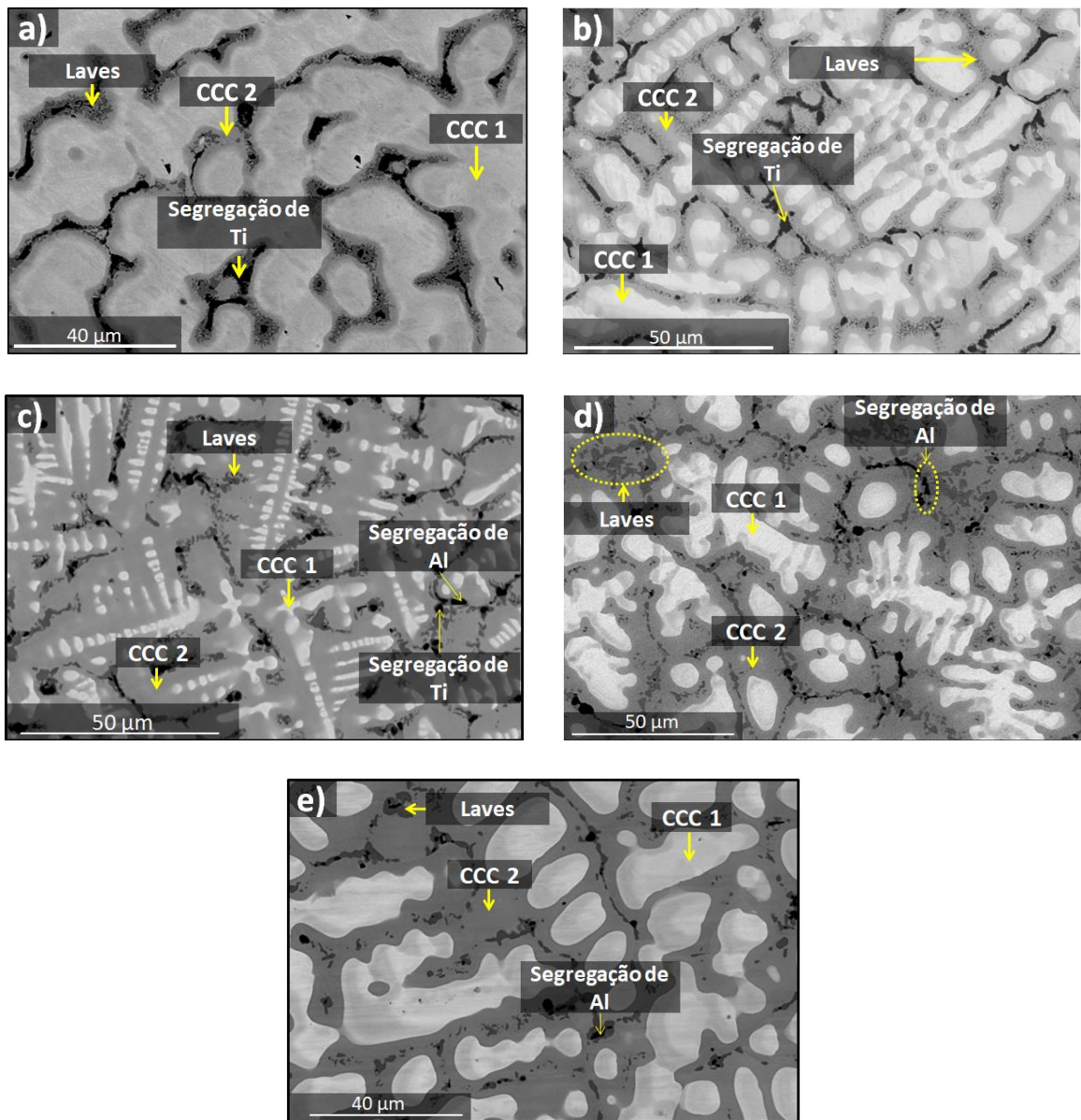
Ligas	Al 0		Al 0,25		Al0,5		Al 0,75		Al 1	
Fases	CCC	C15	CCC	C15	CCC	C14	CCC	C14	CCC	C14
Fração volumétrica (Vol. %)	79,9	20,1	90,8	9,2	81,7	18,3	83,3	16,4	87,1	12,9
Parâmetro de rede (Å)	a= 3,16	a=6,99	a=3,16	a=7,01	a=3,15	a=4,97 c=8,28	a=3,16	a=4,98 c=8,21	a=3,15	a=4,99 c=8,24

Fonte: Autora.

A Figura 22 mostra as micrografias obtidas por MEV das ligas tratadas termicamente, revelando suas respectivas microestruturas. Ambas as ligas apresentam estrutura dendrítica, em que a região dendrítica foi identificada como, CCC1 e a interdendrítica como CCC2. As ligas Al0 e Al0,25 apresentam estruturas dendríticas grosseiras com pequenas regiões interdendríticas, enquanto o restante das ligas apresenta maior porcentagem de volume de áreas interdendríticas e uma estrutura dendrítica menos definida (ver Figura 21 c, d e e). que diferentemente do DRX indicou a presença de apenas uma fase CCC . A fase de Laves está presente em todas as ligas, precipitada preferencialmente nos contornos de grão. Também foi identificado regiões de tonalidades mais escuras, que foram identificadas como segregação de elementos como Ti e/ou Al.

Os parametros adotados para tratamento termico não foi efetivo na homogeneização das ligas, pois ambas apresentam estrutura dendrítica. A liga Al1 foi a que se mostou mais sensível para a formação de grãos, o que pode estar relacionado à sua temperatura de fusão ser inferior as outras ligas.

Figura 22-Micrografias (MEV/BSE) das ligas (a) Al0, (b) Al0,25, (c) Al0,5, (d) Al0,75 e (e) Al1 na condição tratada termicamente.



Fonte: Autora.

A análise por EDS pontual, Tabela 18, indica a composição química das fases CCC1, CCC2, das regiões de segregação de Ti e/ou Al e da fase Laves. A fase CCC está relacionada às regiões dendríticas e interdendríticas. Elementos pesados e de maior ponto de fusão, como W e Mo estão preferencialmente nas regiões dendríticas (CCC1) e os elementos mais leves de menor ponto de fusão, Al, Cr e Ti nas regiões interdendríticas (CCC2). A fase de Laves para as ligas Al0 e Al0,25 é rica em Cr, Ti e Nb. Para as ligas Al0,5, Al0,75 e Al1 a fase Laves tem maior concentração em Al, Cr e Nb. As regiões relacionadas a segregações dos elementos Ti e Al, mostram que para as ligas Al0 e Al0,25 são ricas em Ti, a liga Al0,5 possui ambas, ou

seja, segregação contendo Al e Ti, e as outras ligas, Al0,75 e Al1 observa-se somente segregação de Al.

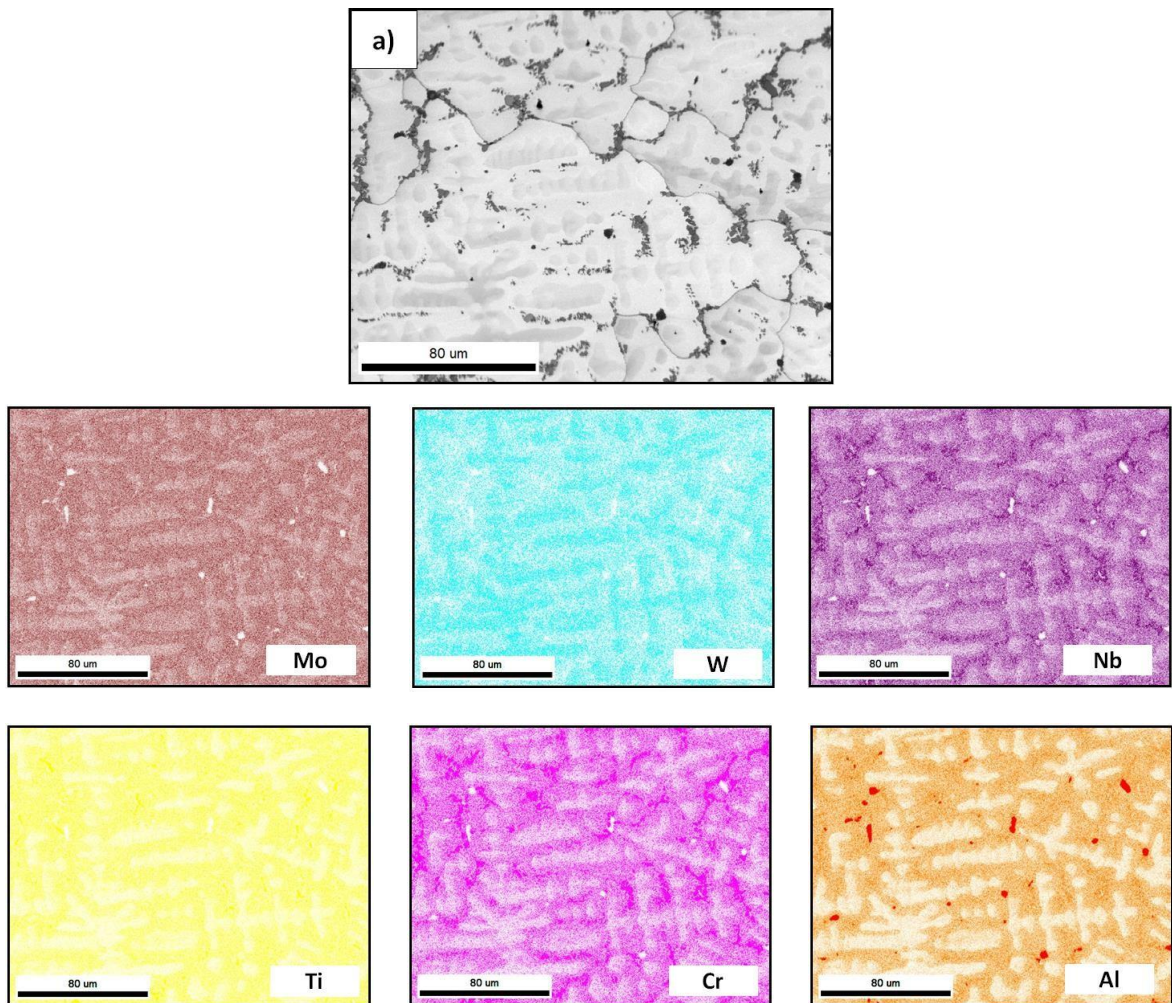
Tabela 18-Composição química em (At. %) das fases CCC1, CCC2, Laves segregação dos elementos mais leves das ligas WMoNbTiCrAlx na condição tratada termicamente.

Liga	Fase	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W
Al0	CCC 1	0,1±0,2	10,6±1,2	6,7±1	15,7±2,2	35,2±13	31,7±9,6
	CCC 2	0	20,3±5,9	16,6±5,2	18,8±4,2	31±18,8	13,3±3,4
	Segregação de Ti	0	78,9±12,6	6,6±4	3,6±1,7	10,1±8,4	0,7±1,3
	Laves	0	19,3±2,2	38,4±8	21,2±3,1	17,6±9,5	3,7±2,5
Al0,25	CCC 1	3,8±2,6	16,2±6	12,5±6,1	20,2±1,1	23,6±5,2	23,8±9,9
	CCC 2	7,3±0,1	20,9±0,8	20,9±4,1	19,3±0,4	20±5,4	11,7±1,6
	Segregação de Ti	3±0,3	68,4±0,7	14,1±1,2	5,9±0,6	5,8±1	2,9±0,6
	Laves	7	14,3	56,1	16	4,1	2,5
Al0,5	CCC 1	3,6±0,1	13,2±0,5	10,8±1	17,1±0,5	19,5±0,7	35,8±0,8
	CCC 2	12,6±0,5	23,2±0,6	19,3±0,2	16,5±0,3	15,7±0,2	12,5±0,4
	Segregação de Ti	12,1±0,6	60,7±0,6	18±0,5	5±0,2	1,4±0,2	3,1±0,4
	Segregação de Al	63,5	9,6	12,4	5,3	3,6	5,6
Al0,75	Laves	15,6	13,9	45,2	17,1	4	4,2
	CCC 1	3,6±0,2	10,8±0,3	8,3±0,4	16,7±0,4	19,8±0,4	40,7±1,3
	CCC 2	16,6±0,6	24,7±0,2	19,7±0,5	15,8±0,1	15,2±0,1	7,9±0,5
	Segregação de Al	47,4±6	18,5±6,1	19,3±3,6	7,5±0,5	3,8±1,7	3,1±1,3
Al1	Laves	17,3±0,6	14,9±1,7	41,3±3,8	18±0,5	5±1,4	3,6±1
	CCC 1	7,9±0,7	10,6±2,2	10,9±1,5	15,9±0,2	18,1±0,6	32,6±5,1
	CCC 2	18,6±0,8	19,7±1,1	16,2±0,1	14,7±0,1	13,5±0,1	11,1±0,1
	Laves	20,1±1,3	13,5±4,4	29,4±8,4	16,4±1,1	6,6±4,5	5,7±3,1

Fonte: Autora.

A Figura 23 mostra um mapeamento elementar de EDS representativo obtido da liga mais rica em alumínio A1 (WMoNbTiCrAl). A distribuição química mostra que elementos com pontos de fusão mais elevados, como W e Mo, permaneceram no núcleo das regiões originalmente dendríticas. Por outro lado, elementos com pontos de fusão mais baixos, Al, Cr e Ti, segregam nas regiões interdendríticas. O Nb permanece distribuído em ambas as regiões, dendrítica e interdendrítica.

Figura 23-Micrografias da liga WMoNbTiCrAl a) Mapas EDS da distribuição dos elementos químicos, b) Imagem EBSD com figura de polo inverso (IPF).

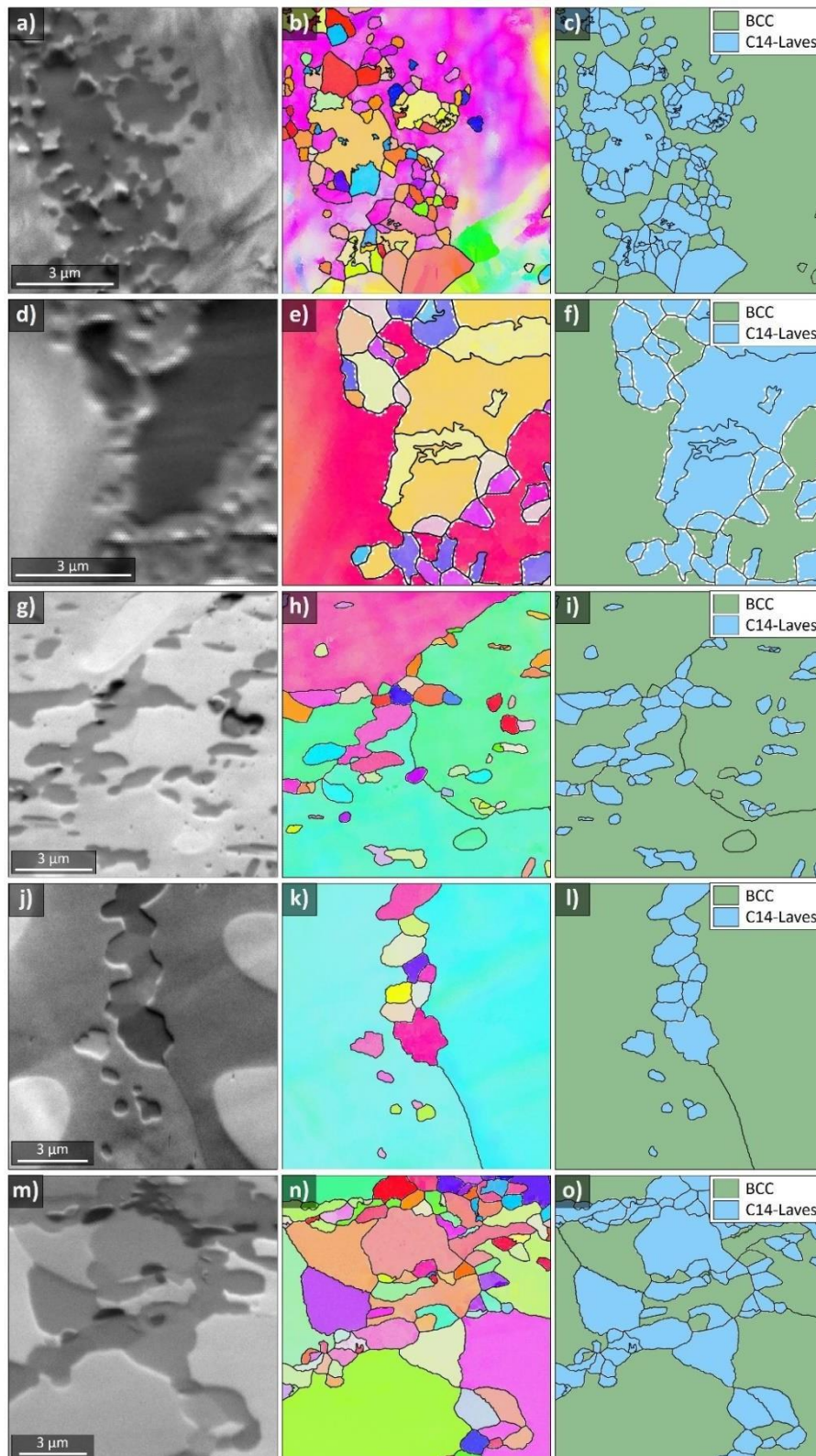


Fonte: Autora.

A Figura 24 mostra imagens das amostras tratadas termicamente das cinco ligas estudadas, mostrando detalhe das regiões onde a fase Laves é formada, juntamente com a identificação do mapa de fases obtido por EBSD. As regiões correspondem à fase Laves - C14, que aparecem como grãos recristalizados de formato aproximadamente equiaxiais, como podem ser claramente identificados nas imagens correspondentes do PRIAS (Pattern Region of Interest Analysis System).

Observa-se uma divergência encontrada com relação a fase Laves que para as ligas Al0 e Al0,25 foi indexada como C15 no DRX e indexadas como C14 por EBSD, o que pode estar relacionado à pequena fração volumétrica da fase Laves nas microestruturas das ligas.

Figura 24-Imagens PRIAS (Sistema de Análise de Padrão de Região de Interesse), mapas IPF com grãos reconstruídos e identificação de diferentes fases obtidas a partir de mapas EBSD das ligas na condição tratada termicamente: (a-c) Al0, (d-f) Al0,25, (g-i) Al0,5 (j-l) Al0,75 e (m-o) Al1.



Fonte: Autora.

A Figura 25 e Figura 26 mostram os valores da fração volumétrica da fase CCC e de Laves previstos pelo Thermo-Calc a 1200 °C e determinados experimentalmente pelo refinamento Rietveld. Nas figuras as ligas, Al0, Al0,25, Al0,5, Al0,75 e Al1, estão representadas pelo eixo x, a quantidade de fases pelo eixo y e a fração volumétrica de cada fase de ambos os métodos de análise no eixo z.

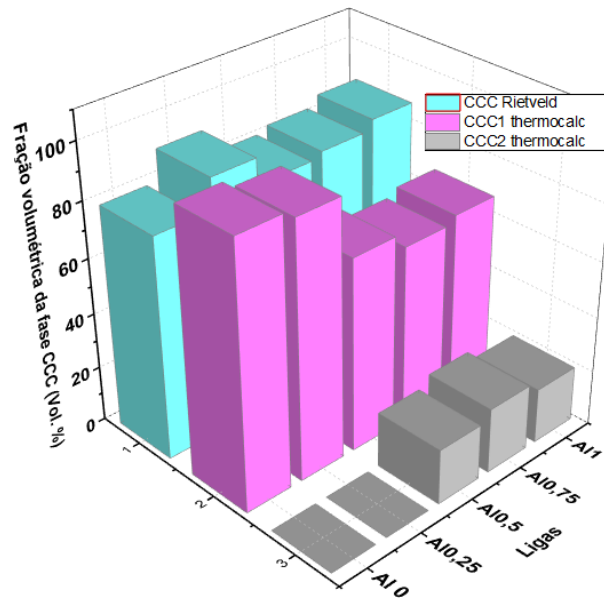
Os cálculos termodinâmicos realizados pelo Thermocalc com banco de dados TCHEA4 indicou para liga Al0, uma fração volumétrica majoritária da fase CCC de 95,1 Vol.% e 4,9 Vol. % de fase Laves-C14 já pelo método de Rietveld o cálculo mostrou fração volumétrica da fase CCC de 74,8 Vol. % e Laves-C15 de 25,1 Vol. %. Para a liga Al0,25 as frações volumétricas da fase CCC previstas pelo Thermocalc e por Rietveld foram bem próximas, 92,9% e 90,8%, respectivamente. No entanto, nesta temperatura o Thermo- Calc previu a formação de Laves-C14 (7,8 Vol. %) e no refinamento foi indexado como Laves-C15 (9,2 Vol. %).

Para as ligas com maior concentração de alumínio, Al0,5; Al0,75 e Al1 os resultados obtidos pelo Thermocalc previram a formação de três fases, duas fases com estrutura CCC, sendo a CCC1 (fase primária) contendo a maior fração volumétrica, 70%; 64,7% e 67,1%, respectivamente, seguida da CCC 2 (com frações de 20%; 23,6% e 19,9%) e a fase de Laves-C14 apresentando frações volumétricas de 10%; 11,7% e 13%. Ou seja, segundo estes cálculos a adição de Al faz com que haja pequeno aumento da fase de Laves-C14.

Nos resultados experimentais observa-se a formação de apenas duas fases, a fase CCC, com fração volumétrica (81,7; 83,6 e 87,1 Vol. %), e Laves-C14 com (18,3; 16,4 e 12,9 Vol. %), das ligas Al0,5; Al0,75 e Al1 respectivamente, ou seja, neste caso o alumínio contribui para a estabilização da fase CCC. As divergências entre o thermocalc e os resultados experimentais podem estar relacionadas à permanência da segregação de alguns elementos, mesmo após o tratamento térmico, situação que não é prevista nos cálculos termodinâmicos que consideram as ligas em equilíbrio.

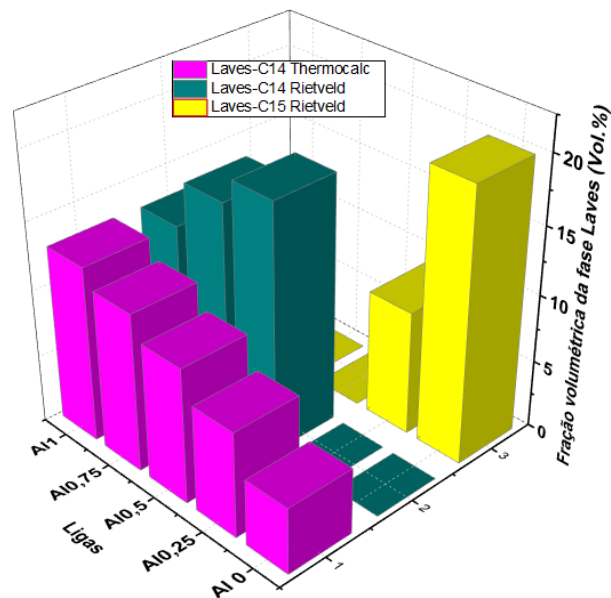
Comparando os resultados obtidos experimentalmente, com aqueles obtidos pelo Thermocalc e pelas análises de EBSD, observa-se que há uma discordância em relação à fase majoritária CCC, e que a fase minoritária, a fase Laves. Esta divergência de resultados pode estar relacionada pelo fato da liga não estar em equilíbrio, pois ainda mantém estrutura dendrítica, pois nos cálculos termodinâmicos (estado de equilíbrio), mostrou a formação de duas CCC para as ligas Al0,5; Al0,75 e Al1 e Laves C14 para todas as ligas.

Figura 25-Comparação da fração volumétrica da fase CCC calculados pelo Thermo-Calc a 1200 °C e por refinamento pelo método de Rietveld das amostras experimentais tratadas termicamente a 1200 °C/24h. Eixo x encontra-se as ligas, eixo y a quantidade de fases CCC e eixo z os valores da fração volumétrica de cada fase.



Fonte: Autora.

Figura 26-Comparação da fração volumétrica da fase Laves calculados pelo Thermo-Calc a 1200 °C e por refinamento pelo método de Rietveld das amostras experimentais tratadas termicamente a 1200 °C/24h. No eixo x encontra-se as ligas, eixo y a quantidade de fases Laves (C15 e C14) e no eixo z os valores da fração volumétrica de cada fase.

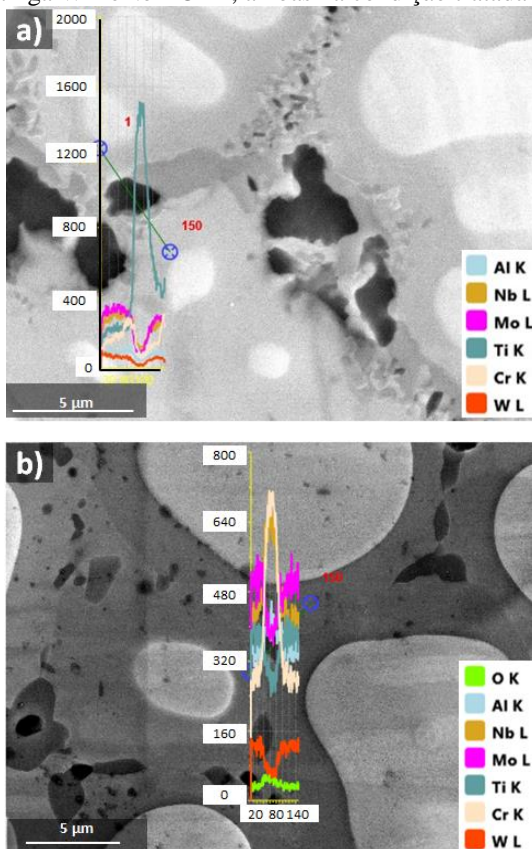


Fonte: Autora.

Para corroborar com os resultados já apresentados, foi realizada análise por EDS em linha, Figura 27, com objetivo de identificar a segregação dos elementos nas fases CCC representada pelas regiões dentrítica e interdendrítica e da fase Laves que tende a precipitar entre os contornos de grãos da região interdendrítica. Observa-se que para a liga com menor concentração de Al, como por exemplo, a liga Al_{0,25} (Figura 27a) a fase Laves é rica em Ti e Cr, e para a liga equiatômica contendo Al, Al 1, (Figura 27b) a fase Laves é rica em Cr, Nb, Ti e especialmente em Al.

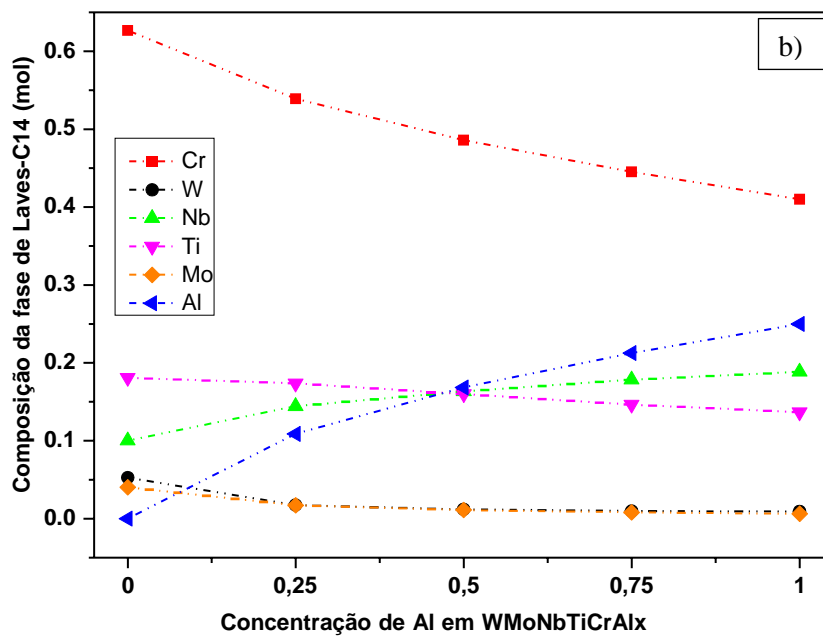
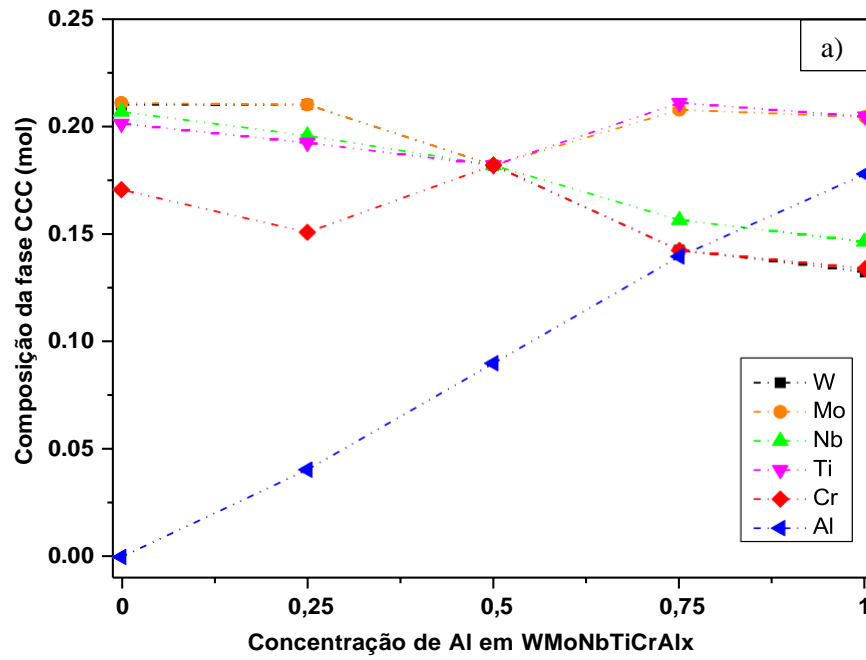
A Figura 28, mostra os cálculos feitos por Thermo-Calc na temperatura de 1200 °C. Os resultados mostraram uma grande semelhança com o resultado experimental, fornecendo informações sobre a composição química da fase Laves C14 e da fase CCC em função do teor de Al das MPEAs estudadas neste trabalho. Observa-se que para a fase Laves-C14 conforme aumento da concentração de Al há diminuição dos elementos Cr e Ti, em contrapartida há aumento em Al e Nb. Já para a fase CCC observa-se que especialmente o Al, aumenta de maneira linear conforme aumento da concentração de Al nas ligas, no entanto nota-se a diminuição de W e Nb, e uma oscilação entre os elementos Cr e Mo.

Figura 27 Composição das fases por EDS em linha (a) CCC e Laves C15 da liga WMoNbTiCrAl_{0,25} e (b) CCC e Laves C14 da liga WMoNbTiCrAl, ambas na condição tratada termicamente.



Fonte: Autora.

Figura 28-Composição das fases CCC (a) e Laves-C14 (b) e através do calculo por Thermo-calc, das ligas WMoNbTiCrAlx (x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) à 1200 °C.



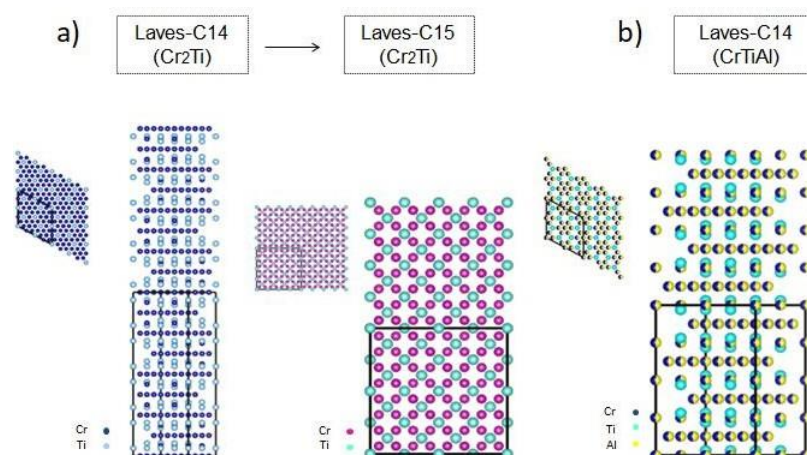
Fonte: Autora.

Devido a grande mudança de composição da fase Laves por EDS, aliados aos resultados do refinamento por Rietveld e pelos cálculos termodinâmicos, pressupõe-se que em temperaturas mais baixas, pode estar havendo uma transformação de fase, ou seja, de Laves C14 para C15 nas composições com menor concentração de Al, como a Al0 e Al0,25. Segundo, (Stein; Leineweber, 2021) a fase de Laves C14 possui maior flexibilidade em acomodar átomos de diferentes tamanhos quando comparado a Laves C15 e talvez explique o porquê do tipo de estrutura de fase Laves em MPEAs frequentemente ser do tipo C14 e porque ser estável para as ligas contendo maior teor de Al.

Estudos com relação à transformação politipos da fase Laves, relatam que ocorrem devido à falha na sequência de empilhamento das camadas complexas (conhecidas por camadas sanduíches). Sob certas condições de tensão externa ou de tratamento térmico, algumas discordâncias parciais podem ser ativadas e assim, deslizar ao longo de planos específicos levando a estas falhas de empilhamento e à deformação plástica no cristal (Aufrecht et al., 2011; Guo et al., 2023).

A Figura 29 ilustra as estruturas cristalinas de Laves-C14 Cr_2Ti , e $\text{Ti}(\text{CrAl})_2$, e C15 Cr_2Ti , geradas pelo software Vesta, através das CIFs utilizadas para identificação das fases neste trabalho. Onde se observa a transformação da Laves-C14 para C15 (Cr_2Ti) nas ligas Al0 e Al0,25 e a mudança de composição da Laves-C14 $\text{Ti}(\text{CrAl})_2$ para as ligas Al0,5; Al0,75 e Al1.

Figura 29-Ilustração das estruturas cristalinas da Laves C14 e C15 gerado pelo software Vesta, seguindo a composição e transformação ocorridas neste trabalho (a) referente as composição encontrada nas ligas Al0 e Al0,25 e (b) composição encontrada para as ligas Al0,5, Al0,75 e Al1.



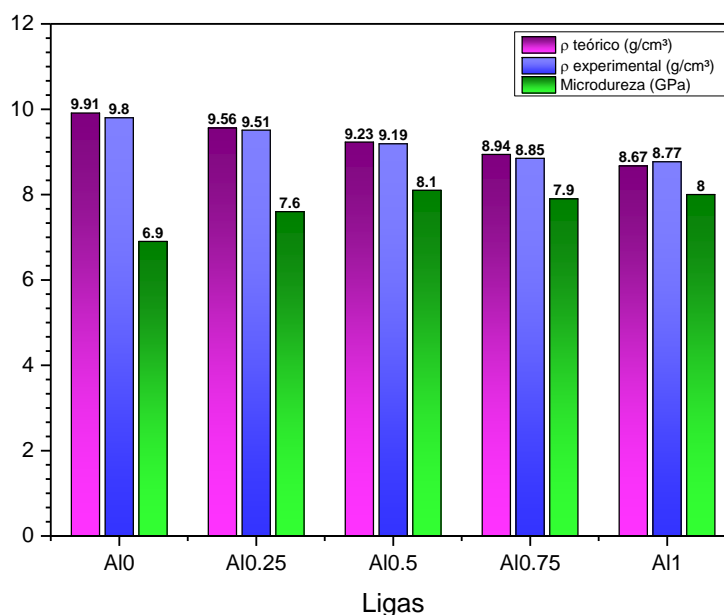
Fonte: Autora.

4.4 DENSIDADE E MICRODUREZA VICKERS

A Figura 30 contém informações sobre algumas propriedades, como densidade e microdureza Vickers, das ligas WMoNbTiCrAl_x (x = 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1).

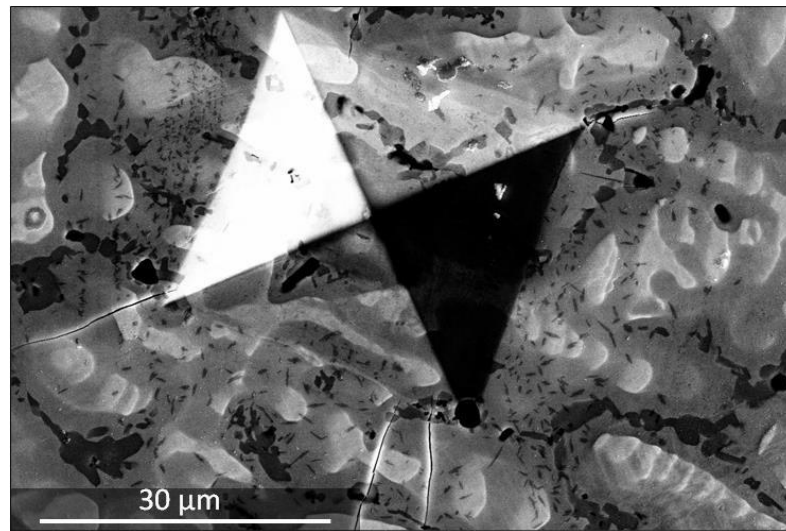
A densidade experimental (ρ_{exp}) e calculada (ρ_{calc}) apresentam valores quase semelhantes e o aumento da concentração de Al ajuda a diminuir a densidade da liga. A dureza aumenta com o teor de Al e seu valor se estabiliza para teores de Al superiores a 9,1 At. % (valor nominal da Al0,5). Observou-se que as medições de microdureza provocaram a formação e propagação de microtrincas (Figura 31), demonstrando a natureza frágil das ligas, potencializada pela presença da fase Laves. Outra hipótese para a formação de microtrincas é o ordenamento da fase CCC, conhecida como B2. Mas para provar esta suposição seria necessária a utilização de equipamentos com maiores resoluções, pois pode ser um precipitado de tamanho nanométrico.

Figura 30-Relação entre densidade teórica ($\rho_{\text{teórico}}$) representada pelas barras roxas, densidade experimental ($\rho_{\text{experimental}}$) pelas barras azuis e microdureza Vickers pelas barras verdes.



Fonte: Autora.

Figura 31-Vista superior da indentação do ensaio de microdureza Vickers da liga Al0,5 na condição tratada termicamente (1200°C/24h).

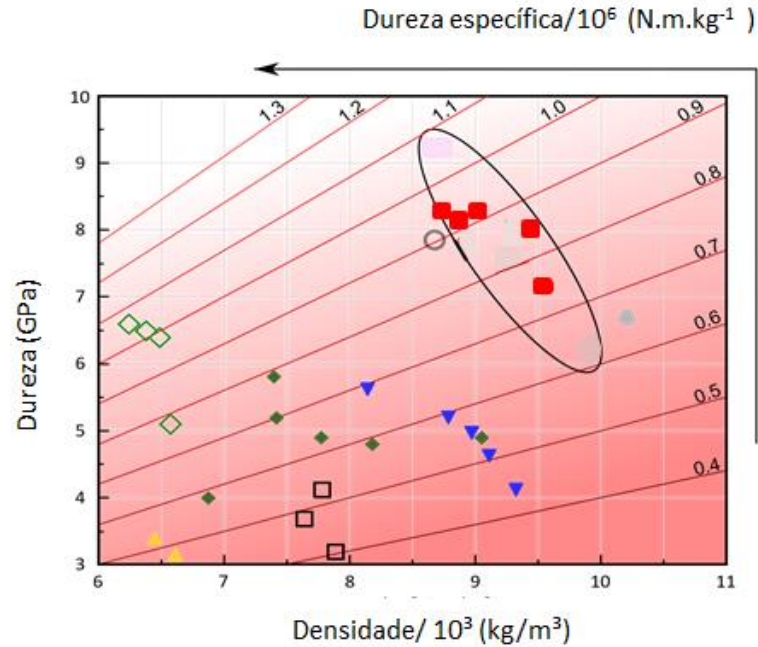


Fonte: Autora.

A Figura 32 apresenta a comparação entre dureza e densidade das ligas tratadas termicamente com resultados de outras ligas de alta entropia (MPEAs), contendo Al, encontrados na literatura. Os detalhes das ligas selecionadas, incluindo as fases, condições de processamento, dureza e densidade, estão resumidos na Tabela 12 (seção 2 deste trabalho). Para garantir uma comparação justa com os dados da literatura, todos os valores de dureza foram convertidos para GPa, quando necessário, e as densidades das ligas, quando não fornecidas, foram estimadas usando a mesma metodologia aplicada às ligas deste estudo. Essa metodologia considera as densidades dos elementos puros e as composições das ligas (Seção 3 para mais detalhes). A dureza específica para cada liga está representada pelas linhas que interceptam os eixos x (dureza) e y (densidade).

Nas ligas estudadas, a presença de elementos como W e Mo resulta em densidades competitivas, especialmente as ligas Al 0,5; Al 0,75 e Al1, com dureza específica de $0,9 \times 10^6$ N.m/kg. Além disso, a análise da Figura 30 revela que a dureza específica (relação entre dureza e densidade) das ligas $WNbMoTiCrAl_x$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1) é consideravelmente maior do que a dureza de outras ligas de alta entropia contendo Al.

Figura 32-Dureza em função da densidade de MPEAs contendo Al. Os pontos destacadas são das ligas tratadas termicamente neste trabalho (●) e as demais são: □ (Bhardwaj et al. 2021), ▲ (Li et al. 2022), ◆ (Senkov et al., 2014), ▼ (Ge et al. 2020), ○ (Gorr et al., 2015), ● (Yan et al. 2022), ◇ (Yurchenko et al. 2016).



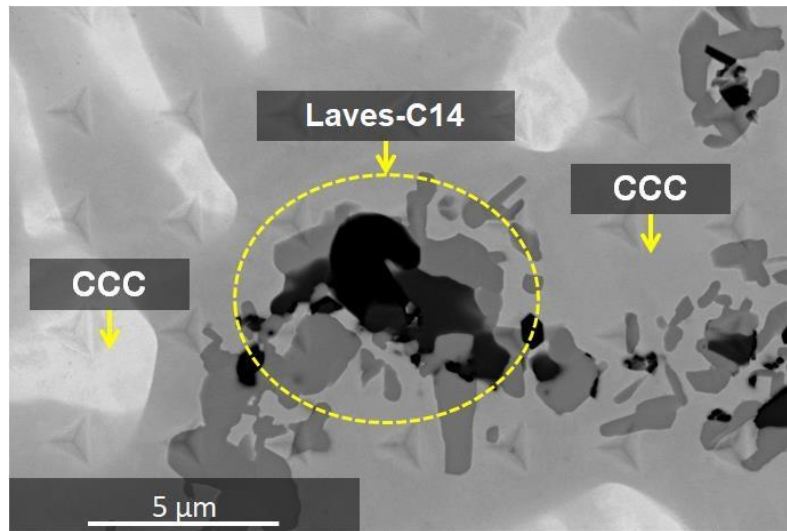
Fonte: Autora.

4.5 NANODUREZA DAS LIGAS TRATADAS TERMICAMENTE

Para avaliar as propriedades mecânicas das fases presentes nos materiais, foram adquiridos mapas de nanoindentação de $150 \times 150 \mu\text{m}$ em regiões dendríticas representativas aplicando uma carga de 10 mN e um espaçamento de $3 \mu\text{m}$. Os valores selecionados de carga e distância entre recuos garantiram a precisão dos resultados, pois a relação entre espaçamento e profundidade de recuo foi superior a 10. A

Figura 33 mostra um detalhe do mapa realizado na liga Al0,5 mostrando que as condições de nanoindentação permitem identificar as propriedades correspondentes das fases presentes.

Figura 33-Micrografia de MEV do mapa de nanoindentação retirado da liga Al0,5 na condição tratada termicamente (1200 °C/24h) e as fases correspondentes.



Fonte: Autora.

Os resultados da nanoindentação estão representados nas Figura 34 a Figura 38, onde os mapas de contorno e histogramas de distribuições mostram os resultados da nanodureza (H) e módulo de elasticidade (E) para as ligas WMoNbTiCrAl_x (x = 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1) tratadas termicamente.

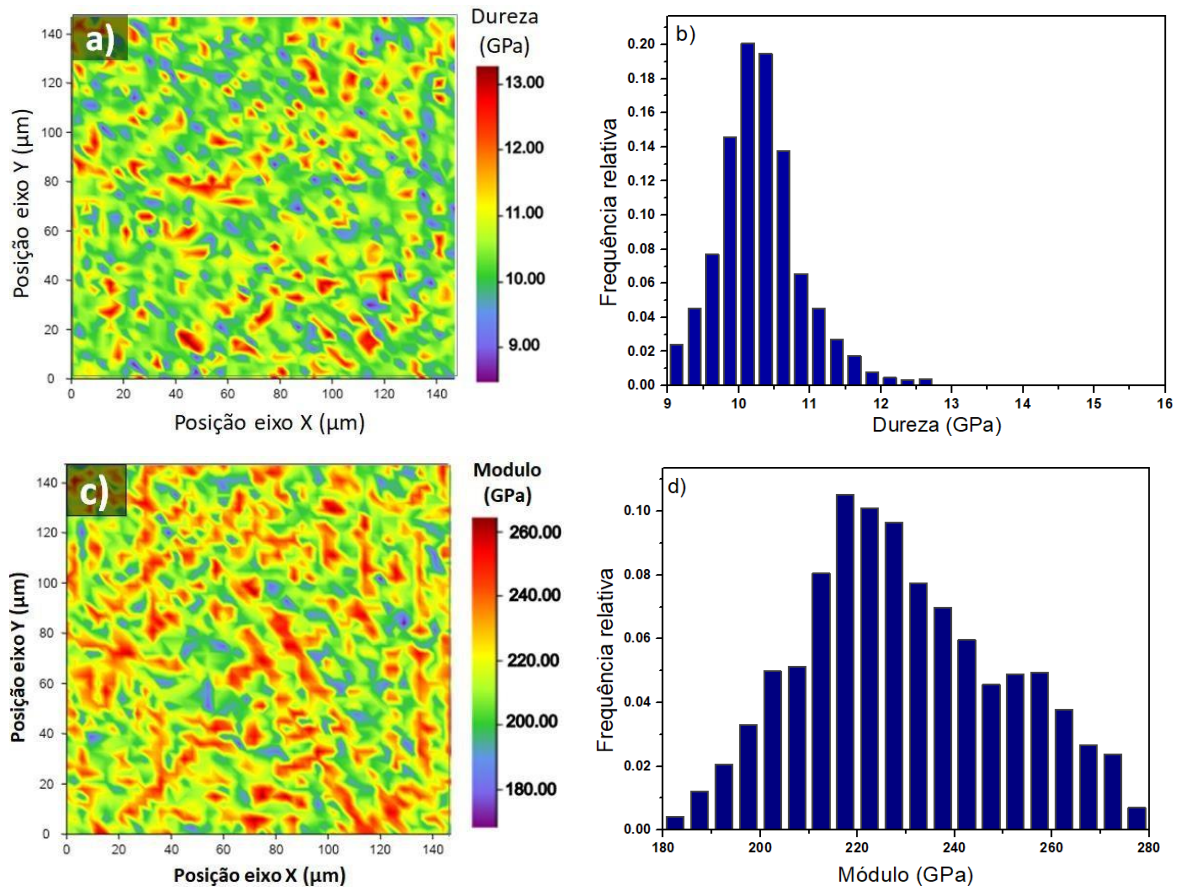
Todas as amostras apresentam mapas de dureza homogêneos, nos quais não são observadas fortes diferenças de dureza entre as regiões dendríticas e interdendríticas. Os histogramas correspondentes mostram distribuições quase monomodais centradas em H~10.5 GPa para Al0 (Figura 34 a, b) e Al0,25 (Figura 35 a, b) e em H~12.1GPa para Al0,5 (Figura 36 a, b), Al0,75 (Figura 37 a, b) e Al1 (Figura 38 a, b). Além disso, as distribuições de dureza são mais amplas para estes últimos materiais mencionados. Estes resultados são consistentes com a tendência observada para os valores de microdureza Vickers e estão relacionados com a segregação dos elementos, conforme mostrado na análise EDS das regiões dendríticas e interdendríticas (Tabela 18).

A explicação da literatura para o aumento da dureza está relacionada ao efeito do endurecimento por solução sólida (Senkov et al., 2014; Bhardwaj et al., 2021; Ge et al., 2020). Como as ligas de elementos multiprincipais em solução sólida, tem uma grande variação nos tipos e no tamanho dos átomos, estes causam uma grande distorção na rede cristalina levando o endurecimento em solução sólida (Li et al., 2022; Bhardwaj et al., 2021; Naser-Zoshki et al., 2020), conseqüentemente, a maior concentração de Al tende a aumentar a

distorção na rede cristalina. Além disso, como o Al forma ligações muito fortes com metais de transição (efeito de hibridização p-d das órbitas de elétrons), quanto maior a quantidade de Al, mais fortes serão as ligações de caráter angular direcional, o que leva a um aumento significativo na dureza (Qiu et al., 2018; Ge et al., 2020; Li et al., 2022). Além disso, o endurecimento por precipitação resultante de fases secundárias como a fase Laves contribui para aumentar a dureza, por ser uma fase dura (Senkov et al., 2014; Zhang et al., 2018).

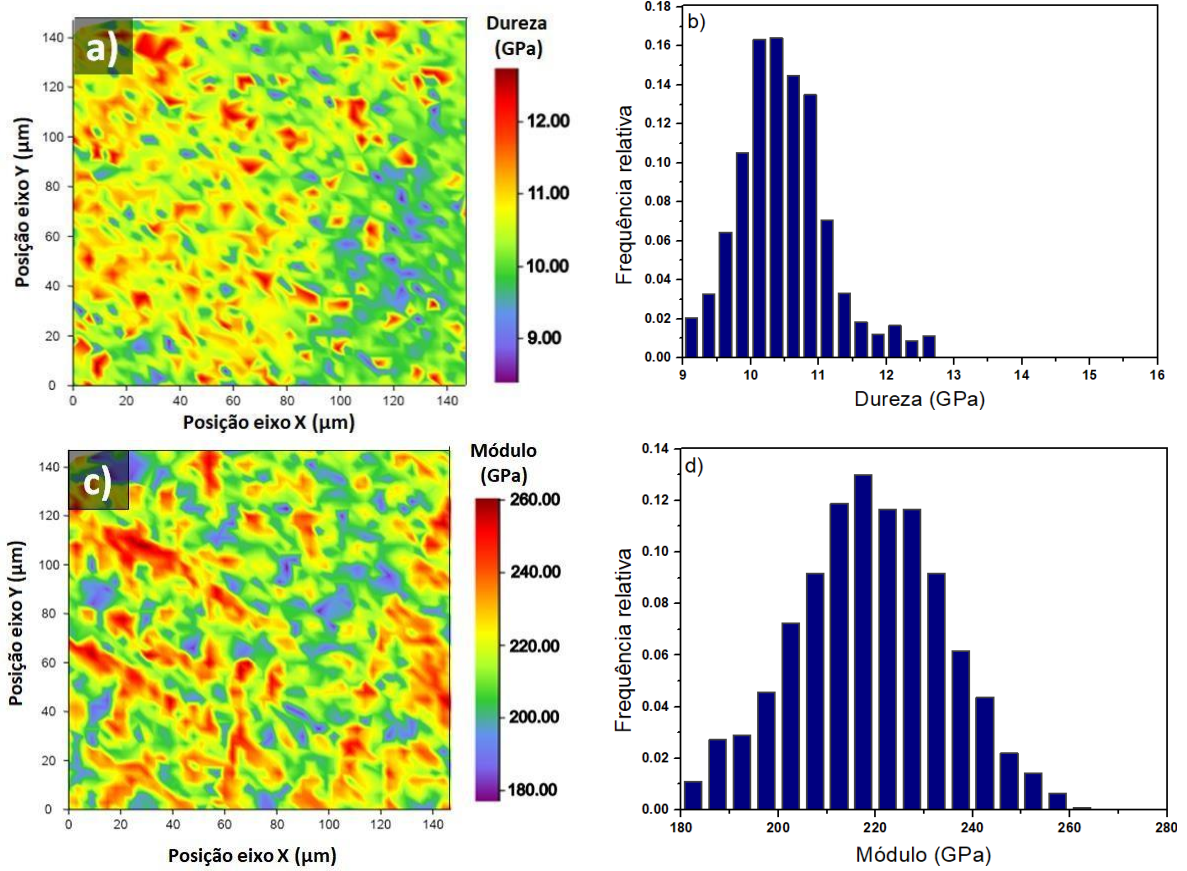
Em contraste, os mapas de contorno do módulo elástico exibem uma boa correlação espacial com as diferentes fases identificadas nas MPEAs, como pode ser observado comparando o mapa do módulo elástico com a imagem MEV correspondente do Al_{0,75} (Figura 37c, e), onde os valores variam de 230 a 280 GPa são atribuídos as dendritas e aqueles na faixa de 200 a 230 GPa às regiões interdendríticas. Pode-se notar que a adição de Al modifica a distribuição do módulo de elasticidade, de modo que à medida que o teor de Al aumenta, a posição do pico correspondente aos dendritos se desloca para valores mais baixos, de 222 para 202 GPa, delineando a diferença entre os valores das regiões dendríticas e interdendríticas (Figura 34d, Figura 35d, Figura 36d, Figura 37d, e Figura 38d).

Figura 34- Mapas de contorno de dureza e módulo(a-c), histogramas de distribuição de dureza emódulo (b-d) da liga Al0 na condição tratada termicamente (1200° C/ 24h).



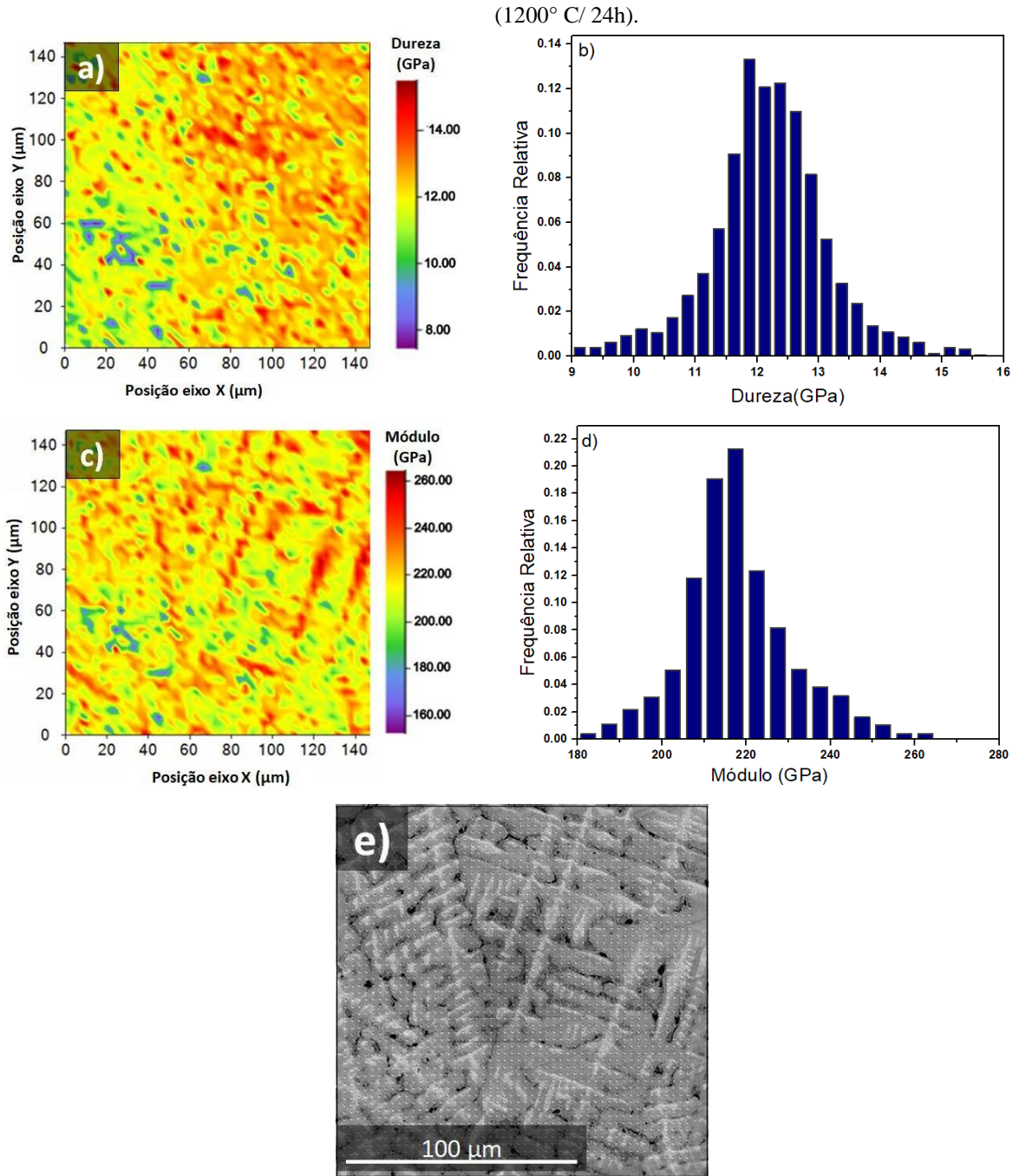
Fonte: Autora.

Figura 35-Mapas de contorno de dureza e módulo(a-c), histogramas de distribuição de dureza emódulo (b-d) da liga Al0,25 na condição tratada termicamente (1200° C/ 24h).



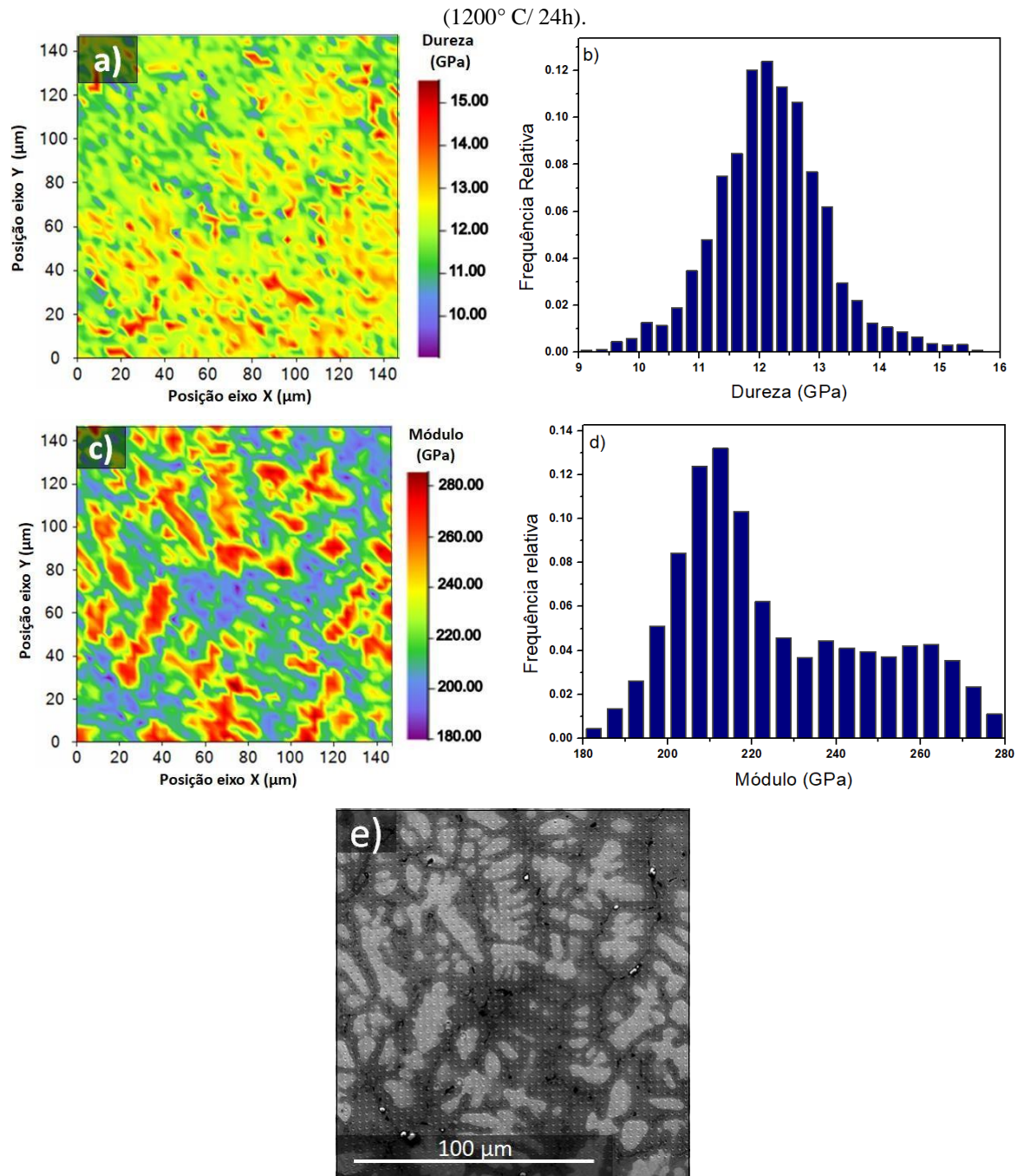
Fonte: Autora.

Figura 36-Mapas de contorno de dureza e módulo(a-c), histogramas de distribuição de dureza emódulo(b-d) e (e) imagem via MEV da nanoindentação da liga Al0,5 na condição tratada termicamente



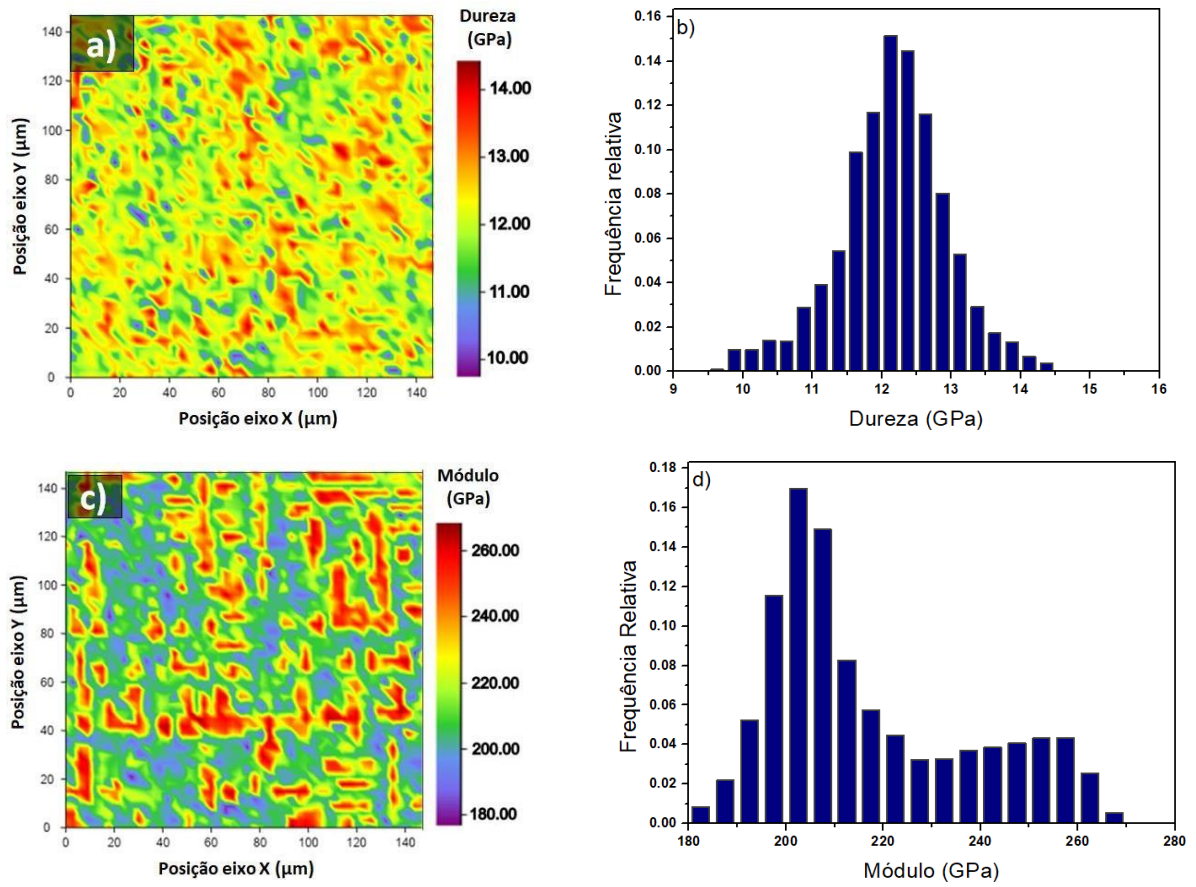
Fonte: Autora.

Figura 37-Mapas de contorno de dureza e módulo (a-c), histogramas de distribuição de dureza e módulo (b-d) e (e) imagem via MEV da nanoindentação da liga Al0,75 na condição tratada termicamente



Fonte: Autora.

Figura 38-Mapas de contorno de dureza e módulo (a-c), histogramas distribuição de dureza emódulo (b-d) da liga Al11 na condição tratada termicamente (1200° C/ 24h).



Fonte: Autora.

4.6 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

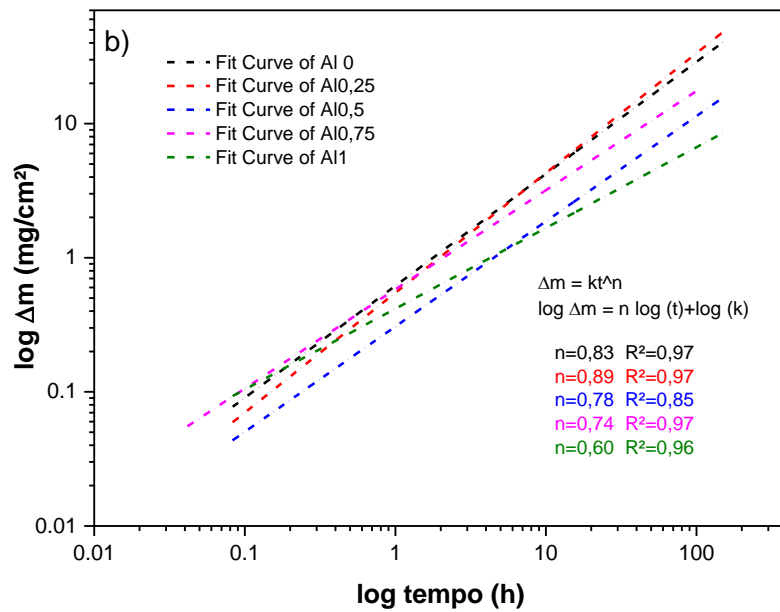
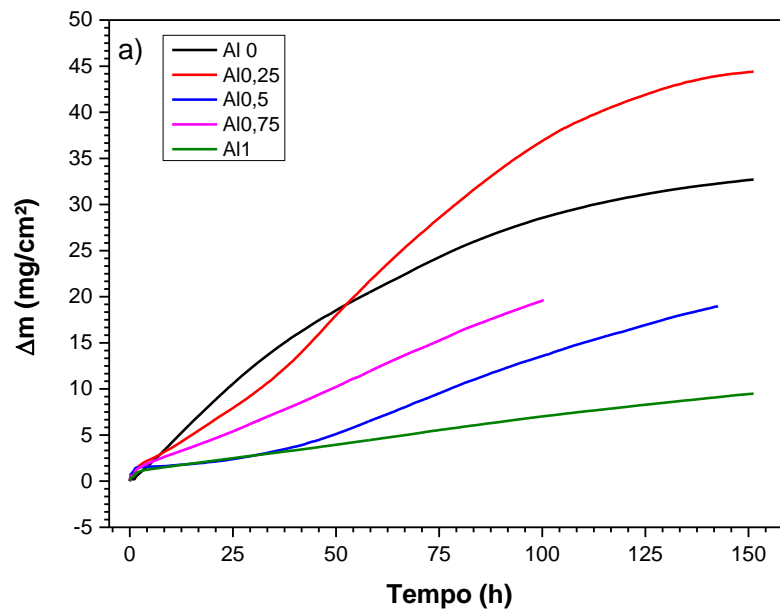
4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

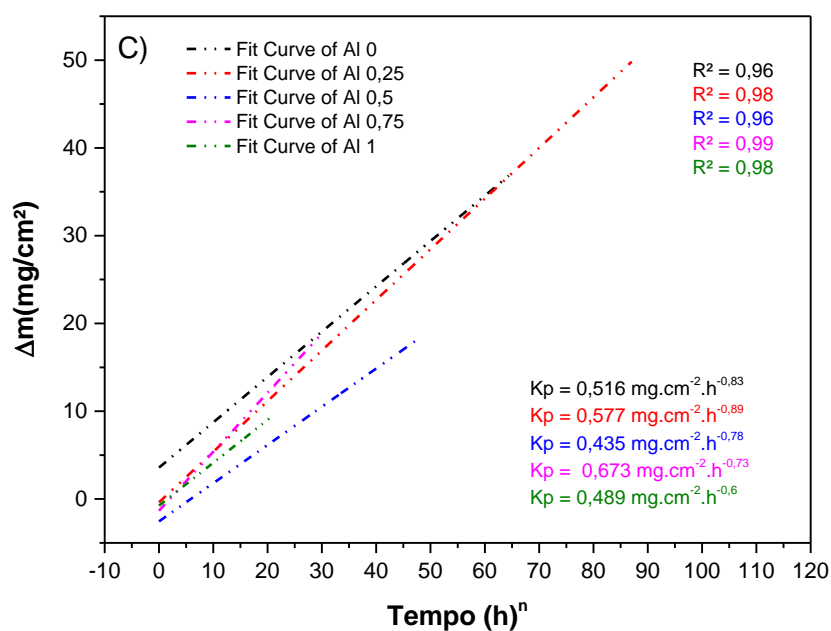
A Figura 39a mostra a variação de massa nos ensaios de oxidação isotérmicos (800 °C), realizados à atmosfera de laboratório. As ligas Al 0, Al 0,25, Al 0,5, e Al 1 na condição tratadas termicamente, foram ensaiadas por 150h e a liga Al 0,75 foi ensaiada por 100 h. As ligas com menor teor de alumínio como a Al0 e Al0,25 exibiram maior ganho de massa, com aproximadamente 32 e 44 g/cm², respectivamente. As ligas Al0,5 e Al 0,75 tiveram ganho de massa parecidos, ~ 18 g/cm² e 19 g/cm², respectivamente, mas o tempo de exposição foi um pouco menor para a liga Al0,75. A liga Al1, liga com maior concentração de Al, foi a que teve menor ganho de massa, em torno de 9 mg/cm² para tempo de exposição de 150h. Os resultados indicam que a resistência à oxidação apresenta correlação positiva com a adição de Al.

A Figura 39b representa em escala logarítmica a cinética de oxidação para todas as ligas, utilizando uma variação da lei geral da taxa de crescimento, onde os valores de n para as ligas Al0 ($n = 0,83$), Al0,25 ($n = 0,89$), Al0,5 ($n = 0,78$), Al0,75 ($n = 0,74$) e Al1 ($n = 0,6$). Estes valores de n estão entre o comportamento parabólico e linear para quase todas as ligas, com exceção da Al1 que tende ao comportamento parabólico. Como o valor de n para as ligas Al0 e Al0,25 está mais próximo a 1, isto indica que teve comportamento predominantemente linear.

A Figura 39c exibe os valores da constante da taxa de oxidação (Kp) para as ligas Al0; Al0,25; Al0,5; Al0,75 e Al1, utilizando o valor de n mencionados acima. As ligas Al0,5 e Al1 obtiveram os menores valores, $Kp = 0,435$ e $0,489$ mg.cm⁻².hⁿ, respectivamente e a liga Al0,75 com maior taxa, $Kp = 0,673$ mg.cm⁻².hⁿ. Os valores da cinética de oxidação, como ordem cinética de oxidação (n), e constante de taxa de oxidação parabólica (Kp), ganho de massa (Δm) e tempo de exposição (h) estão apresentados na Tabela 19 onde nota-se que as ligas Al0,5 e Al1, foram as que tiveram melhores resultados, ou seja, menor valor de Kp e menor ganho de massa na temperatura de exposição de 800 °C.

Figura 39-Curvas de variação da massa (Δm) em função do tempo na temperatura de 800 °C (a), linearização das curvas (b) e curvas variação da massa (Δm) em função do tempo elevado a “n” (c), das ligas Al0; Al0,25; Al0,5; Al0,75 e Al1.





Fonte: Autora.

Tabela 19-Valores das constantes da taxa de oxidação (K_p), ordem cinética de oxidação (n), variação de massa (Δm) e tempo de exposição das ligas WMoNbTiCrAl $_x$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1).

Liga (Id)	K_p ($\text{mg.cm}^{-2}/\text{h}^n$)	n	Δm (mg/cm^2)	Tempo (h)
Al 0	0,516	0,83	32,71	150
Al 0,25	0,577	0,89	44,41	150
Al 0,5	0,435	0,78	18,97	150
Al 0,75	0,673	0,74	19,62	100
Al 1	0,489	0,6	9,49	150

Fonte: Autora.

Através da ordem cinética (n) de oxidação, observa-se que as ligas apresentam ambos comportamentos, o de oxidação linear e parabólico, para uma análise mais assertiva, realizou-se de forma separada os cálculos para encontrar as constantes das taxas de oxidação (k_i e k_p) os quais estão apresentados na Tabela 20, com seus respectivos valores de R^2 (grau de confiabilidade).

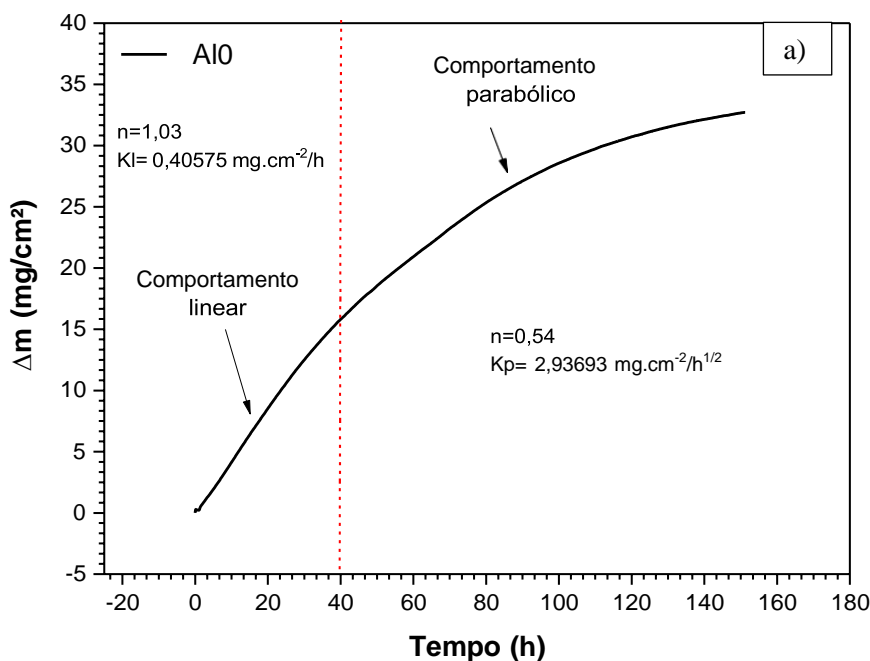
As Figura 40 e Figura 41 mostram os resultados das curvas de oxidação das ligas Al0 e Al0,25, ambas tiveram comportamento similares, onde o primeiro estágio tem comportamento linear, com constante da taxa de oxidação K_l de $0,405 \text{ mg.cm}^{-2}/\text{h}$ até o tempo de 40h (Al 0) e $0,36 \text{ mg.cm}^{-2}/\text{h}$ até o tempo de 120h (Al0,25). O segundo estágio tem comportamento parabólico, onde a constante da taxa de oxidação K_p é maior, com valores de $2,936 \text{ mg.cm}^{-2}/\text{h}^{1/2}$ para no tempo de 40 a 150h para a liga Al0 e para a liga Al0,25, K_p teve

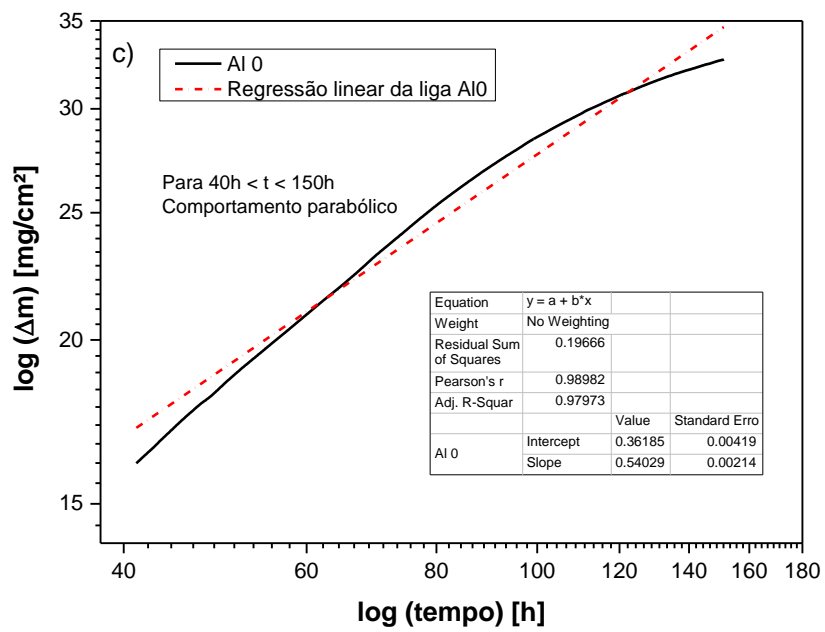
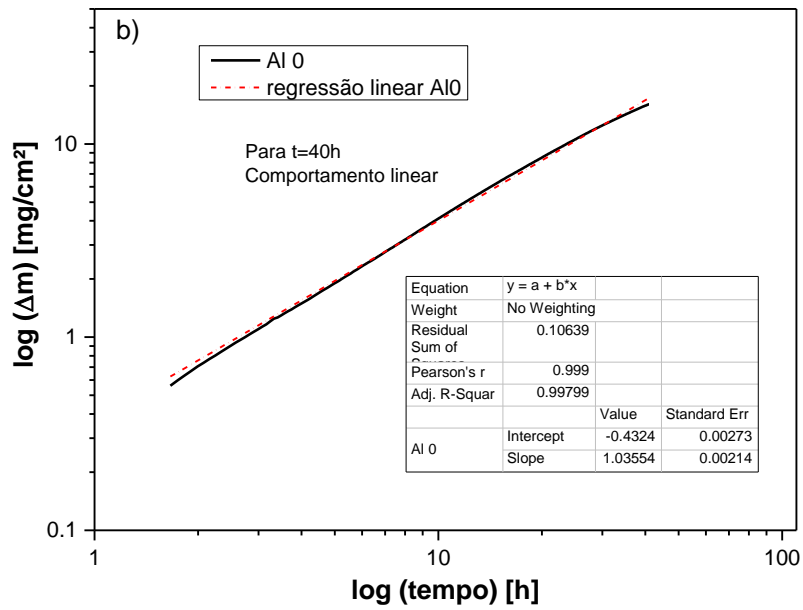
valor de $2,479 \text{ mg.cm}^{-2}/\text{h}^{1/2}$ no tempo de 120 a 150h de exposição, ou seja, a liga Al0,25 devido ao comportamento linear de oxidação por mais tempo que Al0 teve uma oxidação mais acentuada.

A Figura 40 (b, c) são correspondentes à linearização da curva de variação de massa por area em função do tempo de exposição para determinar a ordem cinética de cada comportamento de oxidação para a liga Al0, em que entre o tempo de 0 e 40h foi linear e de 40 a 150h parabólico, e assim foi feito também para determinar as constantes K_l e K_p . O mesmo procedimento foi utilizado em todas as ligas.

As ligas Al0,5; Al0,75 e Al1(Figura 42, Figura 43 e Figura 44) tiveram como primeiro estágio de oxidação comportamento parabólico, ($k_p = 0,461, 0,947$ e $0,735 \text{ mg.cm}^{-2}/\text{h}^{1/2}$), onde para liga Al0,5 esse comportamento é observado até o tempo de 40h, na liga Al0,75 até o tempo de 16h e na Al1 até 100h, ou seja, mesmo com uma taxa maior a liga Al1 teve maior resistência a oxidação, pois permaneceu nesse regime (parabólico) por mais tempo. No restante do tempo as ligas tiveram comportamento linear, ($k_l = 0,154, 0,193$ e $0,0484 \text{ mg.cm}^{-2}/\text{h}$), para as ligas Al0,5, Al0,75 e Al1, respectivamente.

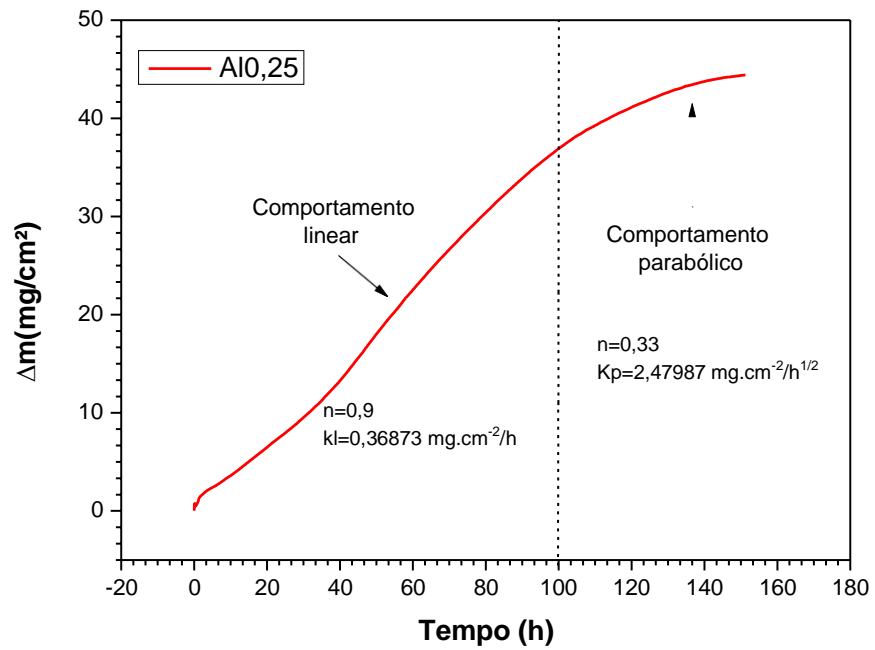
Figura 40-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0 na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), linearização da curva (Δm) pelo tempo $0 < t < 40\text{h}$ (b) e linearização da curva (Δm) pelo tempo e $40\text{h} < t < 150\text{h}$.





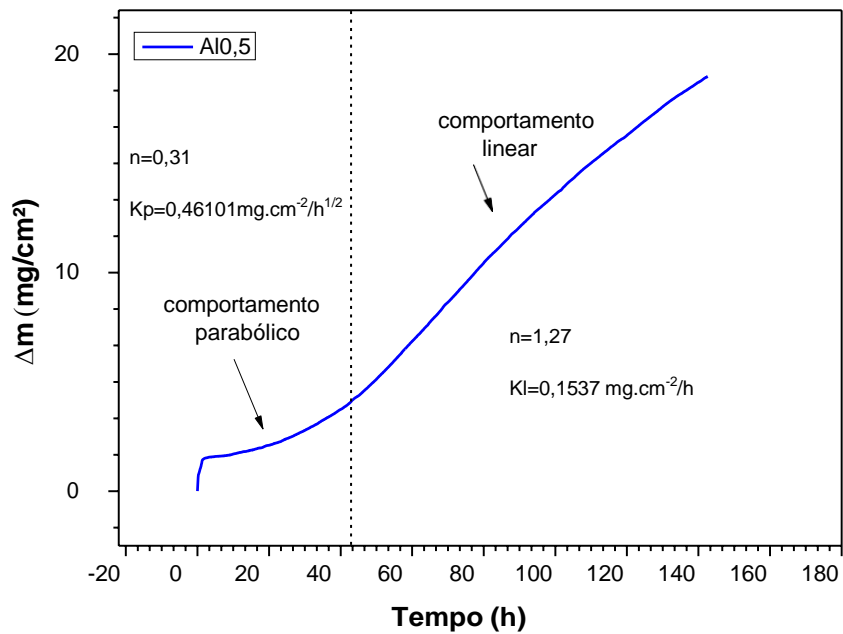
Fonte: Autora.

Figura 41-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0,25 na temperatura de 800 °C.



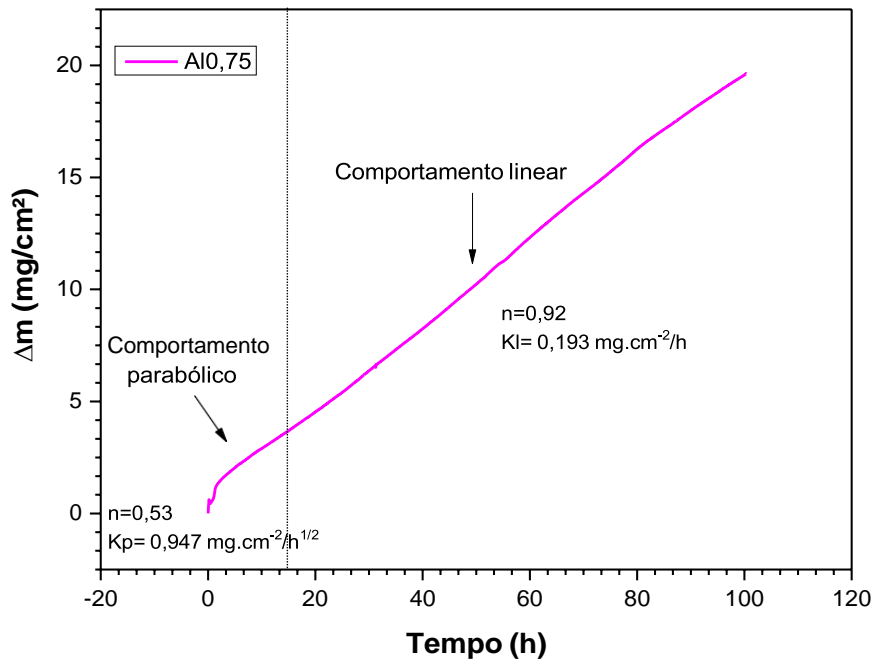
Fonte: Autora.

Figura 42-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0,5 na temperatura de 800 °C.



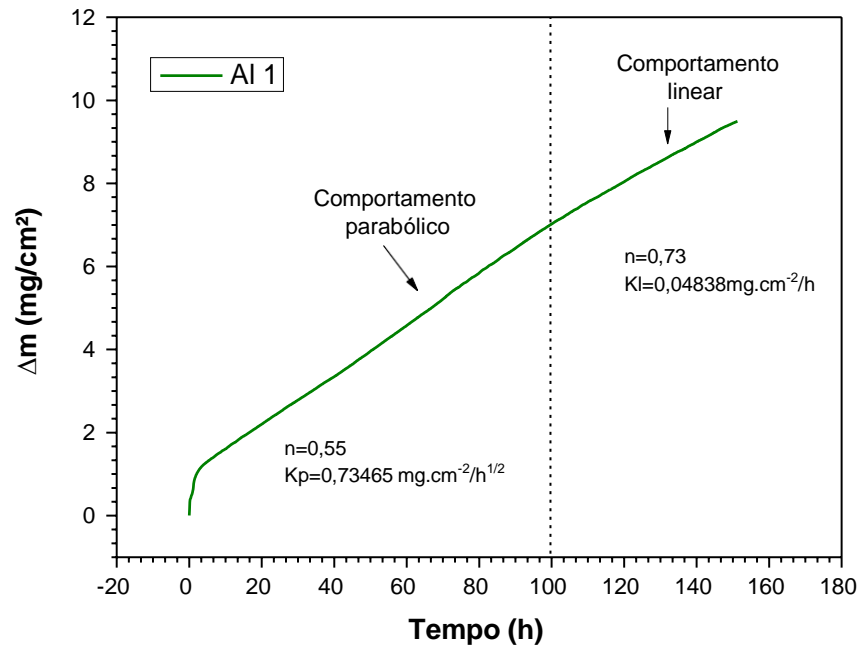
Fonte: Autora.

Figura 43-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al0,75 na temperatura de 800 °C.



Fonte: Autora.

Figura 44-Curva de variação de massa (Δm) em função do tempo da liga Al1 na temperatura de 800 °C.



Fonte: Autora.

Tabela 20- Valores do índice da taxa de oxidação (n), constante das taxas de oxidação linear (Kl) e parabólica (Kp) e confiabilidade do ajuste (R^2) em função da variação do ganho de massa pelo tempo de exposição na temperatura de 800 °C.

Liga	Tempo (h)	n	Kl (mg.cm ⁻² /h)	Kp (mg.cm ⁻² /h ^{-1/2})	R^2
Al0	0 a 40	1	0,406	--	0,99
	40 a 150	0,54	--	2,937	0,98
Al0,25	0 a 120	0,9	0,369	--	0,99
	120 a 150	0,33	--	2,479	0,97
Al0,5	0 a 42	0,31	--	0,461	0,87
	42 a 150	1,27	0,154	--	0,99
Al0,75	0 a 16	0,53	--	0,947	0,97
	16 a 100	0,92	0,193	--	0,99
Al1	0 a 100	0,55	--	0,735	0,96
	100 a 150	0,73	0,048	--	0,99

Fonte: Autora.

A Figura 45 mostra a comparação dos corpos de prova das ligas Al0, Al0,25, Al0,5, Al0,75 e Al1 em 3 condições: (i) antes do ensaio isotérmico (condição inicial) representados pela Figura 46 (a-e), (ii) após exposição isotérmica à 800 °C por 150h, Figura 43 (f-j) e (iii) lixadas para remoção dos óxidos de um lado da superfície, Figura 43(l-p). Observa-se que os corpos de prova relacionados às amostras Al0 e Al0,25 foram quase totalmente oxidados, ficando apenas uma pequena região metálica localizada entre as camadas espessa de óxidos, já as ligas Al0,5 e Al1 tiveram óxidos que descamavam da parte metálica e verificou-se que grande parte do metal foi preservado. E, finalmente a liga Al0,75 que apresentou camada de óxidos mais aderentes à superfície metálica, porém esta liga teve menor tempo de exposição, até 100h, logo deixa em aberto a hipótese que com continuidade do ensaio poderia ter características semelhantes ao das outras amostras. Para verificar de forma mais precisa foi realizado caracterização por microscopia eletrônica de varredura nas amostras após ensaio termogravimétrico, expondo assim, a região oxidada e região preservada (substrato metálico), somado a análise por difração de raios X nas superfícies dos corpos de prova para identificação dos óxidos.

A Tabela 21 mostra as medidas dos corpos de prova como raio, altura, área e massa, utilizadas para o ensaio de TGA na condição inicial, ou seja, antes do ensaio.

Tabela 21-Relação valores iniciais (raio, altura e massa) das ligas WMoNbTiCrAlx(x=0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1).

Ligas	Raio (mm)	Altura (mm)	Área (cm ²)	Massa (mg)
Al0	2,33	1,73	0,596	285,15
Al0,25	2,2	1,83	0,557	168,93
Al0,5	2,2	1,36	0,492	167,16
Al0,75	2,2	1,33	0,488	162,8
Al1	2,47	1,67	0,641	246,76

Fonte: Autora.

Figura 45-Morfologia macroscópica da superfície de Al 0, Al 0,25, Al 0,5, Al 0,75 e Al 1 durante antes e após oxidação à 800 °C.



Fonte: Autora.

4.6.2 Análise microestrutural da superfície das ligas após oxidação a 800 °C

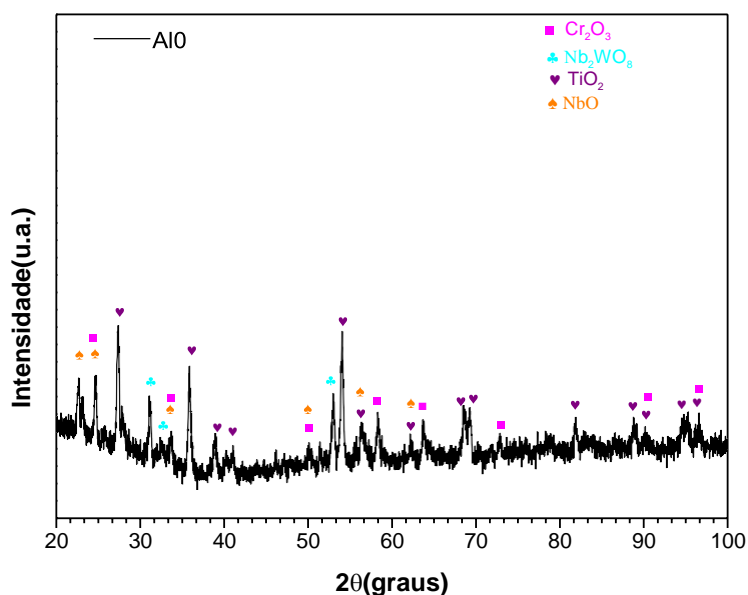
Os difratogramas das ligas Al0, Al0,25, Al0,5, Al0,75 e Al 1 após os ensaios de oxidação estão representados nas Figura 46 a Figura 50 com identificação dos óxidos indexados aos picos difratados.

Na Figura 46 e Figura 47 observa-se que as ligas Al0 e Al0,25, formaram óxidos voláteis como, NbO, Nb₂WO₈ sendo estes prejudiciais para formação de uma camada protetora. Em maior proporção o óxido composto por TiO₂ que permite rápida difusão do oxigênio no metal. Também observou-se picos de menor intensidade referentes ao óxido Cr₂O₃, que contribui para formação de uma camada protetora.

Já para as ligas com maiores concentrações de Al, como Al0,5 Al0,75 e Al1, representados na Figura 48, Figura 49 e Figura 50 houve presença de picos menos intensos de alumina (Al_2O_3), identificados como γ - Al_2O_3 (gama alumina) que possui estrutura cúbica, sendo caracterizada por ser um tipo de alumina mais porosa, e por isto não tenha contribuído na obtenção de uma camada protetora homogênea, facilitando a difusão do O no substrato metálico, e a α - Al_2O_3 (alfa alumina), que possui estrutura compacta (trigonal) e portanto oferece uma melhor proteção. Também identificou-se o óxido Cr_2O_3 outro óxido protetivo. A liga Al0,75 apresentou a formação de AlNbO_4 que possui uma entalpia de formação mais negativa que a alumina, alguns autores defendem que este fenômeno ocorre devido a difusão lenta além de interações complexas e resposta termodinâmica também complexa que são induzidas pelas concentrações dos elementos nas MPEAs (Pei et al., 2023). Estes óxidos são responsáveis para formação de camadas protetoras e assim melhorar a resistência à oxidação destas ligas. No entanto, assim como as ligas Al0 e Al0,25 também identificou-se óxidos não protetivos como NbO e TiO_2 .

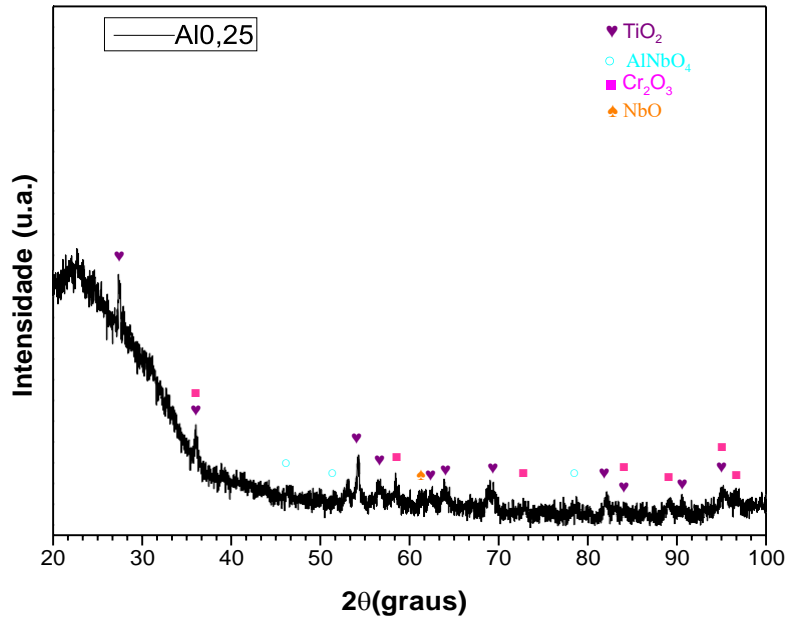
As ligas Al0,5; Al0,75 e Al1 tiveram formação limitada de alumina devido a reação entre Al_2O_3 e WO_3 , que resultou no rápido crescimento de tungstato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Achados semelhantes ocorreram nas ligas MoCrTiAlW (Gor et al, 2015) e WTaCrVAl, WTaCrVAlTi e WTaCrVAlTiZr (Zhang et al., 2022).

Figura 46-Difratograma da MPEA Al 0 exposta a 800 °C por 150h.



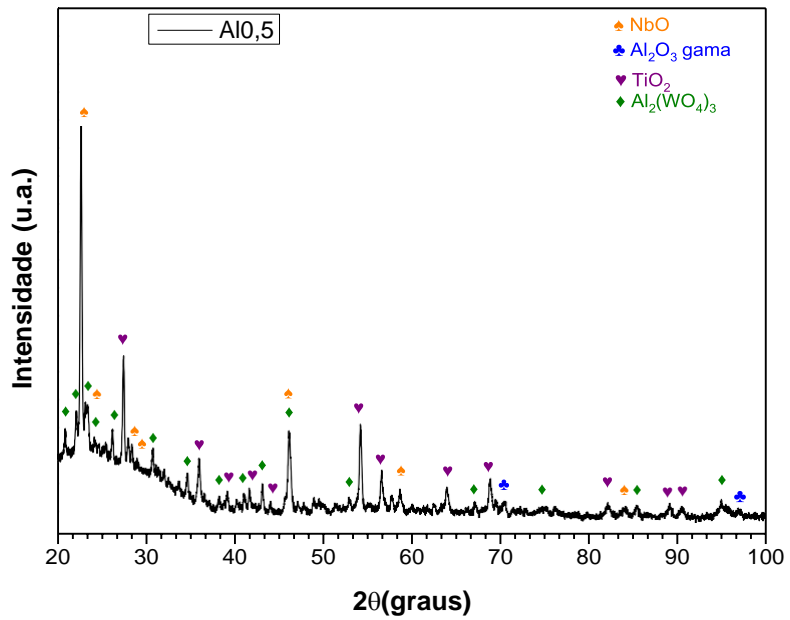
Fonte: Autora

Figura 47-Difratograma da MPEA Al0,25 exposta a 800 °C por 150h.



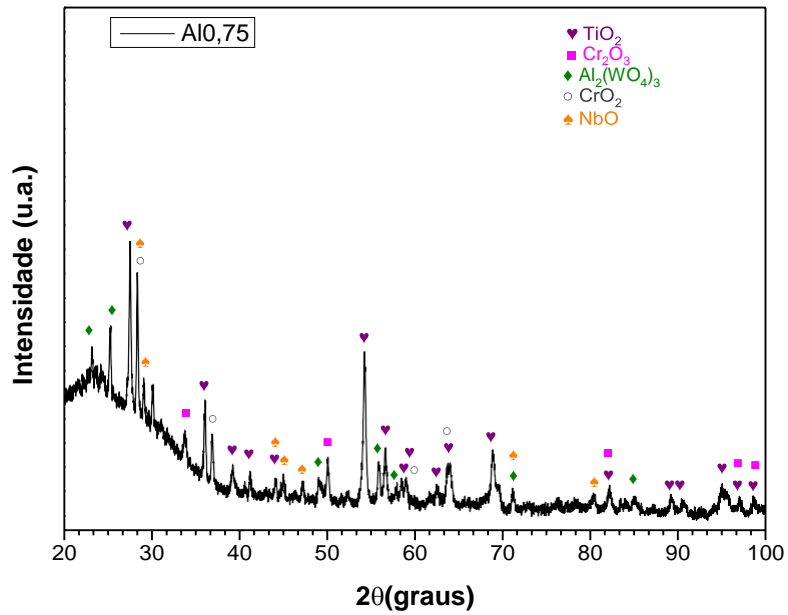
Fonte: Autora.

Figura 48-Difratograma da MPEA Al 0,5 exposta a 800 °C por 150h.



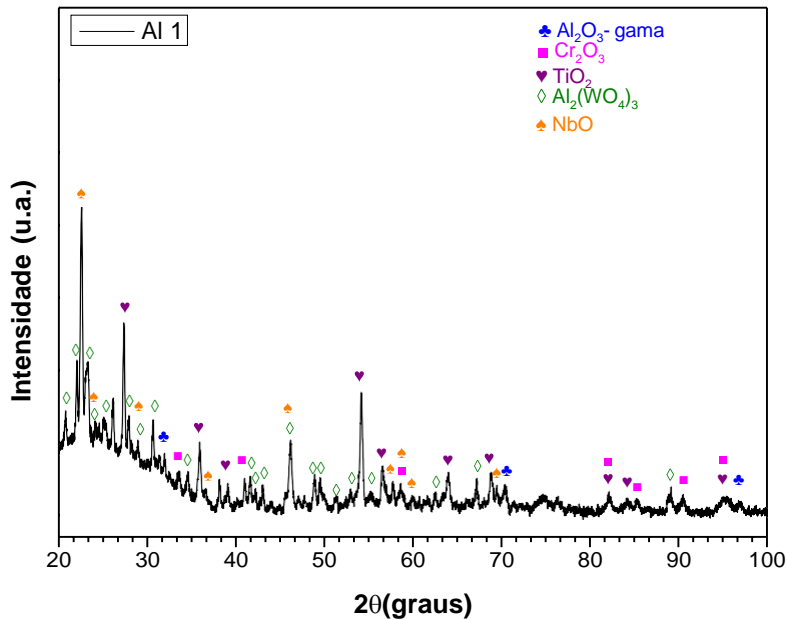
Fonte: Autora.

Figura 49-Difratograma da MPEA Al0,75 exposta a 800 °C por 150h.



Fonte: Autora.

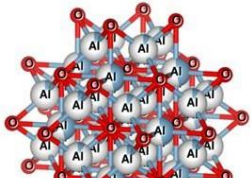
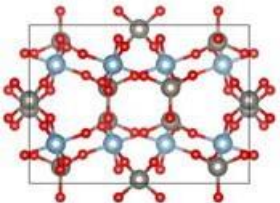
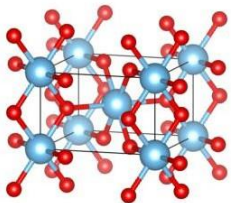
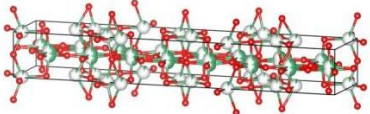
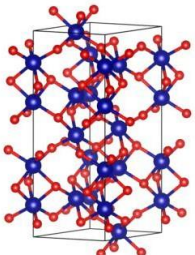
Figura 50-Difratograma da MPEA Al 1 exposta a 800 °C por 150h.



Fonte: Autora.

A Tabela 22 mostra a representação e as informações cristalográficas dos principais óxidos encontrados na caracterização das ligas estudadas.

Tabela 22-Representação da estrutura e informações cristalográficas dos óxidos identificados nas camadas das MPEAs WMoNbTiCrAlx(x= 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1).

Representação	Estrutura	Grupo espacial	Grupo espacial	Nome/ fórmula Química
	Cúbica	$Fm\bar{3}n$	225	Óxido de alumínio-gama (Al_2O_3) _{1,333}
		$Pnca$	60	$Al_2(WO_4)_3$
		$P4_2/mnm$	136	TiO_2 (rutílico)
		$Pbam$	55	$Nb_{16}O_{42}$
	Trigonal	$R\bar{3}c:R$	167	Óxido de cromo (Cr_2O_3)

Fonte: Crystallography Open Database (COD) <https://www.crystallography.net/cod/search.html>

4.6.3 Análise microestrutural da seção transversal após ensaio de oxidação a 800 °C

A Figura 51(a, b) mostra o corte transversal da amostra Al0,5, e a Tabela 23 a composição química dos óxidos, (identificados por números) onde observa-se a formação de uma camada de óxido com ~60 µm. A camada é formada por uma região mais externa (representada na micrografia da Figura 49 b por “i”) rica em Al, W e O, e uma intermediária (representada por “ii”) rica em Ti, Cr, Nb e O. Com relação ao substrato metálico observa-se incrustações de Al, na região interdendrítica. Segundo (Stein; Leineweber, 2021) a formação da fase de Laves $Ti(Cr,Al)_2$ possui baixa permeabilidade de oxigênio e por isso é capaz de formar alumina, no entanto pode ocorrer forte interdifusão entre camada e o substrato em altas temperaturas podendo levar a redução da Laves e resultar numa baixa resistência à oxidação. O mapeamento químico fornece uma visão sobre a distribuição dos elementos químicos, contribuindo para observar a camada dupla de óxido formada.

A Figura 52 (a, b) é relacionada a área transversal da amostra Al0,75 e a Tabela 24 a composição química dos óxidos formados, onde cada região está identificada por números. A camada de óxido tem ~31 µm, e exibe uma dupla camada, onde a mais externa (representada por “i”) é formada por Al, Ti, Nb e O, e a camada entre substrato e o óxido mais externo, composto por Nb, Ti, Cr, e O e (região representada por “ii”). No substrato metálico também observa-se incrustações de alumina na região interdendrítica, próximas da fase Laves-C14 $Ti(Cr,Al)_2$. Através do mapeamento químico nota-se que houve formação de uma fina camada rica em Al, contribuindo para proteção da liga. Importante ressaltar que esta liga ficou exposta a 100h, ou seja, 50h a menos que as outras ligas, e talvez por isto a camada de óxido tenha menor espessura.

A Figura 53 (a, b) representa a área transversal da liga Al1, e a Tabela 25 sua respectiva composição química, indicadas por números. Esta liga apresentou formação de camada de óxido de ~72,5 µm, que foi superior as outras ligas (Al0,5 e Al0,75), esta camada possui regiões mistas, onde a camada mais externa houve formação de óxido rico em Al, W e O (região “i”), camada entre o substrato metálico e camada mais externa de óxido composta por Nb, Ti, Cr, e O (região cinza escuro, representado pelos números 4 e 7) seguido de regiões composta por Nb, W e O (região mais clara, indicado pelo número 3). O substrato metálico também houve a presença de alumina entre a região interdendrítica e da fase Laves-C14. O mapeamento químico da camada oxidada observasse que o Al e o W está presente na camada

mais externa assim como no substrato metálico, e grande parte da camada é composta por Cr, Ti, Nb e O.

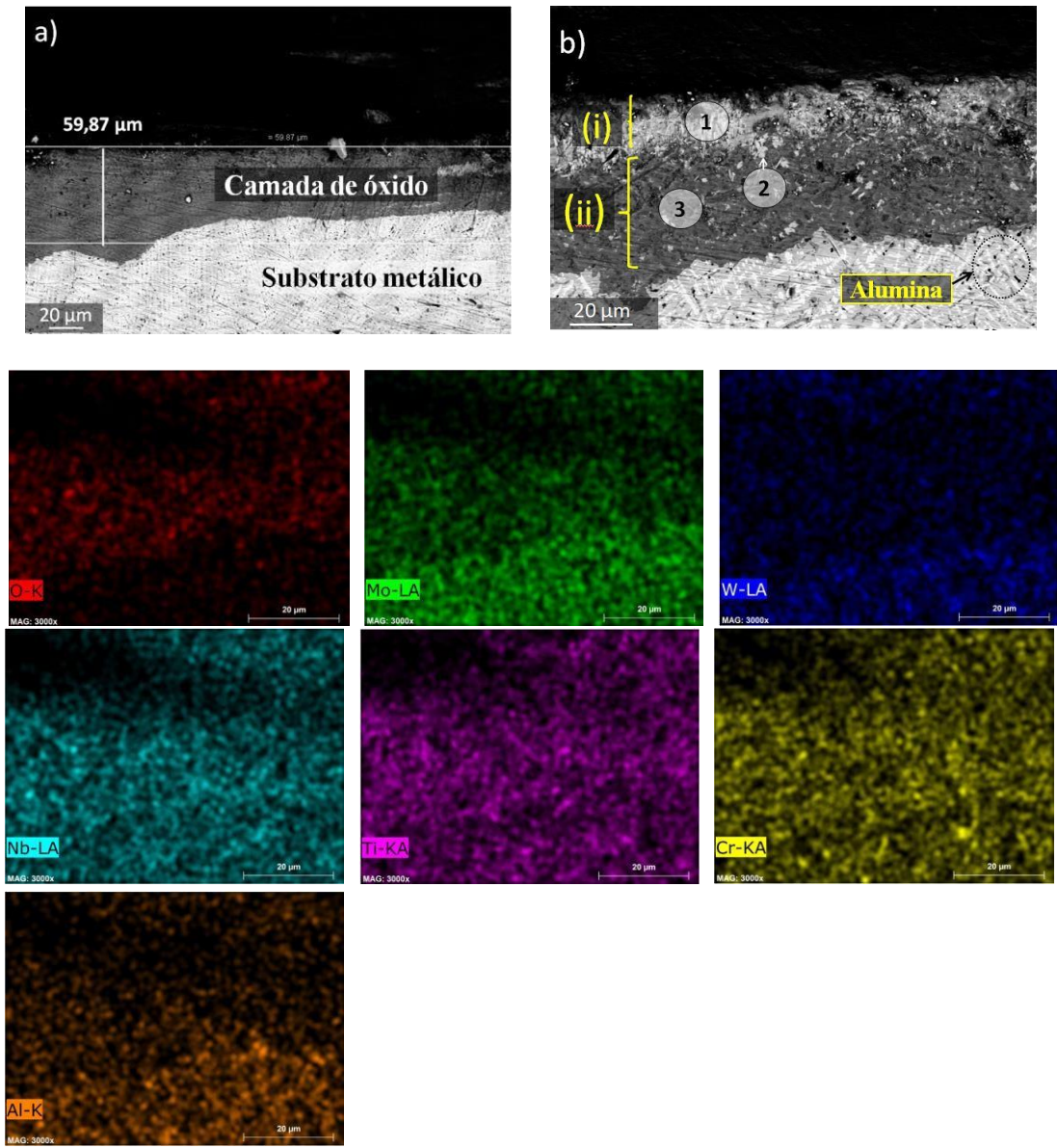
Por meio da análise da seção transversal das amostras, observa-se que houve a formação de camadas mistas formadas por óxidos complexos, que podem ter essa composição devido a difusão lenta característica das MPEAs, formando óxidos duplos como os espinélios, que costumam ter taxas de difusão extremamente baixas (ASM Handbook Corrosion, 2003). Ambas ligas (Al0,5, Al0,75 e Al1) apresentaram formação de incrustações de alumina no substrato metálico. A análise por EDS mostra que a composição nestas áreas (indicadas por alumina), são ricas em Al e O com proporção semelhante a Al₂O₃.

Tabela 23-Composição química em (At. %) da seção transversal da liga Al0,5 após ensaio de TGA (800 °C/150h) medida por EDS.

Liga	Região	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W	O
Al0,5	Global	4,45	16,30	14,96	10,99	--	9,23	44,08
	1	12,53	--	4,34	--	9,27	17,58	56,28
	2	2,58	2,99	--	9,26	--	61,33	23,84
	3	3,58	14,63	15,43	10,22	--	5,31	50,84
	Alumina	35,27	4,23	--	--	--	--	60,50

Fonte: Autora.

Figura 51-Micrografia da seção transversal da liga Al0,5 modo BSD após exposição à 800 °C por 150h, (a,b) mapeamento elemental da camada de óxidos e do substrato metálico(c).



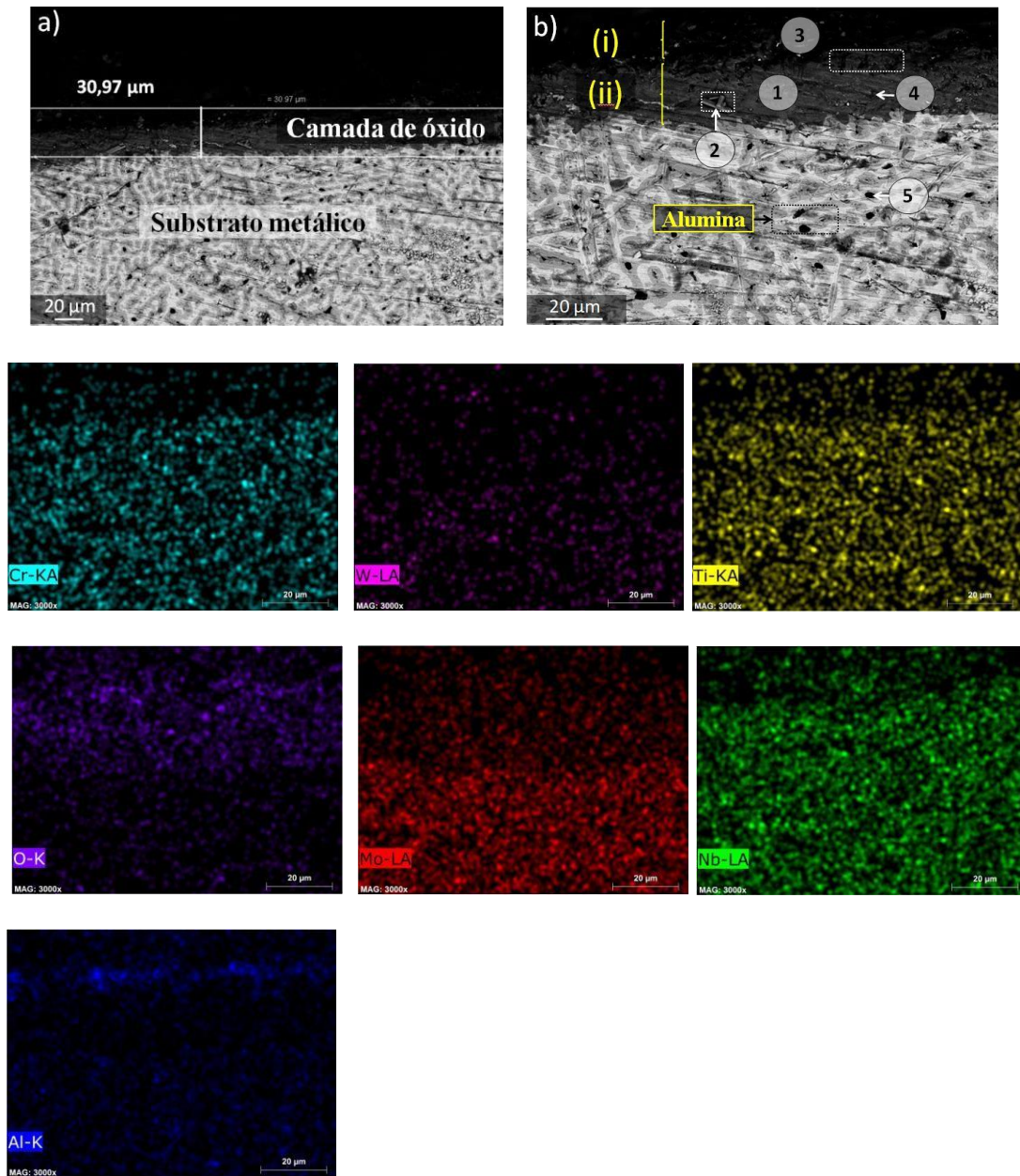
Fonte: Autora.

Tabela 24- Composição química em (At. %) da secção transversal da liga Al 0,75 após ensaio de TGA(800°C/100h) medida por EDS.

Liga	Região	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W	O
Al0,75	Global	8,38	11,61	12,06	10,25	5,91	7,81	43,97
	1	3,09	7,18	6,62	7,78	--	6,01	69,31
	2	--	--	--	--	14,48	5,48	80,04
	3	10,76	5,93	4,00	4,39	--	--	74,92
	4	3,65	11,94	9,40	7,62	--	--	67,40
	Alumina (5)	30,74	2,17	1,81	2,32	--	--	62,97

Fonte: Autora.

Figura 52-Micrografia da seção transversal da liga Al0,75 modo BSD após exposição à 800 °C por 150h, (a,b) mapeamento elemental da camada de óxidos e do substrato metálico(c)..



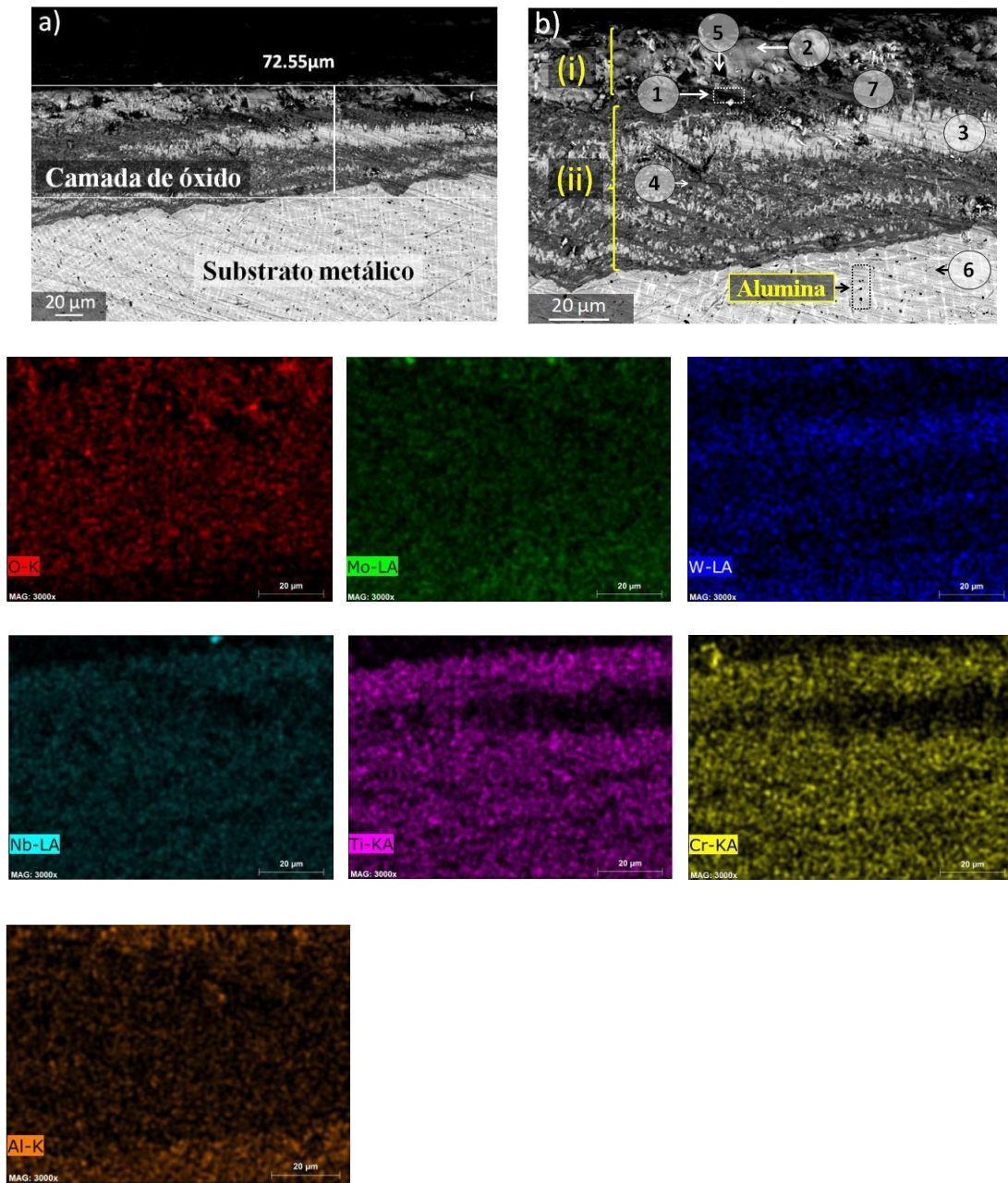
Fonte: Autora.

Tabela 25-Composição química em (At. %) da secção transversal da liga Al 1 após ensaio de TGA (800 °C/100h) medida por EDS.

Liga	Região	Al	Ti	Cr	Nb	Mo	W	O
Al 1	Global	3,76	11,38	9,55	8,25	2,96	7,73	56,36
	1	3,11	14,57	11,40	7,20	--	3,90	59,82
	2	12,87	--	3,23	--	12,17	11,22	60,52
	3	1,04	1,15	--	10,89	--	19,85	67,07
	4	3,01	14,61	12,65	9,28	--	4,55	55,89
	5	5,50	2,26	4,56	--	--	16,26	70,30
	6	13,31	15,92	14,04	17,75	--	14,19	24,79
	7	2,53	10,97	8,87	10,34	--	9,32	57,97
	Alumina	38,28	3,76	--	--	--	--	--

Fonte: Autora.

Figura 53-Micrografia da seção transversal da liga Al1 modo BSD após exposição à 800 °C por 150h,(a,b) mapeamento elemental da camada de óxidos e do substrato metálico(c).

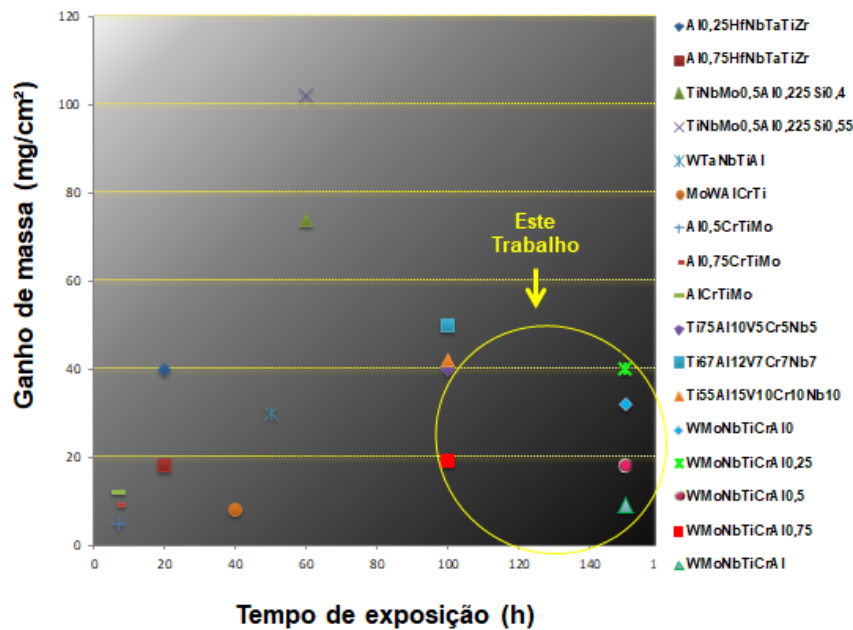


Fonte: Autora.

Outras MPEAs contendo metais refratários com adição de elementos como Cr e Al, apresentaram comportamento parecido, como as ligas $\text{Al}_{0,25}\text{HfNbTaTiZr}$ e $\text{Al}_{0,75}\text{HfNbTaTiZr}$ (Anber et al., 2024) com formação de camada com distribuição não homogênea dos óxidos Al_2O_3 , TiO_2 , TiNb_2O_7 e Nb_2O_5 . A adição de Al induziu a formação de Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ e Al_2O_3 . A liga $\text{TiZrV}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Al}_{0,75}$ (Pei et al., 2023) apresentou uma camada externa composta por mistura de óxidos, Al_2O_3 , ZrO_2 , V_2O_3 , rúflico e ZrTiO_4 e uma fina camada de Al_2O_3 abaixo destes óxidos. A liga WTaNbTiAl (apresentou mistura de óxidos na camada externa, composta por TiO_2 , AlNbO_4 , $\text{Ta}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_3$ e precipitação de Al_2O_3 e TiO_2 no substrato metálico, também não houve formação da camada de alumina e sim camadas densas de AlTiO_5 , AlNbO_4 ou $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ resultados estes semelhantes aos encontrados neste trabalho (Yan et al., 2022).

A Figura 54 faz uma comparação entre os dados sobre resistência à oxidação de algumas MPEAs encontradas na literatura MoWAlCrTi (Gorr et al., 2015) e Al, $\text{Al}_{0,5}\text{CrTiMo}$, $\text{Al}_{0,75}\text{CrTiMo}$ e AlCrTiMo (Zhang et al. 2021), $\text{Al}_{0,25}\text{HfNbTaTiZr}$ e $\text{Al}_{0,75}\text{HfNbTaTiZr}$ (Anber et al., 2024), $\text{TiNbMo}_{0,5}\text{Al}_{0,225}\text{Si}_{0,4}$ e $\text{TiNbMo}_{0,5}\text{Al}_{0,225}\text{Si}_{0,55}$ (Li et al., 2022), WTaNbTiAl (Wang et al., 2022), $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{10}\text{V}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_5$, $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{12}\text{V}_7\text{Cr}_7\text{Nb}_7$ e $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{15}\text{V}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{10}$ Xu et al. (2023) e deste trabalho. Observa-se que as ligas desenvolvidas neste trabalho possuem resultados compatíveis com outras ligas multicomponentes contendo elementos refratários, principalmente com as ligas com composição parecida, como Gorr et al., (2015) e Zhang et al. (2021) porém em condições de ensaio diferentes, ou seja, em temperatura de 1000 °C e com tempo de exposição abaixo de 40 h.

Figura 54-Comparação da resistência à oxidação das MPEAs retiradas da literatura com as desenvolvidas neste trabalho.



4.7 MECANISMO DE OXIDAÇÃO DAS MPEAs $W\text{MoNbTiCrAl}_x$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1)

A explicação sobre o complexo mecanismo de oxidação do sistema estudado neste trabalho seguiu como base teórica o ASM Handbook Corrosion, 2003 e alguns trabalhos com ligas multicomponentes Zhou et al. (2023), Yurchenko et al, (2022), Shuaidan et al (2022), Pei et al. (2023), Chen et al. (2024) e Gorr et al. (2021).

O primeiro estágio de oxidação, caracterizado pela adsorção e nucleação dos óxidos, ocorre quando o gás oxigênio (O_2) é adsorvido na superfície do metal até que ocorra a nucleação e expansão de uma camada de óxido. Estes núcleos podem se formar a partir de defeitos estruturais, como por exemplo, contornos de grão. Para as ligas com menor concentração de Al, como a Al0 e Al0,25 a taxa de oxidação foi elevada, observa-se que não houve a formação de uma camada protetora, e sim formação de óxidos voláteis e porosos como Nb_2WO_8 , $\text{Nb}_{16}\text{O}_{42}$ e Nb_2TiO_7 , e grande concentração de TiO_2 e que levou a alta degradação da liga. Mecanismo este similar ao encontrado no Tipo II descrito na revisão, e que é mais comumente encontrado nas MPEAs. A Figura 55 (a, b) é uma representação deste mecanismo que ocorreu nas ligas Al0 e Al0,5.

As ligas Al0,5, Al0,75 e Al1 tiveram formação de duas ou mais camadas de óxidos, ou

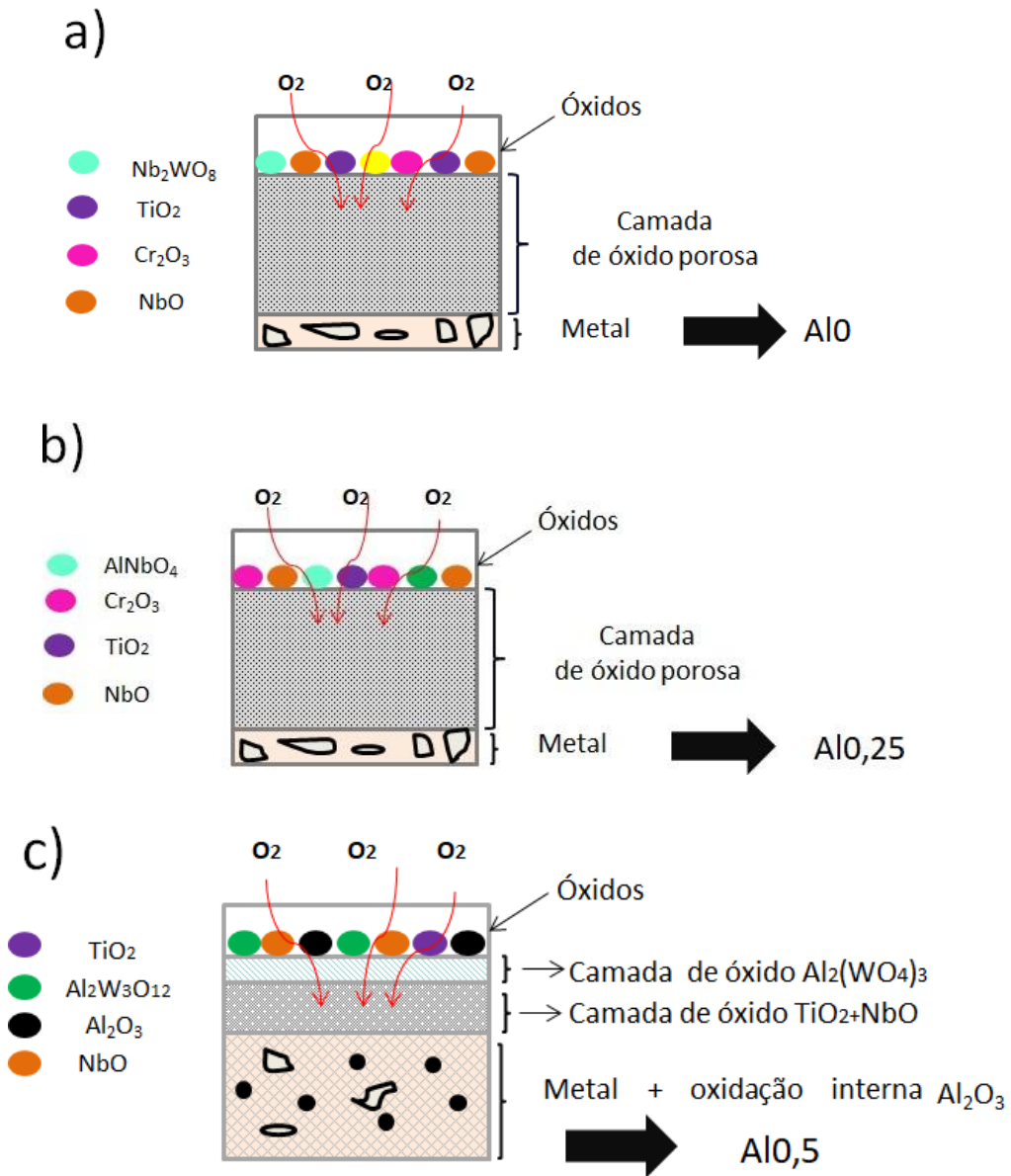
seja, 2 ou mais óxidos parcialmente miscíveis (óxido competitivos). A liga Al0,75 onde houve formação de uma camada dupla onde a mais externa é composta por Al, Ti e O e a intermediária por Nb,Ti,Cr e O. Os íons de Al se difundem mais rápido do que os Nb, Ti e Cr e por isso a concentração destes íons se acumulam na camada próximo a da interface metal/óxido, formando a camada NbTiCrO logo abaixo da camada AlTiO, mecanismo este representado na Figura 55d.

As ligas Al1 e Al0,5 pressupõe-se que primeiramente houve formação de Al₂O₃, no entanto, os íons de W difundiram na camada Al₂O₃ mais rápido que os íons de Al formando um óxido ternário de solução sólida, na formula W_{3-x}Al_xO₄ ou estequiométrico (WO-Al₂O₃), ou seja, espinélico com taxa de difusão extremamente lenta, formando assim o óxido Al₂W₃O₁₂. Para a liga Al1 a camada de óxido mais interna, é composta por camadas alternadas entre NbTiCrO, TiO₂ e Nb₂WO₈. Este mecanismo de formação de camadas alternadas ocorre porque os íons metálicos destes óxidos se difundem um na camada do outro, por exemplo, de W na TiO₂ e íons Ti e Cr na camada Nb₂WO₈, logo se tem alternância entre Cr₂O₃+TiO₂+ Nb₂O₅/ Nb₂WO₈/ Cr₂O₃ +TiO₂+ Nb₂O₅/ Nb₂WO₈. A liga MoNbCrAl (Muller et al., 2019), após exposição por 24h a 1000 °C também apresentou camadas alternas compostas por Al₂O₃ e Cr₂O₃ + rutílico + Nb₂O₅. Este mecanismo é similar ao do tipo III descrito anteriormente na revisão, e está representado na Figura 55 (c, e).

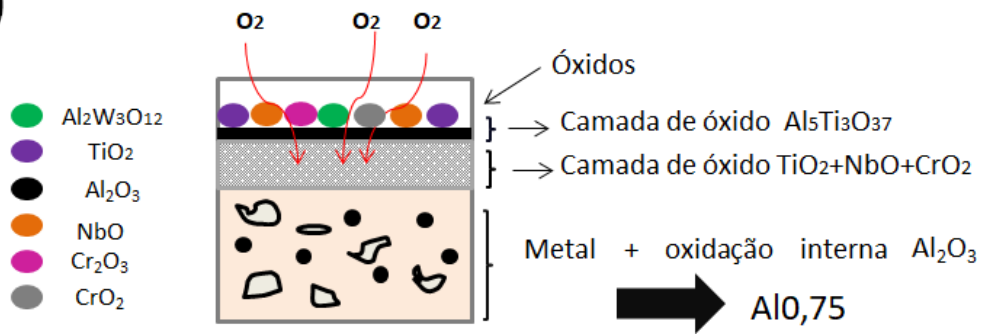
Ambas as ligas (Al0,5, Al0,75 e Al1) apresentaram oxidação interna, ou seja, formação de precipitados dentro da liga. Isto ocorre porque o oxigênio se difunde no metal e forma o óxido mais estável possível. Geralmente é o óxido do componente mais reativo da liga, onde neste trabalho é o Al, formando assim o óxido estável, Al₂O₃. Neste caso, os óxidos internos formam se e o elemento mais reativo (Al) difundir para fora mais lentamente que o O difunde para dentro, caso contrário há apenas formação de uma camada superficial. Na oxidação interna observa-se comportamento parabólico, pois os óxidos precipitados reduzem a seção transversal disponível para a difusão do O (Handbook Corrosion, 2003).

A Figura 55 é desenho esquemático do mecanismo de oxidação do sistema WMoNbTiCrAl_x (x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1), (a) Al0, (b) Al0,25, (c) Al0,5, (d) Al0,75 e (e) Al1.

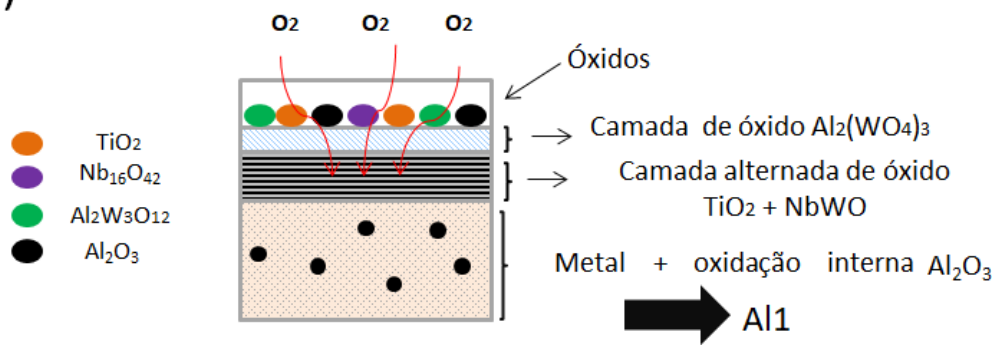
Figura 55-Representação do mecanismo de oxidação nas MPEAs (a) Al0 (b) Al0,25, (c) Al0,5, (d) Al0,75 e (e) Al1 a 800 °C por 150h.



d)



e)



5 CONCLUSÃO

As conclusões sobre a influência do Al na microestrutura e em propriedades como dureza, módulo de elasticidade, densidade e resistência à oxidação na temperatura de 800 °C das MPEAs WMoNbTiCrAl_x (x = 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1) são:

- As MPEAs no estado bruto de fusão apresentaram formação de uma única fase CCC e estrutura dendrítica, com forte segregação elementar, onde elementos com maior ponto de fusão, como W, Mo e Nb, segregaram nas dendritas e com menor ponto de fusão, Al, Ti e Cr na região interdendrítica.
- As MPEAs após tratamento térmico (1200 °C por 24h) apresentaram como fase majoritária a CCC, sendo a CCC1 composta por elementos com maior ponto de fusão como W, Mo e Nb e CCC2 por elementos com menor ponto de fusão, como Al, Cr e Ti, e precipitação da fase Laves (pequena fração volumétrica) na região interdendrítica (CCC2) e contornos de grãos.
- Os resultados do Thermocalc auxiliaram na identificação das fases e auxiliaram na compreensão da microestrutura. Como fases de equilíbrio a 1200 °C apresentou fase CCC1 e CCC2. E fase Laves em menor fração volumétrica.
- As medidas de nanodureza indicaram que a dureza das ligas aumentou de 10,5 GPa para 12,2 GPa devido à adição de alumínio.
- A adição de Al contribuiu para um aumento na diferença na distribuição do módulo de elasticidade para as regiões dendríticas e interdendríticas. Este efeito é mais enfatizado para Al_{0,75} e Al₁ uma vez que há um aumento da região interdendrítica diminuindo os valores do módulo de elasticidade.
- A adição de Al diminuiu a densidade de 9,7982 para 8,7745 g/cm³.
- Os resultados da análise por termogravimetria, na temperatura de 800 °C por 150h, indicou que a liga Al₁ teve ganho de massa de 9 mg/cm² e a curva de oxidação teve comportamento predominantemente parabólico.
 - A análise microestrutural da seção transversal das amostras mostrou que as ligas tiveram formação de uma camada dupla de óxido. Em que as ligas Al_{0,5} e Al₁ formaram camada externa composta por Al₂(WO₄)₃ e mais interna composta por uma mistura de óxidos, a Al_{0,75} obteve uma fina camada composta por AlTiO e camada interna formada por uma mistura de óxidos. Ambas as ligas apresentaram formação de incrustações de alumina no substrato metálico na região interdendrítica.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Trabalhar de forma mais aprofundada com a liga Al1 devido seus bons resultados com relação à resistência à oxidação. De forma a correlacionar detalhadamente a relação microestrutura, cinética e mecanismo de oxidação.
- Analisar a resistência à oxidação em temperaturas mais elevadas como a 900 °C e 1000 °C. e em outras atmosferas oxidativas.
- Desenvolvimento das ligas por outra rota de processamento, como por exemplo, metalurgia do pó.
- Utilização dos parâmetros empíricos e de outras abordagens, como algoritmos, para encontrar uma composição ótima de adição de Al em ligas com multi-componentes principais.
- Revestimentos para aplicação dinâmica e estática.

7 REFERÊNCIAS

ANBER, E. A. et al. Oxidation resistance of Al-containing refractory high-entropy alloys. **Scripta Materialia**, v. 244, n. December 2023, p. 115997, 2024.

ASM Committee. Corrosion: fundamentals, testing, and protection. ASM Handbook. v. 13A, 2003.

AUFRECHT, J. et al. Polytypic transformations of the HfCr₂ Laves phase - Part I: Structural evolution as a function of temperature, time and composition. **Intermetallics**, v. 19, n. 10, p. 1428–1441, 2011.

BHANDARI, U. et al. Computational and experimental investigation of refractory high entropy alloy Mo₁₅Nb₂₀Re₁₅Ta₃₀W₂₀ Computational and experimental investigation of refractory high entropy alloy Mo 15 Nb 20 Re 15 Ta 30 W 20. **Integrative Medicine Research**, v. 9, n. 4, p. 8929–8936, 2020.

BHARDWAJ, V. et al. Effect of Al addition on the microstructure, mechanical and wear properties of TiZrNbHf refractory high entropy alloys. **Tribology International**, v. 160, n. December 2020, p. 107031, 2021.

BUTLER, T. M. et al. Oxidation behaviors of CrNb, CrNbTi, and CrNbTaTi concentrated refractory alloys. **Intermetallics**, v. 140, n. September 2021, p. 107374, 2022a.

BUTLER, T. M. et al. Oxidation behaviors of CrNb, CrNbTi, and CrNbTaTi concentrated refractory alloys. **Intermetallics**, v. 140, n. July 2021, p. 107374, 2022b.

BUTLER, T.M., K.J. Chaput, J.R. Dietrich, O.N. Senkov, High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs), **J. Alloys Compd.** 729 (2017) 1004–1019. doi:10.1016/j.jallcom.2017.09.164

CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375–377, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 213–218, 2004.

CANTOR, B. Multicomponent and high entropy alloys. **Entropy**, v. 16, n. 9, p. 4749–4768, 2014.

CAO, Y. et al. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 29, n. 7, p. 1476–1483, 2019a.

CAO, Y. KUI et al. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 29, n. 7, p. 1476–1483, 2019b.

CHANG, CHIA-HSIU, TITUS, MICHAEL S. YEH. JIEN-WEI Oxidation Behavior between 700 and 1300 °C of Refractory TiZrNbHfTa High-Entropy Alloys Containing Aluminum. **Advanced Engineering Materials**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201700948>

CHEN, H. et al. Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 206–215, 2016.

CHEN, T. et al. Effect of Cr content on synergistic effect of Cr-Al during oxidation of high-entropy AlCoCr_xNiTi alloys. **Corrosion Science**, v. 227, n. November 2023, p. 111690, 2024.

CHEN,S.Y, YANG, X. DAHMEN, K.A. LIAW, P.K. ZHANG, Y. Microstructures and crackling noise ofAl_xNbTiMoV high entropy alloys, *Entropy* 16(2014) 870–884. <https://doi.org/10.3390/e16020870>

COURY, F. G.; KAUFMAN, M.; CLARKE, A. J. AC SC. **Acta Materialia**, 2019.

COUZINIÉ, J. P. et al. Comprehensive data compilation on the mechanical properties of refractory high-entropy alloys. **Data in Brief**, v. 21, p. 1622–1641, 2018.

DU, Y. et al. Effect of Y on the high-temperature oxidation behavior of CrMoTaTi refractory high entropy alloy. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 103, n. November 2021, p. 105755, 2022.

FAZAKAS, E; et al., Experimental and theoretical study of Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀X₂₀(X^{1/4}V or Cr) refractory high-entropy alloys, *Int.J.Refract.Met.HardMater.* 47 (2014) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.009>.

GAO, M. C. et al. **High-Entropy Alloys**. Springer International Publishing Switzerland 2016.

GAO, Y. et al. First principle calculation of the effect of Cr , Ti content on the properties of VMoNbTaWM_x (M^{1/4} Cr , Ti) refractory high entropy alloy. **Vacuum**, v. 179,

n. May, p. 109459, 2020.

GE, S. et al. Effects of Al addition on the microstructures and properties of MoNbTaTiV refractory high entropy alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 784, n. November 2019, p. 139275, 2020.

GHADYANI, M.; UTTON, C.; TSAKIROPOULOS, P. Microstructures and isothermal oxidation of the alumina scale forming Nb_{1.7}Si_{2.4}Ti_{2.4}Al₃Hf_{0.5} and Nb_{1.3}Si_{2.4}Ti_{2.4}Al_{3.5}Hf_{0.4} alloys. **Materials**, v. 12, n. 2, p. 1–33, 2019.

GORBAN', V. F.; KRAPIVKA, N. A.; FIRSTOV, S. A. High-entropy alloys: Interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties. **Physics of Metals and Metallography**, v. 118, n. 10, p. 970–981, 2017.

GORR, B. et al. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 624, p. 270–278, 2015.

GORR, B. et al. Current Status of Research on the Oxidation Behavior of Refractory High Entropy Alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 23, n. 5, 2021.

GORSSE, S.; COUZINIÉ, J. P.; MIRACLE, D. B. From high-entropy alloys to complex concentrated alloys. **Comptes Rendus Physique**, v. 19, n. 8, p. 721–736, 2018.

GUO, W. et al. Direct observation of the 12R transition structure during the C₁₅→C₁₄ phase transformation in Zr(Fe, Cr)₂ Laves structured nanoparticles in Zircaloy-4. **Intermetallics**, v. 159, n. March, p. 107931, 2023.

HAN, Z.D. et al., Microstructures and mechanical properties of TixNbMoTaW refractory high-entropy alloys, Mater.Sci.Eng.A-Struct.Mater.Prop.Microstruct.Process. 712 (2017) 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.004>.

HWANG, C. et al. Microstructures and high temperature oxidation behaviors of AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high entropy alloys coated by silicon pack cementation. **Corrosion Science**, v. 219, n. November 2022, 2023.

JENSEN, J. K. et al. Characterization of the microstructure of the compositionally complex alloy Al₁Mo_{0.5}Nb₁Ta_{0.5}Ti₁Zr₁. **Scripta Materialia**, v. 121, p. 1–4, 2016.

JHONG, M. et al. Materialia Nano-structure to Laves phase: Reduced Thermal Conductivity from Medium-Entropy AlNbV to High-Entropy AlNbVCrTi Alloys.

Materialia, v. 14, n. August, p. 100889, 2020.

JUAN, C.-C. et al. Solution strengthening of ductile refractory HfMoxNbTaTiZr high-entropy alloys, *Mater.Lett.* 175 (2016) 284–287. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.133>.

KILMAMETOV, A. et al. Scripta Materialia High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy. **Scripta Materialia**, v. 158, p. 29–33, 2019.

KÖRMANN, F. et al. PHYSICAL REVIEW MATERIALS 5 , 053803 (2021) B2 ordering in body-centered-cubic AlNbTiV refractory high-entropy alloys. v. 053803, p. 1–6, 2021.

KRAUS, W, NOLZE, G. Powder cell-a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting x-ray powder patterns, *J. Appl. Crystallogr.* 29 (3) (1996) 301–303, <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>

LI, T. et al. A novel ZrNbMoTaW refractory high-entropy alloy with in-situ forming heterogeneous structure. **Materials Science and Engineering A**, v. 827, n. June, p. 142061, 2021.

LI, X. et al. The determining role of Al addition on tribology properties and oxidation behavior at elevated temperatures of TiZrHfNb refractory high-entropy alloy. **Materials Characterization**, v. 189, n. April, p. 111921, 2022a.

LI, Z. et al. Oxidation behavior of Ti-Nb-Mo-Al-Six refractory high entropy alloy at 1000°C. **Corrosion Science**, v. 206, p. 110504, 2022b.

LIU, H.; LIU, L.; XIN, C. Effect of alloying elements on the structure and mechanical properties of NbMoTaWX (X = Cr , V , Ti , Zr , and Hf) refractory high- entropy alloys Effect of alloying elements on the structure and mechanical properties of NbMoTaWX (X = Cr , V , Ti , Zr. v. 025044, 2021.

LONG, Y. et al. A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength : Microstructural evolution and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, p. 607–617, 2019.

LU, S. et al. Effect of Al content on the oxidation behavior of refractory high-entropy alloy AlMo0.5NbTa0.5TiZr at elevated temperatures. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 105, n. January, p. 105812, 2022.

MATERIALS, H. et al. International Journal of Refractory Metals The effect of configurational entropy on mechanical properties of single BCC structural refractory high-entropy alloys systems. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 93, n. July, p. 105370, 2020.

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

MÜLLER, F. et al. On the oxidation mechanism of refractory high entropy alloys. **Corrosion Science**, v. 159, n. August, 2019.

MURTY, B. S. et al. **High-entropy alloys**. Elsevier, 2019.

PANINA, E. S. et al. Structures and mechanical properties of Ti-Nb-Cr-V-Ni-Al refractory high entropy alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 786, n. April, p. 139409, 2020.

P. VILLARS, L. CALVERT, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, 2nd ed., Materials Park OH: ASM International, 1991.

P. VILLARS, K. CENZUAL, Pearson's crystal data: crystal structure database for inorganic compounds, ASM Int. Mater. Park, OH (2007).

PEI, X. et al. Effects of Al/Si on the oxidation behavior of a TiZrV0.5Nb0.5 refractory high entropy alloy at 1000 °C. **Corrosion Science**, v. 224, n. September, p. 111527, 2023.

PICKERING, E. J.; JONES, N. G. founding principles and future prospects High-entropy alloys : a critical assessment of their founding principles and future prospects. v. 6608, 2016.

POLE, M. et al. High temperature wear behavior of refractory high entropy alloys based on 4-5-6 elemental palette. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 843, p. 156004, 2020.

QIU, S. et al. Strengthening mechanism of aluminum on elastic properties of NbVTiZr high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 92, n. September 2017, p. 7–14, 2018.

RAMAN, L. et al. Phase evolution of refractory high-entropy alloy CrMoNbTiW during mechanical alloying and spark plasma sintering. v. 14, 2018.

RANGANATHAN, S., 2003. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. *Curr. Sci.* 85, 1404–1406.

RATHI, N. et al. Non-conventional machining of nickel based superalloys: A review.

Materials Today: Proceedings, n. xxxx, 2023.

SCHELLERT, S. et al. Oxidation mechanism of refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-Al with varying Ta content. **Corrosion Science**, v. 192, n. March, p. 109861, 2021.

SENKOV, O. et al. Oxidation behavior of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy. n. September 2014, 2012.

SENKOV, O. N. et al. Intermetallics Mechanical properties of Nb 25 Mo 25 Ta 25 W 25 and V 20 Nb 20 Mo 20 Ta 20 W 20 refractory high entropy alloys. **Intermetallics**, v. 19, n. 5, p. 698–706, 2011.

SENKOV, O. N. et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system. **Materials Science and Engineering A**, v. 565, n. March, p. 51–62, 2013a.

SENKOV, O. N. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis. **Acta Materialia**, v. 61, n. 5, p. 1545–1557, 2013b.

SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B.; CHAPUT, K. J. Development and exploration of refractory high entropy alloys — A review. 2018.

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

SENKOV, O. N.; SENKOVA, S. V.; WOODWARD, C. ScienceDirect Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. **ACTA MATERIALIA**, v. 68, p. 214–228, 2014b.

SENKOV, O. N.; WOODWARD, C.; MIRACLE, D. B. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys. v. 66, n. 10, p. 2030–2042, 2014.

SHEIKH, S. et al. Alloying effect on the oxidation behavior of a ductile Al_{0.5}Cr_{0.25}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5} refractory high-entropy alloy. **Materials Today Advances**, v. 7, p. 100104, 2020.

STEPANOV, N.D; N.Y. YURCHENKO, D.V. SKIBIN, M.A. TIKHONOVSKY, G.A. SALISHCHEV, Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x¹/₄0,

0.5,1,1.5) high entropy alloys, *J.Alloy.Comp.* 652(2015) 266–280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.224>.

SONI, V. et al. Phase stability and microstructure evolution in a ductile refractory high entropy alloy Al 10 Nb 15 Ta 5 Ti 30 Zr 40. **Materialia**, v. 9, n. October 2019, p. 100569, 2020a.

SONI, V. et al. Acta Materialia Phase inversion in a two-phase , BCC + B2 , refractory high entropy alloy. **Acta Materialia**, v. 185, p. 89–97, 2020b.

STEIN, F.; LEINEWEBER, A. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 9, p. 5321–5427, 2021.

SU, R. et al. Oxidation mechanism in a refractory multiple-principal-element alloy at high temperature. **Acta Materialia**, v. 246, n. September 2022, p. 118719, 2023.

Thermo-Calc Software. www.thermocalc.com, 2014.

TSAI, M. et al. High-Entropy Alloys : A Critical Review High-Entropy Alloys : A Critical Review. v. 3831, 2014.

VAIDYA, M.; MURALIKRISHNA, G. M.; MURTY, B. S. High-entropy alloys by mechanical alloying : A review High-entropy alloys by mechanical alloying : A review. n. March, 2019.

VISHWANADH, B. et al. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy. **Scripta Materialia**, v. 124, p. 146–150, 2016.

WASEEM, O. A.; RYU, H. J. Combinatorial development of the low-density high-entropy alloy Al₁₀Cr₂₀Mo₂₀Nb₂₀Ti₂₀Zr₁₀ having gigapascal strength at 1000 °C. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 845, p. 155700, 2020.

W.C. OLIVER, G.M. PHARR, I. Introduction, experiments, (1992).

XU, T. et al. Thermal stability and oxidation resistance of non-equimolar ratio AlTiVCrNb refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 160, n. March, 2023.

YAN, Y. et al. The oxidation-resistance mechanism of WTa₂NbTiAl refractory high entropy alloy. **Corrosion Science**, v. 204, n. March, p. 110377, 2022.

YAO, H. W. et al. Materials Science & Engineering A NbTaV- (Ti , W) refractory

high-entropy alloys : Experiments and modeling Mole fraction Mole fraction Temperature [K] Mole fraction Temperature [K]. v. 674, p. 203–211, 2016.

YE, Y. F. et al. High-entropy alloy : challenges and prospects. v. 19, n. 6, 2016.

YEH, J. W. Recent progress in high-entropy alloys. **Annales de Chimie: Science des Materiaux**, v. 31, n. 6, p. 633–648, 2006.

YEH, M. C. G. J.; LIAW, P. K.; ZHANG, Y. **High-Entropy Alloys**. [s.l: s.n.].

YURCHENKO, N. et al. Structure and mechanical properties of an in situ refractory Al₂₀Cr₁₀Nb₁₅Ti₂₀V₂₅Zr₁₀ high entropy alloy composite. **Materials Letters**, v. 264, p. 127372, 2020.

YURCHENKO, N. et al. Oxidation behaviour of eutectic refractory high-entropy alloys at 800–1000 °C. **Corrosion Science**, v. 205, p. 110464, 2022.

YURCHENKO, N. Y. et al. Effect of Al content on structure and mechanical properties of the Al_xCrNbTiVZr (x = 0; 0.25; 0.5; 1) high-entropy alloys. **Materials Characterization**, v. 121, p. 125–134, 2016.

YURCHENKO, N. Y. et al. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x (x = 0–1.5) high-entropy alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 704, n. June, p. 82–90, 2017.

YURCHENKO, N. Y. et al. Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 757, p. 403–414, 2018.

ZHANG, P. et al. Oxidation response of a vacuum arc melted NbZrTiCrAl refractory high entropy alloy at 800 – 1200 ° C. **Vacuum**, v. 162, n. January, p. 20–27, 2019.

ZHANG, R. et al. Oxidation resistance properties of refractory high-entropy alloys with varied Al_xCrTiMo content. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 4, p. 3551–3561, 2021.

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

ZHANG, Z. et al. A Fast and Robust Method for Predicting the Phase Stability of Refractory Complex Concentrated Alloys using Pairwise Mixing Enthalpy. **Acta Materialia**, v. 241, 2022.

ZHANG, RUIYANG et al. Oxidation resistance properties of refractory high-entropy alloys with varied AlxCrTiMo content. *J Mater Sci* (2021) 56:3551–3561.

ZHANG, WENJIE, et al.. The effect of alloy elements on corrosion and oxidative resistance of W-based alloy films. **Surface and Coatings Technology**. Volume 434, 25 March 2022, 128165.

ZHAO, B. et al. temperature strength. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 896, p. 163129, 2022.

ZHOU, Z. et al. Ultra-high temperature oxidation resistant refractory high entropy alloys fabricated by laser melting deposition: Al concentration regulation and oxidation mechanism. **Corrosion Science**, v. 224, n. September, p. 111537, 2023.