

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS MULTICOMPONENTES À BASE DE Fe-Cr PARA  
APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Virgínia Morete Barbosa Bertolo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Rio de Janeiro  
Agosto de 2018

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS MULTICOMPONENTES À BASE DE Fe-Cr PARA  
APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Virgínia Morete Barbosa Bertolo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.



Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.



Prof. Monique Osório Talarico da Conceição, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2018

Bertolo, Virgínia Morete Barbosa

Desenvolvimento de Ligas Multicomponentes à Base de Fe-Cr para Aplicação na Indústria de Papel e Celulose/  
Virgínia Morete Barbosa Bertolo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

X, 154 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 142-154.

1. Ligas multicomponentes. 2. Alta entropia. 3. Papel e celulose. 4. Corrosão. I. Ribeiro, Rafaella Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“Remember to look up at the stars and not down at your feet.  
Try to make sense of what you see and wonder about what makes the universe exist.  
Be curious.  
And however difficult life may seem, there is always something you can do and  
succeed at.  
It matters that you don't just give up.”*

**Stephen Hawking**

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus e aos meus protetores por estarem ao meu lado o tempo todo, me guiando e me permitindo concluir mais esta etapa.

Aos meus pais, Denise e Luiz, e ao meu irmão Victor por todo amor, carinho, compreensão, educação, apoio e incentivo dado ao longo de toda a vida, por se dedicarem tanto a me tornar a pessoa que sou hoje e trazerem felicidade aos meus dias.

Ao meu namorado, Guilherme Londres, pelo amor, cuidado, carinho e paciência, estando sempre presente, me apoiando na busca e realização dos meus sonhos e mostrando a todo momento o lado menos lógico, leve e alegre da vida.

À minha melhor amiga, Paula Soares, por sempre se fazer presente com todo o seu amor, amizade e torcida.

À minha orientadora e amiga, Rafaella Martins Ribeiro, por ter passado a mim o seu amor pela pesquisa, ter despertado em mim o brilho nos olhos pela vida acadêmica e científica com o seu jeito único de conduzir o processo de ensino, e me ajudado, naturalmente, a enxergar a minha vocação. Também agradeço pelo cuidado e carinho, por aceitar e “comprar” minhas ideias, pelos conselhos e conversas, por estar sempre disponível ao ouvir minhas constantes batidas à sua porta e por ter me incentivado, apoiado e ajudado nas minhas conquistas.

Ao amigo Anderson de Farias Pereira pelo companheirismo, desde a etapa das disciplinas até a realização e finalização da pesquisa e dissertação, pelas experiências e conhecimentos trocados, pelo ouvido amigo após frustrações e conquistas, e pelas conversas (aleatórias) intermináveis e playlists compartilhadas que, sem dúvida, tornaram o dia-a-dia mais leve e divertido.

Aos amigos que estiveram presentes ao longo do curso de mestrado, Hayla, Flávio e Marcus e, em especial, à Beatriz Akel e ao Rodrigo Barreto, pela companhia e parceria nas disciplinas, e pelo apoio e amizade mantida após esta etapa; e ao Raphael Silva de Araújo pelas conversas e ajuda durante a pesquisa.

Aos professores Fernando Luiz Bastian (*in memoriam*), João Marcos Alcoforado Rebello e Luiz Henrique de Almeida, por todos os conhecimentos transmitidos, pelo acolhimento, carinho e consideração, e por terem me incentivado e ajudado a chegar mais longe.

Às professoras Adriana da Cunha Rocha e Monique Talarico da Conceição por aceitarem fazer parte da banca.

À todos da equipe da PROPMEC que contribuíram com o desenvolvimento da pesquisa, em especial ao Rafael Lira, por todo o suporte dado em cada passo deste mestrado, pelas conversas, pela torcida e por sempre estar disposto a ajudar; ao Leo Roberto pela orientações e ensinamentos transmitidos e ao Leandro Martins pela ajuda na realização dos ensaios.

À equipe do Núcleo Multiusuário de Microscopia, em especial à Sônia Cristina Lira pelo carinho, amor e gentileza, e ao Manoel Jorge pela paciência e assistência na utilização do MEV.

Ao CNPq e à FAPERJ pelo suporte financeiro durante o curso de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## DESENVOLVIMENTO DE LIGAS MULTICOMPONENTES À BASE DE Fe-Cr PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PAPEL DE CELULOSE

Virgínia Morete Barbosa Bertolo

Agosto/2018

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A exposição constante a ambientes altamente corrosivos na indústria de papel e celulose geram custos onerosos, sendo necessária a otimização dos materiais atualmente utilizados. As ligas multicomponentes, através de sua configuração diferenciada, apresentam excelentes propriedades, interessando setores da indústria que requerem materiais com excelente desempenho sob ambientes rigorosos.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver ligas multicomponentes inéditas à base de Fe-Cr para aplicação na indústria de papel e celulose através de simulações termodinâmicas utilizando o método CALPHAD, caracterização microestrutural por DRX e MEV, e análise da corrosão por ensaios de polarização.

As ligas desenvolvidas se referem a duas ligas bifásicas, compostas por fase de laves e soluções sólidas ccc e hcp, e uma exclusivamente de solução sólida ccc. O processo de fusão das ligas que contém em sua microestrutura fase de laves foi de considerável complexidade devido à constante fratura do lingote. A composição microestrutural das ligas foi variada, não estando presente apenas a típica fase dendrítica, mas também grãos independentes e fases eutéticas. Especificamente na liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$ , foram observadas heterogeneidades microestruturais provocadas pela falta de homogeneização da composição ao longo do lingote. Também houve dificuldades para fusão de liga com Mn devido à constante projeção do elemento durante o processo. Comparando os resultados de DRX com as simulações termodinâmicas, estas se mostraram eficientes. Em termos de resistência à corrosão, as ligas  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  e  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$ , de microestrutura bifásica, foram consideradas promissoras para aplicação na indústria de papel e celulose.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF MULTI-COMPONENT Fe-Cr-BASED ALLOYS TO BE APPLIED  
IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY

Virgínia Morete Barbosa Bertolo

August/2018

Advisor: Rafaella Martins Ribeiro

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The constant exposure to extremely corrosive environments in the pulp and paper industry normally generate onerous costs, requiring the optimization of the materials currently used in the application. The multicomponent alloys, through their differentiated configuration, have excellent properties, interesting sectors of several industrial sectors that require materials with excellent performance under harsh environments.

This work aims to develop multi-component Fe-Cr-based alloys of unprecedented composition for application in the pulp and paper industry through thermodynamic simulations using the CALPHAD method, the microstructural characterization of the alloys by XRD and SEM, and corrosion resistance analysis by conducting polarization tests.

The developed alloys refer to two biphasic alloys, composed of laves phase and solid solutions bcc and hcp, and one exclusively of bcc. The melting process of the alloys that contain Laves phase in their microstructure was of considerably complex due to the constant ingot fracture. The alloy's microstructural composition was varied, not only the typical dendritic phase being present, but also independent grains and eutectic phases. Specifically, the  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  alloy presented microstructural heterogeneities caused by the lack of composition homogenization. It was also difficult to melt the alloy with Mn in its composition due to the constant projection of the element during the process. Comparing the XRD results with the thermodynamic simulations, these were efficient. In terms of corrosion resistance,  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  and  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  alloys, both of biphasic microstructure, were considered promising for application in the pulp and paper industry.



## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	1
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	3
2.1	<b>INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE</b>	3
2.1.1	Principais etapas de fabricação e seus meios corrosivos	4
2.1.2	Materiais metálicos utilizados na indústria de papel e celulose	7
2.2	<b>CONCEITOS TERMODINÂMICOS</b>	17
2.3	<b>LIGAS MULTICOMPONENTES</b>	19
2.3.1	Ligas de alta entropia	21
2.3.2	Famílias	27
2.3.3	Corrosão em ligas de alta entropia	28
2.4	<b>DESIGN DAS HEAs</b>	31
2.4.1	Regras de seleção de fases	32
2.4.2	Método CALPHAD ( <i>Computer Calculations of Phase Diagrams</i> )	36
2.5	<b>SÍNTESE E PROCESSAMENTO</b>	37
2.5.1	Fundição	38
2.5.2	Deposição	39
2.5.3	Metalurgia do pó	40
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	41
3.1	<b>LIGAS PROPOSTAS</b>	41
3.1.1	FeCrNbNi	42
3.1.2	FeCrNbZr	42
3.1.3	FeCrCu	42
3.2	<b>SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL</b>	43
3.3	<b>LIGAS PROMISSORAS</b>	44
3.4	<b>FUSÃO DAS LIGAS PROMISSORAS</b>	44
3.5	<b>CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL</b>	47
3.5.1	Difração de raios-X (DRX)	47
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.6	<b>ENSAIO DE POLARIZAÇÃO</b>	48
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	49
4.1	<b>SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS</b>	49
4.1.1	Ligas Propostas	50
4.1.2	Ligas Promissoras	73
4.2	<b>FUSÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL</b>	81
4.2.1	Fe <sub>15</sub> Cr <sub>15</sub> Nb <sub>18</sub> Ni <sub>27</sub> Al <sub>25</sub>	81

4.2.2	$\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ .....	111
4.2.3	$\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ .....	120
4.3	<b>ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA</b> .....	131
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	139
6	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	141
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	142

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno que ocorre naturalmente com impacto oneroso e prejudicial nos setores mais críticos da indústria. O custo econômico da corrosão pode ser estimado diretamente da aplicação, operação e manutenção de tecnologias utilizadas na proteção contra corrosão ou indiretamente da perda de produtividade e poluição ambiental [1]. Em 2016, a NACE International reportou no estudo *Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT)* que o custo global de corrosão é estimado em 2,5 trilhões de dólares, o equivalente a 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) (2013) [2].

Na indústria de papel e celulose mais especificamente, a exposição a ambientes extremamente corrosivos provoca a manutenção preventiva dispendiosa, a substituição de equipamentos, o desligamento de equipamentos por falha de corrosão, havendo muitas vezes até a necessidade de desligamento da planta de operação [3]. Como consequência econômica, o custo anual de corrosão é de 6 bilhões de dólares apenas neste segmento [4]. Assim, de forma a conter os efeitos da corrosão e reduzir os custos gerados, novos desafios em torno da proteção a corrosão foram estabelecidos como, por exemplo, o desenvolvimento de materiais mais nobres.

Estudos recentes sugeriram um novo grupo de materiais metálicos avançados chamados de ligas multicomponentes. Dentre estas, encontram-se as ligas de alta entropia (HEAs), em que o conceito original desenvolvido por Yeh e Cantor *et al.* [5,6], as definem como ligas compostas por pelo menos cinco elementos principais presentes em proporções equiatômicas ou não-equiatômicas em um intervalo entre 5 e 35% e que apresentam alta entropia configuracional [7,8]. As HEAs ganharam interesse significativo por, em geral, exibirem uma vasta gama de excelentes propriedades como ótima combinação de resistência mecânica e ductilidade, alta tenacidade à fratura, alta dureza, boa estabilidade térmica e alta resistência à corrosão, superando as ligas convencionais e sendo, portanto, cotadas como promissoras para aplicações industriais que demandam excelente desempenho em ambientes severos de operação [9–11].

Os estudos relacionados às ligas de alta entropia ainda se encontram em estado exploratório uma vez que, além de serem uma nova classe de materiais, estas são compostas por múltiplos elementos principais que podem estar presentes em diferentes proporções atômicas, aumentando-se exponencialmente o número de composições disponíveis. No entanto, o estudo intenso e profundo desenvolvido nos últimos anos vem estimulando um crescimento no conhecimento acerca do planejamento de composições apropriadas para aplicações específicas através da seleção de elementos

químicos e análises de diagramas obtidos via simulação, da metalurgia física e das propriedades físicas e mecânicas dessas ligas. No caso de ligas resistentes à corrosão, são reportadas na literatura [12,13] algumas composições de ligas de alta entropia que superam o desempenho comparado à ligas convencionais sendo estas cotadas como potenciais alternativas para determinadas aplicações.

A utilização da termodinâmica computacional, em particular o método CALPHAD, é de muita importância principalmente para as ligas de alta entropia. Como mencionado anteriormente, o espaço composicional dessas ligas é extremamente grande e o uso da simulação é capaz de minimizar esforços e custos experimentais acelerando o processo de pesquisa e desenvolvimento das mesmas [14].

Inicialmente, a seleção das composições era feita de forma arbitrária, onde não havia nenhum objetivo específico a ser alcançado no desenvolvimento da liga. Além disso, as ligas de alta entropia se tornaram fortemente associadas a encontrar microestruturas compostas apenas de soluções sólidas monofásicas através do controle da entropia configuracional [14,15]. Entretanto, muito recentemente, com o avanço das pesquisas e a busca por propriedades avançadas dessa classe de material, as HEAs passaram a ser projetadas para alcançar objetivos claramente estabelecidos a partir da triagem cuidadosa de cada elemento e seleção das fases presentes na microestrutura do material, variando desde as soluções sólidas monofásicas às soluções sólidas bifásicas, passando pelas microestruturas multifásicas contendo soluções sólidas e compostos intermetálicos até as ligas amorfas, havendo também ligas compostas microestruturalmente por uma mistura dessas fases [10,16].

Contudo, é importante destacar que, ainda que pesquisas reportadas na literatura indiquem a influência de cada elemento nas propriedades físicas e mecânicas para determinadas composições, devido à complexidade dessas ligas não é possível generalizar e tornar isto regra. As diferentes composições e frações atômicas utilizadas afetam diretamente a interação entre os elementos e, conseqüentemente, na formação de fases e no comportamento final do material.

Portanto, este trabalho tem como objetivo iniciar o desenvolvimento de ligas multicomponentes de composições inéditas a base de Fe-Cr com o auxílio de simulações termodinâmicas computacionais e validações experimentais visando investigar o comportamento da liga em termos de resistência à corrosão para potencial aplicação na indústria de papel e celulose. Para isso, as composições das ligas em proporções equiatômicas e não-equiatômicas foram simuladas e seus diagramas de fases foram analisados de forma a selecionar as mais promissoras. Em seguida, as ligas

selecionadas foram fundidas em forno de fusão a arco, caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX), e submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

As condições extremamente corrosivas em processos da indústria de papel e celulose resulta em reparos e paradas dispendiosos, havendo a necessidade de substituições e aperfeiçoamento de materiais.

As ligas de alta entropia constituem uma nova classe de materiais composta por múltiplos elementos principais que fornecem uma excelente combinação de resistência mecânica, ductilidade, estabilidade térmica e resistência à corrosão, atraindo a atenção dos mais diversos campos de aplicação que demandam materiais com excelente desempenho sob ambientes rigorosos.

Através de estudos profundos acerca do comportamento dessas ligas foi observado que existem quatro principais fenômenos atuantes nessas ligas que são responsáveis pela cinética diferenciada de formação das fases e, conseqüentemente, nas excelentes propriedades físicas e mecânicas resultantes: o efeito de alta entropia, o efeito de severa distorção da rede, o efeito de difusão lenta e efeito coquetel [17].

Primeiramente, será apresentado uma revisão sobre os principais problemas de corrosão enfrentados na indústria de papel e celulose. Em seguida, alguns conceitos termodinâmicos básicos serão brevemente revisados visando a melhor compreensão da definição de ligas de alta entropia e de seus efeitos característicos que serão discutidos posteriormente.

### **2.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

A indústria de papel e celulose, como qualquer outra indústria de processos químicos, sofre continuamente com processos intensos de corrosão. Cada uma das principais etapas de fabricação da produção de papel possui sua própria fonte de corrosão e, conseqüentemente, seu próprio problema ocasionado pelo processo corrosivo [18].

Os meios corrosivos variam desde os altamente alcalinos com pH entre 13 e 14 até os tipos altamente ácidos com pH 2 e tipos oxidantes. Dessa forma, é relatado na literatura [18] que diferentes equipamentos enfrentam corrosão excessiva ou falha prematura devido ao rápido desgaste de metal, à corrosão por pites e em fresta e à corrosão sob tensão. A seleção de materiais na indústria de papel e celulose, portanto,

é uma tarefa desafiadora e que requer a escolha de materiais que tenham resistência a esses tipos de corrosão.

### **2.1.1 Principais etapas de fabricação e seus meios corrosivos**

As principais etapas de produção de papel compreendem a produção e processamento de celulose (polpação, recuperação química e branqueamento) e a fabricação de papel. A seguir, cada uma dessas etapas e seus respectivos meios corrosivos serão apresentados.

#### **2.1.1.1 Produção e processamento de celulose**

##### **Polpação**

O processo de separação da celulose da lignina e de outros óleos e resinas presentes em árvores é denominado polpação. Existem dois processos principais de polpação: polpação química e mecânica, ou polpação de alto rendimento e semi-química. O tipo de polpação mais comum é o químico, sendo o processo Kraft o processo de polpação química mais utilizado em todo o mundo [19,20].

O processo Kraft é responsável pela produção e processamento de celulose através do cozimento da matéria-prima. Neste processo, cavacos de madeira descascados são cozidos em alta temperatura (170°C), sob uma pressão entre 6,5 e 8,5 bar em contato com o ativo químico de cozimento chamado de licor branco composto principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Durante o cozimento, as fibras de celulose são separadas da lignina e resinas e, então, obtém-se a celulose não branqueada [20].

A lignina e os produtos resultantes do processo Kraft compõem o chamado “licor negro”. Este licor negro é separado e enviado para evaporadores de forma a elevar a concentração de sólidos e, em seguida, é enviado para uma caldeira de recuperação[18].

O alto pH dos licores, sendo o do branco o mais agressivo, e a elevada temperatura e pressão de operação são os responsáveis pelo intenso processo corrosivo. É reportado na literatura que, nesta etapa, a corrosão aparece de diversas formas, sendo as mais comuns a corrosão generalizada, por pites, erosão-corrosão e corrosão sob tensão, sendo mais severa onde as vazões mássicas são maiores durante o aquecimento e nas regiões em contato direto com os licores [22].

## **Recuperação química**

A etapa de recuperação química é considerada a mais importante na produção de celulose sendo diretamente relacionada a viabilidade econômica de todo o processo [23]. Basicamente, esta etapa ocorre através da queima do licor negro que fornece uma pasta inorgânica de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), chamado de SMELT, que por sua vez é dissolvido para formar o licor verde. Este licor verde é reagido com óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) com o objetivo de produzir  $\text{NaOH}$  a partir do carbonato de sódio e regenerar o licor branco original [24].

Nesta etapa há diferentes meios corrosivos como o licor branco, verde, negro e lama de cal. Os licores branco e verde, por exemplo, atacam tanques de armazenamento e tubulações. Já os abrasivos de lama de cal provocam a corrosão-erosão em equipamentos quando em contato. Há também estudos que indicam corrosão por pites em tetos de tanques e outras superfícies expostas a vapores originados do licor negro [22].

## **Branqueamento**

Após a etapa de polpação química (processo Kraft), dependendo do grau de cozimento efetuado, a polpa celulósica pode ainda conter certo teor de lignina e outros extrativos residuais [23,25]. O teor de lignina presente é responsável pela tonalidade da polpa celulósica que pode variar do marrom ao cinza [25]. Entretanto, obter uma celulose pura e de aspecto de alvura elevado é indispensável para garantir a alta qualidade do produto final [23]. Portanto, a remoção da lignina residual é uma etapa indispensável.

A etapa de branqueamento da celulose é responsável por levar a fibra ao estado natural de alvura que é da cor branca por meio da remoção e/ou modificação de substâncias químicas capazes de proporcionar cor à polpa [25]. No entanto, essas substâncias não podem ser eliminadas ao mesmo tempo em apenas uma etapa devido às diferentes reatividades e localizações ou, em outras palavras, por questões de acessibilidade. Assim, o processo de branqueamento divide-se em várias etapas de forma a maximizar a eficiência do processo [25]. Os principais agentes de branqueamento utilizados para cada etapa compreendem oxidantes (cloro (C), dióxido de cloro (D), oxigênio (O), ozônio (Z) e peróxido de hidrogênio (P)) e uma etapa de extração alcalina (E). Em geral, entre duas etapas oxidantes em meio ácido (C,D,Z) é feita uma etapa de extração alcalina (E) [25].

Para esta etapa, os resíduos oxidantes como cloro e dióxido de cloro são as principais causas da corrosão [22]. Por exemplo, os resíduos de dióxido de cloro provocam depósitos de óxido de ferro nos equipamentos e, por serem insolúveis para pH acima de 3,5, sua presença acentua a corrosão devido ao acréscimo de depósitos provocando corrosão por frestas e por concentração diferencial [22].

#### **2.1.1.2 Fabricação de papel**

A etapa de fabricação de papel se inicia a partir da etapa de refinação onde, a partir de um processo mecânico, as fibras de celulose (polpa) passam por um tratamento superficial de forma a conferir características de boa resistência mecânica nas folhas[23].

Após a etapa de refinação, a polpa é bombeada para um tanque sob agitação, onde algumas latências são removidas relaxando e endireitando as fibras, havendo a adição de produtos químicos com o objetivo de aprimorar as propriedades físicas, mecânicas e ópticas do papel. Alguns exemplos dos aditivos químicos são: carga mineral (carbonato de cálcio, caulim e dióxido de titânio), cola alcalina ou ácida, sulfato de alumínio, amido, alvejantes ópticos, controladores de pH e microbicidas, que irão conferir certas propriedades ao papel e ao processo, com o objetivo de preparar as fibras para a produção de papel [26,27].

Posteriormente, a suspensão é colocada na máquina de papel de forma a consolidar uma folha de papel, retirar a água da suspensão fibrosa possibilitando uma boa distribuição das fibras, obtendo características superficiais adequadas. Em vista disso, a suspensão entra na seção de formação, passa pela “caixa de entrada” que distribui uniformemente sob pressão controlada as fibras sob uma tela formadora, que tem como função remover a maior quantidade possível de água e permitir uma boa distribuição das fibras antes que a folha siga para a seção de prensagem. Em seguida, a folha produzida passa entre rolos sob pressão e a água remanescente é removida através da utilização de feltros na seção de prensas. Ao sair dessas prensas, a folha que ainda possui 45% de teor úmido passa por cilindros aquecidos de forma a reduzir a umidade do papel [26,27]..

Por fim, a folha produzida será calandrada para uniformizar a sua espessura e alisamento. Em uma etapa intermediária ao processo de secagem chamada colagem superficial, alguns ativos como amido e químicos auxiliares são utilizados e aplicados de forma a aumentar a uniformidade e resistência superficial do papel. Assim, o papel é



produzido continuamente e enrolado na máquina de papel para ser segmentado para a forma de bobinas que por sua vez serão transformadas para folhas em resmas [27].

Nas diferentes etapas de fabricação de papel explicadas anteriormente, há diversas características nos processos que fazem com que estes sejam mais susceptíveis à corrosão, como: esforços mecânicos, contato direto com os aditivos químicos e umidade e ambientes de alta temperatura e pressão.

Na literatura, por exemplo, são reportados casos de corrosão na caixa de entrada, nas estruturas da parte úmida e nos rolos. No caso da caixa de entrada, a existência de frestas em seu interior, a presença de uma interface ar-líquido, o potencial de danos mecânicos internos provenientes de rolos retificadores e até a possibilidade de danos causados por corrente parasita ou de fuga são exemplos que tornam o ambiente mais susceptíveis à corrosão [22]. Para as estruturas da parte úmida, durante a drenagem da água proveniente da tela formadora, pode haver acúmulo de depósitos na superfície do metal que fazem o ambiente mais propício a corrosão [22]. Por último, nos rolos as falhas causadas por corrosão costumam ocorrer por corrosão sob tensão e por pites [22].

### **2.1.2 Materiais metálicos utilizados na indústria de papel e celulose**

Na seção anterior foram apresentados os meios corrosivos aos quais os materiais da indústria de papel e celulose se encontram expostos e alguns exemplos de danos causados pela corrosão em determinados equipamentos. Esses danos provocados pelo intenso processo corrosivo geram altos custos com manutenção preventiva, substituição de equipamentos e com perda de produção, pois muitas vezes, a operação precisa ser interrompida devido à necessidade de desligamento da planta. No entanto, escolhas bem planejadas de materiais podem resultar em uma redução considerável dos custos a longo prazo [28].

Originalmente, equipamentos do processo Kraft eram construídos em aço carbono. Porém, esta classe de aços foi identificada como suscetível à corrosão geral e corrosão sob tensão quando em contato com soluções contendo licor branco ou sulfeto. Dessa forma, o aço carbono começou a ser substituído por aços inoxidáveis austeníticos e duplex (DSS) em virtude das superiores propriedades mecânicas e resistência à corrosão [29].

A seguir serão apresentados os efeitos dos elementos usualmente adicionados à composição dos aços inoxidáveis para aplicação em ambientes corrosivos, os aços

inoxidáveis comumente utilizados no setor de papel e celulose, as microestruturas características desses materiais e seus comportamentos em corrosão.

### 2.1.2.1 Elementos e seus efeitos

Para aplicações como a indústria de papel e celulose, é necessário utilizar ligas resistentes à corrosão que sejam viáveis economicamente e com bom desempenho mecânico. Portanto, as características de grande interesse nos elementos químicos são os potenciais padrão de corrosão, as contribuições às propriedades mecânicas e o custo.

Na Tabela 1 pode-se observar os potenciais padrão de redução ( $E_{red}^0$ ) dos elementos amplamente reconhecidos como nobres (Ag, Au e Pt) e alguns dos elementos de liga utilizados nos aços inoxidáveis e também encontrados em ligas de alta entropia (Cu, Sn, Ni, Cr, Nb, Mn, Zr, Ti, Co e Al). Os elementos se encontram em ordem decrescente de potencial de redução e, portanto, ordenados dos mais ao menos nobres.

Tabela 1. Potenciais padrão à 25°C em água dos principais elementos utilizados em aplicações que visam resistência à corrosão [30].

Reação	$E_{red}^0$ (V)
$Au^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Au$	+ 1,50
$Pt^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pt$	+ 1,20
$Ag^+ + 1e^- \Leftrightarrow Ag$	+ 0,80
$Cu^+ + 1e^- \Leftrightarrow Cu$	+ 0,58
<b><math>2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2</math></b>	<b>0</b>
$Sn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn$	- 0,14
$Mo^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Mo$	-0,20
$Ni^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ni$	- 0,25
$Co^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Co$	- 0,28
$Cr^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Cr$	- 0,41
$Nb^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Nb$	- 1,1
$Mn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Mn$	- 1,18
$Zr^{4+} + 4e^- \Leftrightarrow Zr$	- 1,53
$Ti^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ti$	- 1,63
$Al^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Al$	- 1,66

Entre os materiais metálicos, os metais nobres como prata (Ag), ouro (Au) e platina (Pt) possuem boa resistência à corrosão. No entanto, seus altos custos e propriedades mecânicas insatisfatórias restringem as suas aplicações [11].

Logo abaixo dos metais mais nobres, encontram-se o cobre (Cu), o estanho (Sn) e o níquel (Ni) que são capazes de fornecer adequada resistência à corrosão aos aços inoxidáveis, com menor custo que os outros metais mais nobres, em diferentes meios de exposição devido à formação de uma película protetora passiva (óxido) [11,31–33]. A influência da adição de cobre aos aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex sobre a resistência à corrosão geral em ambientes como o ácido sulfúrico, por exemplo é bem conhecida [34]. Além disso, as adições de cobre nos aços inoxidáveis são capazes de aprimorar as propriedades mecânicas do material através de mecanismos de endurecimento por precipitação [35]. O níquel, por sua vez, além de contribuir para o aumento da resistência à corrosão, promove a formação e estabilização da austenita, gerando um aumento considerável das propriedades mecânicas nos aços inoxidáveis [36]. Entretanto, nos aços inoxidáveis duplex, a adição de Ni em elevadas proporções pode levar a formação excessiva de austenita, enriquecendo Cr e Mo na ferrita, e favorecendo a precipitação de compostos intermetálicos. Então, de forma a não comprometer o desempenho de corrosão do material, seus teores devem ser inferiores a 7% [37].

O molibdênio (Mo) se encontra na faixa de potencial de redução dos elementos acima. No entanto, este é responsável por melhorar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis através da redução da intensidade do efeito oxidante de forma a garantir a passividade e diminuir a tendência de quebra dos filmes passivos previamente formados[34].

Em seguida, encontra-se o cobalto (Co). A sua adição nos aços visa aperfeiçoar a resistência ao desgaste em alta temperatura bem como a resistência à oxidação da liga [39,40]. No entanto, o custo deste material é alto e, dependendo da quantidade adicionada, pode-se limitar o uso industrial do material em larga escala.

O cromo (Cr) é um elemento base para os aços inoxidáveis. Este é o responsável por tornar essas ligas altamente resistentes à corrosão através da formação de uma película passiva protetora à base de óxido de cromo na superfície da liga. No entanto, o teor de cromo é um parâmetro crítico para garantir que a liga consiga ser passivada. Em geral, este teor é em torno de 12 a 13%p., podendo atingir porcentagens superiores a 20%p. como no caso dos aços inoxidáveis duplex [37,41].

Diferentemente dos demais elementos que beneficiam a resistência à corrosão do material de forma direta, o nióbio (Nb) é adicionado aos aços inoxidáveis de forma a evitar a formação de carbeto de cromo e, assim, garantir que este continue disposto na matriz para manter a resistência à corrosão dessas ligas. Dessa forma, a adição de

Nb aos aços inox está associada à estabilização destes contra a corrosão intergranular. No entanto, este elemento pode formar compostos intermetálicos com efeito fragilizante acentuado, podendo seu uso ser danoso às propriedades mecânicas desses aços [42].

O manganês (Mn) é usualmente encontrado como um elemento de liga em todos os tipos de aço para auxiliar a desoxidação do aço e evitar a formação de inclusões de sulfeto de ferro que podem causar trincas a quente [38].

O zircônio (Zr) e o titânio (Ti) são reconhecidos como elementos estabilizadores, isto é, estes são adicionados de forma a se combinar preferencialmente aos átomos de carbono e nitrogênio e, assim, prevenir a sensitização do aço à corrosão intergranular, após a permanência da liga dentro da faixa de temperatura na qual a precipitação de carboneto de cromo pode ocorrer. Dessa forma, a precipitação de carbonetos e nitretos de titânio e zircônio mantém os átomos de Cr em solução sólida na liga e a resistência à corrosão da liga é mantida [38,43]. Em relação do Ti, além disso, a estabilização dupla com titânio e nióbio é capaz de aprimorar as propriedades mecânicas da soldagem uma vez que os precipitados de TiN formados na fase líquida atuam como pontos preferenciais para nucleação resultando em uma estrutura equiaxial refinada [38]. Em relação ao Zr, a sua adição também auxilia o controle da formação de sulfeto e restringem o crescimento austenítico, aumentando a resistência ao impacto e melhorando a soldabilidade do aço [43].

Apesar do alumínio (Al) possuir um potencial menor na série galvânica comparada aos outros metais comumente utilizados nas ligas convencionais, este tem um impacto semelhante ao do Cr. O aprimoramento da resistência à corrosão e garantia desta a altas temperaturas, consiste na formação de uma camada fina e estável de óxidos de alumínio (ex.:  $Al_2O_3$ ) [44,45]. Além disso, a adição de Al também é capaz de melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis através do mecanismo de endurecimento por precipitação [46].

### **2.1.2.2 Ligas atualmente utilizadas na indústria de papel e celulose**

A indústria de papel e celulose sofreu rápidas mudanças nos últimos dez anos e a aderência ao uso de aços inoxidáveis duplex foi o maior avanço no setor de materiais, devido à sua excelente resistência à corrosão, alta resistência mecânica e às reduções de espessura que este permite [47]. Inicialmente, eram utilizados aços carbono para fabricação dos digestores utilizados no processo Kraft, mas devido à susceptibilidade a corrosão uniforme e corrosão sob tensão (SCC) e corroer severamente em soluções cáusticas contendo sulfeto, foi necessário encontrar uma solução para substituir o uso direto desta classe de materiais. Assim, foi proposto o uso de revestimentos de aços

inoxidáveis austeníticos nos aços carbono para digestores e torres de armazenamento de celulose para reduzir os custos de manutenção resultantes da corrosão. No entanto, foi reportado a ocorrência ocasional de fraca aderência entre o revestimento e o substrato. Além disso, os aços inoxidáveis 304L e 316L podem sofrer rápido desgaste de corrosão, resultando na exposição do substrato de aço-carbono [47]. Dessa forma, o uso de um aço inoxidável sólido duplex (ferrítico-austenítico) começou a ser considerado como alternativa para estas aplicações uma vez que apresenta melhores comportamentos de corrosão e menor custo do que no caso de um revestimento de aço inox austenítico em substrato de aço carbono. É relatado que o investimento total de uma torre de aço inoxidável duplex sólida pode gerar uma economia de custos em torno de 8% quando comparado a uma torre de aço carbono revestida com aço inoxidável austenítico [47].

Atualmente, os aços inoxidáveis duplex tipicamente utilizados na indústria de papel e celulose são os 22101, 2205 e 32304 [20,48,49]. Na Tabela 2 encontram-se as composições químicas nominais para cada uma dessas ligas [48].

Tabela 2. Composições químicas nominais das ligas tipicamente usadas na indústria de papel e celulose [48,49].

Liga	Composição (%p)									
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Fe	Outros
2205	0,010	2,66	0,024	0,006	0,56	22,45	3,195	5,57	Bal.	-
2304	<0,03	-	-	-	-	23,0	-	4,0	Bal.	
2101	0,024	5,07	0,017	0,001	0,69	21,36	0,3	1,49	Bal.	N-0,23 Al-0,008

#### 2.1.2.2.1 Microestrutura

A metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex é extremamente complexa. Esta faz com que o processo de fundição de componentes seja muito difícil e seja extremamente controlado de forma a evitar a formação de fases deletérias. Estas fases também podem ser formadas em componentes em serviço, assim, apesar dos aços duplex apresentarem bom desempenho em operação, os mesmos operam em faixas de serviço bastante limitadas para evitar a precipitação das mesmas [50].

Em relação ao processo de fundição, é indispensável o controle de determinados parâmetros como a taxa de resfriamento, de forma a garantir a não formação da fase sigma – composto intermetálico capaz de influenciar negativamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material –, garantindo assim o sucesso na fabricação de componentes [50,51].

Em relação à formação de fases deletérias em componentes em operação, fases, como: fase  $\chi$ , fase “R”, fase “G”, fase  $\tau$ , dentre outras, podem se formar durante a exposição ao calor. O que ocorre é que os aços inoxidáveis duplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água. Assim, uma vez que a estrutura estável em altas temperaturas se torna metaestável à temperatura ambiente, para qualquer fornecimento de energia na forma de calor, haverá grande tendência termodinâmica de procurar uma condição mais estável de equilíbrio, podendo haver a precipitação dessas fases secundárias e deletérias. Assim, esses aços têm operação limitada para evitar a formação dessas fases deletérias [50].

A microestrutura bruta de fusão dos aços inoxidáveis duplex é composta por uma estrutura bifásica entre matriz ferrítica ( $\alpha$ ) e dendritas de austenita ( $\gamma$ ), como mostrado na Figura 1 [52]. Esta microestrutura é obtida através da combinação e do balanceamento dos elementos de liga. Nestes aços, a combinação e o balanceamento dos elementos de liga tem, por objetivo, controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita ( $\gamma$ -estabilizadores) como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita ( $\alpha$ -estabilizadores) como cromo, molibdênio e silício [53].

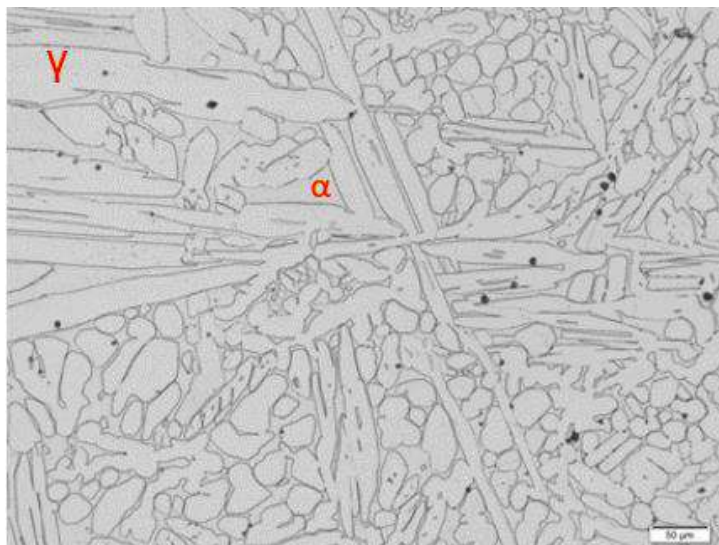


Figura 1. Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex (2205) (Adaptado de [52]).

#### 2.1.2.2.2 Comportamento em corrosão

Nos aços inoxidáveis duplex (austenita-ferrita), caso uma das fases apresente menor resistência à corrosão, esta determinará o comportamento do material. Atualmente, embora a concentração dos elementos de liga seja diferente nas fases ferrita e austenita, os aços inoxidáveis duplex possuem um balanceamento aprimorado

de elementos de liga em ambas as fases, conduzindo à propriedades de corrosão bastante equilibradas para as duas fases.

Bhattacharya e Singh [29] estudaram o comportamento de corrosão para os aços inoxidáveis duplex 2205, 2101 e 2304 em solução 3,75M NaOH a 40, 60, 90 e 170°C (Figura 2) e em solução 3,75M NaOH + 0,64M Na<sub>2</sub>S a 40, 60, 90 e 170°C (Figura 2) com o objetivo de simular os ambientes da indústria de papel e celulose onde foram reportados falhas recentes em determinados equipamentos.

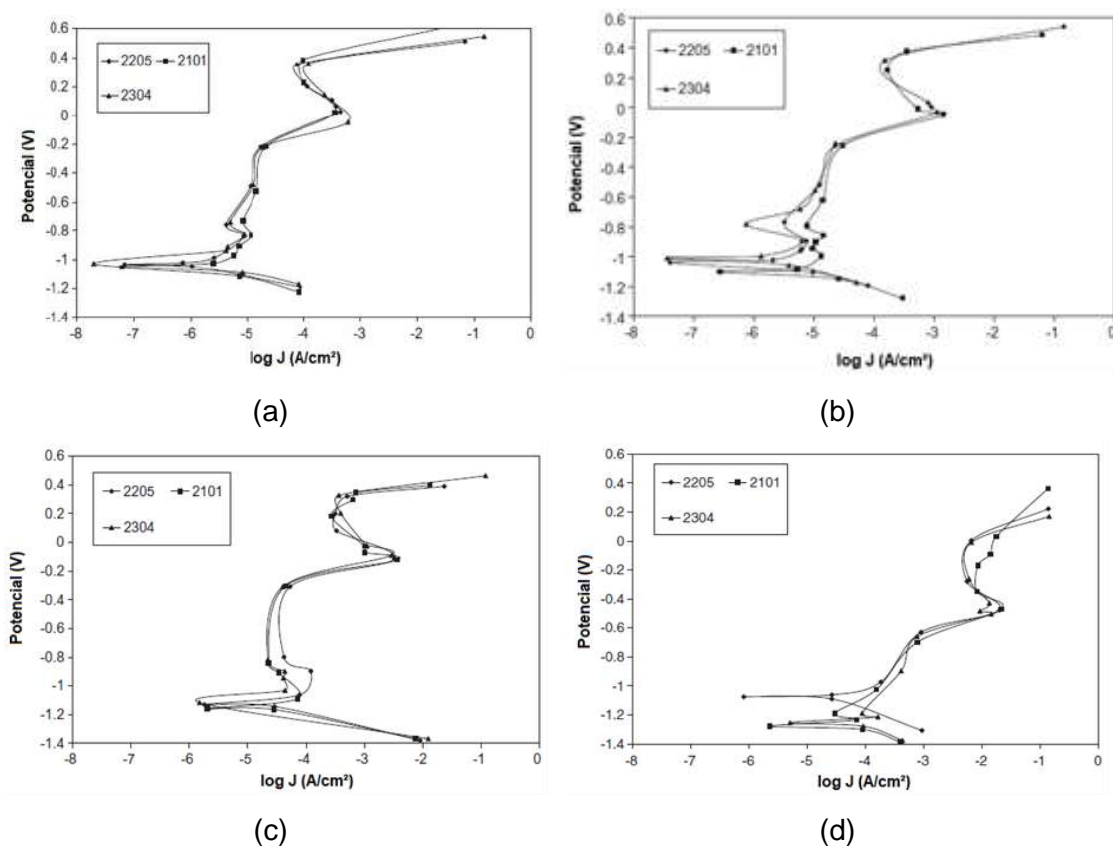


Figura 2. Curvas de polarização para os aços inoxidáveis duplex 2205, 2304, 2101 em solução 3,75M NaOH a (a) 40°C (b) 60°C (c) 90°C e (d) 170°C (Adaptado de [29]).

Os resultados presentes na Figura 2 (a) indicam que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e o comportamento de polarização anódica foram muito semelhantes para todos os materiais a 40°C, onde os três apresentaram ampla passivação e zonas de transição ativa-passiva primária e secundária. Assim, espera-se que o comportamento de corrosão para as três ligas a 40°C seja similar. Para as temperaturas de 60°C e 90°C (Figura 1 (b) e (c)) o comportamento dos três materiais também foram semelhantes [29].

Entretanto, ao comparar os resultados dos ensaios nas quatro temperaturas, de 40°C a 170°C, é possível perceber que a temperatura é um fator importante nos comportamentos de polarização e passivação desses aços. Com o aumento da

temperatura, há uma redução no potencial de corrosão e aumento nas densidades de corrente para todas as ligas. A densidade de corrente crítica dos aços inox duplex aumentam da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> com o aumento da temperatura de 40 a 170°C[29].

No ensaio de polarização a 170°C (Figura 2(d)), o aço 2205 foi o que apresentou o potencial de corrosão mais nobre e que foi passivado sem mostrar uma transição ativo-passivo. Essa facilidade de se tornar passivo pode aumentar a resistência à corrosão do aço 2205 comparado aos demais. Por outro lado, as curvas de polarização para o aço 2101 apresentaram densidades de correntes críticas maiores para todas as temperaturas quando comparado com os demais e isto pode acarretar efeitos adversos à resistência a corrosão deste aço [29].

Diferentemente do ensaio de polarização em solução 3,75M NaOH, onde os aços, em geral, apresentaram comportamentos similares entre si, na solução 3,75M NaOH + 0,64M Na<sub>2</sub>S os aços apresentaram comportamentos diferentes entre si para as diferentes temperaturas. Em 40°C e 60°C, o comportamento do aço 2101 foi diferente dos aços 2304 e 2205 e este apresentou correntes críticas maiores do que os outros dois tipos (Figuras 3(a) e 3(b)). Em 90°C, as curvas de polarização para os três aços foram praticamente similares (Figura 3(c)). Entretanto, a 170°C, o comportamento dos três aços se diferenciou significativamente (Figura 3(d)). Em especial, o comportamento do aço 2304 mudou consideravelmente com o aumento da temperatura de 90°C a 170°C, se tornando mais nobre quando comparado aos demais. Este também mostrou a ausência da zona de transição ativo-passivo, diferentemente dos demais. A densidade de corrente crítica do aço 2205 foi a maior a 170°C, sendo diferente da apresentada em solução pura de NaOH [29].

O efeito deletério da temperatura na susceptibilidade à corrosão em ambas as soluções, com exceção do aço 2304, é evidente a partir dos resultados apresentados uma vez que mostram a redução do potencial de corrosão e o aumento da densidade de corrente crítica com o aumento da temperatura, que dificultam o processo de passividade dos aços inoxidáveis duplex nessas soluções [29].



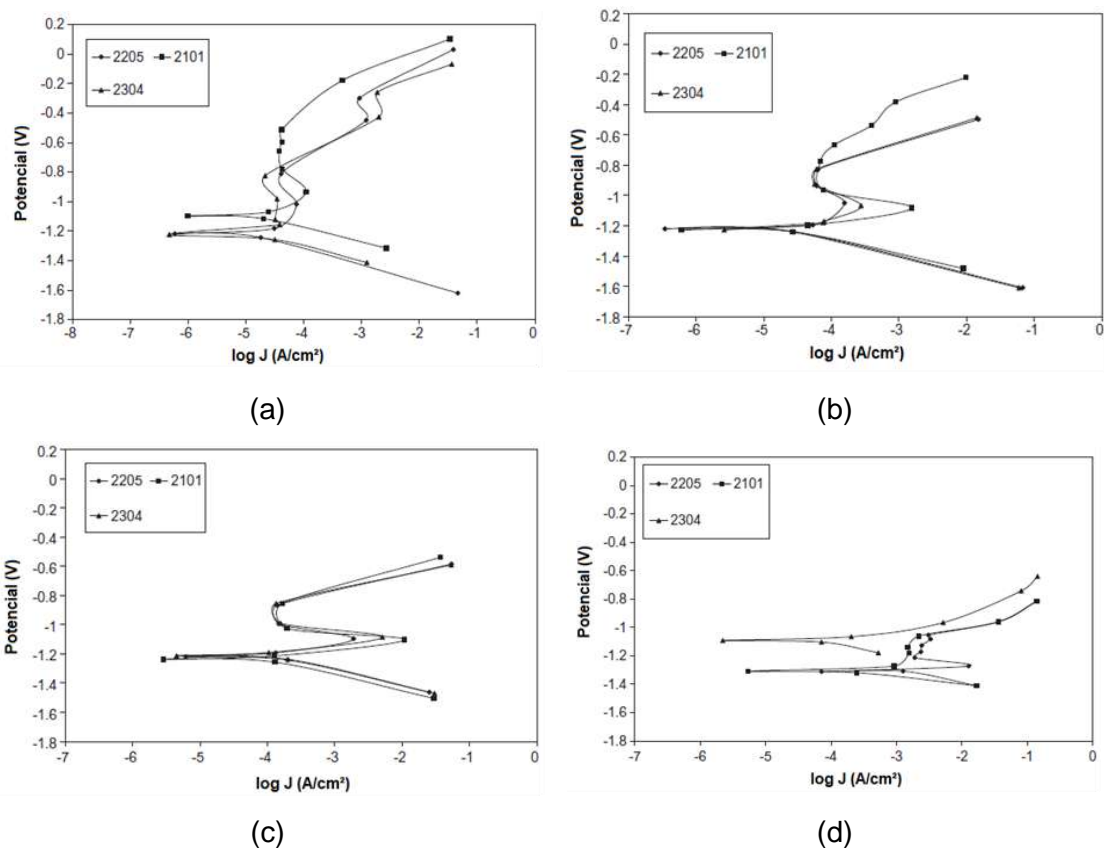


Figura 3. Curvas de polarização para os aços inoxidáveis duplex 2205, 2304, 2101 em solução 3,75M NaOH + 0,64M Na<sub>2</sub>S a (a) 40°C (b) 60°C (c) 90°C e (d) 170°C (Adaptado de [29]).

A Tabela 3 resume os resultados de cada aço, para cada solução e temperatura de ensaio.

Os comportamentos de polarização de alguns elementos de liga também foram analisados de forma a entender suas contribuições no comportamento de corrosão das ligas. Primeiramente, com relação à solução de 3,75M NaOH, a comparação das curvas dos aços com as dos elementos ferro, cromo, níquel e molibdênio à 90°C mostraram que o comportamento dos aços em menores potenciais foi afetado pelo ferro, níquel e cromo que desempenharam um papel na passivação do aço. À 170°C, o comportamento de polarização e passivação foram governadas pelo ferro e pelo níquel enquanto o cromo mostrou uma dissolução transpassiva afetando o comportamento dessas ligas. Já com relação à solução contendo Na<sub>2</sub>S, ficou claro que a combinação Fe-Cr e Ni ajudou a aumentar o potencial de corrosão e diminuir a densidade de corrente, aperfeiçoando a resistência a corrosão do aço. Por outro lado, o molibdênio sofre uma dissolução ativa em ambas as soluções. Assim, a adição de molibdênio nos aços inoxidáveis duplex pode conferir um efeito deletério à resistência à corrosão em ambientes cáusticos levemente oxidantes [29].

Os regimes podem ser identificados conforme a Figura 4.

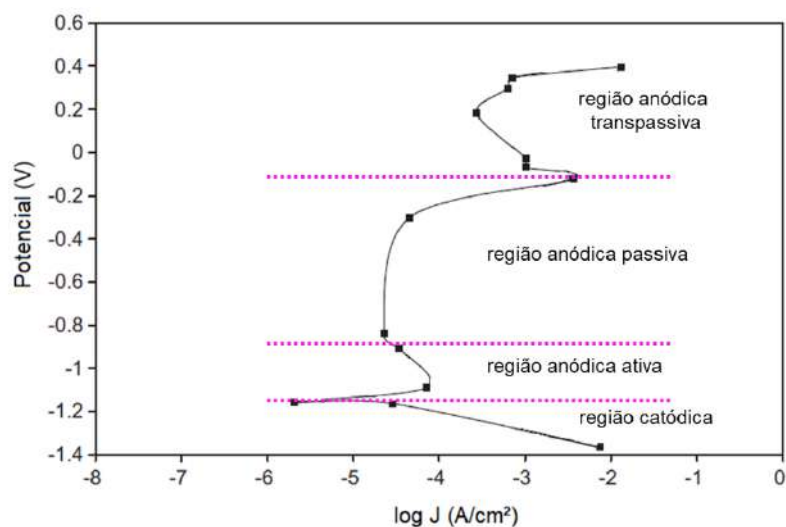


Figura 4. Curva típica obtida em um ensaio de polarização potenciodinâmica indicando os respectivos regimes (Adaptado de [29]).

Tabela 3. Potencial de corrosão e densidades de corrente críticas para os diferentes aços e meios a 40, 60, 90 e 170°C [29].

Solução	Aço	Temperatura (°C)	Potencial de Corrosão (mV)	Densidade de corrente crítica (mA/cm²)
3,75M NaOH	S32305	40	-1032	0,008
		60	-1038	0,008
		90	-1130	0,121
		170	-1075	Passivado
	S32101	40	-1053	0,012
		60	-1099	0,014
		90	-1159	0,072
		170	-1277	0,072
	S32304	40	-1026	0,009
		60	-1008	0,007
		90	-1115	0,044
		170	-1253	0,164
3,75M NaOH + 0,64M Na <sub>2</sub> S	S32305	40	-1219	0,074
		60	-1220	0,157
		90	-1220	1,811
		170	-1311	12,697
	S32101	40	-1098	0,110
		60	-1227	1,536
		90	-1237	10,872
		170	-1309	Passivado
	S32304	40	-1223	0,038
		60	-1227	0,283
		90	-1231	5,084
		170	-1091	Passivado

Portanto, devido a limitações dos aços inoxidáveis duplex como: dificuldades no processamento e limitação na faixa de operação devido à formação de fases deletérias, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais de forma a garantir melhores resultados e redução de custos em determinadas aplicações.

## 2.2 CONCEITOS TERMODINÂMICOS

O desenvolvimento de ligas multicomponentes tem ganhado grande destaque uma vez que apresentam combinações excepcionais de propriedades que, muitas vezes, ultrapassam o desempenho de ligas convencionais utilizadas atualmente. A notável performance destas ligas é apontada como resultante da diferenciada configuração termodinâmica que possuem. Portanto, nesta seção serão apresentados alguns conceitos termodinâmicos indispensáveis para melhor compreensão do comportamento das ligas multicomponentes.

A formação de fases termodinamicamente estáveis em uma liga é prevista através da minimização da energia livre de Gibbs [15]. Assim, durante o processo de solidificação do material, a fase ou combinação de fases com menor energia livre de Gibbs será o estado de equilíbrio.

A energia livre de Gibbs (G) se relaciona diretamente com a entalpia (H), a temperatura (T) e a entropia (S), de acordo com a Equação 1 [54]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

onde,  $\Delta G_{mix}$  é a energia livre de Gibbs de mistura dos elementos,  $\Delta H_{mix}$  é a entalpia de mistura dos elementos,  $\Delta S_{mix}$  é a entropia de mistura dos elementos e T é a temperatura absoluta. Através desta equação observa-se que a energia livre de Gibbs pode se tornar negativa através de uma entropia de mistura suficientemente alta mesmo que a entalpia de mistura seja positiva.

A entropia de mistura é relacionada com os possíveis arranjos atômicos que um sistema pode formar e para sistema de múltiplos elementos, esta pode ser calculada usando a Equação 2 [55]:

$$\Delta S_{mix} = -nR \sum_i X_i \ln X_i \quad (2)$$

onde, n é o número de mols, R é a constante dos gases igual a 8,314 J/molK e  $X_i$  é a fração atômica do elemento i.

A partir da Equação 2, é possível observar que a entropia configuracional de mistura será máxima quando os elementos estiverem presentes em proporções equiatômicas, como mostrado na Figura 5 para uma liga binária, e esta será tão maior

quanto maior for a quantidade de elementos utilizados na composição da liga (Figura 6) [56].

A elevada entropia aumenta a solubilidade mútua entre os componentes constituintes das fases, favorecendo a formação de soluções sólidas em detrimento a formação de compostos intermetálicos [17,56]. Portanto, é possível afirmar que o efeito da entropia de mistura na estabilidade das soluções sólidas é consideravelmente maior quando se trata de ligas compostas por múltiplos elementos. Com base nisso, foi proposto o desenvolvimento das chamadas ligas de alta entropia.

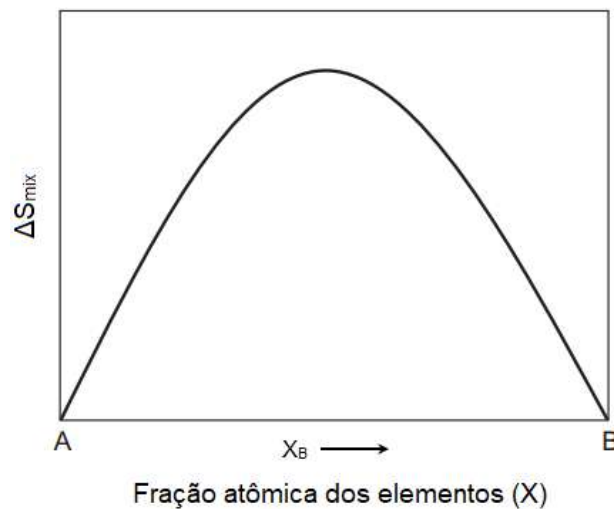


Figura 5. Entropia configuracional de mistura máxima na composição equiatômica de uma liga binária (Adaptado de [56]).

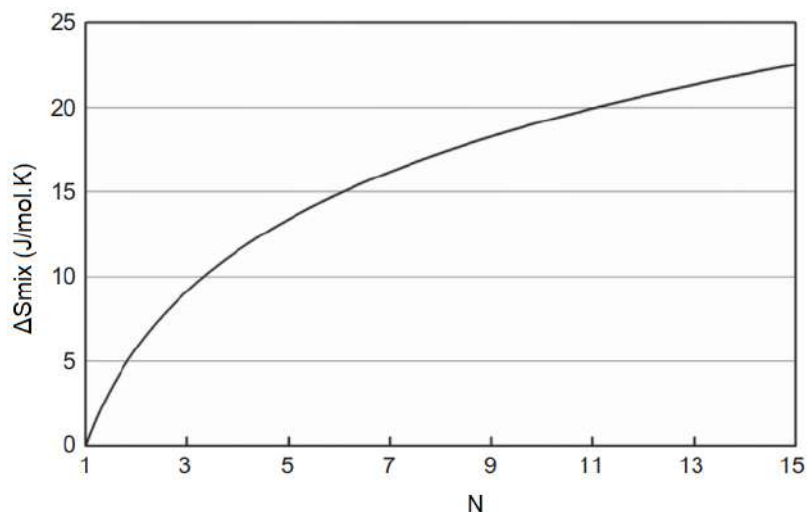


Figura 6. Entropia de mistura em função do número de elementos em uma liga equiatômica (Adaptado de [56]).

É importante destacar que, apesar da interpretação mais comum acerca das ligas de alta entropia é que estas devem ser soluções sólidas monofásicas devido à maior estabilidade destas em relação às outras fases, isto não é requerido por nenhuma definição básica destes materiais [15].

A Figura 7 ilustra o efeito da alta entropia configuracional em uma liga equiatômica de cinco elementos (assumindo que os elementos possuem raios atômicos iguais) onde após a mistura (Figura 7(b)), há solubilidade mútua entre os componentes formando solução sólida após a mistura [57].

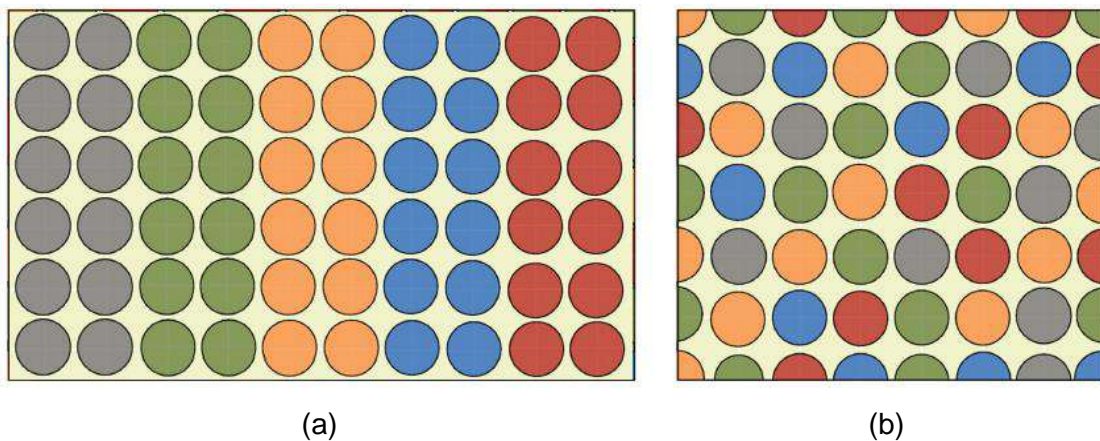


Figura 7. Cinco elementos presentes em frações equiatômicas (a) antes da mistura (b) depois da mistura, formando uma solução sólida desordenada (Adaptado de [57]).

### 2.3 LIGAS MULTICOMPONENTES

A estratégia convencional de desenvolver novos materiais é a de selecionar um elemento principal baseado em uma propriedade principal desejada e, através da adição de elementos de liga, conferir ao material propriedades secundárias. Esta estratégia levou a criação de materiais multicomponentes com um ótimo balanço de propriedades. No entanto, Cantor *et al.* [6] notou que o uso desta estratégia para ligas convencionais nos fornece grande quantidade de conhecimento acerca dos materiais baseados em um ou, às vezes, dois elementos, mas pouco ou nenhum conhecimento sobre materiais que contém múltiplos componentes principais presentes em proporções iguais ou muito próximas.

Dessa forma, são conhecidas, compreendidas e bem desenvolvidas as ligas localizadas nos cantos e bordas de um diagrama de fases multicomponentes enquanto que sobre as ligas contidas no centro dos diagramas há muito menos conhecimento sendo as informações limitadas para a maioria dos sistemas ternários, e praticamente inexistentes para sistemas quaternários e de ordem superior (Figura 8).

Para a evolução do desenvolvimento dos materiais, a estratégia das ligas convencionais é muito restritiva na exploração da vasta gama de materiais possíveis visto que há muitas outras composições no centro de um diagrama de fases do que nos cantos e bordas, como pode ser visto na Figura 8.

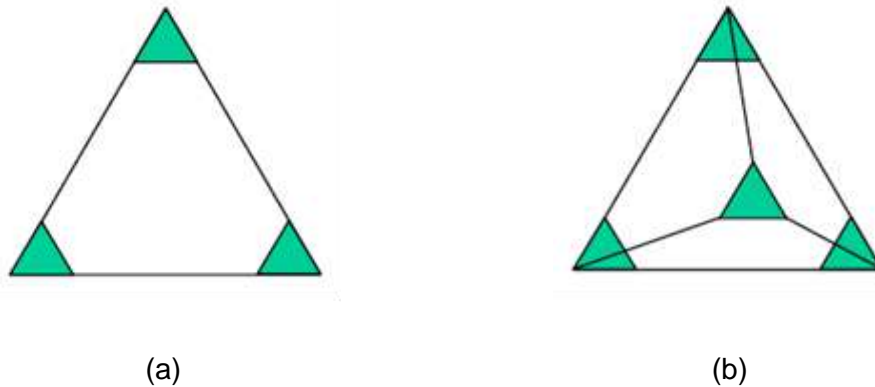


Figura 8. Ilustração indicando as regiões dos diagramas de fases (a) ternário e (b) quaternário que são relativamente bem conhecidas (verdes) próximo aos cantos, e relativamente menos conhecidas (brancas) próximas ao centro (Adaptado de [8]).

Uma forma de adequar esta estratégia e torná-la mais atraente do ponto de vista do desenvolvimento de novos materiais é estender o método convencional e adicionar um maior número de elementos em maiores quantidades (misturas equiatômicas ou quase equiatômicas). Outra forma é fazer uma substituição equiatômica. Isto é, começar com um material de interesse como referência e substituir componentes individuais por misturas equiatômicas ou quase equiatômicas multicomponentes de espécies similares [8]. De acordo com estudos de Cantor *et al.* [6], Cantor [58], e Inoue e Kimura [59], ambos os métodos provaram ser capazes de criar materiais com estruturas e propriedades incomuns e interessantes.

Dentre os diversos tipos de ligas multicomponentes, variando o número e quantidade atômica dos elementos, método de desenvolvimento, espécies constituintes, método de fabricação, e estrutura de fase e microestruturas resultantes, encontram-se as ligas de alta entropia.

## 2.3.1 Ligas de alta entropia

### 2.3.1.1 Definição

Descobertas por Yeh e Cantor *et al* [5,6]., as ligas de alta entropia foram definidas como ligas multicomponentes, compostas por pelo menos cinco elementos principais presentes em frações equiatômicas ou semi-equiatômicas variando entre 5 e 35%, apresentando microestruturas compostas por soluções sólidas monofásicas como consequência da alta entropia configuracional do sistema. Atualmente, a definição se tornou um pouco mais abrangente considerando também como HEAs ligas formadas por apenas quatro elementos capazes de formar soluções sólidas monofásicas e ligas multifásicas formadas por no mínimo cinco elementos [41].

A entropia de mistura da liga pode ser calculada a partir da equação de Boltzmann (Equação 3) [56]:

$$\Delta S_{mix} = k \ln w \quad (3)$$

onde,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $w$  é o número de formas que a energia disponível pode ser misturada ou compartilhada entre as partículas do sistema.

Considerando uma liga equiatômica em seu estado líquido ou em solução sólida, a sua entropia de mistura por mol pode ser calculada pela Equação 4 [17]:

$$\Delta S_{mix} = -k \ln w = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right)$$
$$\Delta S_{mix} = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (4)$$

Onde  $R$  é a constante dos gases igual a 8,314 J/molK e  $n$  é o número de elementos.

A Tabela 4 mostra as entropias de mistura para ligas equiatômicas variando em função do número de elementos.

Tabela 4. Entropias de mistura para ligas equiatômicas em função do número de elementos ( $n$ ) [17].

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{mix}$	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R	2,3R	2,4R	2,49R	2,57R

O nome dado a esse grupo de material “de alta entropia” gera uma questão em torno da definição baseada na magnitude da entropia. Portanto, uma definição alternativa separa em intervalos ligas de baixa, média e alta entropia em função da

constante dos gases (R) (Tabela 5) [15]. Entretanto, essas definições para as ligas de alta entropia possuem algumas limitações. Como resultado, outras interpretações aparecem na literatura.

Tabela 5. Classificação das ligas baseada na magnitude da entropia [15].

<b>Classificação</b>	<b>Intervalo de Entropia (S)</b>
<b>Baixa</b>	$\Delta S_{mix} < 0,69R$
<b>Média</b>	$0,69R < \Delta S_{mix} < 1,61R$
<b>Alta</b>	$\Delta S_{mix} > 1,61R$

Em primeiro lugar, a equação de Boltzmann fornece uma abordagem simples para estimar a entropia de mistura de uma liga, mas ela requer que os átomos ocupem posições aleatórias na rede e isso dificilmente ocorre em soluções metálicas. Além disso, essa abordagem considera um valor único de entropia para uma determinada composição de liga, não levando em conta a variação da entropia com a temperatura[15].

Em segundo lugar, a definição quanto aos intervalos de entropia de mistura que especificam os limites de ligas de baixa, média e alta entropia é ambígua ao combinar as definições baseadas na composição e na entropia. Por exemplo, considerando uma liga composta por 5 elementos presentes em porcentagens atômicas de 5%, 5%, 20%, 35% e 35%, de acordo com a definição baseada na composição, pode ser considerada uma liga de alta entropia. No entanto, ao calcular sua entropia de mistura pela Equação 4, esta é igual a 1,36R e, conseqüentemente, considerada uma liga de média entropia, como indicado pela Tabela 4, havendo uma contradição [15]. Em virtude disso, alguns autores [60] sugeriram que qualquer liga com entropia de mistura maior ou igual a 1,5R deve ser considerada de alta entropia. Essa nova definição exclui um pequeno número de ligas considerada de alta entropia pela definição baseada na composição e qualquer liga com pouco menos de cinco elementos.

Sobre essa questão de definição, alguns estudos estreitam a definição de que as ligas de alta entropia devem ser compostas apenas por soluções sólidas ou devem ser equiatômicas, enquanto que em outros, a definição é ampliada com o intervalo para ligas de alta entropia sendo considerados maior que 1,36R ou 1,5R. Como mencionado anteriormente, o estudo sobre ligas de alta entropia ainda se encontra em estágio inicial e, portanto, não há resposta certa ou errada, sendo todas teorias desenvolvidas buscando responder o comportamento desse grupo de materiais.



Algumas investigações termodinâmicas mostraram que a curva de entropia configuracional dessas ligas é bastante plana. Isso indica que uma ampla gama de composições variando os teores dos elementos tanto para valores superiores quanto inferiores da configuração equiatômica assumem valores de entropia similares [61]. Assim, torna-se possível propor composições não-equiatômicas de forma a adequar o material para obter microestruturas e propriedades desejadas.

### **2.3.1.2 Efeitos característicos das HEAs**

De forma a explicar a estabilidade microestrutural diferenciada e as propriedades únicas e incomuns dessas ligas, quatro efeitos característicos foram propostos: efeito de alta entropia, efeito de distorção severa da rede, efeito de difusão lenta e efeito coquetel [5,6].

#### **2.3.1.2.1 Efeito de alta entropia**

Como a denominação das HEAs sugere, o efeito de alta entropia é o mais importante. Devido às diferenças entre os elementos que compõem ligas com múltiplos componentes, é esperado que estas possuam microestruturas complexas e multifásicas [5]. No entanto, este efeito é capaz de favorecer a formação de fases em solução sólida tornando a microestrutura bem mais simples que a esperada [54].

No estado sólido de uma liga, há três categorias de fases que competem entre si: as fases elementares, os compostos intermetálicos e as soluções sólidas. As fases elementares são as soluções sólidas baseadas em apenas um elemento metálico, os compostos intermetálicos são compostos estequiométricos possuindo super-redes específicas e as soluções sólidas são fases com total ou significativa mistura dos elementos em estruturas do tipo cúbica de corpo centrado (ccc), cúbica de face centrada (cfc) ou hexagonal compacta (hc) [54].

De forma a mostrar o efeito da alta entropia no favorecimento da formação de soluções sólidas, considere uma liga de alta entropia composta por elementos com forte ligação entre si e, para simplificar, ignore a contribuição da energia de deformação da rede devido à diferença de tamanho atômico na entalpia de mistura. A Tabela 6 mostra as entalpias, entropias e a energia livre de Gibbs de mistura para as três fases competidoras nesta liga de alta entropia hipotética. Como discutido anteriormente, a energia livre de Gibbs é função da entalpia e entropia de mistura do sistema conforme a Equação 1.

Tabela 6. Comparação entre entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de mistura para fases elementares, compostos intermetálicos e soluções sólidas [54].

Variáveis Termodinâmicas	Fases Elementares	Compostos Intermetálicos	Soluções Sólidas
$\Delta H_{mix}$	$\sim 0$	$\ll 0$	$< 0$
$-T\Delta S_{mix}$	$\sim 0$	$\sim 0$	$-RT \ln(n)$
$\Delta G_{mix}$	$\sim 0$	$\ll 0$	$\ll 0$

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, um sistema atinge um estado de equilíbrio termodinâmico, estabilizando e favorecendo a formação de determinada fase, quando a energia livre de Gibbs é mínima para uma dada temperatura e pressão. Como discutido anteriormente, a energia livre de Gibbs é função da entalpia e entropia de mistura do sistema conforme a Equação 1. Como resultado das entalpias e entropias de mistura mostradas na Tabela 6, as soluções sólidas são extremamente competitivas com os compostos intermetálicos para alcançar o estado de equilíbrio, especialmente em altas temperaturas [54]. De fato, as fases intermetálicas tem sido encontradas cada vez com mais frequência nos últimos anos em ligas de alta entropia relatadas anteriormente como ligas que continham apenas uma única fase de solução sólida [62].

#### 2.3.1.2.2 Efeito de distorção severa da rede

A matriz multicomponente de cada solução sólida presente nas ligas de alta entropia funciona como uma única matriz de soluto. Assim, cada átomo é cercado por outros tipos de átomos, com raios atômicos diferentes, gerando tensões e deformações na rede como mostrado na Figura 9 [63].

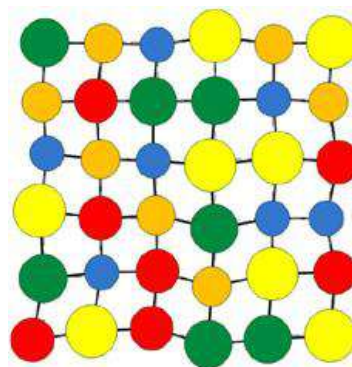


Figura 9. Rede severamente distorcida em uma estrutura cristalina composta por múltiplos elementos (Adaptado de [63]).

Além da diferença de raio atômico, acredita-se que a diferença de energia de ligação e estrutura cristalina entre os elementos constituintes da matriz causem distorções ainda maiores, pois existem ligações atômicas e estruturas eletrônicas assimétricas entre um átomo e seus vizinhos. Além disso, essas diferenças variam

constantemente ao longo da rede uma vez que não há padrão de repetição de átomos, como pode ser observado na Figura 9 [63]. Conseqüentemente, a distorção da rede nas ligas de alta entropia é muito mais severa que nas ligas convencionais uma vez que estas são compostas por apenas um elemento principal, onde os átomos da matriz interagem com uma variedade significativamente menor de átomos vizinhos e com uma determinada periodicidade.

Esse efeito característico de severa distorção da rede possui uma influência significativa nas propriedades físicas e mecânicas das ligas de alta entropia [5]. A dureza e a resistência, por exemplo, aumentam devido ao forte endurecimento causado pela grande distorção da rede, tendo sido reportado o aumento da dureza de ligas de alta entropia em três vezes ao que era esperado pela regra da mistura [64]. A redução significativa da condutividade elétrica e térmica também é reportada na literatura devido ao espalhamento de fônons e elétrons [65]. Além disso, todas essas propriedades nas ligas de alta entropia são bastante insensíveis à temperatura devido à pequena distorção da rede causada pela vibração térmica dos átomos em relação à severa distorção da rede causada pela natureza das ligas de alta entropia [63]. Lu *et al.* [66], por exemplo, estudaram a difusividade térmica em função da temperatura para quatro HEAs e alumínio puro e observaram que as difusividades térmicas das HEAs são pequenas e quase insensíveis à temperatura enquanto que, para o alumínio puro, ela é grande e sensível à temperatura.

#### **2.3.1.2.3 Efeito de difusão lenta**

As HEAs são caracterizadas por possuírem uma difusão atômica lenta devido às grandes flutuações de energia potencial locais da rede para a migração de um átomo de um sítio para outro sítio uma vez que cada sítio é cercado por diferentes tipos de átomos e, conseqüentemente, diferentes tipos de ligações. Considere, por exemplo, a configuração local de um par átomo(A)-lacuna(V) em uma rede cfc, como mostrado na Figura 10. Os átomos vizinhos ao par A-V podem ser divididos em três tipos: tipo 1 (T1), que são os átomos adjacentes a A ( $A_1$ - $A_7$ ); tipo 2 (T2), que são os átomos adjacentes a V ( $V_1$ - $V_7$ ); e o tipo 3 (T3), que são os átomos adjacentes a ambos, A e V ( $S_1$ - $S_4$ ). Quando um átomo A troca de posição com a lacuna V, quatro átomos T3 permanecem como vizinhos a A, mas sete ligações A-T1 são quebradas e sete novas ligações A-T2 são estabelecidas. Então, quando um átomo migra de posição, a mudança de energia potencial local da rede é causada pela diferença de energia entre as ligações A-T1 e A-T2. Como resultado, essa flutuação de energia potencial local na rede dificulta a difusão dos átomos. Os sítios com energia potencial significativamente menor agem como

aprisionadores e impedem temporariamente os átomos de se difundir, deixando o processo difusional mais lento do que nos casos de redes com energias potenciais uniformes, como é o caso das ligas convencionais (Figura 11) [54,63].

Em virtude deste efeito, é esperado que as etapas de nucleação, crescimento e distribuição de fases das ligas de alta entropia sejam afetadas, bem como as suas morfologias. Dessa forma, este efeito fornece diversas vantagens no controle da microestrutura e propriedades como, por exemplo: a facilidade de atingir o estado supersaturado e finos precipitados, aumento da temperatura de recristalização, crescimento de grão mais lento, redução da taxa de crescimento de partícula e aumento da resistência à fluência [56].

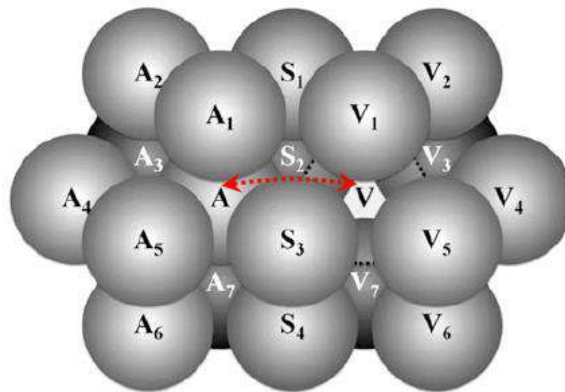


Figura 10. Ilustração de um par átomo-lacuna e seus átomos vizinhos em uma rede cfc (Adaptado de [54]).

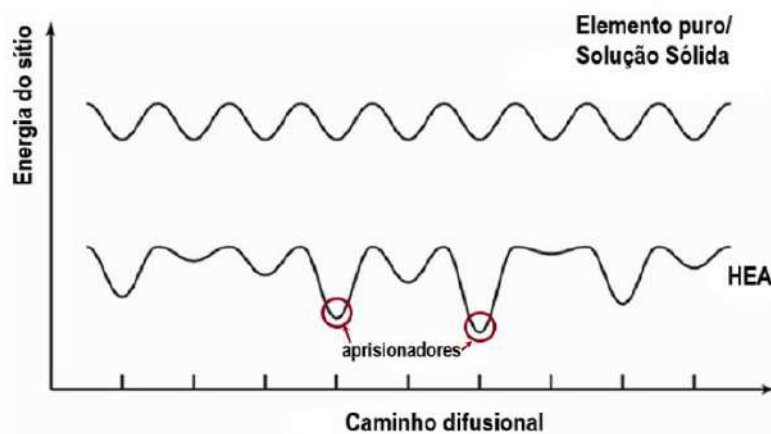


Figura 11. Gráfico esquemático mostrando a variação da energia potencial dos sítios da rede ao longo de um caminho difusional em elementos puros ou solução sólida comparado à ligas de alta entropia (Adaptado de [5]).

#### **2.3.1.2.4 Efeito coquetel**

O efeito coquetel se refere basicamente ao processo de seleção de elementos para compor uma liga de forma a obter uma propriedade específica desejada [5]. Embora o efeito coquetel seja observado nas ligas convencionais, nas ligas de alta entropia este efeito é intensificado principalmente devido ao uso mínimo de cinco elementos principais para aprimorar as propriedades dos materiais [63].

Como já discutido anteriormente, a tendência é que as HEAs formem fases simples, mas dependendo da composição e processamento, estas ligas podem apresentar duas, três ou mais fases. Como resultado, as propriedades obtidas são consequência da contribuição geral das fases que compõem a liga através do efeito da morfologia, distribuição, interface e propriedades de cada uma delas [63]. Entretanto, cada fase é uma solução sólida composta por múltiplos elementos e, em escala atômica, podem ser tratadas como compósitos. As propriedades destes compósitos não são originadas apenas a partir das propriedades intrínsecas de cada elemento, mas sim das interações entre todos os elementos e pela distorção severa da rede [63].

Como um todo, o efeito coquetel varia de um efeito de compósito multielementar em escala atômica a um efeito de compósito multifásico em escala micrométrica [63]. Portanto, antes de definir composições e processos, é importante compreender a interação entre elementos e entre fases de forma a explorar composições de ligas de alta entropia mais promissoras.

#### **2.3.2 Famílias**

As ligas de alta entropia podem ser divididas em famílias. Estas famílias são compostas por elementos básicos – aqueles comuns a todas as composições – e por elementos de adição – aqueles que são incluídos com o objetivo de aprimorar as propriedades existentes. Na Tabela 7 são apresentados algumas famílias, seus elementos de adição e as propriedades características de cada uma delas.

Tabela 7. Famílias de ligas de alta entropia, seus elementos de adição e respectivas propriedades características.

Família	Elementos de Adição	Propriedades	Referência
<b>CoCrFeNi</b>	Al	Alta resistência, boa resistência à corrosão e oxidação, excelente resistência à abrasão.	[67]
	AlCuB		
	CuAlTi		
	CuAlV		
	CuTi		
	AlTi		
<b>FeCoNiAlCr</b>	Sn	Propriedades mecânicas excepcionais, como altos valores de tensão limite de escoamento (2260 MPa) e grande deformação plástica (23,3%).	[68]
	CuMo		[69]
	Ti		[69]
<b>TaMnMo</b>	W	Ligas refratárias – Combinação promissora de ótimas propriedades mecânicas e resistência à oxidação em temperatura ambiente e em temperaturas elevadas.	[70]
	VW		[70]
	ZrCrTi		[71]
<b>FeCrNi</b>	CuMn	Elevada resistência à corrosão.	[72]
	AlCuMn		[12]
	MnCo		[73]
	CoCuAl		[74]
	CoCuAlTi		[75]
<b>TiZrNb</b>	TaMo		[76]

### 2.3.3 Corrosão em ligas de alta entropia

A corrosão de ligas metálicas é determinada pela interação entre os materiais e o ambiente em que eles se encontram aplicados. Com relação aos materiais, em geral, a propriedade de resistência à corrosão é influenciada pelos elementos químicos utilizados na composição, uma vez que estes são responsáveis por aspectos microestruturais como formação de fases, segregação de elementos e formação de filmes passivados que, conseqüentemente, irão determinar a nobreza das fases e, conseqüentemente, intervir na cinética de dissolução das mesmas [11].

Como foi apresentado, as HEAs não seguem as regras clássicas das ligas convencionais e, devido ao efeito de alta entropia de mistura, essas ligas tendem a formar microestruturas únicas compostas essencialmente por soluções sólidas com arranjos aleatórios de múltiplos elementos. Devido a este ambiente particular de desordem química são esperadas propriedades únicas de resistência à corrosão [11].

É importante destacar que os potenciais de corrosão das HEAs não estarão necessariamente na faixa esperada de seus metais constituintes uma vez que estas formam fases heterogêneas e únicas que possuem suas próprias características eletroquímicas. Além disso, ainda que exista vários estudos que relacionam os efeitos dos elementos à corrosão em HEAs, a complexidade dessas ligas torna uma análise inicial e a tentativa de generalizar comportamentos entre diferentes sistemas de alta entropia muito difícil. Por exemplo, em alguns casos, um elemento pode ser considerado benéfico, em outros prejudiciais e isto é determinado pelos outros elementos constituintes e suas interações [77].

O comportamento de resistência à corrosão de diversas composições de HEAs foi investigado em diferentes ambientes aquosos, como em soluções de NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nas Figuras 12 e 13 é possível observar uma comparação entre o comportamento de corrosão entre as ligas de alta entropia e as ligas convencionais resistentes à corrosão em meios de 3,5% NaCl e de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente [77].

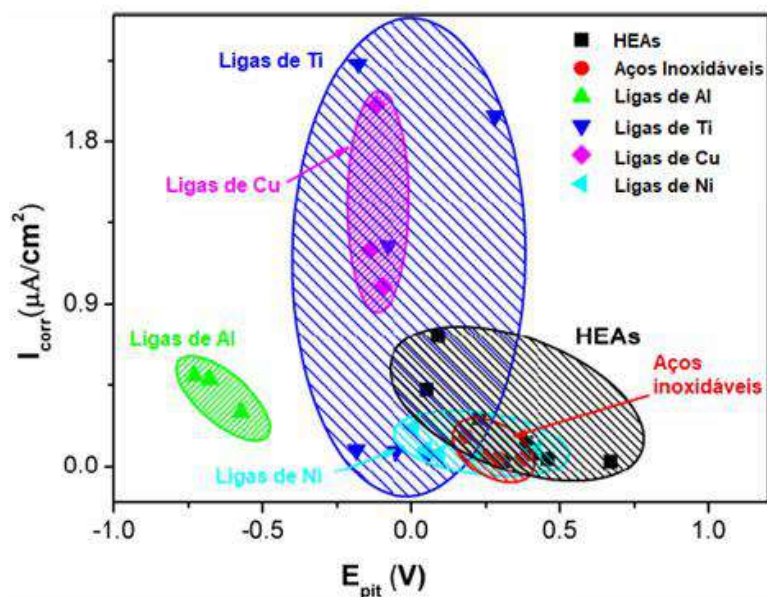


Figura 12. Comparação da densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e do potencial de pites ( $E_{pit}$ ) entre as HEAs e as ligas resistentes à corrosão convencionais em solução 3,5% NaCl a temperatura ambiente (Adaptado de [11]).

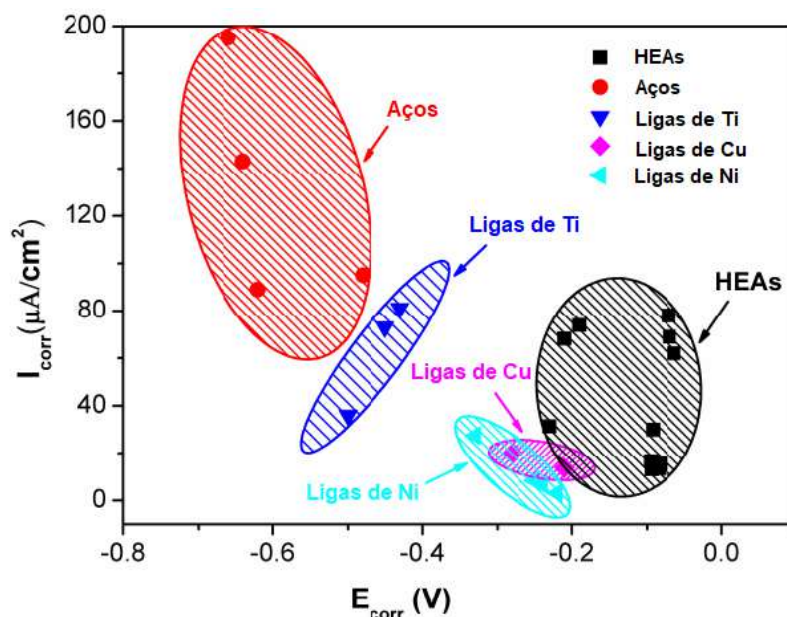


Figura 13. Comparação da densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e do potencial de pites ( $E_{pit}$ ) entre as HEAs e as ligas resistentes à corrosão convencionais em solução 0,5M  $H_2SO_4$  a temperatura ambiente (Adaptado de [11]).

Na Figura 12, as ligas de alta entropia encontram-se na parte inferior direita do diagrama. Estas apresentam potenciais de pite muito maiores do que as ligas de alumínio, cobre e algumas ligas de titânio, e são comparáveis a aços inoxidáveis e ligas níquel, representando sua excelente resistência à corrosão localizada – principal modo de falha de ligas em ambientes contendo íons de cloro ( $Cl^-$ ). As densidades de corrente de corrosão das HEAs são muito menores que as das ligas de cobre e de algumas ligas de titânio, o que sugere uma menor taxa de corrosão. Em geral, as propriedades de resistência à corrosão generalizada e localizada das ligas de alta entropia são comparáveis ou superiores as ligas convencionais resistentes à corrosão nesse tipo de solução [11]. Na Figura 13, comparado aos aços, às ligas de titânio, cobre e níquel, a posição das HEAs na parte inferior direita do diagrama demonstram sua resistência à corrosão diferenciada em meio ácido, o que mostra o seu potencial para a aplicação sugerida neste trabalho.

Qiu *et al.* [77] desenvolveram em seu trabalho um resumo inicial consolidado dos potenciais de corrosão e potenciais de pites para composições variadas de ligas de alta entropia em meio 0,6M NaCl a 25°C que resultou em uma série galvânica, com a inclusão de algumas classes de ligas convencionais para comparação, apresentada na Figura 14.



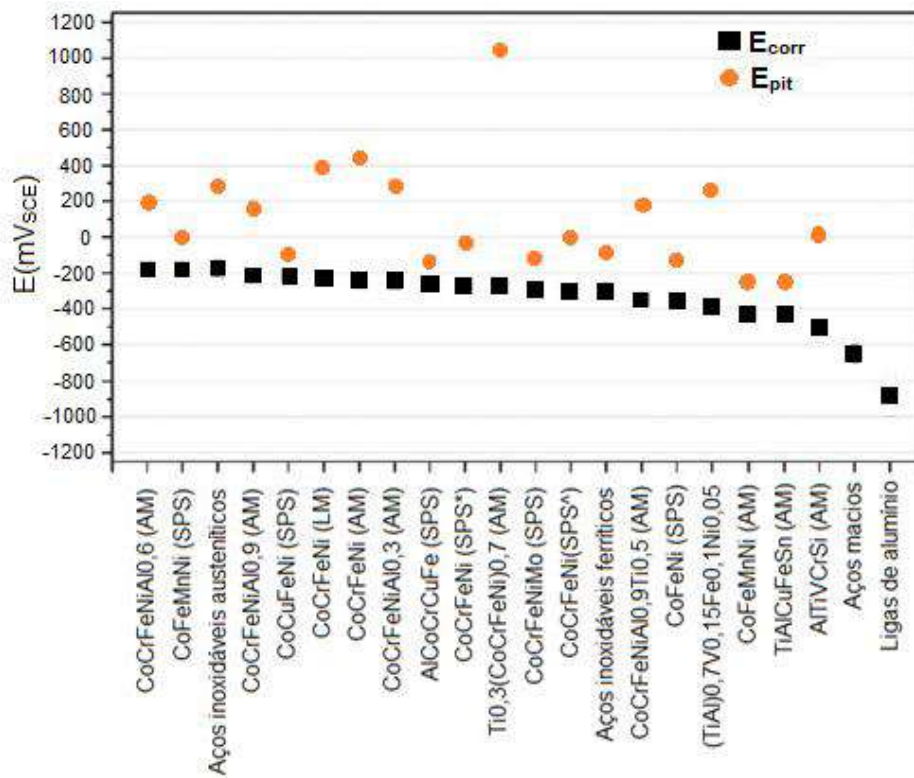


Figura 14. Potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) e de pite ( $E_{pit}$ ) para as HEAs em meio 0,6M NaCl a 25°C. ( LM, SPS e AM: fabricados por *laser melting*, *spark plasma sintering* e *arc melting*; (SPS\*) foi tratada a 1000°C por 5 min; (SPS^) foi tratada a 500°C por 5 min e depois sinterizada a 1000°C por 5min (Adaptado de [77]).

Como pode ser observado na Figura 14, o potencial de corrosão das ligas de alta entropia varia de, aproximadamente, -498 a -180 mV<sub>SCE</sub>. Como antecipado, essas ligas apresentam potenciais de corrosão significativamente mais nobres que os dos aços macios e ligas de alumínio. Os potenciais de corrosão das ligas de alta entropia apresentadas encontram-se comparáveis aos dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos e, algumas HEAs, possuem potenciais ainda mais nobres que os inox austeníticos. Quando ao potencial de pites, a maior parte das HEAs analisadas neste resumo são mais positivas que os dos aços inoxidáveis ferríticos [77].

## 2.4 DESIGN DAS HEAs

Os estudos iniciais sobre as ligas de alta entropia concentraram-se em HEAs compostas por elementos metálicos comuns e isso muito provavelmente se deve à complexidade composicional e à grande quantidade de possíveis combinações de elementos [14]. Além disso, os elementos eram selecionados de forma arbitrária, sem objetivos específicos a serem alcançados [14]. Contudo, muito recentemente, o desenvolvimento e design das HEAs começaram a se diferenciar dos das ligas iniciais.

Hoje em dia, as ligas de alta entropia são projetadas para atingir objetivos claros e os elementos são escolhidos cuidadosamente de forma a introduzir deliberadamente múltiplas fases, como: soluções sólidas, precipitados e fases amorfas, e, conseqüentemente, obter microestruturas desejadas.

A literatura reporta a existência de algumas regras de seleção de fases estáveis e um método de simulação computacional termodinâmica (CALPHAD) que auxiliam a triagem dos elementos de forma a obter as fases pretendidas [14,78]. As regras de seleção de fases essencialmente se baseiam na abordagem paramétrica onde são utilizados diferentes indicadores termodinâmicos e configuracionais dos elementos [78]. Por outro lado, o método CALPHAD se baseia em cálculos termodinâmicos da energia livre de Gibbs a partir de um banco de dados existente para prever as fases de equilíbrio [54]. Nesta seção, critérios de seleção de elementos, regras de seleção de fases e o método CALPHAD serão vistos em mais detalhes.

#### 2.4.1 Regras de seleção de fases

Termodinamicamente, como visto na seção 2.2, a seleção de fases é controlada pela energia livre de Gibbs (G) através da competição entre a entalpia de mistura ( $\Delta H_{mix}$ ) e o produto entre a temperatura e a entropia ( $T\Delta S_{mix}$ ) (desconsiderando fatores cinéticos). É importante destacar que, no caso da entropia, esta possui influência na formação de soluções sólidas quando possui valor elevado. Contudo, especificamente no caso das HEAs, estas já possuem alta e comparável entropia de mistura. Assim sendo, a entropia não pode ser considerada um critério efetivo para as ligas de alta entropia [78].

A entalpia de mistura de uma liga binária AB é dada pela Equação (5):

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j>1}^n \Delta H_{AB}^{mix} c_i c_j \quad (5)$$

Outro fator importante ao considerar a seleção de fases é a diferença de tamanho atômico entre os elementos ( $\delta$ ). Em alguns casos, a diferença de eletronegatividade ( $\Delta\chi$ ) e de concentração de elétrons de valência (VEC) também foram consideradas úteis para determinar a solubilidade em solução sólida. Entretanto, um estudo recente de Guo e Liu [79] avaliou esses parâmetros como critérios para seleção de fases e foi visto que nem a diferença de eletronegatividade nem a concentração de elétrons de valência tem um forte efeito na determinação da seleção de fase entre soluções sólidas, compostos intermetálicos e fase amorfa.

A diferença de raio atômico entre os elementos é dada pela Equação (6):

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - r_i / \sum_{j=1}^n c_j r_j\right)^2} \quad (6)$$

onde,  $c$  e  $r$  são a porcentagem atômica e raio atômico dos elementos, respectivamente

A relevância dos fatores apresentados pode ser confirmada através de teorias bem estabelecidas como a regra clássica de Hume-Rothery e Inoue [80] para ligas convencionais e outras leis empíricas como as desenvolvidas por Yang e Zhang [81], e Guo, Hu e Liu [82] para ligas de alta entropia.

#### 2.4.1.1 Regra de Hume-Rothery

Hume-Rothery estabeleceu o primeiro conjunto de regras empíricas de seleção de fases reportada na literatura para analisar a formação de solução sólida aleatória em ligas binárias. De forma geral, as regras estabelecem que (1) a diferença entre os raios atômicos de soluto e solvente deve ser inferior a 15%; (2) a diferença entre as eletronegatividades dos átomos constituintes deve ser pequena; (3) o número de elétrons de valência dos elementos constituintes deve ser semelhante e (4) a estrutura cristalina deve ser a mesma [78].

#### 2.4.1.2 Regra de Inoue

Motivados pelo já conhecido melhor desempenho de materiais amorfos convencionais em resistência, deformação elástica, resistência à corrosão e resistência ao desgaste quando comparado à ligas de composição similar, estudos relacionados a ligas de alta entropia amorfas vem sendo conduzidos e os resultados obtidos são considerados promissores [83]. Assim, como auxílio na obtenção desses materiais, Inoue estabeleceu um conjunto de regras para prever a formação de fases amorfas.

As regras estabelecem que (1) deve haver mais de três elementos constituintes, (2) com diferença significativa de raio atômico (>12%) e (3) calor negativo de mistura. Percebe-se que, diferentemente das regras utilizadas para prever a formação de solução sólida que buscam minimizar a diferença entre os parâmetros, as regras para formação de fases amorfas sugerem o contrário, de forma a obter estruturas desordenadas de longo alcance. Embora essas regras empíricas não sejam aplicáveis aos sistemas de todas as ligas, elas são diretrizes essenciais para o projeto de ligas amorfas [83].

### 2.4.1.3 $\Delta H_{\text{mix}} - \delta$

De acordo com Guo [78], estatisticamente, as soluções sólidas podem ser formadas quando a diferença de raio atômico entre os elementos é pequena ( $\delta < 0,066$ ) e a entalpia de mistura é levemente positiva ou insignificativamente negativa ( $-11,6 < \Delta H_{\text{mix}} < 3,2$  kJ/mol). Estas regras podem ser uma extensão das regras de Hume-Rothery baseada em ligas binárias para ligas multicomponentes. Para as ligas amorfas, os requisitos são quase que exatamente contrários aos para formação de solução sólida. Ou seja, a diferença de raio atômico deve ser grande ( $\delta > 0,064$ ) e a entalpia de mistura consideravelmente negativa ( $\Delta H_{\text{mix}} < -12,2$  kJ/mol). Neste caso, também é possível notar uma conexão com as regras de Inoue para formação de materiais amorfs.

Os requisitos de  $\Delta H_{\text{mix}}$  e  $\delta$  para formação de soluções sólidas e fases amorfas apresentados anteriormente são condições necessárias, mas não suficientes. Para essas fases se formarem, é necessário também garantir a não formação de compostos intermetálicos. No entanto, esta tarefa não é simples uma vez que os compostos intermetálicos se formam em condições intermediárias em termos de  $\Delta H_{\text{mix}}$  e  $\delta$  em relação às soluções sólidas e fases amorfas, como pode ser observado na Figura 15.

Esta região intermediária não indica que os compostos intermetálicos são formados, mas referem-se à condição em que a quantidade de compostos intermetálicos é suficiente para ser detectada pela difração de raios-X.

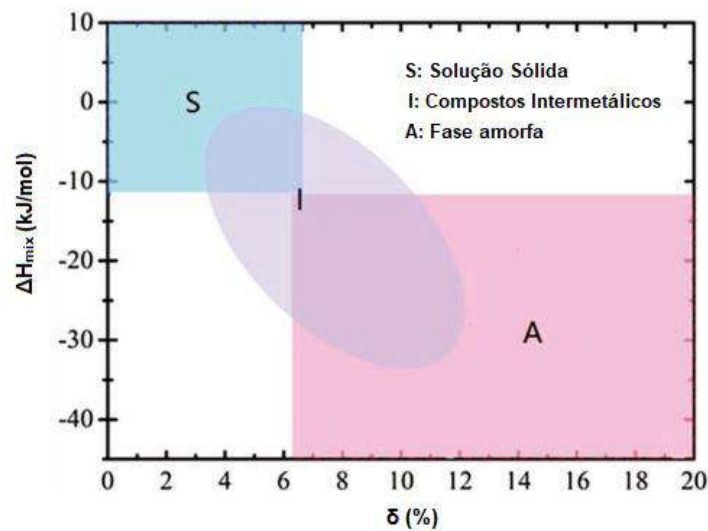


Figura 15. Gráfico  $\Delta H_{\text{mix}} - \delta$  indicando as regiões pertencentes às fases amorfas, às soluções sólidas e aos compostos intermetálicos para as HEAs (Adaptado de [83]).

Esta regra tem sido amplamente aceita e utilizada no campo do HEA como uma regra empírica útil para prever a seleção de fase entre soluções sólidas, compostos intermetálicos e a fase amorfa [78].

#### 2.4.1.4 $\Omega - \delta$

Yang e Zhang [81] propuseram um parâmetro termodinâmico,  $\Omega$ , para substituir  $\Delta H_{mix}$  na regra  $\Delta H_{mix} - \delta$  mostrada anteriormente. O parâmetro  $\Omega$  é definido pela Equação (7):

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (7)$$

onde  $T_m$  é dada pela Equação (8):

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (8)$$

e  $(T_m)_i$  é a temperatura de fusão do elemento  $i$  na liga.

A Figura 16 mostra as relações  $\Omega - \delta$  para a formação de soluções sólidas, compostos intermetálicos e fases amorfas para as HEAs conforme Yang e Zhang [81].

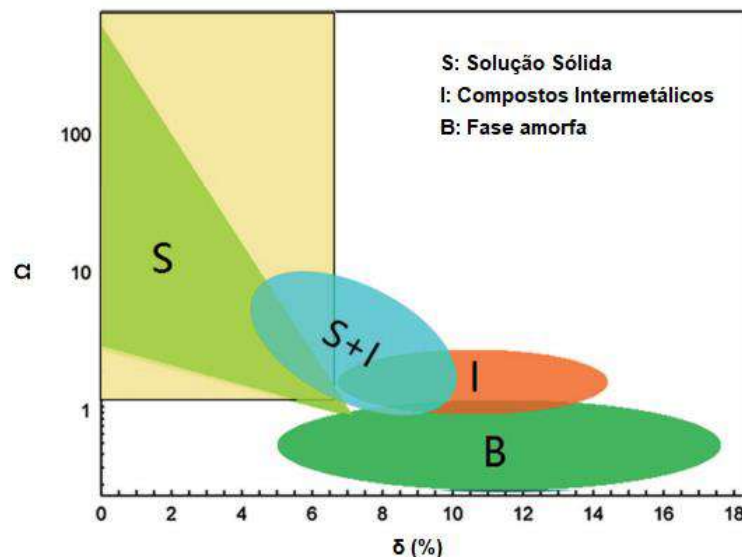


Figura 16. Gráfico  $\Omega - \delta$  indicando as regiões pertencentes às fases amorfas, às soluções sólidas e aos compostos intermetálicos para as HEAs (Adaptado de [83]).

Nesta abordagem, utilizando os parâmetros  $\Omega$  e  $\delta$  para ligas multielementares, foi proposto um novo critério para formação de uma solução sólida:  $\Omega \geq 1,1$  e  $\delta \leq 6,6\%$ .

#### 2.4.2 Método CALPHAD (*Computer Calculations of Phase Diagrams*)

A simulação computacional no estudo das ligas de alta entropia se faz necessário uma vez que o espaço composicional das mesmas é enorme e, explorá-lo apenas experimentalmente seria uma missão extremamente demorada e dispendiosa. Foi sugerido em literatura [60] e posteriormente verificado que o método CALPHAD pode, assim como nas ligas convencionais, auxiliar esta tarefa, sendo assim possível filtrar rapidamente as ligas que não são consideradas promissoras para determinada aplicação e, então, acelerar o processo de desenvolvimento das ligas multicomponentes. De acordo com Ma *et al.* [84], em comparação com outras abordagens para projetar HEAs como, por exemplo, regras empíricas como as vistas anteriormente, o método CALPHAD fornece um equilíbrio ideal entre eficiência e precisão.

O método CALPHAD avalia a energia livre de Gibbs de cada fase (líquidas, soluções sólidas e compostos intermetálicos) em função da temperatura, pressão e composição e, como definido pela segunda lei da termodinâmica, a fase mais estável e provável de se formar será aquela com menor energia livre de Gibbs. Esta análise é feita através de interpolações e extrapolações matemáticas a partir, principalmente, das contribuições de sistemas binários e ternários.

Os parâmetros do modelo dos sistemas binário e ternário podem ser avaliados considerando todas as informações experimentais e teóricas relevantes, seja o diagrama de fase, o equilíbrio estável ou metaestável e o estado de equilíbrio ou não-equilíbrio. Os conjuntos de parâmetros do modelo termodinâmico ideal para todas as fases em sistemas binários e ternários forma um banco de dados termodinâmico [62]. Ao utilizar conjuntamente uma ferramenta computacional CALPHAD como o Thermo-Calc® e o banco de dados, as propriedades termodinâmicas e os equilíbrios de fase nos sistemas binário e ternário e nos sistemas multicomponentes, podem ser calculados com base na termodinâmica de Gibbs [62].

Diversos estudos reportados na literatura [84–87] analisaram a confiabilidade do método CALPHAD na previsão de fases e foi comprovado que as simulações realizadas através deste método fornecem uma avaliação muito consistente da estabilidade de fase, resultando em boa concordância com observações experimentais. Butler e Weaver [86], por exemplo, estudaram a estabilidade de fases para uma liga de alta entropia AlNiCoCrFe com variações de 10, 15, 20 e 30% de fração atômica de Al

( $\text{Al}_{10}\text{Ni}_{22,5}\text{Cr}_{22,5}\text{Co}_{22,5}\text{Fe}_{22,5}$ ,  $\text{Al}_{15}\text{Ni}_{21,25}\text{Cr}_{21,25}\text{Co}_{21,25}\text{Fe}_{21,25}$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}$  e  $\text{Al}_{30}\text{Ni}_{17,5}\text{Cr}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Fe}_{17,5}$ ), e verificaram que, para a maior parte dos casos, as simulações previram frações de fases razoavelmente precisas a temperaturas de 700°C e 1050°C para uma gama de composições. Além disso, em geral, as simulações também tenderam a capturar tendências observadas experimentalmente na evolução de fases com a variação da concentração de Al. As composições químicas das fases previstas também foram razoavelmente consistentes com as observadas por EDS. Em um outro estudo desenvolvido por Yao *et al.* [85], três HEAs refratárias, NbTaTiV, NbTaVW e NbTaTiVW, foram projetadas por simulações termodinâmicas utilizando o método CALPHAD e sintetizadas por fusão a arco a vácuo. Através de análises de DRX e MEV, foi observada apenas uma fase solução sólida ccc no material fundido e os autores concluíram que os resultados experimentais foram consistentes com as previsões do modelo computacional.

A precisão do cálculo realizado pelo método CALPHAD depende exclusivamente da qualidade da base de dados termodinâmicos utilizada. No entanto, o banco de dados termodinâmico para HEAs disponível se encontra incompleto. Isso significa que, dependendo da composição da liga, a precisão das previsões da CALPHAD pode variar significativamente. Portanto, o desenvolvimento de um banco de dados relevante é indispensável para exploração de novas composições promissoras [14,62].

## 2.5 SÍNTESE E PROCESSAMENTO

Há uma variedade de rotas de síntese e processamento das ligas de alta entropia sendo as três mais usuais [88]: fundição, metalurgia do pó e deposição. Em 2014, Murthy, Yeh e Ranganathan [56] pesquisaram e obtiveram resultados mostrando que a partir de 2004, ano em que os artigos sobre ligas de alta entropia começaram a ser publicados, até 2013, a rota mais amplamente adotada nos estudos reportados na literatura para a síntese de HEAs era a fundição, como pode ser vista na Figura 17. Estudos mais recentes confirmam a permanência da utilização majoritária de processos de fundição para síntese dessas ligas [55].

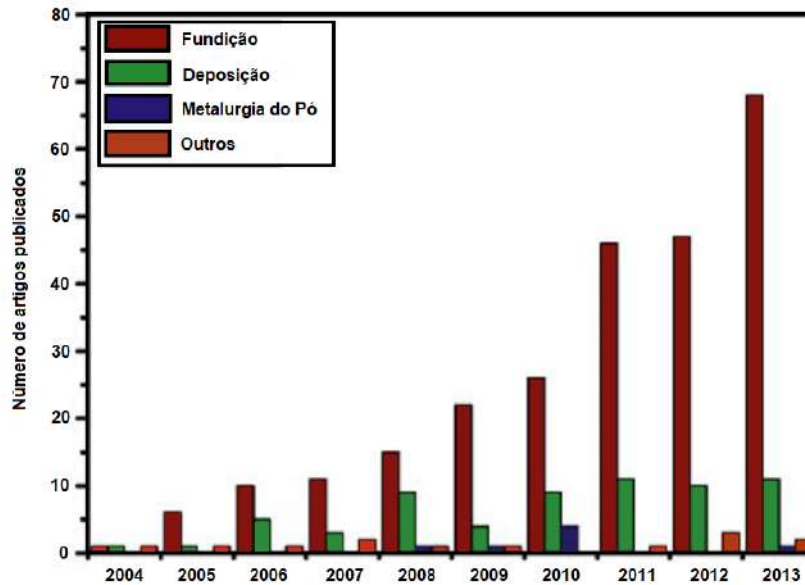


Figura 17. Número de artigos publicados referentes as diferentes rotas de síntese das ligas de alta entropia em cada ano (Adaptado de [56]).

### 2.5.1 Fundição

Dentre as técnicas de fundição, a fusão a arco tem sido a mais utilizada para produção das ligas de alta entropia [56]. A Figura 18 ilustra o esquema de um forno de fusão a arco. Como vantagem, a temperatura máxima alcançada durante a fusão a arco é alta (próxima de 3000°C) podendo ser ajustada pela corrente elétrica. Em geral, esta temperatura é suficiente para fundir a maior parte dos metais utilizados na composição dessas ligas. Por outro lado, como desvantagem, há a possibilidade de evaporação de elementos com baixo ponto de fusão, sendo mais difícil o controle composicional. Nestes casos, aconselha-se o uso de outras técnicas como a fusão por indução, por exemplo [55,56]. A microestrutura típica de solidificação produzida por fusão a arco é a estrutura dendrítica [56]. No entanto, é possível encontrar microestruturas heterogêneas oriundas da rota de fundição devido a vários mecanismos de segregação causados pela lenta taxa de solidificação [56].



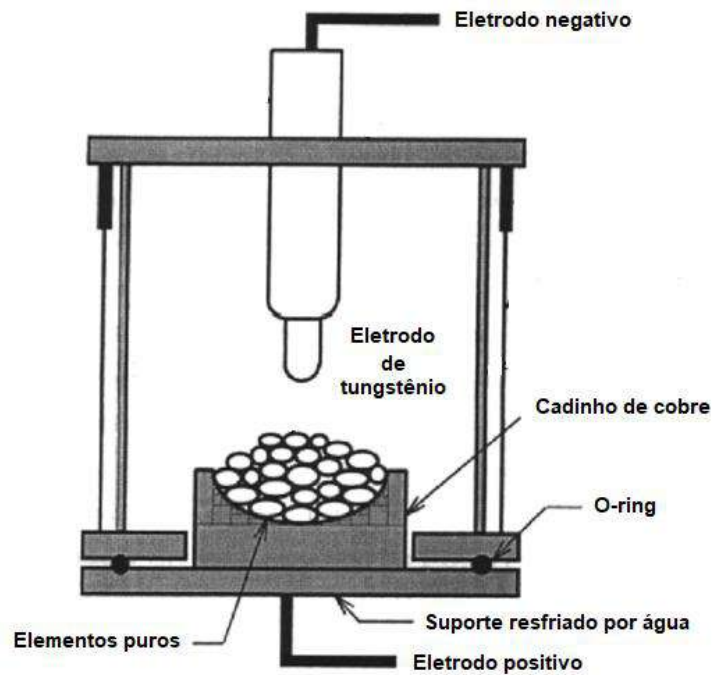


Figura 18. Desenho esquemático do método de fusão a arco (Adaptado de [89]).

### 2.5.2 Deposição

A técnica de deposição é a segunda mais utilizada de acordo com os artigos publicados (Figura 17) como rota de síntese para HEAs. Em especial, a pulverização catódica tem sido a técnica de revestimento mais amplamente utilizada para as HEAs [90]. Esta técnica consiste basicamente na deposição de átomos ejetados por bombardeamento iônico da superfície do material desejado (alvo). Os íons que atingem o alvo são gerados em um plasma magneticamente confinado em frente ao mesmo. A Figura 19 ilustra esse processo de deposição de filmes finos.

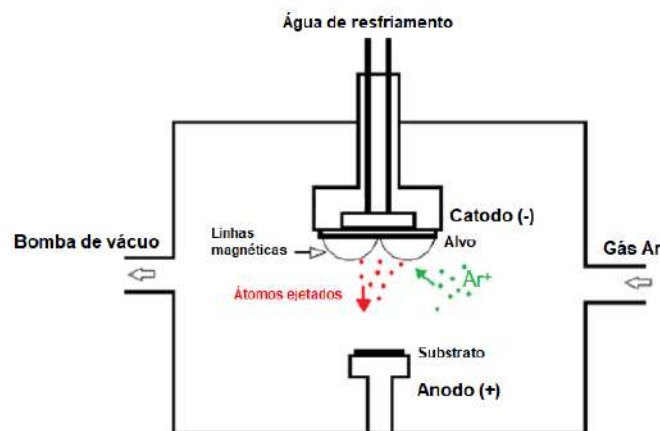


Figura 19. Ilustração do processo de deposição de filmes finos por um método de pulverização catódica (Adaptado de [56]).

O objetivo de produzir filmes finos de ligas de alta entropia nas superfícies de substratos, como aços e ligas de alumínio, é de melhorar a resistência à corrosão, resistência à oxidação e resistência ao desgaste destes materiais sem elevar muito o custo, uma vez que as HEAs são materiais mais nobres e produzir uma peça ou equipamento inteiramente destas ligas não seria economicamente competitivo com os materiais já utilizados nas aplicações [56]. A técnica de pulverização catódica com ligas de alta entropia tem sido utilizadas em aplicações biomédicas, e observou-se que os revestimentos produzidos apresentaram excelente resistência ao desgaste e boa biocompatibilidade em fluidos corporais simulados [55]. No entanto, esta técnica tem limitações quanto a uniformidade do filme produzido e ao tamanho do componente a ser revestido. No caso da indústria de papel e celulose, os objetos a serem revestidos são de grandes dimensões como tanques e, portanto, não seria viável a deposição de filmes finos em toda a superfície destes tipos de componentes. Além disso, de forma a garantir a resistência à corrosão, é imprescindível a deposição de filmes uniformes.

### **2.5.3 Metalurgia do pó**

Apenas uma pequena parte dos estudos reportados na literatura (Figura 17) utilizaram a técnica de metalurgia do pó como rota de síntese e processamento das ligas de alta entropia.

A rota de processamento por metalurgia do pó é realizada através da técnica de moagem de alta energia (*mechanical alloying*). O processo de moagem de alta energia envolve repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio, fratura das partículas e resoldagem à frio das partículas através das constantes colisões entre as esferas, o pó e as paredes do recipiente [56]. A Figura 20 ilustra os fenômenos de fratura e soldagem durante a colisão das superfícies das bolas com as partículas de pó ou da colisão da bola com as partículas de pó em contato com a superfície do moinho durante a moagem de alta energia. Durante estes processos de deformação, fratura e soldagem ocorre o processo difusional dos elementos presentes no moinho, produzindo uma liga homogênea com microestrutura muitas vezes nanocristalina ou até amorfa [56,91].

Este processo tem sido cada vez mais utilizado devido à menores custos de fabricação de ligas de alta entropia nanocristalinas e por resultarem em microestruturas mais homogêneas e em materiais com melhores características de densificação [92]. Estudos na literatura, como o desenvolvido por Varalakshmi, Kamaraj e Murty [93], apontam experiências bem sucedidas na utilização desta técnica para fabricação de HEAs nanocristalinas que resultaram em ligas com excelente desempenho. No entanto, a moagem de alta energia possui algumas desvantagem e limitações, como por

exemplo: a possível contaminação do meio de moagem, a adequação dos parâmetros de moagem e o fato de que, na maioria dos casos, o produto é pó e requer consolidação subsequente em forma de *bulk* [94]. No caso das ligas de alta entropia, a não contaminação do ambiente de processamento é mais importante e ainda que hajam formas de minimizar a contaminação, essa condição não é a mais favorável. A limitação da obtenção do material em pó também é crítico pois, se houver restrição do material produzido com relação a mudanças quanto crescimento de grãos ou recristalização, e as temperaturas do processo de consolidação produzirem tais modificações, este processo poderá ser considerado inviável [94].

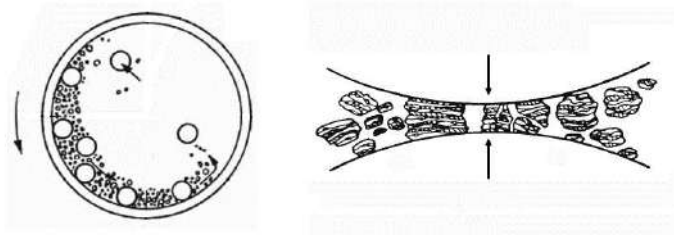


Figura 20. Ilustração do processo de moagem de alta energia e dos fenômenos de fratura e soldagem durante a colisão das superfícies das bolas com as partículas de pó ou da colisão da bola com as partículas de pó em contato com a superfície do moinho (Adaptado de [95]).

Portanto, em vista das vantagens e desvantagens dos três processos mais comumente utilizados na fabricação das ligas de alta entropia mostradas anteriormente, o processamento por fundição é considerado o mais adequado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 LIGAS PROPOSTAS

A seleção dos elementos utilizados na composição das ligas propostas foi feita baseada em três critérios. O primeiro critério foi a triagem de elementos melhor posicionados na tabela de potenciais padrão de redução, ou seja, aqueles que possuem potenciais positivos ou que sejam pouco negativos. Na Tabela 1 encontram-se os potenciais padrão de redução de alguns elementos puros. O segundo critério foi o efeito que estes elementos provocam em ligas convencionais, como os aços. O terceiro critério foi a viabilidade econômica e, portanto, a escolha foi feita por aqueles que possuem o custo mais competitivo. A partir desta seleção, foram propostas três famílias: FeCrNbNi, FeCrNbZr e FeCrCu. Em cada um destes, foram propostas diferentes ligas com adições de elementos como Al, Cu, Sn, Mn e Mo em composições equiatômicas e não-equiatômicas de forma a buscar microestruturas e propriedades promissoras. Na Tabela

8 são apresentadas características dos elementos utilizados nas composições desenvolvidas neste trabalho.

Tabela 8. Características dos elementos utilizados nas ligas deste estudo [96].

Elemento	Raio atômico (pm)	Eletronegatividade	Temperatura de Fusão (°C)	Massa atômica (u)	Número Atômico
Fe	140	1,83	1538	55,845	26
Cr	140	1,66	1907	51,996	24
Nb	146	1,60	2477	92,906	41
Ni	124	1,91	1455	58,693	28
Zr	160	1,33	1855	91,224	40
Cu	128	1,90	1085	63,546	29
Sn	140	1,96	231	118,710	50
Al	143	1,61	660	26,982	13
Mn	127	1,55	1246	54,938	25
Mo	139	2,16	2623	95,960	42

### 3.1.1 FeCrNbNi

Foram sugeridas composições com adições de Al, Cu, Zr e Sn. Portanto, as ligas sugeridas da família FeCrNbNi foram:

- FeCrNbNiCu
- FeCrNbNiAl
- FeCrNbNiCuAl
- FeCrNbNiZr
- FeCrNbNiZrSn

### 3.1.2 FeCrNbZr

Foram sugeridas composições com adições de Sn, Cu e Mo. Portanto, as ligas sugeridas da família FeCrNbZr foram:

- FeCrNbZrSn
- FeCrNbZrCu
- FeCrNbZrCuSn
- FeCrNbZrSnMo

### 3.1.3 FeCrCu

Para esta família foi sugerida apenas uma composição com adição de Al e Mn. Portanto, a liga sugerida foi:

- FeCrCuAlMn

### 3.2 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Através de simulações computacionais realizadas no software Thermo-Calc® foram obtidos os diagramas de resfriamento para cada composição de liga proposta em uma faixa de temperatura entre 500°C a 2500°C. Os cálculos termodinâmicos foram realizados baseados no banco de dados das ligas de alta entropia (TCHEA1), das ligas de titânio (TTTTI3) e das ligas de zircônio (TTZR1).

A partir das curvas de resfriamento foi possível obter informações sobre a fração molar das fases presentes em função da temperatura e, conseqüentemente, selecionar as ligas mais interessantes e consideradas promissoras para este estudo. Este processo de simulação e seleção das ligas foi dividida em duas etapas conforme indicado na Figura 21.

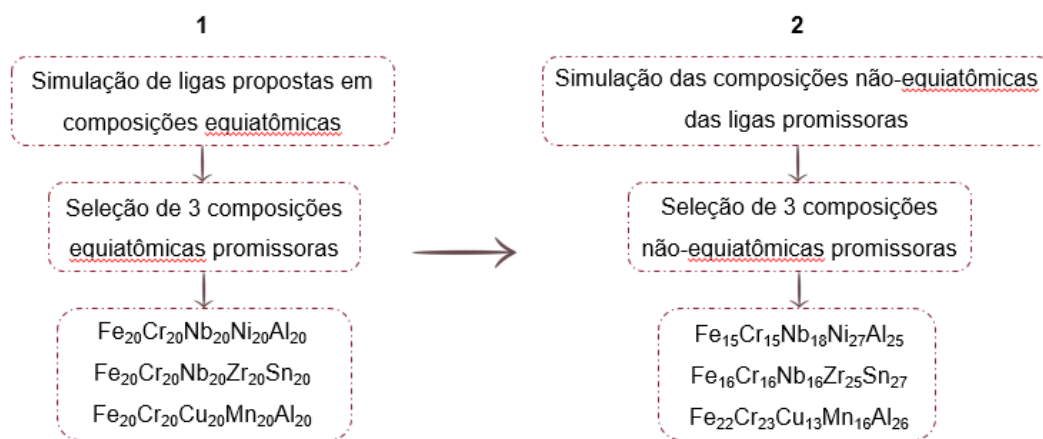


Figura 21. Metodologia utilizada para simulação e seleção das ligas.

Na primeira etapa, as dez ligas propostas (seções 3.1.1.1, 3.1.1.2 e 3.1.1.3) foram simuladas em composições equiatômicas de forma a compreender a evolução das fases em cada uma delas. A partir desses resultados foram selecionadas apenas três das dez ligas:  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Sn}_{20}$  e  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Al}_{20}$ . Os critérios utilizados para a seleção dessas ligas foram: número de fases presentes (no máximo três), tipos (soluções sólidas e compostos intermetálicos), porcentagem e composição de fases.

Em seguida, foram propostas diversas composições não-equiatômicas para essas ligas de forma a adequar o material para uma constituição de fases e um arranjo microestrutural ainda mais interessante. Para isso, determinados elementos foram favorecidos (estabilizadores das fases desejadas), estando presentes em maiores proporções atômicas, em detrimento de outros (que beneficiam a formação de certas

fases não desejadas). Assim, foram selecionadas as ligas de composições não-equiatômicas mais promissoras:  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$ ,  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  e  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$ .

### 3.3 LIGAS PROMISSORAS

Para a realização da fusão das ligas escolhidas, foram utilizados elementos de elevada pureza. As informações dos elementos utilizados na produção das ligas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Informações sobre os elementos utilizados para fabricação das ligas promissoras.

Elemento	Fabricante	Forma	Pureza (%)
<b>Ferro</b>	Aldrich	Pedaços metálicos	99,98
<b>Cromo</b>	Puratronic	Pedaços metálicos	99,997
<b>Nióbio</b>	Doador pela CBMM	Fitas	99,70
<b>Níquel</b>	Votorantim	Pedaços metálicos	99,90
<b>Alumínio</b>	Aldrich	Pellets	99,99%
<b>Zircônio</b>	Doador pela INB	Pedaços metálicos	99,99%
<b>Estanho</b>	-	Pedaços metálicos	-
<b>Cobre</b>	Alfa Aesar	Pó prensado	99,00
<b>Manganês</b>	Merck	Pedaços metálicos	99,0

### 3.4 FUSÃO DAS LIGAS PROMISSORAS

A quantidade adicionada de cada elemento para formar 10 g da composição desejada da liga fundida foi determinada pelo percentual atômico de cada elemento. Os elementos foram pesados individualmente em uma balança de precisão de 0,0001 g. As massas de cada elemento requeridas e reais para cada liga estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Massas requerida e real dos elementos para fabricação de um lingote de 10 g de cada liga.

<b>Elemento</b>	<b>Massa requerida (g)</b>	<b>Massa real (g)</b>
<b>Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub></b>		
<b>Fe</b>	1,5095	1,5108
<b>Cr</b>	1,4055	1,4111
<b>Nb</b>	3,0136	3,0164
<b>Ni</b>	2,8558	2,8557
<b>Al</b>	1,2156	1,2163
<b>Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub></b>		
<b>Fe</b>	1,02730	1,0281
<b>Cr</b>	0,9565	0,9582
<b>Nb</b>	1,7090	1,7076
<b>Zr</b>	2,6221	2,6292
<b>Sn</b>	3,6851	3,6863
<b>Fe<sub>22</sub>Cr<sub>23</sub>Cu<sub>13</sub>Mn<sub>16</sub>Al<sub>26</sub></b>		
<b>Fe</b>	2,5431	2,5489
<b>Cr</b>	2,4754	2,4780
<b>Cu</b>	1,7099	1,7110
<b>Mn</b>	1,8195	1,8220
<b>Al</b>	1,4521	1,4532

A fusão das ligas foi realizada em um forno elétrico a arco Bühler VARIO 400 (Figura 22), com eletrodo de tungstênio e em um prato de cobre resfriado a água, localizado no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT) COPPE/UFRJ.

Os parâmetros de processo para a fusão foram:

- Pressão: 400 mbar de gás inerte de alta pureza (Ar)

- Corrente
  - $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$ : entre 60 A e 90 A;
  - $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ : entre 90 A e 290 A;
  - $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ : entre 45 A e 220 A.

Antes de realizar a fusão das ligas foi feita a fusão de um lingote de zircônio que é utilizado com o objetivo de capturar qualquer oxigênio residual que tenha ficado retido na câmara após o processo de purga e alto vácuo. A sequência de etapas para realização da fusão está descrita a seguir:

1. Limpeza da câmara, do prato de cobre e do eletrodo com um papel embebido em álcool etílico de forma a evitar quaisquer contaminações;
2. Introdução e arrumação da carga no cadinho;
3. Introdução do lingote de zircônio que servirá como capturador de oxigênio;
4. Fechamento da câmara;
5. Realização de três purgas com argônio e vácuo até  $5,5 \times 10^{-2}$  bar;
6. Realização de alto vácuo até  $8 \times 10^{-4}$  bar;
7. Inserção de argônio na câmara para fusão até 400 mbar;
8. Fusão e refusão da carga para formação do lingote;
9. Realização de vácuo para a retirada do argônio;
10. Introdução de ar na câmara;
11. Retirada do lingote.



Figura 22. Forno de fusão a arco Bühler VARIO 400.



Para a obtenção dos lingotes, as ligas foram fundidas. Após a fusão, os lingotes foram girados 180°C para a verificação do aspecto superficial e, para melhorar a homogeneização, foram refundidas uma única vez. Esse procedimento foi realizado através de um manipulador de amostra presente no forno que permite a manipulação do material sem a necessidade de abertura da câmara. O resfriamento foi realizado dentro do próprio forno.

### **3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL**

#### **3.5.1 Difração de raios-X (DRX)**

O ensaio de DRX permitiu identificar as fases presentes após a fusão para todas as ligas. O difratômetro utilizado para a realização do teste de DRX é da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, instalado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM), com monocromador de grafite e radiação de cobre Cu-K $\alpha$  onde o comprimento de onda é  $\lambda = 1,5457 \text{ \AA}$ . As identificações das fases foram feitas com a utilização do programa Powdercell e da base de dados do livro *Pearson's Handbook Desk Edition* [97] e da base de estruturas cristalinas ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* [98]. As condições para os testes de DRX foram: varredura contínua, em um intervalo de 10 a 90°, passo de 0,02° e velocidade de 2°/min.

#### **3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo a caracterização microestrutural das ligas após a fusão.

A preparação das amostras consistiu nas etapas consecutivas de lixamento com lixas SiC: 100, 220, 320, 600 e 1200, polimento em panos com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  e ataque químico com solução 2ml HF + 20ml HNO<sub>3</sub> + 250ml H<sub>2</sub>O por 20 segundos para as ligas Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> e Fe<sub>22</sub>Cr<sub>23</sub>Cu<sub>13</sub>Mn<sub>16</sub>Al<sub>26</sub>, e por 10 segundos para a liga Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub>.

Os microscópios utilizados para a caracterização microestrutural foram o JEOL JSM 6460-LV localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise, e o Tescan – Vega 3 instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica. Ambos foram utilizados para análise da morfologia das ligas com sinal de elétrons secundários a 20 kV. Para análise da composição foi utilizado apenas o primeiro microscópio, com sinal de elétrons retroespalhados para a análise da composição a 15 kV e para a identificação das fases foi utilizado o EDS NORAN System Six 200.

### 3.6 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

Para avaliar a resistência à corrosão das ligas fundidas e tratadas em temperatura ambiente foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica.

A primeira etapa do ensaio se referiu a preparação das amostras. Esta consistiu em soldar um fio de cobre em uma das faces da amostra utilizando cola prata, embutir a frio em resina, lixar até a lixa SiC 1200 e polir com os panos com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Para evitar qualquer efeito das bordas das amostras com a resina de embutimento, as bordas foram cobertas com base, sendo que a área útil de ensaio foi de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$ .

O equipamento utilizado para a realização das medidas foi o potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 100, um computador para a aquisição dos dados e um béquer de 500 ml. O eletrodo de calomelano saturado (Pt, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl<sub>sat</sub> – ECS) foi utilizado como referência para medir o potencial da amostra e o contra-eletrodo de platina foi usado para promover a corrente entre a amostra e o contra-eletrodo. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente em solução aquosa de 3,75M NaOH (pH: 12,5).

Para as curvas de polarização catódica aplicou-se uma varredura do potencial, em circuito aberto ( $E_0$ ), até atingir um potencial de -2 V. Para a polarização anódica, foi realizada uma varredura do potencial em circuito aberto até atingir um potencial de 2 V usando uma velocidade de varredura de 600 mV/h. A partir destes dados é possível obter curvas que relacionam a densidade de corrente com o potencial como mostrado na Figura 23. Para a determinação do potencial de circuito aberto foi necessário aguardar 10 minutos para estabilização do potencial do conjunto e, em seguida, foi realizada a programação para a fixação do potencial de circuito aberto como sendo o potencial obtido após 10 minutos de aferição.

O primeiro passo foi ensaiar a amostra sob sobrepotenciais catódicos. Em seguida, a amostra foi ensaiada em sobrepotenciais anódicos. É essencial que as etapas do ensaio ocorram nesta ordem uma vez que não há corrosão da amostra na região catódica.

Para determinar a corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) foi utilizado o software OriginPro 8.5 e o método usado compreende as seguintes etapas:

1. Através do recurso “*data selector*”, realiza-se a seleção da região onde se considera que a curva desvia da linearidade (reta de Tafel) tanto para a curva catódica quanto para anódica;

2. Com o auxílio da ferramenta “*Analysis-Fitting-Linear fit*”, constrói-se um gráfico linear no intervalo de dados encontrado na etapa 1. O ponto em que as duas curvas (reta catódica e anódica de Tafel) se cruzam é utilizado para o cálculo da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) (Figura 23).

Os valores dos potenciais de pite ( $E_{pit}$ ) e corrosão ( $E_{corr}$ ) podem ser obtidos diretamente do gráfico sem a necessidade de cálculos, como é possível ver na Figura 23.

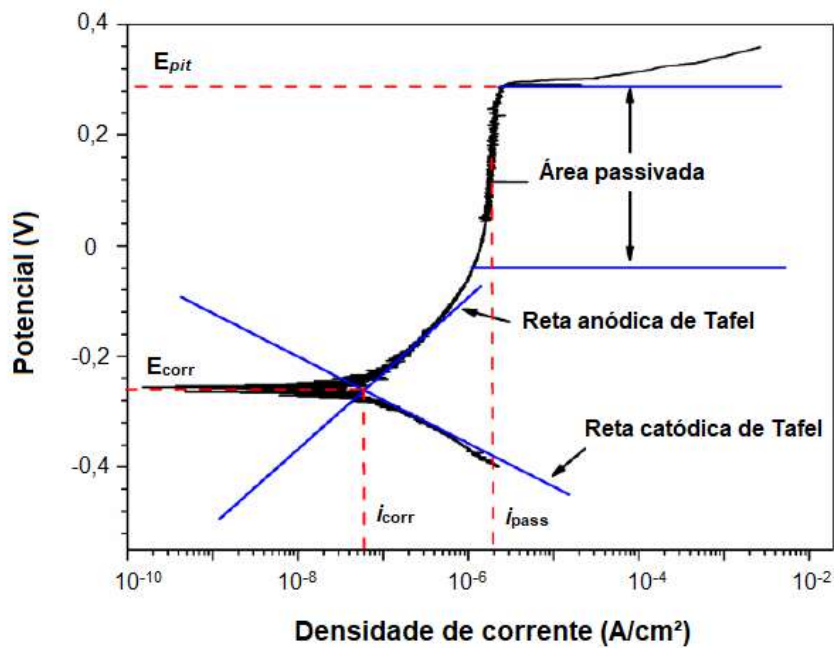


Figura 23. Curva potencial vs. densidade de corrente resultante do ensaio de polarização e as informações que podem ser obtidas a partir dela (Adaptado de [11]).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Nessa seção serão apresentados os diagramas de resfriamento simulados para cada liga proposta e também serão apresentados em tabelas individuais a probabilidade de cada elemento ocupar os sítios das fases e as frações molares das fases presentes à 500°C. Através da análise dos resultados obtidos nas simulações (ex: tipo de fases previstas e suas prováveis composições e proporções molares), serão selecionadas as ligas promissoras. É importante ressaltar que o objetivo é buscar a formação de uma fase, preferencialmente solução sólida, ou uma microestrutura bifásica similar à proposta dos aços duplex que visam otimizar as propriedades do material.

O símbolo “#” ao lado da identificação de algumas fases é utilizado para denotar uma fase de estrutura igual, mas de composição diferente de outra fase já existente naquele diagrama. A composição das fases é apresentada em função da probabilidade de ocupação dos átomos de cada elemento em cada sítio. Estes sítios se referem a cada espaço distinto da estrutura cristalina como, por exemplo, em uma estrutura do tipo AB, há dois sítios sendo um, o sítio 1 ocupado predominantemente por átomos de A e o outro, o sítio 2 ocupado por átomos de B.

#### 4.1.1 Ligas Propostas

##### 4.1.1.1 Família FeCrNbNi

As Figuras 24 a 29 representam as curvas de resfriamento obtidas por simulação computacional para as ligas equiatômicas FeCrNbNiCu, FeCrNbNiAl, FeCrNbNiCuAl, FeCrNbNiZr e FeCrNbNiZrSn, respectivamente.

- FeCrNbNiCu

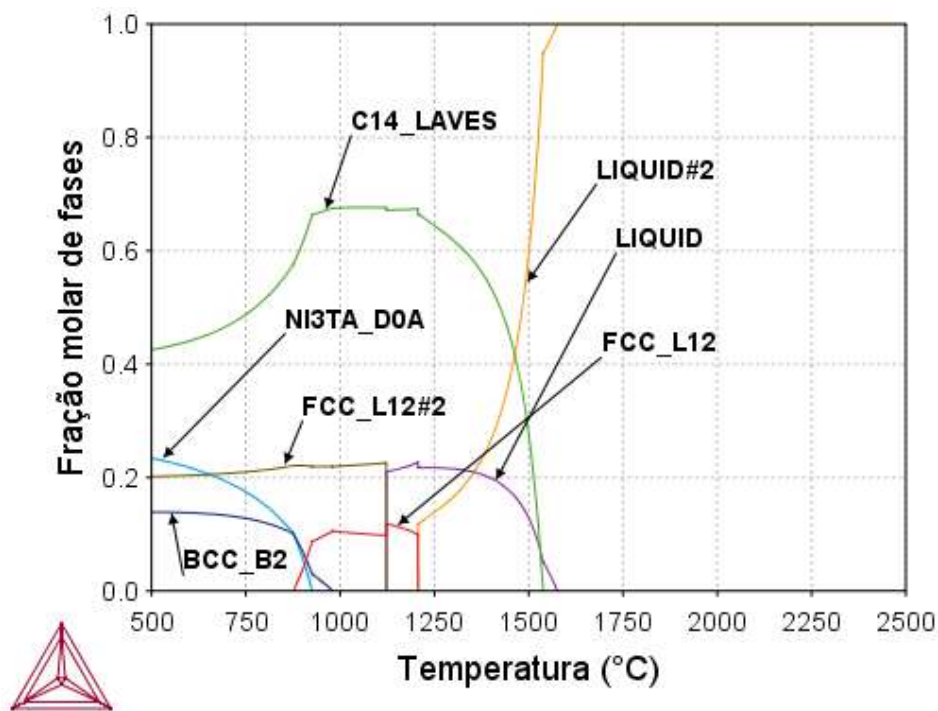


Figura 24. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbNiCu (Base de dados TCHEA1).

O processo de solidificação na liga FeCrNbNiCu (Figura 24) inicia-se a, aproximadamente, 1540°C com a formação da fase C14\_LAVES. A partir de 1200°C é dado início a formação da fase FCC\_L12 (cúbica de face centrada) seguida da formação

de uma segunda fase cúbica de face centrada, FCC\_L12#2 a 1120°C, temperatura na qual a liga se torna completamente solidificada. Próximo à 1000°C, a fase FCC\_L12 começa a dar lugar a fase BCC\_B2 (cúbica de corpo centrada) até que a primeira deixa de existir em 870°C. Um comportamento similar acontece, próximo à 900°C, para a fase C14\_LAVES que dá lugar a formação da fase NI3TA\_D04 e tem sua fração molar consideravelmente reduzida devido à continuação do processo de transformação das fases BCC\_B2 e NI3TA\_D04.

De acordo com a análise do diagrama da Figura 24 e dos processos de solidificação e transformação de fases nele ilustrados, a liga FeCrNbNiCu apresenta quatro fases sólidas, sendo estas: C14\_LAVES, NI3TA\_D04, FCC\_L12#2 e BCC\_B2. A Tabela 11 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 12 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 11. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbNiCu.

<b>FeCrNbNiCu</b>					
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>C14_LAVES</b>	<b>NI3TA_D04</b>	<b>FCC_L12#2</b>	<b>BCC_B2</b>
<b>1</b>	Fe	63,38	3,64	0,07	5,43
	Cr	22,91	1,13	0,01	94,50
	Nb	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ni	13,70	95,22	1,77	0,07
	Cu	0,00	0,00	98,15	0,00
<b>2</b>	Fe	0,11	0,01	0,07	5,43
	Cr	0,00	0,00	0,01	94,45
	Nb	99,10	99,99	0,00	0,00
	Ni	0,44	0,00	1,77	0,07
	Cu	0,35	0,00	98,15	0,00

Tabela 12. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga FeCrNbNiCu.

<b>FeCrNbNiCu</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>C14_LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	41%
<b>NI3TA_D04</b>	A <sub>m</sub> B <sub>n</sub>	22%
<b>FCC_L12#2</b>	AB <sub>3</sub>	20%
<b>BCC_B2</b>	AB	17%

Esta liga é constituída principalmente de compostos intermetálicos (C14\_LAVES e NI3TA\_D04) presentes, no total, em 63%, enquanto as soluções sólidas (BCC\_B2 e FCC\_L12) estão presentes em proporções inferiores, totalizando 37%.

A composição microestrutural desta liga não é interessante para a proposta deste trabalho. Primeiramente, a liga é composta por, além das soluções sólidas, dois tipos diferentes de compostos intermetálicos que estão presentes majoritariamente. Segundo, estes são, geralmente, considerados frágeis [99] e por conterem certo teor de cromo, ainda que pequeno como no caso do composto do tipo NI3TA\_D04, empobrecem a matriz, tendendo a reduzir a capacidade da liga de resistir a ambientes corrosivos uma vez que a fase não se encontra em proporção expressiva [100]. Outra razão é que, de acordo com a Tabela 11, as fases BCC\_B2 e FCC\_L12 são basicamente compostas por Cu e Cr puros, respectivamente, indicando a imiscibilidade dos mesmos.

Uma alternativa seria alterar a fração atômica dos elementos de forma a solubilizar ou incorporar o Cu e o Cr em uma outra fase que não seja deletéria, reduzir ou eliminar consideravelmente as fases deletérias e propiciar o aumento da solução sólida. No entanto, este processo é dificultado pelo fato das fases totalizarem uma alta fração molar e serem constituídas por elementos diferentes. Ou seja, não há elementos comuns para serem reduzidos ou favorecidos sem que se altere a composição das outras fases na intenção oposta a que se deseja (reduzir ou aumentar a fração). Nessa tentativa, até mesmo novas fases indesejadas podem ser formadas.

Em virtude dos aspectos argumentados acima, esta composição foi descartada como possível opção de estudo.

- FeCrNbNiAl

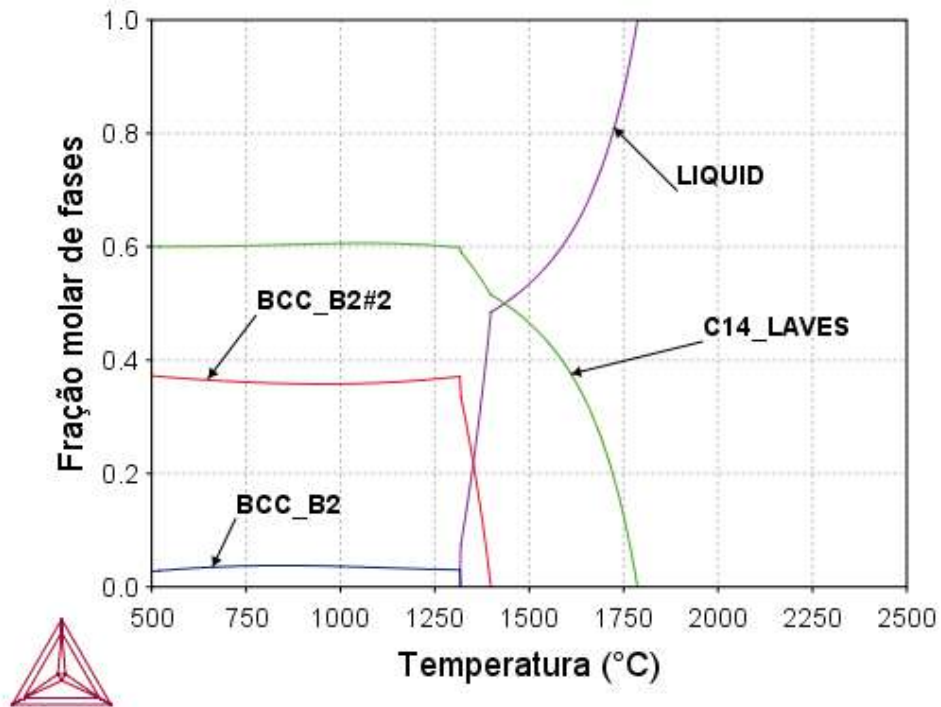


Figura 25. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbNiAl (Base de dados: TCHEA1).

O processo de solidificação para a liga FeCrNbNiAl inicia-se à aproximadamente 1760°C com a formação da fase C14\_LAVES. À aproximadamente 1400°C é dado início à solidificação da fase BCC\_B2#2 (cúbica de corpo centrado), onde a liga se torna completamente solidificada, seguida da formação de outra fase cúbica de face centrada, BCC\_B2, à aproximadamente 1300°C.

Então, conforme a análise do diagrama da Figura 25 e dos processos de solidificação nele ilustrados, a liga FeCrNbNiAl apresenta três fases sólidas, sendo estas: C14\_LAVES, BCC\_B2#2 e BCC\_B2. A Tabela 13 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 14 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 13. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbNiAl.

<b>FeCrNbNiAl</b>				
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>C14_LAVES</b>	<b>BCC_B2#2</b>	<b>BCC_B2</b>
<b>1</b>	Fe	48,57	0,44	1,46
	Cr	41,51	0,03	98,20
	Nb	0,00	0,00	0,00
	Ni	4,20	99,53	0,00
	Al	5,72	0,00	0,34
<b>2</b>	Fe	0,01	2,33	1,46
	Cr	0,11	0,91	98,20
	Nb	99,86	0,07	0,00
	Ni	0,02	0,26	0,00
	Al	0,00	96,43	0,34

Tabela 14. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga FeCrNbNiAl.

<b>FeCrNbNiAl</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>C14_LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	60%
<b>BCC_B2#2</b>	AB	38%
<b>BCC_B2</b>	AB	2%

A liga FeCrNbNiAl é composta 60% pela fase C14\_LAVES e um total de 40% de fase solução sólida cúbica de corpo centrada, BCC\_B2#2 e BCC\_B2. Como já mencionado para a liga anterior, a fase C14\_LAVES possui, em geral, um efeito deletério aos materiais por ser frágil, está presente em grande proporção – diferentemente do que em geral ocorre em materiais convencionais – e, no caso específico desta composição, retém átomos de elementos importantes para resistência à corrosão que poderiam estar melhor distribuídos em outras fases como a solução sólida. No entanto, é importante entender que, por serem ligas à base de Fe-Cr, a formação da fase tipo laves é quase inevitável e, então, se for possível o estabelecimento de uma microestrutura bifásica composta por elementos resistentes à corrosão, pode ocorrer a manutenção desta propriedade. Além disso, essa nova classe de materiais ainda se encontra em caráter exploratório, sendo importante entender como essa fase se comporta nas ligas multicomponentes. Portanto, essa microestrutura pode ser considerada interessante.



Primeiramente, o número de fases é reduzido sendo uma delas solução sólida em grande proporção (praticamente duas fases se encontram presentes uma vez que a fase BCC\_B2 existe em apenas 2% da composição microestrutural da liga). Além disso, pode ser possível reduzir a fração da fase BCC\_B2 por resfriamento rápido e diferentes estequiometrias podem permitir um novo balanço de fases, tentando se aproximar de uma proporção de 50% de cada fase.

Portanto, esta é uma liga em potencial para a aplicação proposta neste estudo e serão simuladas composições não-equiatômicas para aperfeiçoamento das fases contidas nela.

- **FeCrNbNiCuAl**

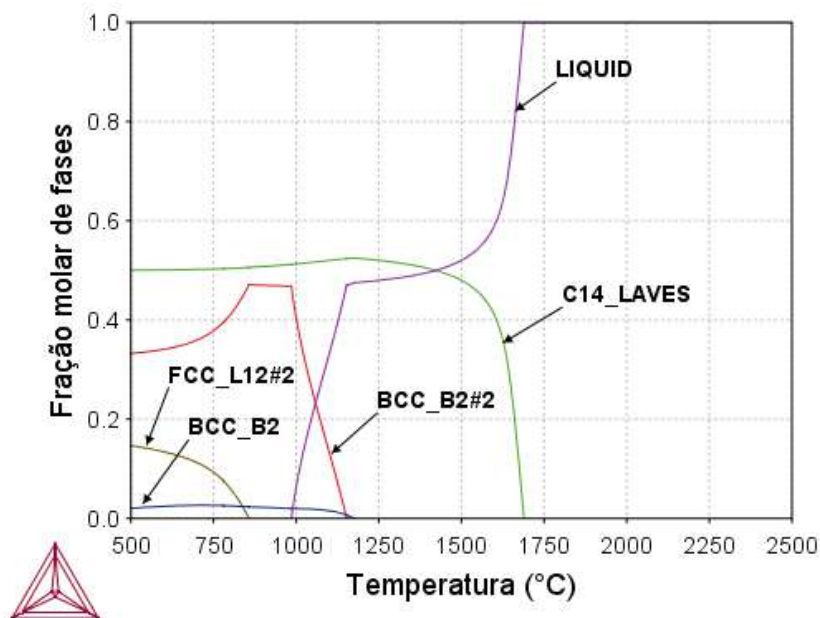


Figura 26. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbNiCuAl (Base de dados: TCHEA1).

A liga FeCrNbNiCuAl tem seu processo de solidificação iniciado com a formação da fase C14\_LAVES à aproximadamente 1700°C. Próximo a 1160°C duas novas fases cúbicas de corpo centrado, BCC\_B2 e BCC\_B2#2, começam a se solidificar. A liga se torna completamente solidificada próximo a 1000°C. Em aproximadamente 860°C, a fase BCC\_B2#2 tem sua fração molar continuamente reduzida devido à transformação parcial em FCC\_L12#2 que, por sua vez, tem aumento da sua fração molar com a redução da temperatura, o que mostra que parte da fase cúbica de corpo centrada é transformada em cúbica de face centrada.

Assim, de acordo com a análise do diagrama da Figura 26 e dos processos de solidificação nele mostrados, a liga FeCrNbNiCuAl apresenta quatro fases sólidas, sendo estas: C14\_LAVES, BCC\_B2#2, FCC\_L12#2 e BCC\_B2. A Tabela 15 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 16 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 15. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbNiCuAl.

<b>FeCrNbNiCuAl</b>					
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>C14_LAVES</b>	<b>BCC_B2#2</b>	<b>FCC_L12#2</b>	<b>BCC_B2</b>
<b>1</b>	Fe	67,40	1,03	0,02	1,37
	Cr	27,94	0,00	0,00	98,42
	Nb	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ni	1,80	88,55	1,41	0,00
	Cu	2,63	10,42	90,76	0,00
	Al	0,24	0,00	7,79	0,21
<b>2</b>	Fe	0,00	0,55	0,02	1,37
	Cr	0,03	0,00	0,00	98,42
	Nb	99,96	0,02	0,00	0,00
	Ni	0,00	0,26	1,41	0,00
	Cu	0,00	15,93	90,76	0,00
	Al	0,00	83,24	7,79	0,21

Tabela 16. Fases e suas frações molares à 500 °C presentes na liga FeCrNbNiCuAl.

<b>FeCrNbNiCuAl</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>C14_LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	50
<b>BCC_B2#2</b>	AB	34
<b>FCC_L12#2</b>	AB	15
<b>BCC_B2</b>	AB	1

A liga FeCrNbNiAl é composta 60% pela fase C14\_LAVES, 34% por BCC\_B2#2, 15% por FCC\_L12#2 e 1% pela BCC\_B2. Nesta composição, ainda que átomos de Cu tenham a probabilidade de ocupar sítios da fase BCC\_B2#2, a fase FCC\_L12#2, por ser majoritariamente composta por Cu, a tendência é que este elemento permaneça imiscível. Portanto, a liga não é considerada promissora.

- FeCrNbNiZr

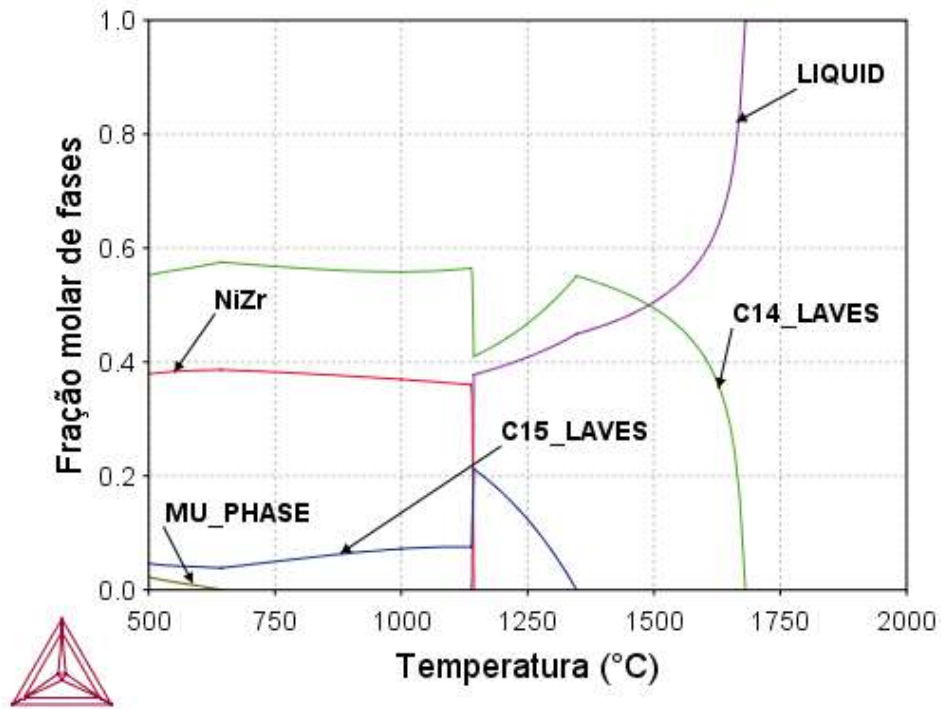


Figura 27. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbNiZr (Base de dados: TCHEA1).

Para a liga FeCrNbNiZr o processo de solidificação se inicia com a formação da fase C14\_LAVES à, aproximadamente, 1630°C. Em torno de 1400°C é dado o início a formação de uma nova fase de laves, C15\_LAVES, a partir da transformação parcial da fase C14\_LAVES. Em seguida, próximo à 1180°C, a fase NiZr começa a formar e a liga se torna totalmente sólida. A última fase a ser formada é a MU\_PHASE, próximo a 680°C, em decorrência de uma transformação parcial da fase C14\_LAVES.

Assim, de acordo com a análise do diagrama da Figura 27 e dos processos de solidificação nele mostrados, a liga FeCrNbNiZr apresenta quatro fases sólidas, sendo estas: C14\_LAVES, NiZr, C15\_LAVES e MU\_PHASE. A Tabela 17 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 18 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 17. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbNiZr.

<b>FeCrNbNiZr</b>					
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>C14_LAVES</b>	<b>C15_LAVES</b>	<b>NiZr</b>	<b>MU_PHASE</b>
<b>1</b>	Fe	49,74	31,40	0,00	75,18
	Cr	48,43	62,01	0,00	0,00
	Nb	0,39	0,00	0,00	24,82
	Ni	1,44	6,59	100,00	0,00
	Zr	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>2</b>	Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
	Nb	99,87	46,78	0,00	100,00
	Ni	0,00	0,00	0,00	0,00
	Zr	0,13	53,22	100,00	0,00
<b>3</b>	Fe	0,00	0,00	0,00	93,26
	Cr	0,00	0,00	0,00	1,52
	Nb	0,00	0,00	0,00	0,19
	Ni	0,00	0,00	0,00	5,03
	Zr	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>4</b>	Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,19
	Nb	0,00	0,00	0,00	99,81
	Ni	0,00	0,00	0,00	0,00
	Zr	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 18. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga FeCrNbNiZr.

<b>FeCrNbNiZr</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>C14_LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	57%
<b>C15_LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (cúbica)	3%
<b>NiZr</b>	AB	39%
<b>MU_PHASE</b>	AB <sub>2</sub> C <sub>6</sub> D <sub>4</sub>	1%

A liga FeCrNbNiZr é composta por 58% C14\_LAVES, 2% C15\_LAVES, NiZr 39% e 1% MU\_PHASE. Ou seja, a liga é basicamente composta por compostos intermetálicos sendo a maior parte da composição considerada, em geral, frágil, mesmo considerando

que o resfriamento rápido do material fundido no forno poderia evitar a formação da MU\_PHASE, a existência da fase C15\_LAVES, mesmo que em fração baixa, faz com que essa composição seja interessante. Portanto, não é considerada promissora.

- **FeCrNbNiZrSn**

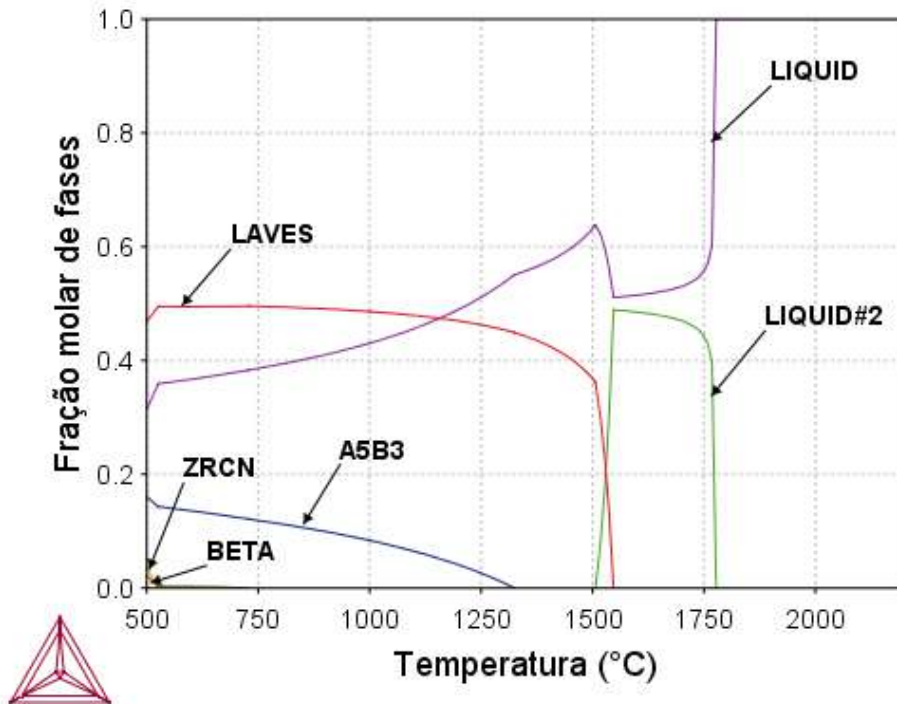


Figura 28. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbNiZrSn (Base de dados TTZr1).

A liga FeCrNbNiZrSn tem seu processo de solidificação iniciado em torno de 1510°C com a formação da fase LIVES. Em seguida, em aproximadamente 1330°C, a fase A5B3 começa a se formar. Em temperaturas próximas a 500°C são formadas duas novas fases, BETA e ZRCN a partir das fases LIQUID e LIVES. No entanto, é possível observar que, mesmo em 500°C, ainda há a presença de fase líquida e em grande proporção (Tabela 19).

Tabela 19. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga FeCrNbNiZrSn (Base de dados TTZr1).

FeCrNbNiZrSn	
Fases	Frações molar de fases (%)
LAVES	49%
LIQUID	32%
A5B3	17%
ZrCN	1%
BETA	1%

A base de dados utilizada para a geração deste diagrama foi a de ligas de zircônio (TTZr1) uma vez que a base de dados para ligas de alta entropia se encontra ainda incompleta e, portanto, não possui todos os elementos presentes na composição desta liga. Para confirmar o resultado, foi utilizada outra base de dados que possui os elementos presentes nesta composição. Esta base de dados é a de ligas de titânio (TTTi) e o diagrama de resfriamento gerado através desta se encontra na Figura 29.

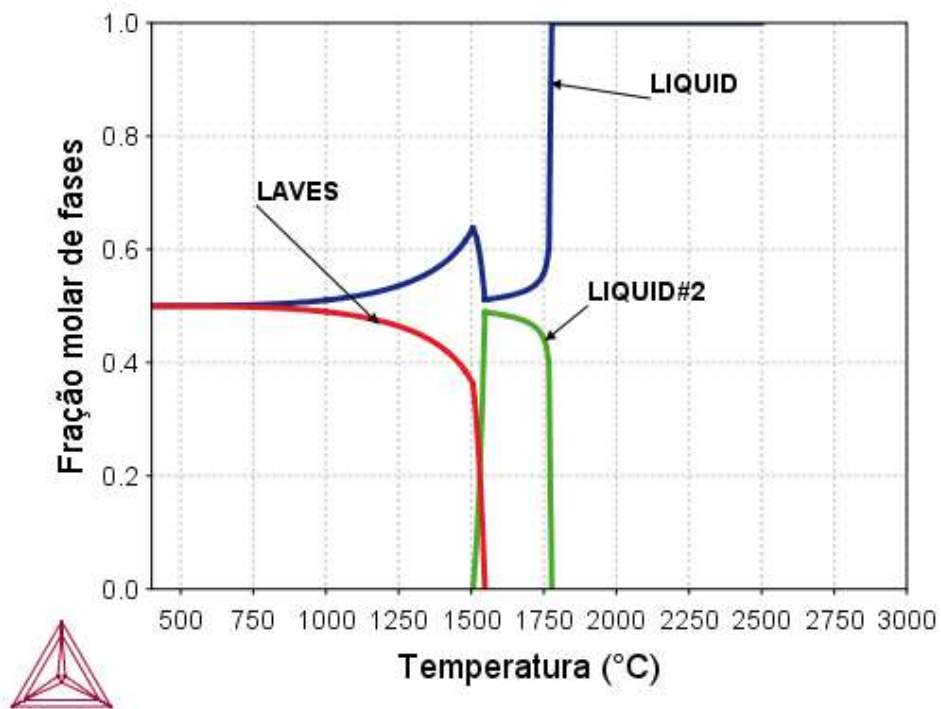


Figura 29. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbNiZrSn (Base de dados TTTi).

De acordo com a Figura 29, a liga FeCrNbNiZrSn inicia a solidificação em aproximadamente 1500 °C com a formação da fase LAVES, sendo esta a única fase a se formar. Ou seja, este diagrama não prevê a formação das fases A5B3, BETA e ZRCN como visto na Figura 28. No entanto, assim como no diagrama previsto pela base de dados TTZr1, a previsão pela base de dados TTTi também é de permanência da fase líquida até a temperatura de 500 °C estando estas fases presentes em frações equimolares (Tabela 20).

Este resultado pode ser explicado ou pela severa diferença entre o ponto de fusão do estanho comparado aos demais elementos (Tabela 8) ou pelo possível “gap” de informações nas bases de dados utilizadas uma vez que estas não são próprias para ligas de alta entropia.

Tabela 20. Fases e suas frações molares à 500 °C presentes na liga FeCrNbNiZrSn (Base de dados TTTi).

<b>FeCrNbNiZrSn</b>	
<b>Fases</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>LAVES</b>	50%
<b>LIQUID</b>	50%

Uma solução seria simular os diagramas de resfriamento para temperaturas próximas ao ponto de fusão do Sn (231°C). No entanto, é conhecida a limitação do programa Thermo-Calc em simulações para temperaturas inferiores a 500 °C onde o equilíbrio termodinâmico é altamente improvável devido à lenta difusão e, assim, os resultados não são considerados acurados [101]. Portanto, devido aos resultados obtidos e às limitações das bases de dados e das simulações, não foi possível analisar os diagramas de resfriamento de forma adequada e, assim, esta composição será descartada.

#### 4.1.1.2 Família FeCrNbZr

As Figuras 30 a 33 representam as curvas de resfriamento obtidas por simulação computacional para as ligas equiatômicas FeCrNbZrCu, FeCrNbZrSn, FeCrNbZrCuSn e FeCrNbZrSnMo, respectivamente.

- FeCrNbZrCu

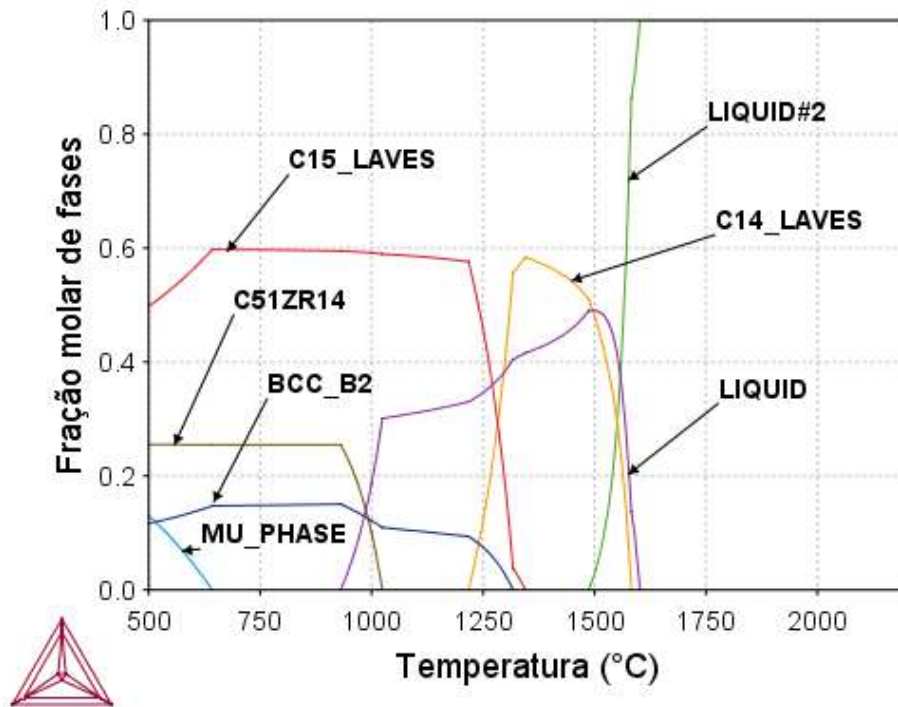


Figura 30. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbZrCu (Base de dados: TCHEA1).

A solidificação da liga FeCrNbZrCu inicia-se em, aproximadamente, 1590°C com a formação da fase C14\_LAVES. Em 1340°C, esta tem a sua fração molar continuamente reduzida até 1225°C, onde deixa de existir para promover a formação das fases C15\_LAVES, que se inicia a 1340°C, e BCC\_B2 que se inicia logo em seguida a 1320°C. Por volta de 1000°C, a fase C51ZR14 começa a precipitar a partir da fase líquida remanescente. À baixas temperaturas, próximo de 630°C, é formada a fase MU\_PHASE. Esta liga se torna completamente solidificada próximo de 930°C.

Assim, de acordo com a análise do diagrama da Figura 30 e dos processos de solidificação nele mostrados, a liga FeCrNbZrCu apresenta quatro fases sólidas, sendo estas: C15\_LAVES, C51ZR14, BCC\_B2 e MU\_PHASE. A Tabela 21 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 22 suas constituição e frações molares à 500°C.



Tabela 21. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbZrCu.

<b>FeCrNbZrCu</b>					
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>C15_LAVES</b>	<b>C51ZR14</b>	<b>BCC_B2</b>	<b>MU_PHASE</b>
<b>1</b>	Fe	46,85	0,00	0,38	75,33
	Cr	53,15	0	0,11	0,00
	Nb	0,00	0,00	99,42	24,67
	Zr	0,00	0,00	0,07	0,00
	Cu	0,00	100,00	0,02	0,00
<b>2</b>	Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
	Nb	22,75	0,00	100,00	100,00
	Zr	77,25	100,00	0,00	0,00
	Cu	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>3</b>	Fe	0,00	0,00	0,00	98,64
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,96
	Nb	0,00	0,00	0,00	0,39
	Zr	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cu	0,00	0,00	0,00	0,01
<b>4</b>	Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,08
	Nb	0,00	0,00	0,00	99,92
	Zr	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cu	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 22. Fases e suas frações molares à 500 °C presentes na liga FeCrNbZrCu.

<b>FeCrNbZrCu</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>C15_LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (cúbica)	52%
<b>C51ZR14</b>	A <sub>51</sub> B <sub>14</sub>	25%
<b>MU_PHASE</b>	AB <sub>2</sub> C <sub>6</sub> D <sub>4</sub>	12%
<b>BCC_B2</b>	AB	11%

A liga FeCrNbZrCu é composta por 52% de fase C15\_LAVES, 25% de C51ZR14, 12% de MU\_PHASE e 11% de BCC\_B2. Assim, a composição microestrutural desta liga não é classificada como potencial para este projeto. Primeiro, para este caso há grande

número de fases, em quantidades expressivas (mínimo de 11%) e, de acordo com as informações presentes na Tabela 21, há pouca possibilidade de solubilização ou redistribuição dos elementos nas fases previstas. Segundo, 64% da composição da liga é de compostos intermetálicos usualmente considerados frágeis (C15\_LAVES e MU\_PHASE), estando a fase de solução sólida BCC\_B2 presente minoritariamente. Assim, pode-se considerar que esta possui apenas pouca ou nenhuma contribuição.

Para obter uma composição microestrutural mais interessante, uma alternativa seria alterar a fração atômica dos elementos através de composições não-equiatômicas de forma a reduzir ou eliminar fases como C15\_LAVES e MU\_PHASE (esta principalmente uma vez que está presente em baixa fração) e favorecer a fase BCC\_B2. Para isso, elementos estabilizadores da solução sólida ccc (Fe, Cr e Nb) devem ser priorizados e os principais elementos dos intermetálicos devem ser reduzidos (Fe, Cr e Nb). No entanto, como mostrado acima, os elementos que devem ter seus teores reduzidos e aumentados são os mesmos. Isto posto, não há como induzir uma microestrutura mais interessante. Assim, esta liga não será considerada para esta aplicação.

- **FeCrNbZrSn**

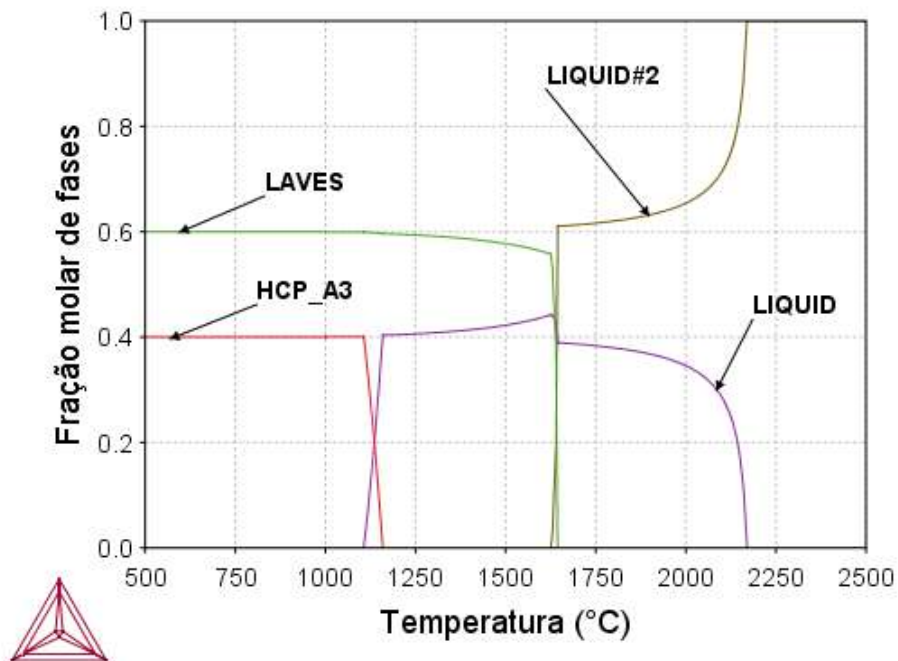


Figura 31. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbZrSn (Base de dados: TTTi).

A liga FeCrNbZrSn tem seu processo de solidificação iniciado em torno de 1625°C com a formação da fase LAVES. Em seguida, próximo à 1135°C, é formada a fase HCP\_A3. Assim, a temperatura de solidificação total da liga é 1135°C.

De acordo com a análise do diagrama da Figura 31 e dos processos de solidificação nele mostrados, a liga FeCrNbZrSn apresenta duas fases sólidas, sendo estas: LAVES e HCP\_A3. A Tabela 23 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 24 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 23. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbZrSn.

<b>FeCrNbZrSn</b>			
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>LAVES</b>	<b>HCP_A3</b>
<b>1</b>	Fe	49,99	0,00
	Cr	49,98	0,02
	Nb	0,03	0,00
	Ni	0,00	0,00
	Zr	0,00	49,98
	Sn	0,00	50,00
<b>2</b>	Fe	0,00	0,00
	Cr	0,01	0,00
	Nb	99,94	0,00
	Ni	0,00	0,00
	Zr	0,05	0,00
	Sn	0,00	0,00

Tabela 24. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga FeCrNbZrSn.

<b>FeCrNbZrSn</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Fração molar de fases (%)</b>
<b>LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	60
<b>HCP_A3</b>	A	40

A composição microestrutural da liga FeCrNbZrSn consiste em 60% de fase LAVES e 40% de fase HCP\_A3. Uma das ligas já consideradas promissoras para este estudo tem como solução sólida a fase cúbica de corpo centrado. Nesta composição, a fase de solução sólida é hexagonal compacta e, a possibilidade de estudar uma

segunda fase, com características diferentes, é interessante para entender qual estrutura e elementos potencializam a resistência à corrosão. Portanto, esta pode ser uma configuração interessante para a aplicação proposta neste estudo caso a constituição de fases seja aperfeiçoada. Com esse objetivo, através de composições não-equiatómicas, pode ser possível expandir a fração molar da fase hexagonal em detrimento a fase intermetálica.

Assim, esta é uma das ligas que foi considerada promissora e será avaliada mais a frente com relação a composições não-equiatómicas.

- **FeCrNbZrCuSn**

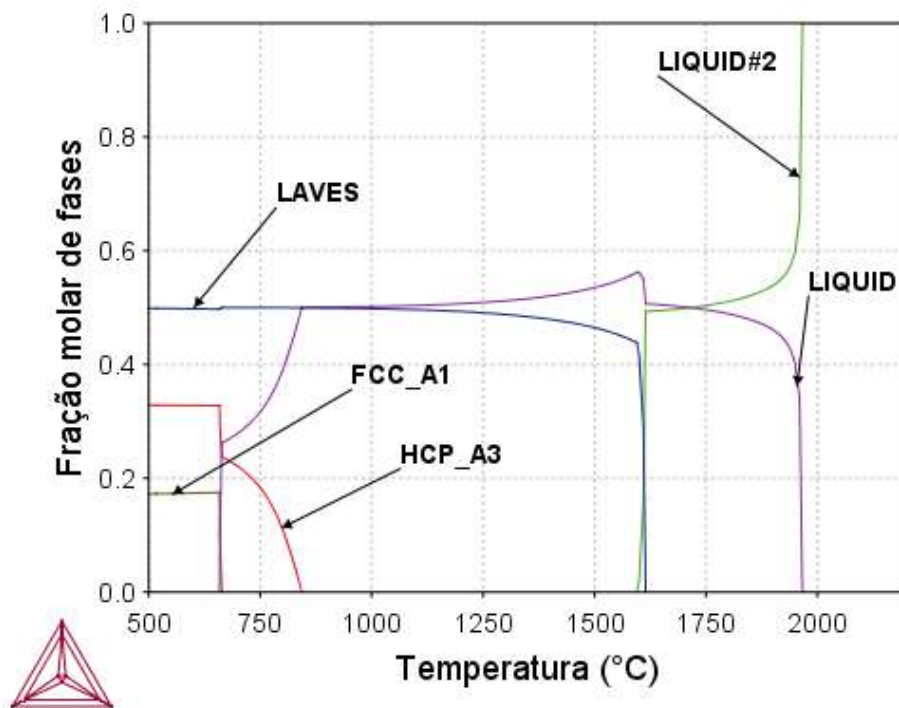


Figura 32. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbZrCuSn (Base de dados: TTTi).

A solidificação da liga FeCrNbZrCuSn se inicia a 1625°C com a formação da fase LAVES e essa se mantém como a única fase sólida até 840°C quando a fase HCP\_A3 (hexagonal de corpo centrado) se forma. Em seguida, em 670°C, a liga se solidifica por completo com a formação da fase FCC\_A1 (cúbica de face centrado).

De acordo com a análise do diagrama da Figura 32 e dos processos de solidificação nele mostrados, a liga FeCrNbZrCuSn apresenta três fases sólidas, sendo

estas: LAVES, HCP\_A3 e FCC\_A1. A Tabela 25 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 26 suas constituição e frações molares à 500 °C.

Tabela 25. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbZrCuSn.

<b>FeCrNbZrCuSn</b>				
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>LAVES</b>	<b>HCP_A3</b>	<b>FCC_A1</b>
<b>1</b>	Fe	49,61	0,00	1,12
	Cr	50,20	0,01	0,00
	Nb	0,19	0,00	0,04
	Ni	0,00	0,00	0,00
	Zr	0,00	50,79	0,03
	Cu	0,00	0,10	95,50
	Sn	0,00	49,10	3,31
	<b>2</b>	Fe	0,00	0,00
Cr		0,00	0,00	0,00
Nb		99,98	0,00	0,00
Ni		0,02	0,00	0,00
Zr		0,00	0,00	0,00
Cu		0,00	0,00	0,00
Sn		0,00	0,00	0,00

Tabela 26. Fases e suas frações molares à 500 °C presentes na liga FeCrNbZrCuSn.

<b>FeCrNbZrCuSn</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	50
<b>HCP_A3</b>	A	32
<b>FCC_A1</b>	A	18

A liga FeCrNbZrCuSn é composta por 50% fase LAVES, 32% fase HCP\_A3 e 18% fase FCC\_A1. Apesar da presença de duas soluções sólidas de estruturas diferentes (hc e cfc) serem muito interessantes para a proposta deste trabalho uma vez que se assemelham à proposta das ligas duplex, novamente, como nas outras composições propostas nesta família, o cobre se mostra praticamente imiscível uma vez que o teor

de cobre na fase FCC\_A1 é altíssimo, sendo esta fase praticamente composta por Cu puro. Este fato é contrário à definição das ligas de alta entropia que propõe a formação de soluções sólidas aleatórias compostas pelos elementos presentes na composição proposta. Portanto, esta composição não é considerada promissora.

De posse de todos os resultados das ligas da família FeCrNbZr com adições de Cu, é possível concluir que sua adição não é recomendada. Isto se deve ao fato deste elemento ter se mantido praticamente segregado, formando fase cfc, para todas as composições e não ter sido possível mantê-lo associado à fase de laves ou a qualquer outra solução sólida.

- **FeCrNbZrSnMo**

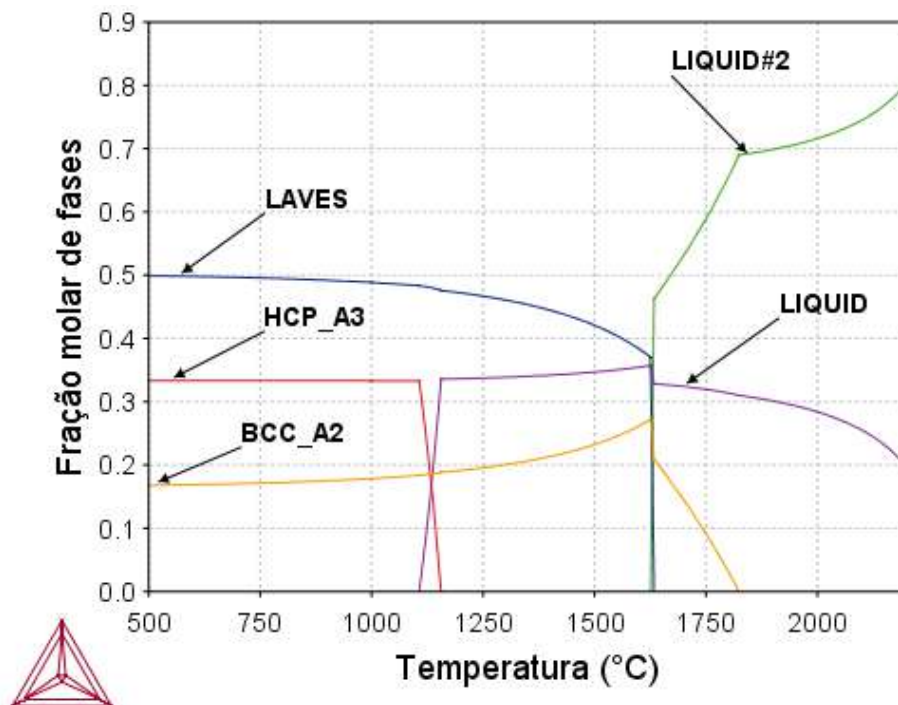


Figura 33. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrNbZrSnMo (Base de dados: TTTi).

Próximo à 1820°C é dado início a solidificação da liga FeCrNbZrSnMo com a formação da fase BCC\_A2. Por volta de 1630°C ocorre a formação da fase LAVES. A última fase a se formar e tornar a liga completamente sólida é a HCP\_A3 em torno de 1160°C.

Conforme a análise do diagrama da Figura 33 e dos processos de solidificação nele indicados, a liga FeCrNbZrSnMo apresenta três fases sólidas, sendo estas: BCC\_B2, LAVES e HCP\_A3. A Tabela 27 apresenta as probabilidades dos elementos

estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 28 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 27. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrNbZrSnMo.

<b>FeCrNbZrSnMo</b>				
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>LAVES</b>	<b>HCP_A3</b>	<b>BCC_A2</b>
<b>1</b>	Fe	50,14	0,00	0,13
	Cr	49,84	0,02	0,67
	Nb	0,00	0,00	35,07
	Ni	0,00	0,00	0,00
	Zr	0,00	49,97	0,00
	Sn	0,00	50,01	0,00
	Mo	0,02	0,00	64,12
<b>2</b>	Fe	0,00	0,00	0,00
	Cr	0,01	0,00	0,00
	Nb	64,73	0,00	0,00
	Ni	0,00	0,00	0,00
	Zr	0,10	0,00	0,00
	Sn	0,00	0,00	0,00
	Mo	35,16	0,00	0,00

Tabela 28. Fases e suas frações molares à 500 °C presentes na liga FeCrNbZrSnMo.

<b>FeCrNbZrSnMo</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	50
<b>HCP_A3</b>	A	32
<b>BCC_A2</b>	A	18

A liga FeCrNbZrSnMo é composta por 50% de fase de LAVES, 32% por HCP\_A3 e 18% por BCC\_A2. As informações contidas na Tabela 27 mostram a existência de duas soluções sólidas com estruturas cristalinas diferentes, HCP\_A3 e BCC\_A2, contendo cada uma dois elementos principais, fazendo com que a ideia de criar uma liga monofásica ou bifásica que comporte a maior parte dos elementos não seja alcançada dada a fração molar dessas fases, o que tornaria muito difícil garantir a

solubilização de uma destas durante a solidificação. Assim, a liga não é considerada promissora.

As duas famílias que tinham em comum a base Fe-Cr-Nb tiveram alguns aspectos em comum. Primeiramente, todas as composições formaram fase de laves contendo basicamente  $(\text{Fe,Cr})_2\text{Nb}$ , ou seja, composta pelos elementos fixos destas famílias enquanto os demais elementos sugeridos como adição ficaram distribuídos em soluções sólidas e outros compostos intermetálicos. Como já dito anteriormente, as adições de Cu não são recomendadas uma vez que este elemento permanece praticamente segregado, formando soluções sólidas cfc. O mesmo comportamento de segregação foi observado com relação ao cromo para as ligas FeCrNbNiCu, FeCrNbNiAl e FeCrNbNiCuAl, sendo as duas últimas em teores muito pequenos. Quanto as soluções sólidas formadas, a maior parte ficou concentrada em estruturas ccc e hc, de acordo com as estruturas cristalinas dos elementos principais que as compõem, como os casos das ligas FeCrNbNiAl com NiAl (bcc), e FeCrNbZrCuSn e FeCrNbZrSnMo com Zr-Sn (hc) e Nb-Mo (ccc), respectivamente.

Portanto, com base no número e no tipo de fases formadas, bem como na distribuição do elemento e fração de fases, para estas famílias de ligas apenas as ligas FeCrNbNiAl e FeCrNbZrSn foram consideradas promissoras para dar sequência aos testes práticos.

#### **4.1.1.3 Família FeCrCu**

Com o intuito de buscar uma composição equiatômica alternativa às das famílias com base Fe-Cr-Nb, uma vez que para todas as composições foi formada a fase de laves  $(\text{Fe,Cr})_2\text{Nb}$ , e, para as ligas contendo Cu ocorreu a existência de Cu segregado na microestrutura, foi idealizada a simulação de uma composição sem Nb, mas mantendo o Cu devido à sua alta resistência à corrosão.

- **FeCrCuMnAl**

A Figura 34 representa a curva de resfriamento obtida por simulação computacional para a liga equiatômica FeCrCuMnAl.



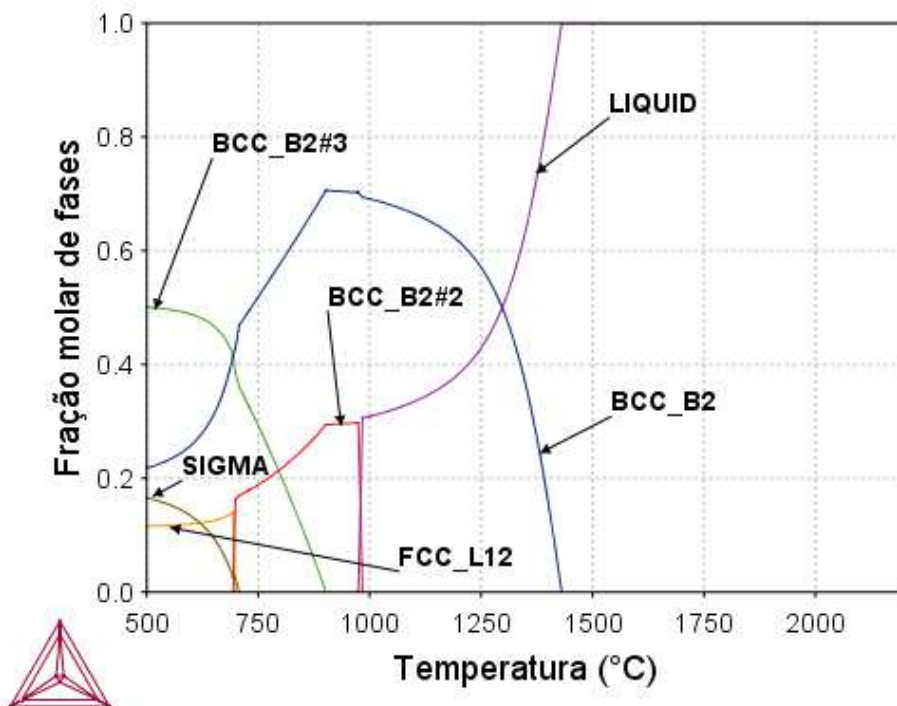


Figura 34. Curva de resfriamento da liga equiatômica FeCrCuMnAl (Base de dados: TCHEA1).

A solidificação da liga FeCrCuMnAl é iniciada com a formação da fase BCC\_B2 em, aproximadamente, 1430°C. Por volta de 1000°C uma segunda fase cúbica de corpo centrado se forma, BCC\_B2#2, e a liga se solidifica totalmente. Em temperaturas próximas a 695°C são formadas as fases FCC\_L12 e SIGMA.

Conforme a análise do diagrama da Figura 34 e dos processos de solidificação nele indicados, a liga FeCrCuMnAl apresenta quatro fases sólidas, sendo estas: BCC\_B2, BCC\_B2#2, SIGMA e FCC\_L12. A Tabela 29 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 30 suas constituição e frações molares à 500°C.

A composição microestrutural desta liga é muito interessante. Composta majoritariamente por soluções sólidas dos tipos cúbica de corpo centrado (72%) e cúbica de face centrada (11%), estas totalizam 83% da fração molar de fases deste material. Por outro lado, têm-se, minoritariamente, a fase SIGMA que se encontra presente em 17%. Este intermetálico, por sua vez, é conhecido por sua alta dureza e alta fragilidade em aços [102]. Além disso, a fase SIGMA tem cromo presente em sua composição (Tabela 29) e, portanto, é responsável por retirar este elemento da matriz,

empobrecendo-a e deixando-a mais susceptível à corrosão. Consequentemente, a fase SIGMA é indesejada para a aplicação proposta neste estudo.

Tabela 29. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga FeCrCuMnAl.

<b>FeCrCuMnAl</b>					
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>BCC_B2#3</b>	<b>BCC_B2</b>	<b>SIGMA</b>	<b>FCC_L12</b>
<b>1</b>	Fe	58,64	6,51	85,17	0,05
	Cr	0,00	61,70	3,43	0,00
	Cu	38,36	0,00	0,00	82,84
	Mn	2,50	24,15	11,38	1,86
	Al	0,50	7,64	0,02	15,25
<b>2</b>	Fe	0,66	6,51	0,00	0,05
	Cr	0,07	61,70	100	0,00
	Cu	2,87	0,00	0,00	82,84
	Mn	30,57	24,15	0,00	1,86
	Al	65,83	7,64	0,00	15,25
<b>3</b>	Fe	0,00	0,00	0,67	0,00
	Cr	0,00	0,00	29,56	0,00
	Cu	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mn	0,00	0,00	69,67	0,00
	Al	0,00	0,00	0,10	0,00

Tabela 30. Fases e suas frações molares à 500 °C presentes na liga FeCrCuMnAl.

<b>FeCrCuMnAl</b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>BCC_B2#3</b>	AB	51
<b>BCC_B2</b>	AB	21
<b>SIGMA</b>	A <sub>10</sub> B <sub>4</sub> C <sub>16</sub>	17
<b>FCC_L12</b>	AB <sub>3</sub>	11

No entanto, dado que a fase SIGMA se encontra presente em pequena proporção, e devido ao fato de ter sido uma das últimas a se formar e ter ocorrido a partir da transformação da fase ccc, a alteração da fração atômica dos elementos que compõe essa fase pode permitir a redução da fração molar ou até mesmo a eliminação da mesma. Assim, isto pode ser alcançado através do aumento da fração atômica de

elementos estabilizadores das fases ccc e redução de elementos existentes em sua constituição como o Cu e o Mn. O mesmo ocorre para a fase FCC\_L12 e este objetivo pode ser alcançado com a redução de Cu. Conseqüentemente, pode ser possível obter uma liga composta por apenas duas fases soluções sólidas ccc. Isto posto, esta composição tem potencial para a proposta deste estudo.

#### 4.1.2 Ligas Promissoras

Nessa seção são apresentadas as composições não-equiatômicas das ligas selecionadas na seção 4.1.1, que foram consideradas promissoras e de interesse para a proposta da pesquisa e serão os materiais de estudo neste trabalho.

- **FeCrNbNiAl**

Para buscar uma composição que resultasse em uma microestrutura bifásica, foram feitas diferentes simulações com composições não-equiatômicas, com redução dos teores de Fe e Cr e com maiores adições de Ni e Al e a melhor configuração microestrutural obtida foi com a composição  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$ . Na Figura 35 é possível observar a curva de resfriamento para esta composição.

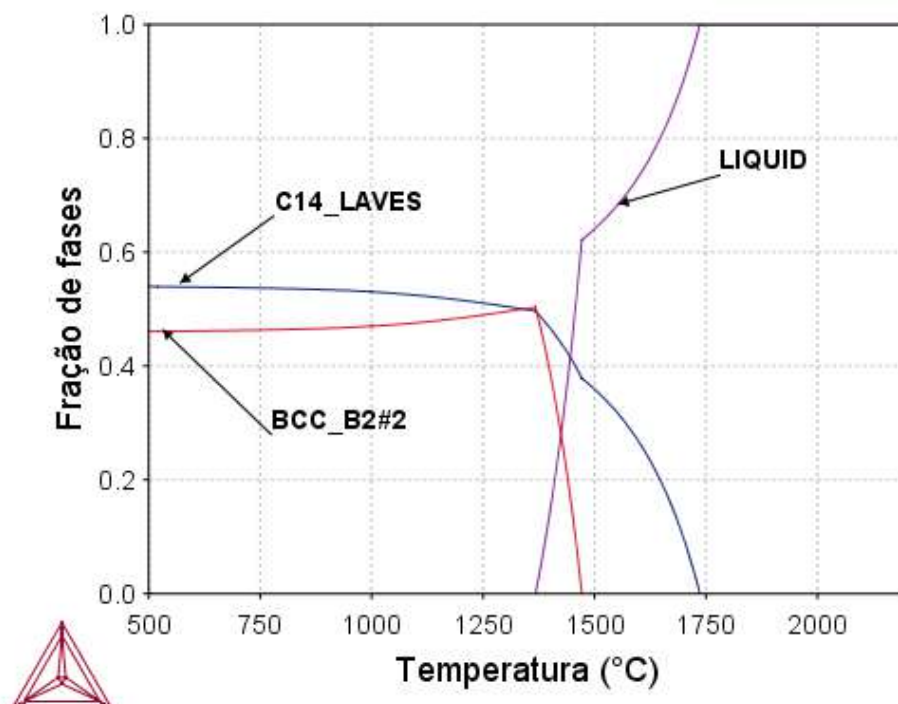


Figura 35. Curva de resfriamento para a liga não-equiatômica  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$   
Base de dados: TCHEA1).

A solidificação da liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  é iniciada à, aproximadamente 1750°C, com a formação da fase C14\_LAVES. Em torno de 1490°C a fase cúbica de

corpo centrado BCC\_B2#2 passa a existir. Em 1360°C, a liga se torna completamente solidificada.

Conforme a análise do diagrama da Figura 35 e dos processos de solidificação nele indicados, a liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> apresenta duas fases sólidas, sendo estas: C14\_LAVES e BCC\_B2#2. A Tabela 31 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 32 suas constituição e frações molares à 500 °C.

Tabela 31. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub>.

<b>Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub></b>			
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>C14_LAVES</b>	<b>BCC_B2#2</b>
<b>1</b>	Fe	40,51	0,17
	Cr	41,17	0,01
	Nb	0,00	0,00
	Ni	10,72	99,82
	Al	7,60	0,00
<b>2</b>	Fe	0,00	1,80
	Cr	0,02	0,92
	Nb	99,96	0,22
	Ni	0,02	0,52
	Al	0,00	96,54

Tabela 32. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub>.

<b>Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub></b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>C14_LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	53
<b>BCC_B2#2</b>	AB	47

Através da simulação da composição não-equi-atômica foi possível observar a redução da fração molar de fase C14\_LAVES e expansão da BCC\_B2#2, obtendo uma microestrutura bifásica em proporções de fases similares (aproximadamente 50% cada

uma). Como dito anteriormente, os trabalhos que envolvem ligas multicomponentes ainda se encontram em caráter exploratório e, por esse motivo, busca-se a maior quantidade de informações possíveis sobre os comportamentos das ligas. Assim, ainda que a fase de laves, nestas composições, retire elementos de liga que poderiam estar melhor distribuídos em outras fases como soluções sólida e esteja presente em mais de 50% da microestrutura, diferentemente do que costuma ser encontrado em ligas convencionais, é necessário entender como ela se comporta nessa nova classe de materiais.

Para verificar se a composição não-equi-atômica  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  encontra-se em regime de alta entropia, foram calculados os valores da entropia configuracional conforme a equação (4), variando os teores de Fe e Ni e mantendo fixos os de Cr, Nb e Al ( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{42-x}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Al}_{25}$ ) (Figura 36).

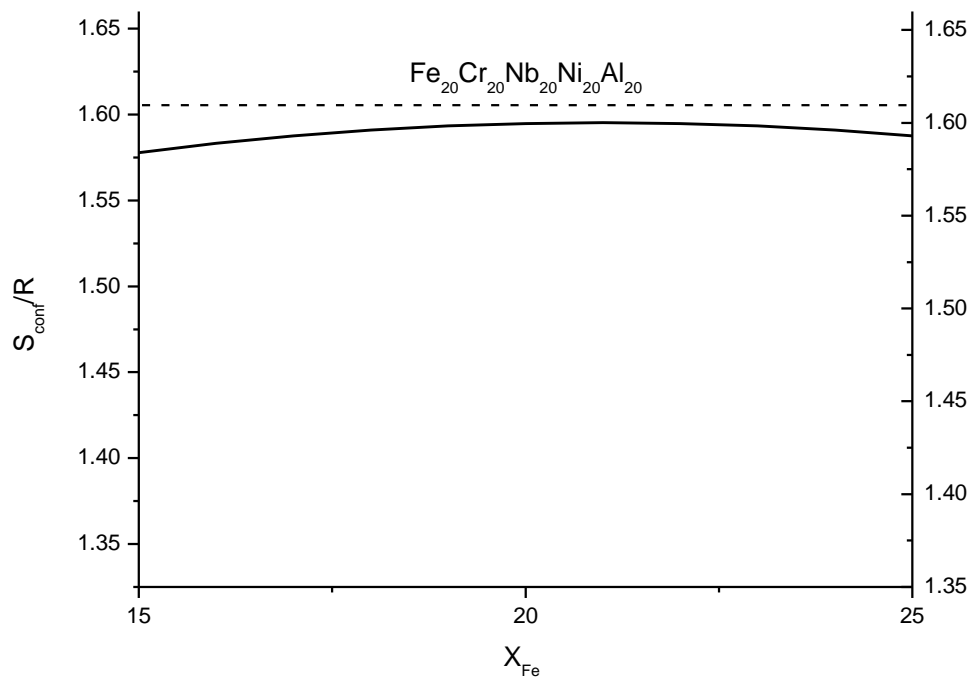


Figura 36. Curva da entropia configuracional ( $S$ ) da composição não-equi-atômica da liga de alta entropia  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{42-x}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Al}_{25}$  em função da fração atômica do Fe ( $X_{\text{Fe}}$ ). A linha tracejada horizontal é a entropia configuracional da liga de alta entropia da composição equiatômica  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{20}$ .

Assim como observado por Li e Raabe [61] e Ma *et al.* [84] a curva de entropia configuracional das HEAs é aproximadamente plana, indicando que grande variedade de composições não-equi-atômicas possui valores similares de alta entropia. Como pode ser visto na Figura 36, a entropia configuracional da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  é igual a

1,578R (constante ideal dos gases), sendo equivalente a 98% da entropia prevista para a composição equiatômica.

Apesar da faixa de entropia configuracional para classificar uma liga como de alta entropia ser ainda tópico de discussão nos estudos desenvolvidos recentemente [15,60], este valor de 1,578R se enquadra dentro do esperado para esta nova classe de materiais. Portanto, por definição, esta composição de liga multicomponente é uma liga de alta entropia.

- **FeCrNbZrSn**

De forma a alcançar o objetivo de expandir a fase hexagonal e reduzir a fase de laves, obtendo microestruturas bifásicas em frações molares de fases aproximadamente equivalentes ou equivalentes (50%-50%), foram feitas diferentes simulações com composições não-equiatômicas, com redução dos teores de Fe e Cr e com maiores adições de Zr e Sn (que apesar de não ser estabilizador da fase hc, tem grande afinidade com o zircônio e, conseqüentemente, ajuda a estabilizar essa fase), a melhor configuração microestrutural obtida foi com a composição  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ . Na Figura 37 é possível observar a curva de resfriamento para esta composição.

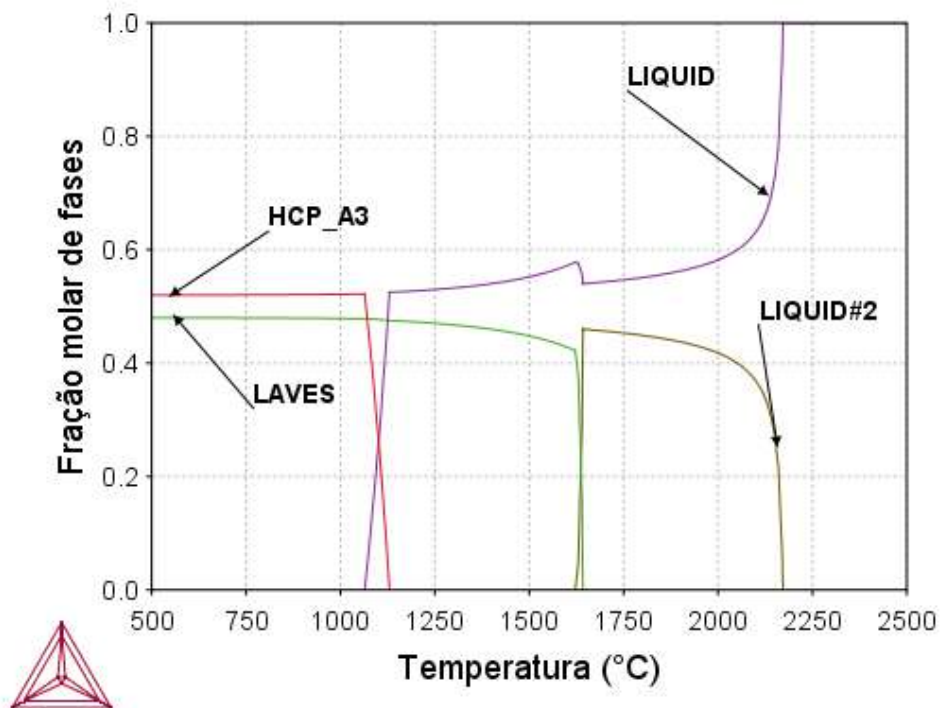


Figura 37. Curva de resfriamento para a liga não-equiatômica  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  (Base de dados: TTTi).

A solidificação da composição não-equiatômica  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  é iniciada em, aproximadamente, 1630°C com a formação da fase LAVES. Próximo a 1130°C, a segunda fase existente, HCP\_A3, passa a existir e em torno de 1050 °C a liga de torna completamente solidificada.

Conforme a análise do diagrama da Figura 37 e dos processos de solidificação nele indicados, a liga  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  apresenta duas fases sólidas, sendo estas: LAVES e HCP\_A3. A Tabela 33 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 34 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 33. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$ .

<b><math>Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}</math></b>			
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>LAVES</b>	<b>HCP_A3</b>
<b>1</b>	Fe	50,01	0,00
	Cr	49,97	0,02
	Nb	0,02	0,00
	Zr	0,00	48,06
	Sn	0,00	51,92
<b>2</b>	Fe	0,00	0,00
	Cr	0,02	0,00
	Nb	99,96	0,00
	Zr	0,02	0,00
	Sn	0,00	0,00

Tabela 34. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$ .

<b><math>Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}</math></b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>LAVES</b>	AB <sub>2</sub> (hexagonal)	48
<b>HCP_A3</b>	A	52

A composição microestrutural da liga  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  comparado à sua versão equiatômica é superior visto que houve uma redução e um aumento em 12% da fração molar da fase LAVES e da fase HCP\_A3, respectivamente, passando a ser composta majoritariamente pela solução sólida e em frações molares de fases de

aproximadamente 50%-50%. A obtenção das fases em frações muito próximas permitirá avaliar se uma microestrutura bifásica composta por fase do tipo laves e hc resultará em uma maior resistência à corrosão.

Para verificar se a composição não-equi-atômica  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  encontra-se em regime de alta entropia, foram calculados os valores da entropia configuracional conforme a equação (4), variando os teores de Fe e Sn e mantendo fixos os de Cr, Nb e Zr ( $Fe_xSn_{43-x}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{27}$ ) (Figura 38).

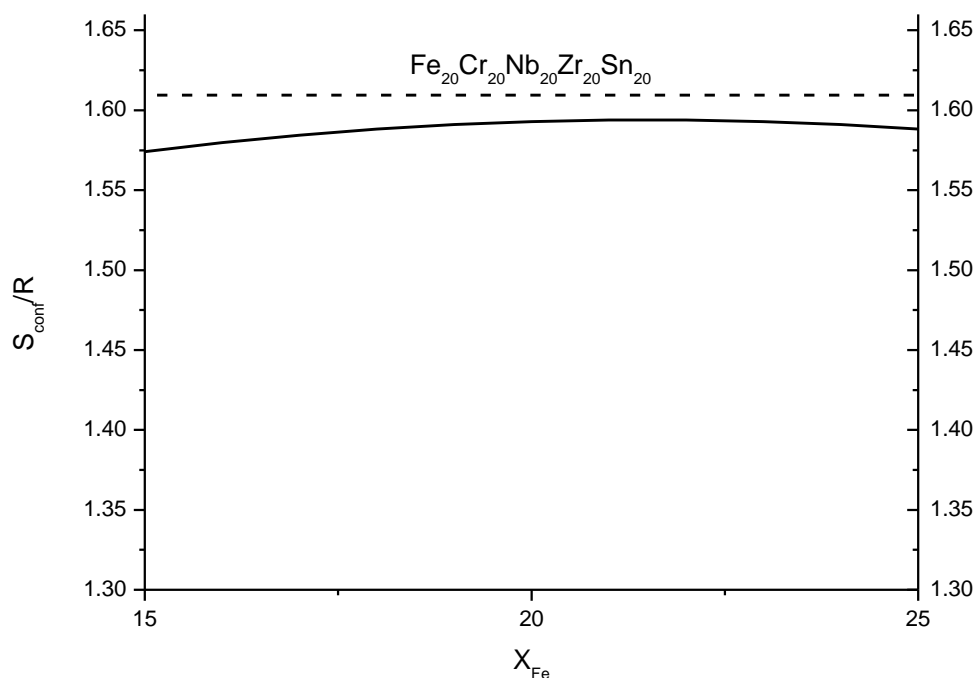


Figura 38. Curva da entropia configuracional ( $S$ ) da composição não-equi-atômica da liga de alta entropia  $Fe_xSn_{43-x}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{27}$  em função da fração atômica do Fe ( $X_{Fe}$ ). A linha tracejada horizontal é a entropia configuracional da liga de alta entropia da composição equiatômica  $Fe_{20}Cr_{20}Nb_{20}Zr_{20}Sn_{20}$ .

De acordo com a Figura 38, a entropia configuracional da liga  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  é igual a  $1,573R$  (constante ideal dos gases), sendo equivalente a 97,7% da entropia prevista para a composição equiatômica. Comparando com os valores de entropia configuracional atualmente considerados para ligas de alta entropia [15,60], esta liga multicomponente é considerada uma liga de alta entropia.

- **FeCrCuMnAl**

Para alcançar o objetivo de eliminar as fases SIGMA e FCC\_L12 e obter uma liga composta apenas por solução sólida de fases de mesma estrutura cúbica de corpo



centrada, foram feitas diferentes simulações com composições não-equiatómicas, com redução dos teores de Cu e Mn e maiores adições de Fe, Cr e Al. Como resultado, a melhor configuração microestrutural obtida foi com a composição  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$ . Na Figura 39 é possível observar a curva de resfriamento para esta composição.

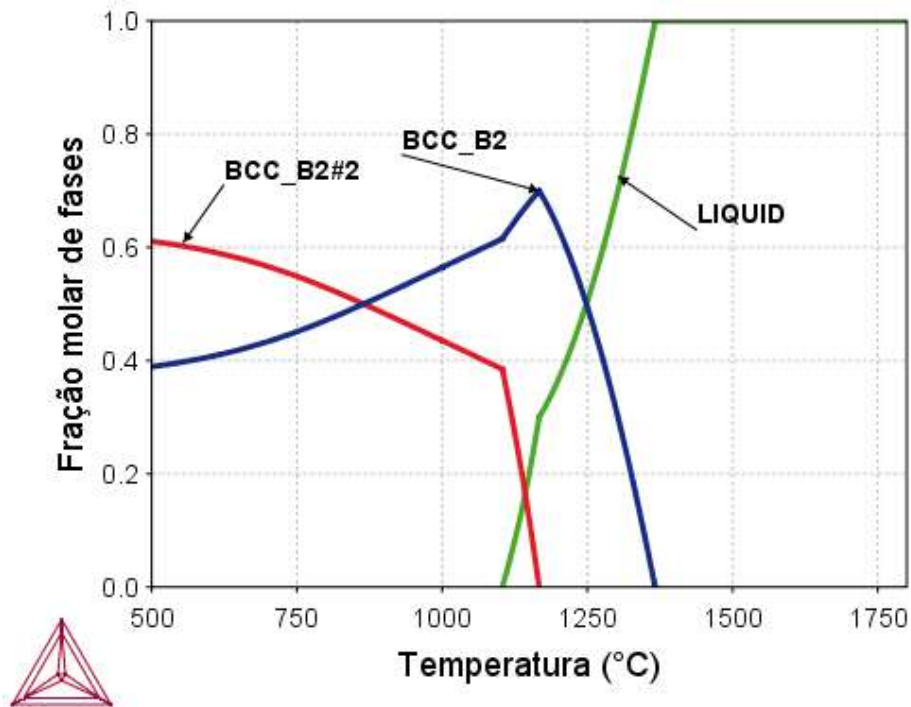


Figura 39. Curva de resfriamento para a liga não-equiatómica  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$  (Base de dados: TCHEA1).

O processo de solidificação da liga  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$  originado com a formação da fase BCC\_B2 em torno de 1370°C. Uma segunda fase cúbica de corpo centrada, BCC\_B2#2, se forma próximo a 1170 °C e a liga se torna totalmente solidificada a 1100°C.

A partir da análise do diagrama da Figura 39 e dos processos de solidificação nele indicados, a liga  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$  apresenta apenas solução sólida do tipo ccc, sendo estas: BCC\_B2 e BCC\_B2#2. A Tabela 35 apresenta as probabilidades dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista e a Tabela 36 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 35. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ .

<b><math>\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}</math></b>			
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>BCC_B2#2</b>	<b>BCC_B2</b>
<b>1</b>	Fe	6,20	60,53
	Cr	68,69	0,00
	Cu	0,00	37,28
	Mn	20,56	1,76
	Al	4,55	0,42
<b>2</b>	Fe	5,63	0,59
	Cr	66,88	0,10
	Cu	0,00	2,32
	Mn	18,95	27,16
	Al	8,54	69,83

Tabela 36. Fases e suas frações molares à 500°C presentes na liga  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ .

<b><math>\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}</math></b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>BCC_B2#2</b>	AB	61
<b>BCC_B2</b>	AB	39

A composição não-equiatômica da liga  $\text{FeCrCuMnAl}$  ( $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ ) garantiu a extinção das fases SIGMA e FCC\_F12, atingindo o objetivo de obter uma liga bifásica composta apenas de soluções sólidas cúbicas de corpo centrado. Apesar de não ter sido atingida uma relação de proporção 50%-50% para as duas fases, a possibilidade de obter duas soluções sólidas é um diferencial e cria a chance de avaliar qual a melhor combinação de fases que resultará em uma maior resistência à corrosão.

Para verificar se a composição não-equiatômica  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$  encontra-se em regime de alta entropia, foram calculados os valores da entropia configuracional conforme a equação (4), variando os teores de Fe e Al, mantendo fixos os de Cr, Cu e Mn ( $\text{Fe}_x\text{Al}_{48-x}\text{Cr}_{16}\text{Cu}_{16}\text{Mn}_{27}$ ) (Figura 40).

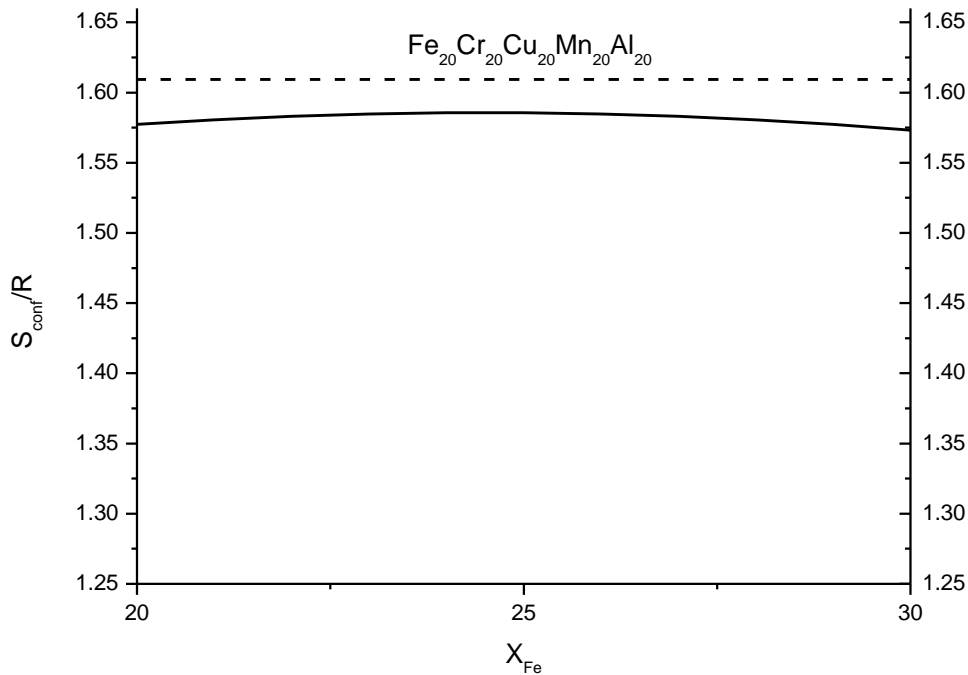


Figura 40. Curva da entropia configuracional ( $S$ ) da composição não-equi-atômica da liga de alta entropia  $Fe_xAl_{48-x}Cr_{16}Cu_{16}Mn_{27}$  em função da fração atômica do Fe ( $X_{Fe}$ ). A linha tracejada horizontal é a entropia configuracional da liga de alta entropia da composição equiatômica  $Fe_{20}Cr_{20}Cu_{20}Mn_{20}Al_{20}$ .

Conforme a Figura 40 mostra, a entropia configuracional da liga  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$  é igual a 1,583R (constante ideal dos gases), sendo equivalente a 98,3% da entropia prevista para a composição equiatômica. Comparando com os valores de entropia configuracional atualmente considerados para ligas de alta entropia [15,60], esta liga multicomponente é considerada uma liga de alta entropia.

## 4.2 FUSÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Apesar da técnica de fusão a arco ser conhecida para a fabricação de ligas de alta entropia [103,104], o procedimento para montagem da carga, etapas de fusão e refusão, e os parâmetros de fusão são característicos e particularizados para composição. Nesta seção serão abordados os parâmetros e condições utilizados para a fusão de cada composição e apresentados os resultados e aprendizados deste processo para cada liga.

### 4.2.1 $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$

A fusão da liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  foi realizada através da adição de todos os elementos em um mesmo cadinho. Com o objetivo de evitar a perda de elementos através da ocorrência de projeções e volatilização de elementos, a carga foi disposta no

cadinho em uma determinada ordem, priorizando a introdução de certos elementos como nióbio e alumínio ao fundo. O alumínio, por ser o mais leve e por ter o ponto de fusão consideravelmente menor que os demais, foi disposto ao fundo do cadinho. Assim, os elementos acima dele servirão como proteção para que não ocorra projeções e, por estar em contato com o cadinho resfriado, a volatilização pode ser reduzida enquanto os demais elementos são fundidos. Acima, foi posto o nióbio, por estar em fitas finas e, em seguida, o ferro, cromo e níquel que por sua vez serviram novamente como uma forma de proteção.

O processo de fusão ocorreu sem projeções e sem dificuldades com relação a miscibilidade entre os elementos, resultando em um lingote coeso. No entanto, a partir da segunda refusão, ocorreu a quebra do lingote em três partes. Porém, com a manutenção do arco, foi possível uni-los novamente. Na terceira refusão, ocorreu novamente a quebra do lingote e houve também a projeção de alguns fragmentos. Diferentemente da segunda refusão, desta vez não foi possível unir os pedaços resultantes da quebra do lingote. Contudo, na quarta refusão, a maior parte dos fragmentos foram unidos, mas um pequeno se manteve imiscível.

Ao final, optou-se por interromper o processo de fusão da liga para evitar novas fraturas e perda de material por possível projeção, tendo sido obtido um lingote dividido em duas partes que foram separados para caracterização. Na Figura 41 é possível observar os pedaços fundidos resultantes do processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  e na Tabela 37 são apresentadas as informações de dimensão e peso de cada um deles.



Figura 41. (1) Lingote fundidos resultantes do processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  (2) parte que ficou separada.

Tabela 37. Dimensões e pesos dos pedaços fundidos resultantes do processo de fusão da liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$ .

Pedaço	Dimensões (mm) (c x l x e)	Massa (g)
1	15,34 x 13,62 x 7,55	7,158
2	11,89 x 7,61 x 4,76	1,889

A partir dos dados fornecidos na Tabela 37, observa-se que o material resultante da fusão teve peso igual a 9,047 g. Visto que a massa real pesada antes da fusão para fabricação de lingotes era de 10,0103 g, houve uma perda de 0,9633 g, sendo equivalente a 9,62% da carga introduzida no cadinho.

A dificuldade na fusão desta liga pode ser explicada pelas análises dos resultados de difração de raios-X. Na Figura 42 encontram-se os difratogramas das partes 1 e 2 e, em ambos, foram identificadas as fases de laves e ccc, no caso C14\_LAVES e BCC\_B2#2 previstas no diagrama de resfriamento. Apesar da separação da liga em duas partes após a refusão, a existência de ambas as fases nos dois pedaços analisados indica que a separação do lingote durante a refusão pode estar associada à trincas de contração geradas na solidificação, que se propagaram durante o aquecimento do lingote, gerando a fratura. De acordo com Filho [105], as trincas de contração resultam da impossibilidade da peça contrair-se livremente, produzindo tensões internas complexas. No caso desta liga, os diferentes coeficientes de dilatação das duas fases poderiam ser os responsáveis pela geração destas trincas, resultando na fratura do lingote durante o reaquecimento na etapa de refusão. Além disso, a fase de Laves é comumente caracterizada como um composto frágil, potencializando a probabilidade de fratura do lingote. A geração de trincas durante o processo de fusão de ligas de alta entropia também foi observado por Ren *et al.* [9] ao produzir ligas  $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}Ti_{0.5}$ ,  $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}Ti_{1.0}$ ,  $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}Si_{0.2}$ ,  $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}Si_{0.5}$  e  $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}Si_{1.0}$  devido à presença de compostos intermetálicos.

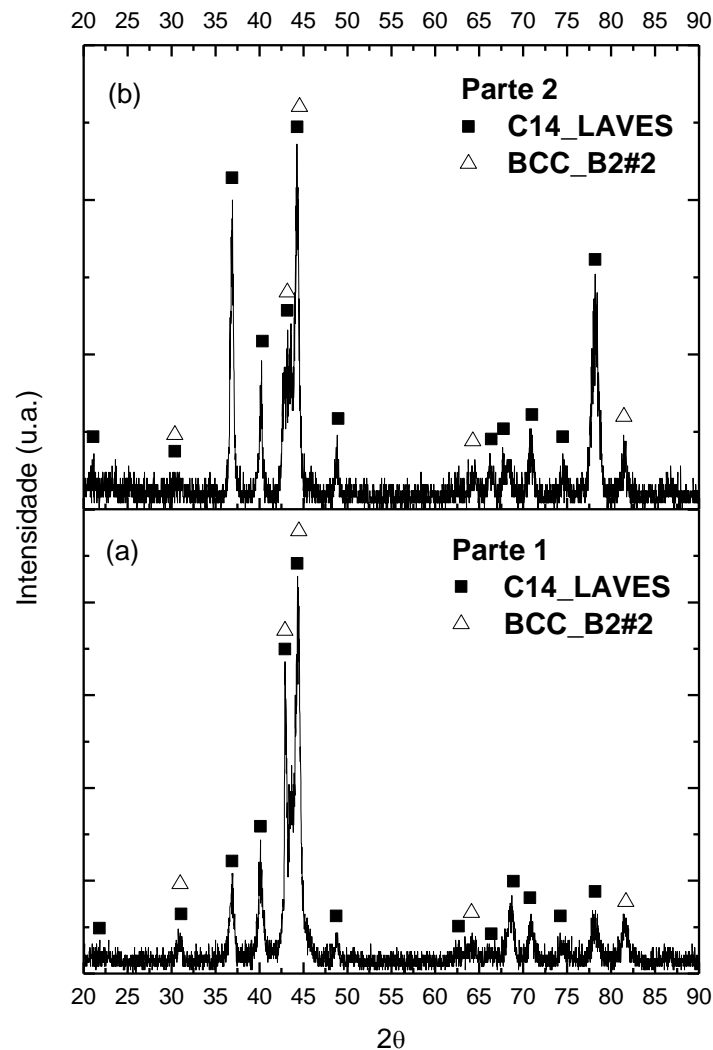


Figura 42. Difratogramas da liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  para os fragmentos (a) 1 e (b) 2.

Com base no resultado de DRX, optou-se por refundir os dois fragmentos na tentativa de uni-los como um único lingote. Nesta refusão, foi escolhido iniciar o arco em baixa corrente (25 A) para evitar novas fraturas. Porém, mesmo utilizando baixa corrente, ocorreu a fratura das duas partes em pedaços menores. Então, em seguida, foi aberta a câmara do forno, os maiores pedaços foram colocados juntos em um mesmo cadinho para uma nova refusão. Neste momento optou-se pelo descarte dos pedaços menores para evitar o carregamento dos mesmos durante a purga ou a sua projeção durante a abertura do arco no momento da fusão. Assim, foi realizada mais uma tentativa de refusão. Desta vez, o arco foi mantido fixo em cima dos fragmentos e a corrente mantida constante em 90A durante todo o processo de forma a evitar a instabilidade da poça e deixar a temperatura mais homogênea. Após este processo, foi possível obter um único lingote (Figura 43). Portanto, pode-se considerar que a combinação entre o arco em posição fixa e a utilização de correntes baixas é o ideal

para a refusão de ligas que possuam compostos intermetálicos frágeis como a fase de Laves em grande quantidade.



Figura 43. Lingote produzido durante o segundo processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$ .

Após a refusão, o lingote final foi repesado e medido para determinar as perdas resultante do processo de refusão (Tabela 38).

Tabela 38. Dimensões e pesos do lingote resultante durante os processos de refusão da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$ .

Pedaço	Dimensões (mm) (c x l x e)	Massa (g)
Lingote	17,73 x 13,33 x 5,60	8,042

O lingote produzido durante a última etapa de fusão teve peso igual a 8,042 g e os pedaços menores que não foram reincorporados ao lingote resultaram em uma perda total de aproximadamente 1 g (Tabela 38). Visto que o material inicial (resultante do primeiro processo de fusão) tinha 9,047 g, a perda foi equivalente a 11,10% do material inicial.

Os resultados de DRX (Figura 44) confirmaram que após a segunda fusão as fases de laves e ccc foram mantidas.

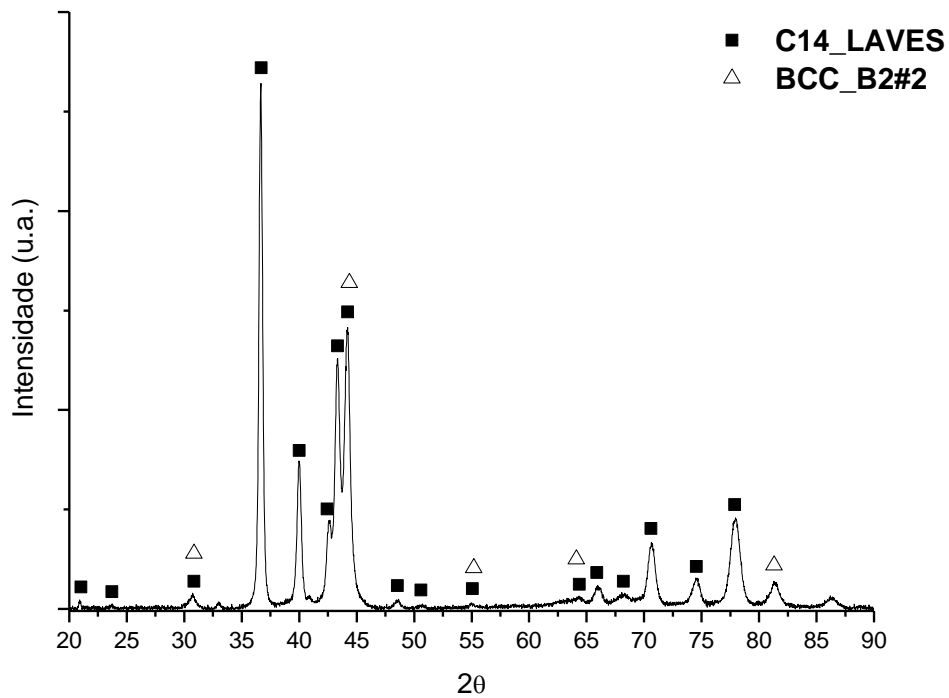


Figura 44. Difratograma da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  ao final da etapa de refusão.

Para avaliar a microestrutura do lingote após a fusão e refusão, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O conhecimento sobre a variação microestrutural ao longo das seções do lingote permite inferir sobre o efeito do resfriamento e do gradiente de temperatura na solidificação da liga. A análise da seção longitudinal do lingote permitiu a observação da variação microestrutural ao longo do comprimento e largura, bem como identificar a existência de algum elemento não dissolvido. A Figura 45 mostra a imagem da seção longitudinal da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  em baixo aumento. A seção longitudinal foi virtualmente dividida em quatro regiões e as linhas 1 a 4 indicam os limites dessas áreas. Esta divisão foi realizada após a observação da microestrutura da liga após preparação metalográfica uma vez que foi observada grande heterogeneidade morfológica das fases. Assim, as divisões auxiliaram na melhor varredura durante a observação microestrutural e posterior compreensão da localização das diferentes microestruturas.



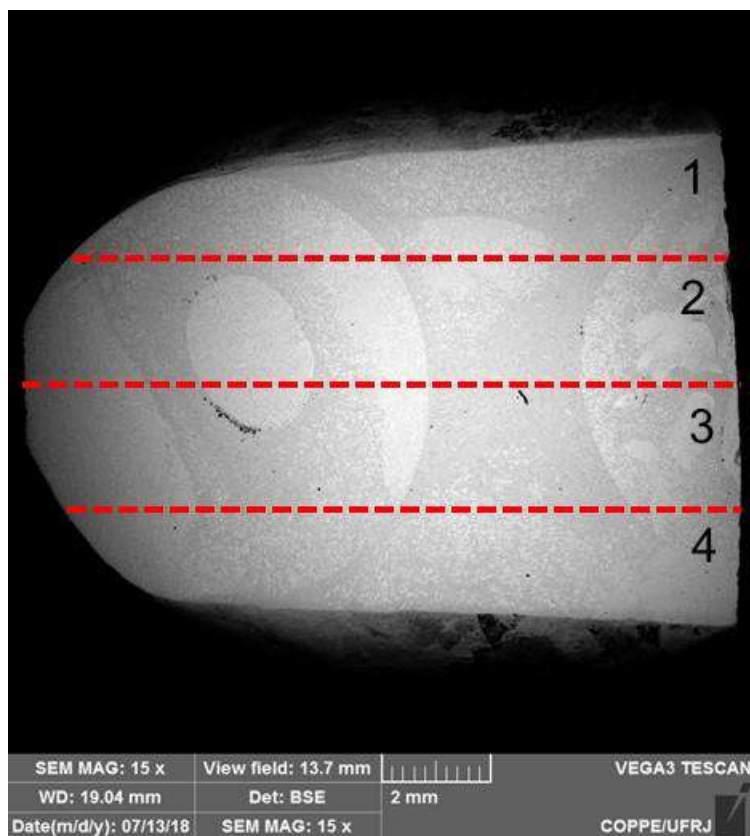


Figura 45. Imagem da seção longitudinal da liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  indicando as regiões diferenciadamente atacadas quimicamente pela etapa de preparação metalográfica e as quatro regiões analisadas na caracterização microestrutural.

A microestrutura encontrada ao longo da região 1 possui poucas variações quanto a distribuição de fases. A microestrutura é composta basicamente por estruturas dendríticas, tipicamente encontrada em estruturas brutas de fusão, e por colônias eutéticas formadas por uma estrutura lamelar muito fina (Figuras 46 e 47). Ao longo da área 1, há uma transição da microestrutura do lado esquerda do lingote (borda), onde a fase eutética encontra-se praticamente como única (Figura 46), para o lado direito (diferentemente da região esquerda, esta não representa a borda oposta da amostra uma vez que a mesma foi cortada para outras análises. Assim, a região direita representa uma região mais central da amostra), onde a fase dendrítica aparece de forma expressiva cercada de fase eutética (Figura 47). Esta modificação na microestrutura pode estar relacionada ao resfriamento diferenciado da amostra. A borda esquerda, por estar em contato direto com o cadinho, foi submetido a um resfriamento mais rápido, apresentando estrutura refinada. Por outro lado, a região direita foi resfriada mais lentamente, estrutura com braços dendríticos maiores.

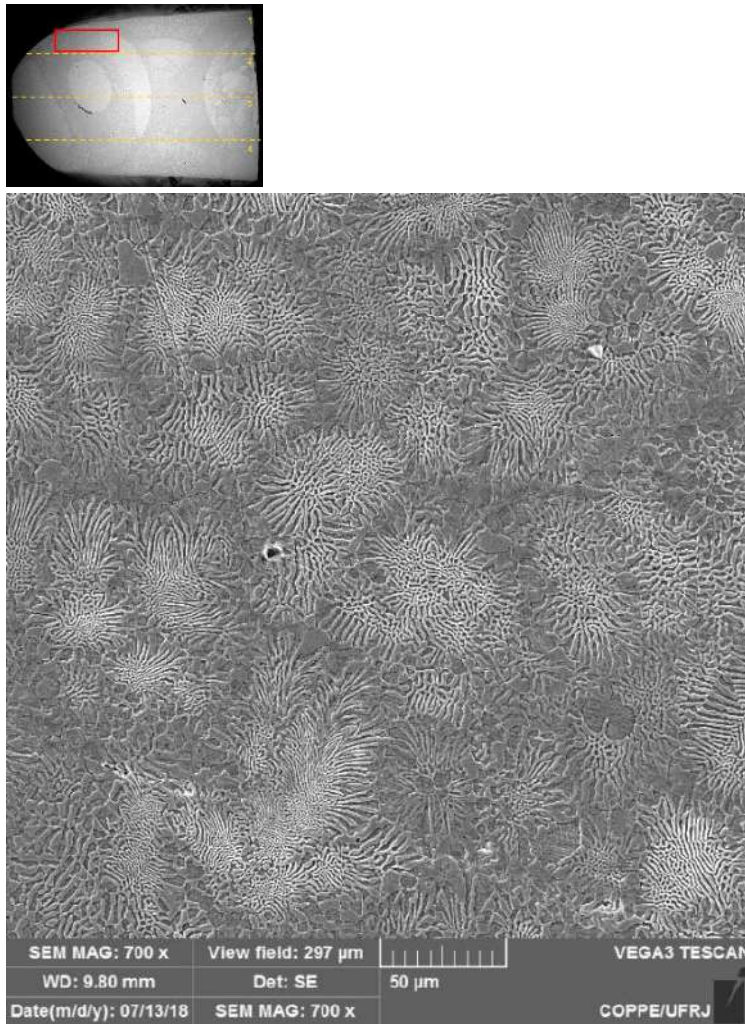


Figura 46. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  ao longo da região 1 na extremidade esquerda.

As fases podem ser observadas com maiores detalhes em modo de elétrons retroespalhados na Figura 48. A imagem gerada por esses elétrons tem o diferencial de fornecer diferentes informações em relação ao contraste que apresentam, sendo uma delas a obtenção de imagem de composição, ou seja, um contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra. Assim, as regiões mais claras são compostas pelos elementos mais pesados e a região escura pelos mais leves. Com base nos dados da Tabela 8 que apresenta o número atômico de cada elemento utilizado neste trabalho, podemos fazer esta análise.

Nesta imagem é possível identificar a fase dendrítica e as colônias eutéticas de estrutura lamelar fina e outra estrutura eutética mais grosseira. Nas fases eutéticas são vistas duas regiões nitidamente distintas, uma clara e outra escura, enquanto que a fase dendrítica é totalmente de tonalidade clara.

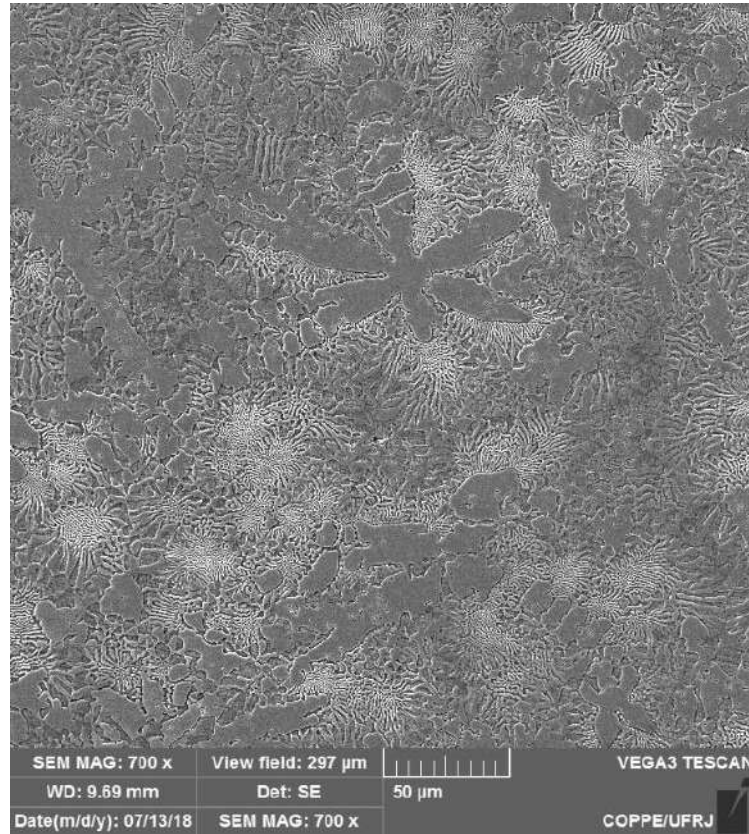
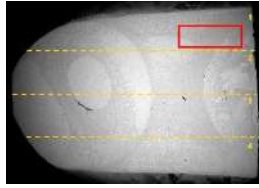


Figura 47. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  da região 1 na parte centro-direita da amostra.

Tendo os elementos Fe, Cr e Ni números atômicos muito próximos e de valores intermediários (26, 24 e 28, respectivamente), os elementos Nb (41) e Al (13) serão as referências para identificação das fases presentes em cada uma das morfologias dendrítica e eutéticas.

De acordo com o diagrama de resfriamento desta liga (Figura 35), a fase C14\_LAVES é a primeira a se formar no processo de solidificação. Através da análise morfológica das fases, em ligas tradicionais, a microestrutura dendrítica é a primeira a se formar. Assim, conclui-se que a fase C14\_LAVES é a fase dendrítica, de tonalidade cinza clara. A correlação entre o número atômico do elemento com a tonalidade apresentada na micrografia também corrobora para isso uma vez que a fase do tipo Laves é composta por Nb, diferentemente da fase BCC\_B2#2 que tem baixa probabilidade de ocupação dos sítios por este elemento.

Então, a fase eutética é composta por C14\_LAVES presente em tonalidade cinza clara e BCC\_B2#2 em tonalidade cinza escura. A diferença de espessura das lamelas da estrutura eutética pode ser tanto dependente da solidificação constitucional quanto do gradiente de temperatura.

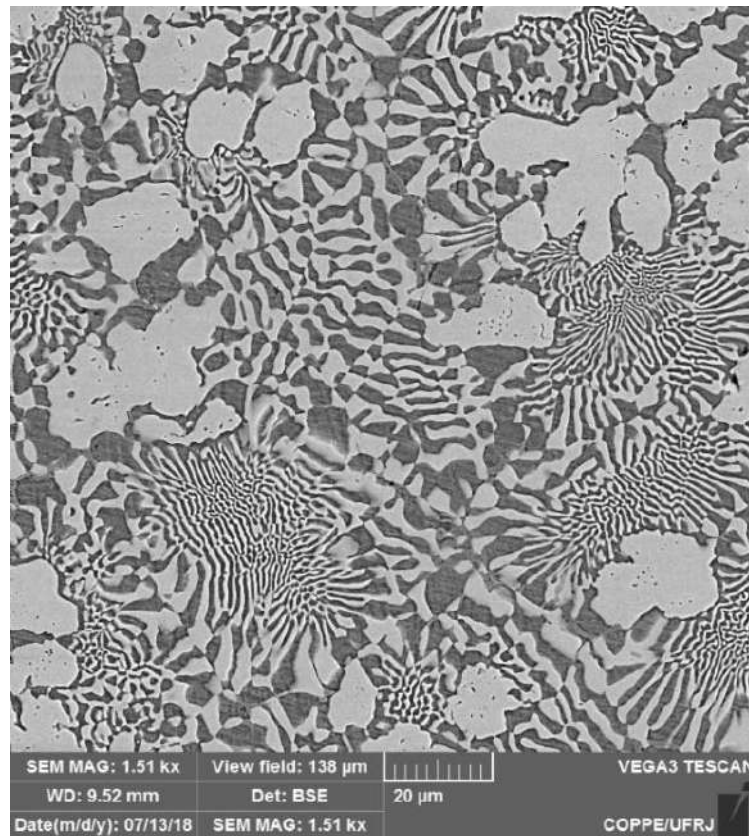


Figura 48. Imagem de composição obtida de uma das regiões da área 1 com a presença de fases dendríticas e eutéticas.

Na Região 2, demarcada na Figura 45, há maior transição de microestrutura do que na Região 1. Em determinados locais, a variação microestrutural se dá de forma gradativa e com pequenas alterações, como: largura das lamelas ou aumento da fração molar de determinada fase, enquanto que em outros a mudança é completa e repentina, sendo possível observar interfaces bem definidas. Essas características podem ser observadas nas Figura 49 a 54.



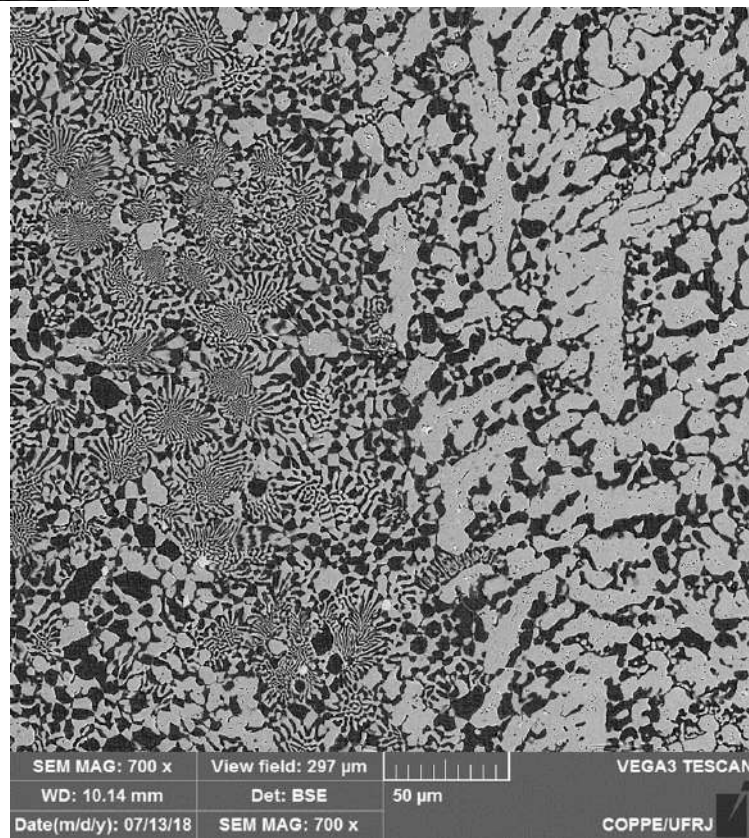
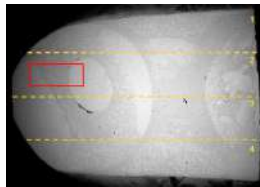


Figura 49. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhado da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> da região 2 na parte centro-direita da amostra.

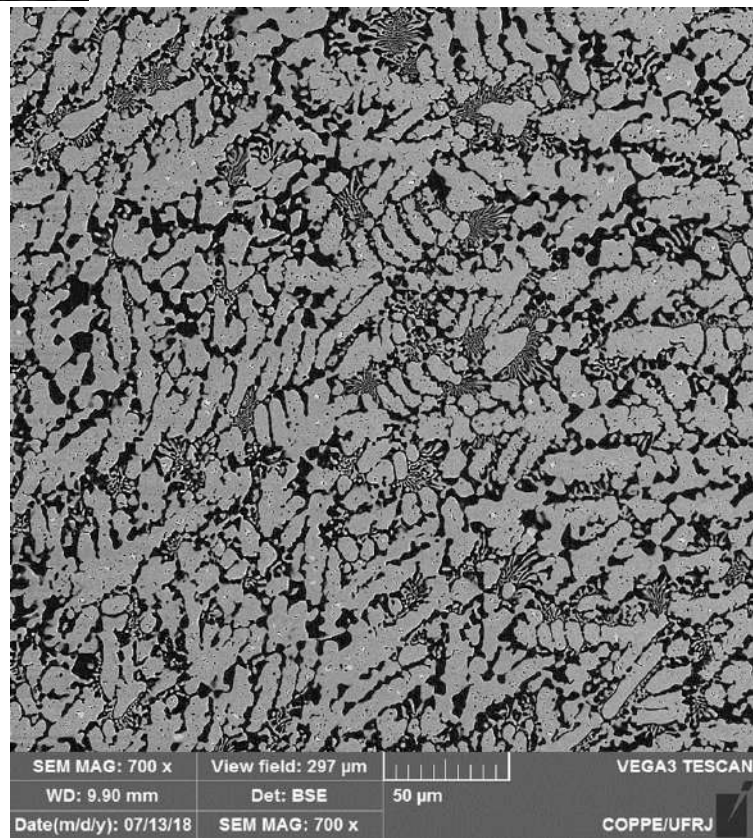
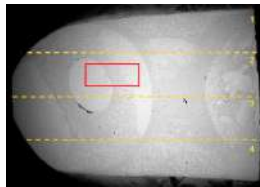


Figura 50. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhado da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> da região 2 na parte centro-esquerda da amostra.

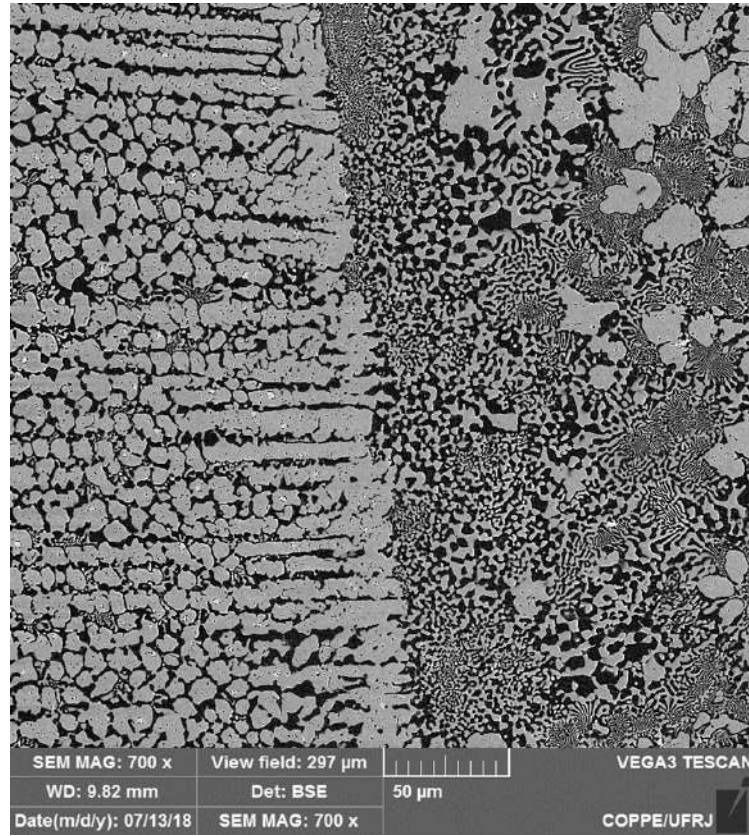
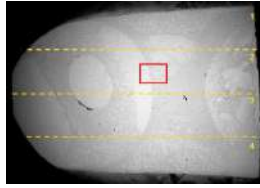


Figura 51. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhado da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> da região 2 na parte central da amostra.



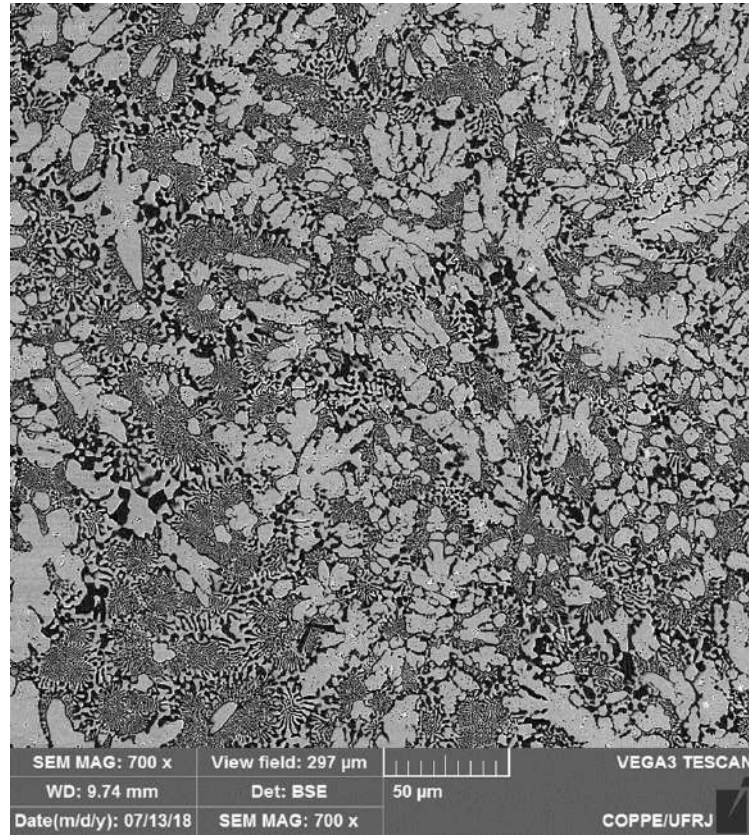
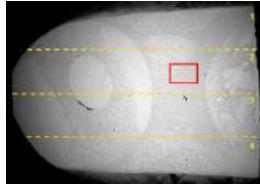


Figura 52. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhado da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  da região 2 de outra parte central da amostra.



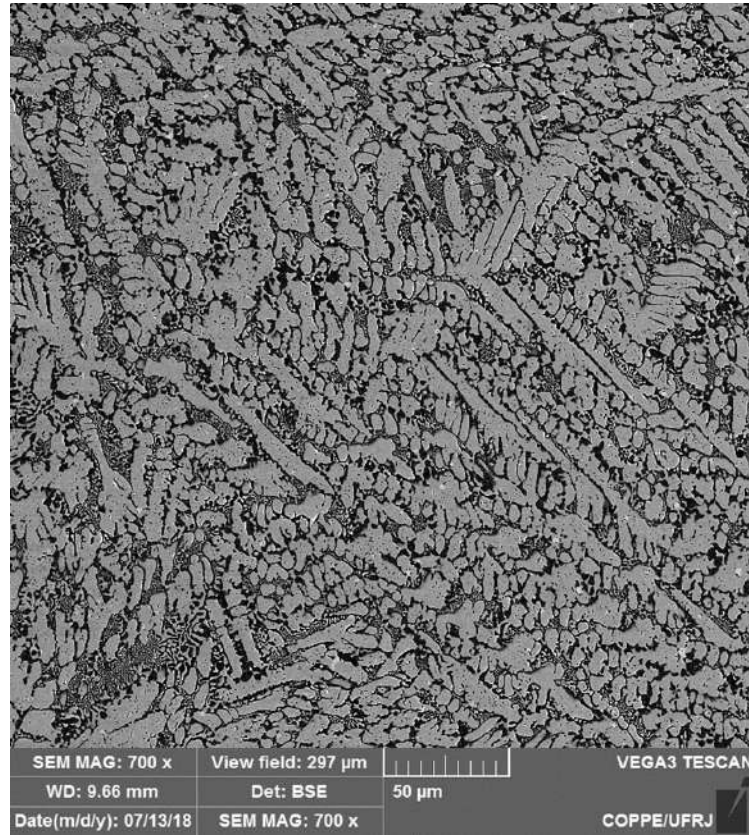
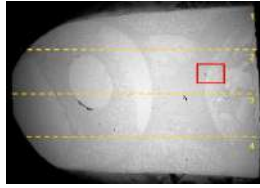


Figura 53. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhado da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> da região 2 da parte centro-direita da amostra.

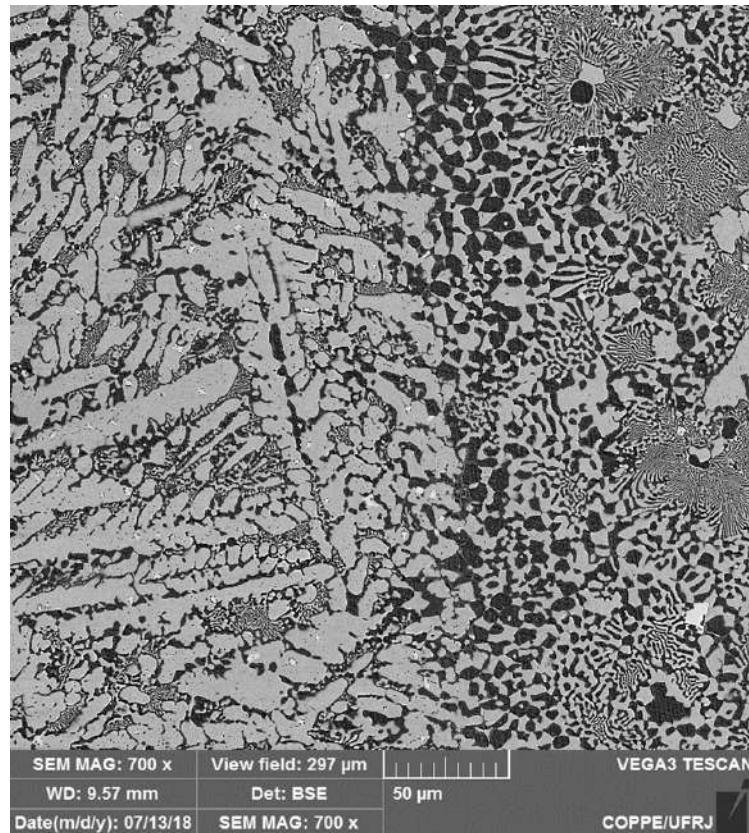
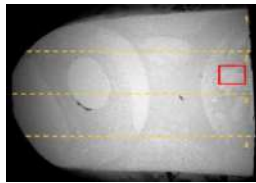


Figura 54. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhado da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  da região 2 de outra parte centro-direita da amostra, mais próxima da extremidade da amostra.

Na extremidade esquerda da amostra (Figura 49), a microestrutura mais externa é composta exclusivamente pela fase eutética, com colônias lamelares refinadas e a fase eutética grosseira, e passa por uma transição logo em seguida para uma composição majoritariamente dendrítica grosseira e minoritariamente eutética, sendo esta última aparentemente apenas composta pelas colônias lamelares refinadas. Movendo-se em direção ao centro, a fração de fase eutética vai se tornando maior (Figura 50), se mantendo presente apenas em forma de colônias lamelares refinadas, até se tornar majoritária (Figura 51), voltando a estar presentes tanto em forma de colônia grosseira. Especificamente nesta área (Figura 51), há uma mudança repentina de uma microestrutura majoritariamente eutética e minoritariamente dendrítica para uma frente de solidificação dendrítica, sendo criada claramente uma interface. A estrutura dendrítica que se encontra presente nesta região é mais refinada do que as observadas

nas regiões analisadas anteriormente. Mais adiante da frente dendrítica, começa a haver a presença de fase eutética na região interdendrítica. A evolução da fase eutética continua, até que ambas as fases estejam em equilíbrio de fases (Figura 52). Nesta localização, as colônias lamelares refinadas estão mais presentes do que as lamelares grosseiras. Em seguida, a fase eutética volta a ser minoritária (Figura 53) até que há novamente uma mudança repentina de uma microestrutura composta majoritariamente por fase dendrítica para uma majoritariamente eutética (Figura 54), onde a fase eutética grosseira se encontra em maior proporção do que as colônias lamelares refinadas.

Sanchez *et. al.* [106] observaram que a adição de diferentes elementos em variados teores pode provocar uma diferença considerável na microestrutura bruta de fusão. Por exemplo, em seu estudo, os autores verificaram que a típica estrutura dendrítica resultante do processo de fusão não chegou sequer a ser formada para quaisquer das composições testadas e que a adição de elementos, ainda que em baixos teores, já foi capaz de produzir morfologias microestruturais completamente diferentes para cada uma das ligas.

Então, considerando que à cada etapa de refusão da liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  novos pedaços oriundos das projeções da etapa de refusão anterior eram incorporados e que nenhuma refusão ocorreu de forma consideravelmente extensiva pode ser que a composição da liga não tenha sido completamente homogeneizada, provocando a ocorrência de heterogeneidades quanto à morfologia microestrutural ao longo da amostra, como observado. Outra explicação para a heterogeneidade microestrutural do lingote é que esta superfície analisada tenha sido a que se encontrava em contato com o cadinho e, devido à baixa corrente utilizada e posição fixa do eletrodo, a profundidade da penetração do eletrodo tenha sido superficial, não sendo capaz de homogeneizar a superfície inferior do lingote. Portanto, sugere-se uma nova fusão da liga, sem refusões, seguido de tratamentos de homogeneização (recozimento seguido de têmpera) e posterior análise microestrutural para confirmação desta hipótese.

Assim como a região 2, a região 3 também é significativamente heterogênea (Figura 55 a 61). No entanto, a região 3 não possui mudança microestrutural gradativa. Ou seja, onde há alteração morfológica, essa se dá de forma repentina sendo possível observar a presença de interface.

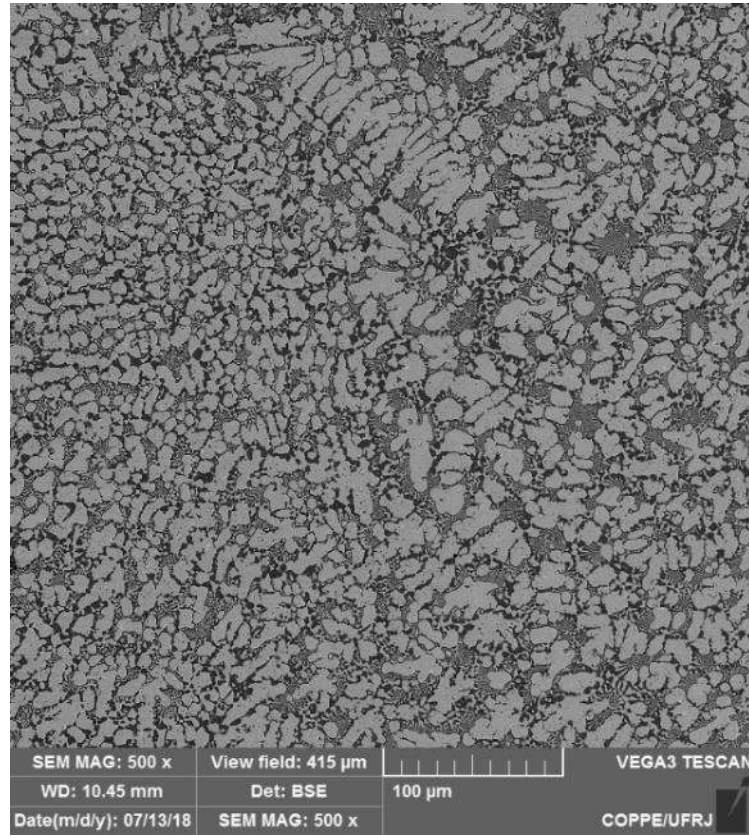
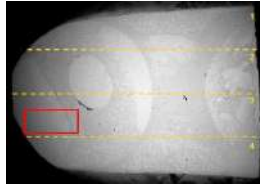


Figura 55. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhados liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  na extremidade esquerda da região 3.



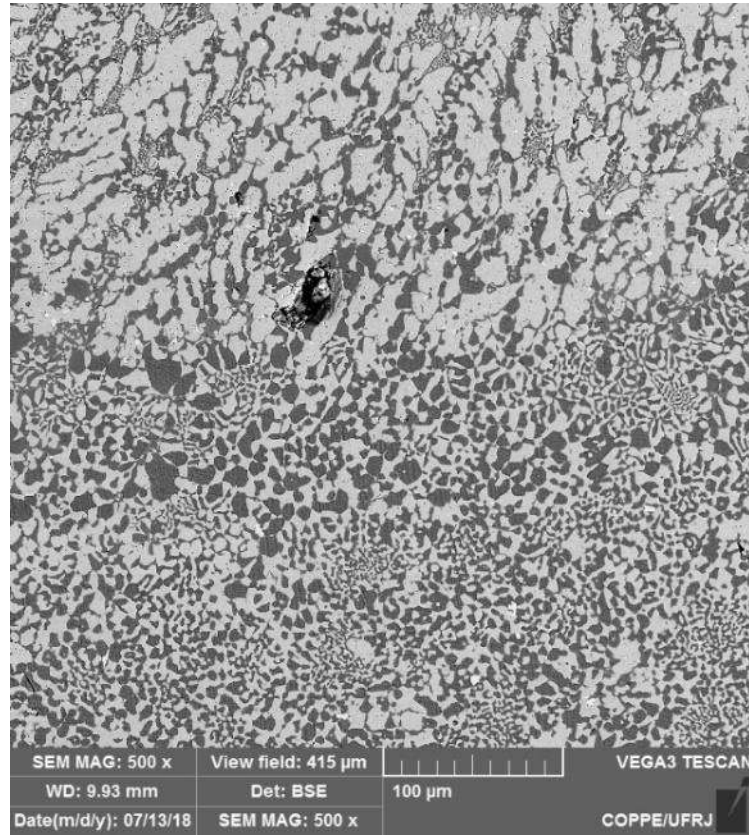
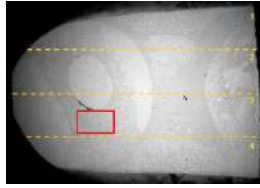


Figura 56. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhados liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  na parte centro-esquerda da região 3.

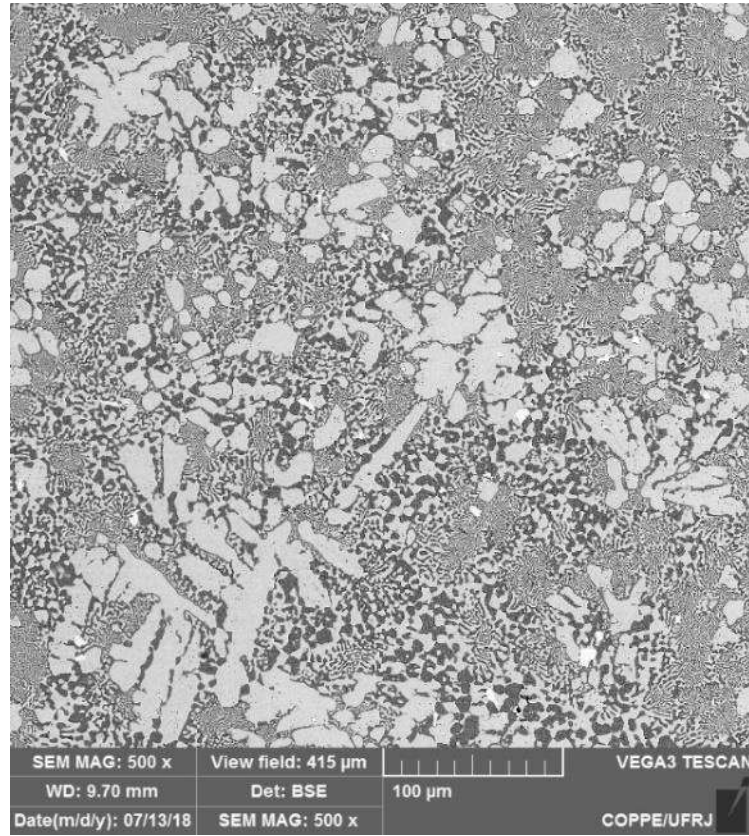
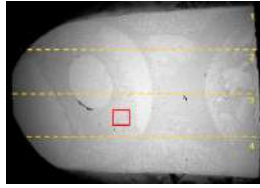


Figura 57. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhados liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  em outra parte centro-esquerda da região 3.

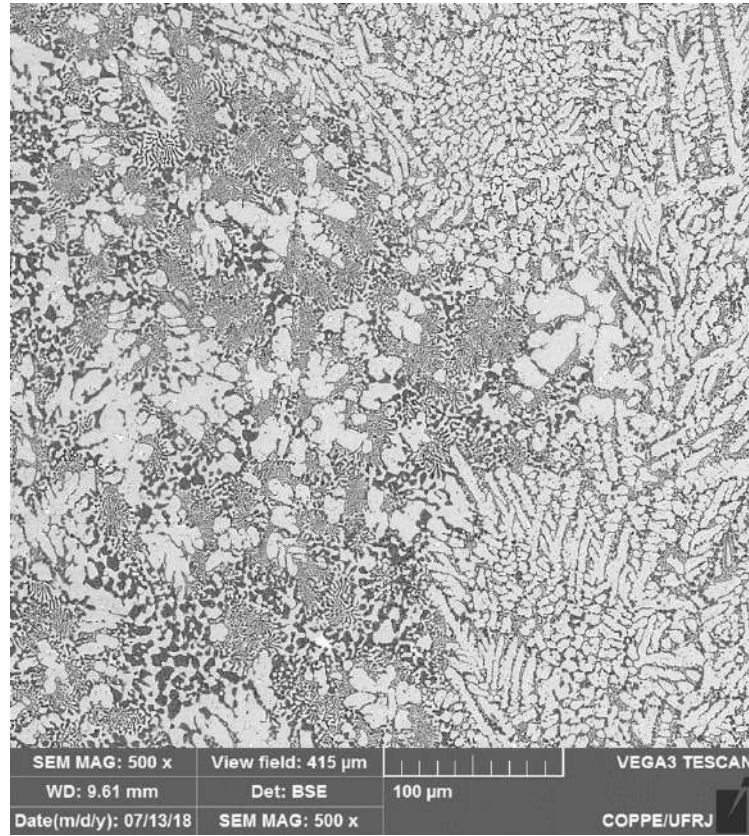
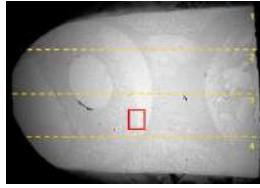


Figura 58. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhados liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  em outra parte centro-esquerda da região 3.



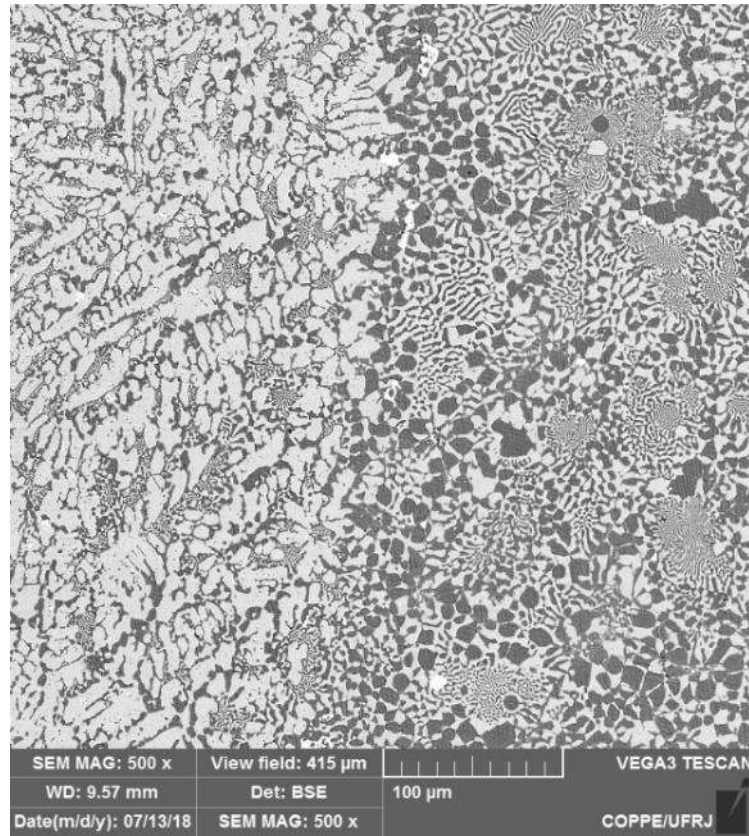
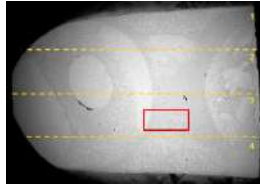


Figura 59. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhados liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> na parte central da região 3.



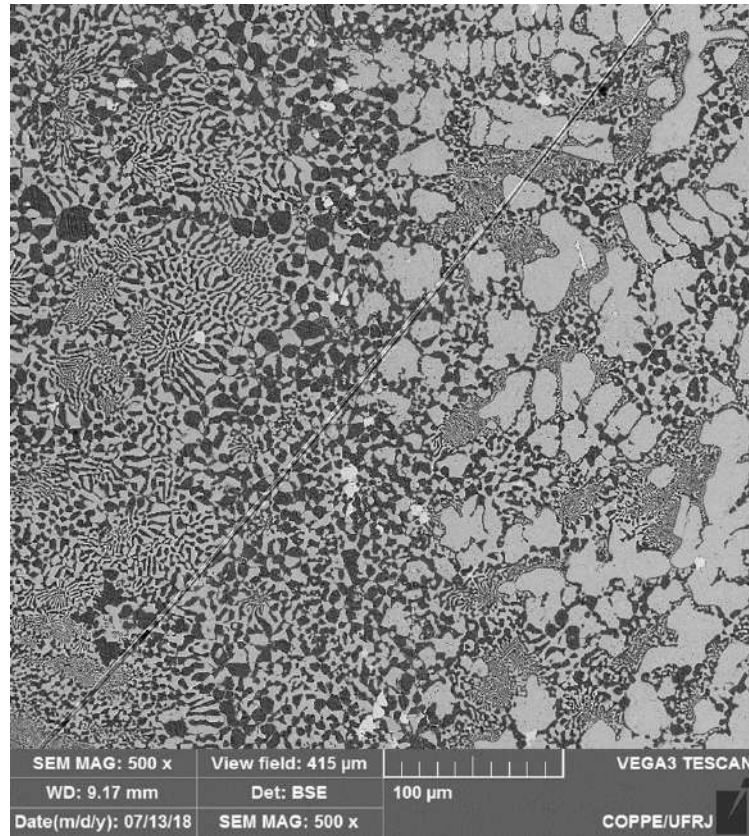
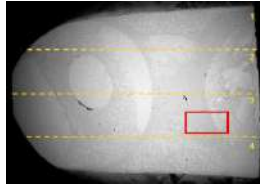


Figura 60. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhados liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> na parte centro-direita da região 3.

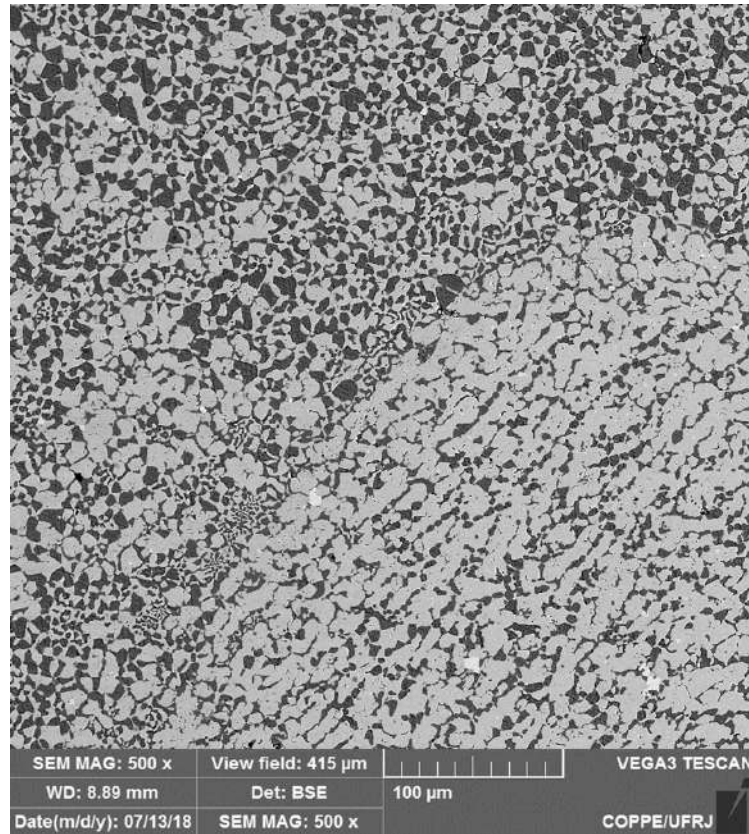
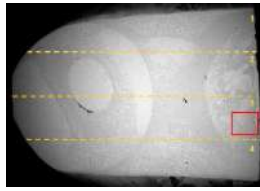


Figura 61. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons retroespalhados liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  na parte centro-direita da região 3 mais próxima à extremidade da amostra.

Na região à esquerda da amostra (Figura 55) pode-se observar a presença de grãos dendríticos equiaxiais pequenos da fase de Laves entremeados pelas colônias lamelares eutéticas refinadas. Ao deslocar-se na direção central, os grãos pequenos dão lugar a dendritas grosseiras e a fase eutética, cresce de forma significativa. Isto pode ser consequência do perfil de resfriamento uma vez que as bordas resfriam mais rapidamente pois se encontram em contato com o cadinho resfriado ou com o ambiente e, conseqüentemente, há menos tempo para difusão ocorrer fazendo com que as estruturas sejam mais finas do que as das camadas internas do lingote.

Na Figura 56 há uma interface horizontal, ou seja, entre uma área mais próxima da região 2 e outra mais próxima da região 4. No espaço superior encontram-se dendritas grosseiras e, no inferior, a composição microestrutural é exclusivamente

eutética lamelar grosseira. Avançando para o centro da amostra (Figura 57), a microestrutura passa a ser composta por fases dendríticas grosseiras e eutéticas em proporções de fases. Novamente o perfil de resfriamento pode ser responsável pela formação de uma microestrutura mais equilibrada em termos de fração de fases no centro da amostra visto que neste ponto o resfriamento foi mais lento e, conseqüentemente, a liga teve mais tempo para alcançar o equilíbrio previsto pelas simulações do Thermo-Calc<sup>®</sup> (Figura 35).

Mais à frente, há uma transição para uma microestrutura composta majoritariamente por dendritas refinadas e minoritariamente pela fase eutética refinada, formando nitidamente uma interface (Figura 58). No entanto, a área constituída por essa microestrutura não é muito extensa e logo a frente, abruptamente, dá lugar a uma área composta apenas pela fase eutética, tanto presente como colônias lamelares refinadas quanto como lamelares grosseiras (Figura 59). Diferentemente da anterior, essa microestrutura se estende por uma grande região e, próximo à extremidade direita da amostra, a microestrutura passa a ter fase dendrítica grosseira cercada por fase eutética, com ambas as morfologias bem distribuídas em termos de proporção (Figura 60). Na região à direita (Figura 61) há outra interface entre uma microestrutura eutética lamelar grosseira e outra dendrítica cercada apenas pela fase BCC\_B2#2.

A região 4, apesar de ser constituída por microestruturas heterogêneas, a composição microestrutural desta área não varia muito por toda a sua extensão (Figuras 62 a 64).

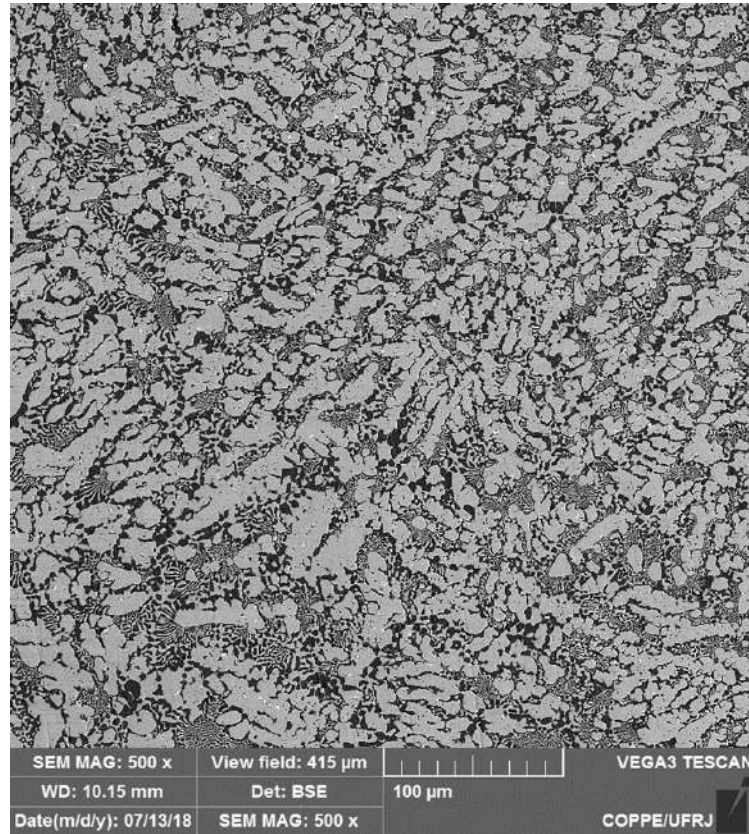
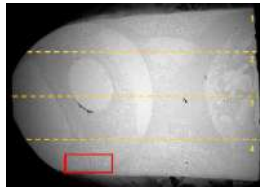


Figura 62. MEV em modo de elétrons retroespalhados da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> na extremidade esquerda da região 4 da amostra.



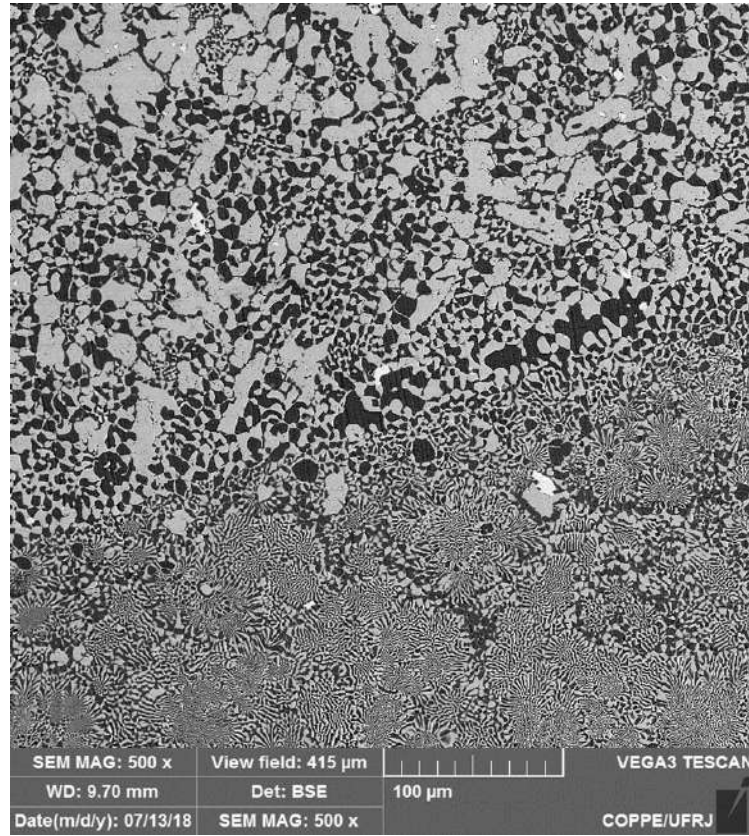
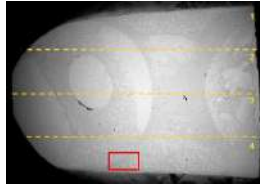


Figura 63. MEV em modo de elétrons retroespalhados da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> na parte centro-esquerdo da amostra.

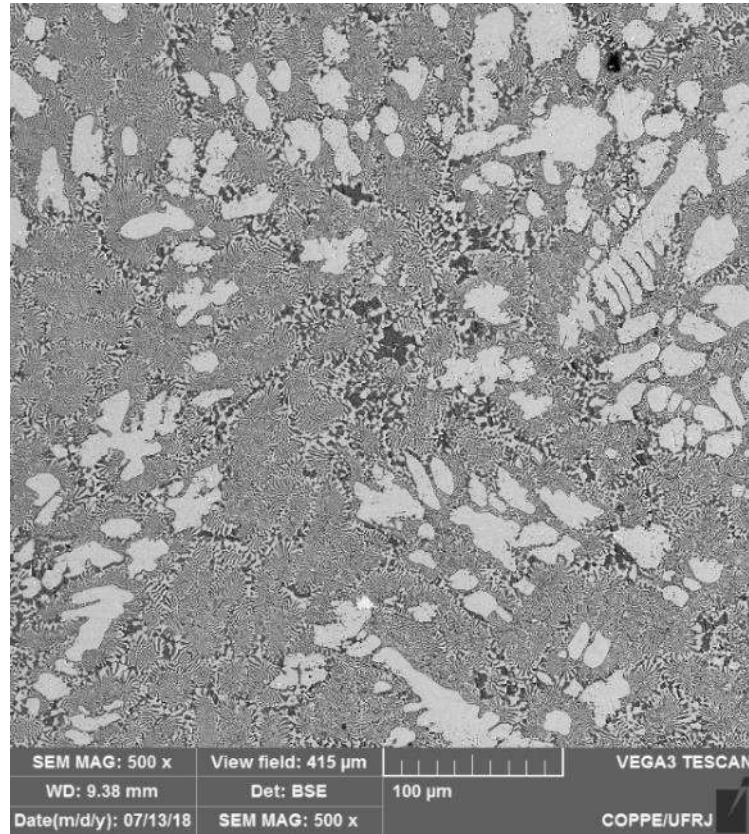
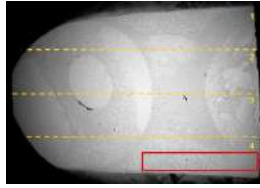


Figura 64. MEV em modo de elétrons retroespalhados da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  nas regiões central e direita da região 4 da amostra.

A região à esquerda, próxima a superfície da amostra (Figura 62) é composta majoritariamente por fase dendrítica grosseira sendo esta rodeada por fase eutética. Próximo ao centro (Figura 63), há uma interface horizontal. Em outras palavras, há uma interface entre uma área mais próxima da região 3 e outra mais próxima da borda inferior da amostra. No espaço superior encontram-se dendritas grosseiras rodeadas por fase eutética, lamelar grosseira, em proporção e, no inferior, a composição microestrutural é exclusivamente eutética, quase que exclusivamente em forma de colônias lamelares refinadas. A partir desta região até a extremidade direita da amostra, a microestrutura é majoritariamente eutética, majoritariamente em forma de colônias lamelares refinadas, com ilhas de fase dendrítica mais refinadas do que na região à esquerda (Figura 64).

Em todas as quatro regiões analisadas, foram identificadas partículas do tipo precipitados, de aproximadamente  $4\mu\text{m}$ , no interior das dendritas, como pode ser observado na Figura 65.

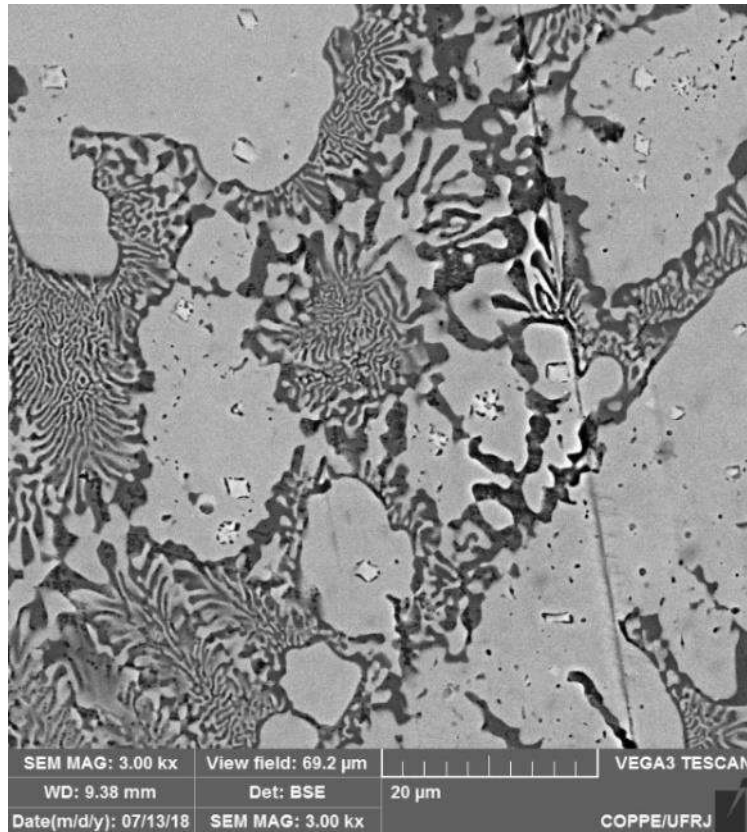


Figura 65. MEV em modo de elétrons retroespalhados da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> indicando a presença de precipitados no interior das dendritas.

Por ter uma tonalidade clara, provavelmente este é um precipitado de Nb, visto que este é o elemento de maior número atômico presente na composição. No entanto, seria necessária a utilização de outras técnicas para uma análise mais específica da composição e, conseqüentemente, para identificação do mesmo.

A seção transversal, diferentemente da longitudinal, apresentou morfologias microestruturais uniformes por toda a sua extensão, composta por fase dendrítica rodeada por colônias lamelares finas eutéticas (Figuras 66 e 67). A Figura 66 representa a microestrutura encontrada nas regiões da borda do lingote enquanto que a Figura 67 representa a microestrutura da região central do lingote. É possível perceber que a microestrutura das bordas é mais refinada quando comparada à central. Isto pode ser explicado pelo resfriamento mais rápido nas extremidades do lingote, não havendo tempo suficiente para difusão e, assim, formando uma microestrutura mais fina. Por outro lado, o centro do lingote resfria mais lentamente, levando mais tempo para solidificar por completo, tendo tempo para difusão e, conseqüentemente, formando microestruturas mais grosseiras.

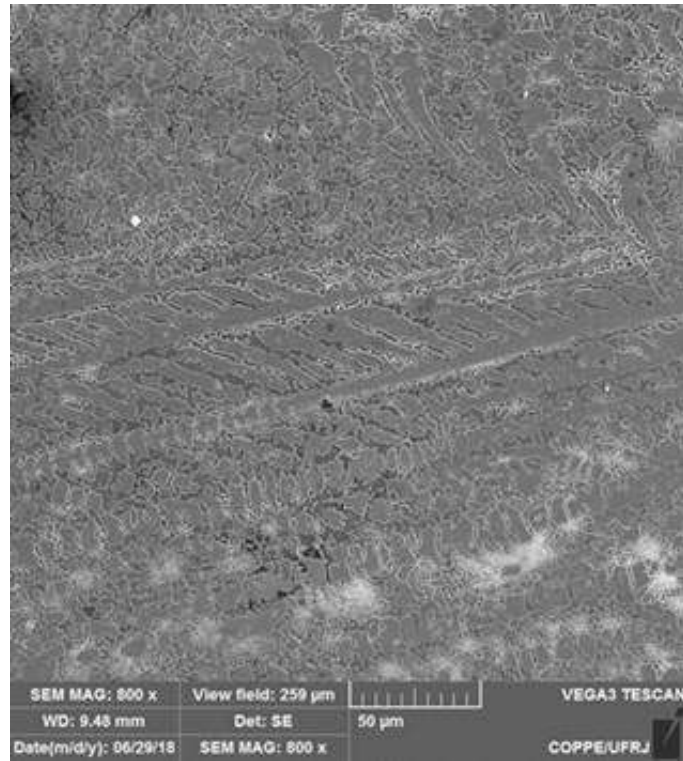


Figura 66. MEV em modo de elétrons secundários da seção transversal da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> na região da borda do lingote.

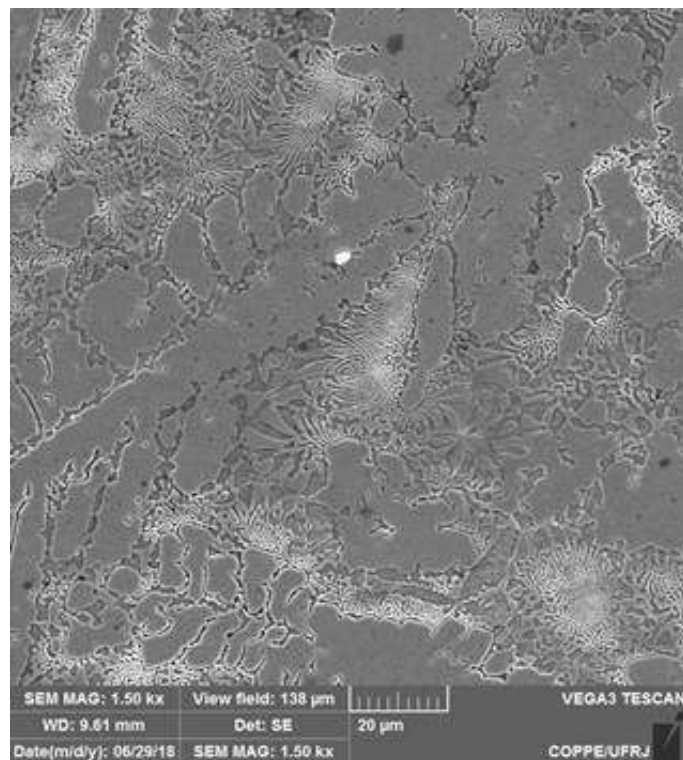


Figura 67. MEV em modo de elétrons secundários da seção transversal da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> na região central do lingote.



#### 4.2.2 Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub>

A fusão da liga Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub> foi realizada por co-fusões vista a conhecida baixa afinidade do estanho com certos elementos como o zircônio, ainda mais em teores elevados como é o caso desta liga. Assim, de forma a evitar a imiscibilidade do estanho durante a fusão e torná-la inviável, foi analisada a afinidade entre o estanho e os demais elementos pelo estudo dos diagramas binários, pela diferença de raio atômico e eletronegatividade para escolher o(s) elemento(s) preferenciais para fusão com o mesmo.

De acordo com as análises dos diagramas binários do estanho com os demais elementos, verifica-se que o Sn possui maior solubilidade sólida nos elementos como Fe e o Cr, havendo formação de soluções sólidas, enquanto que com o Nb e com o Zr, a solubilidade é baixa, sendo prevista a formação de diversos compostos intermetálicos [107–110]. É importante destacar que segundo os resultados das simulações termodinâmicas pelo software Thermo-calc<sup>®</sup> (Figura 36 e Tabela 32) há formação de uma solução sólida do tipo hc, Zr-Sn, sendo esta previsão contraditória uma vez que o diagrama binário Zr-Sn apenas prevê a formação de compostos intermetálicos.

A Tabela 39 mostra as diferenças de raio atômico e eletronegatividade dos sistemas binários com o estanho.

Tabela 39. Sistemas binários do estanho com os demais elementos e suas respectivas diferenças de raio atômico e eletronegatividade.

<b>Sistemas</b>	<b>Diferença de raio atômico (%)</b>	<b>Diferença de eletronegatividade (%)</b>
<b>Sn-Fe</b>	0,00	6,60
<b>Sn-Cr</b>	0,00	15,00
<b>Sn-Nb</b>	4,10	18,00
<b>Sn-Zr</b>	12,50	32,00

A grande diferença de raio atômico e de eletronegatividade entre o Sn e o Zr confirmam que estes não possuem boa afinidade entre si e, portanto, possuem baixa solubilidade sólida entre si. O mesmo acontece para o Nb, ainda que as diferenças sejam consideravelmente menores entre o Sn e o Nb quando comparado com o sistema Sn-Zr. Por outro lado, o Fe possui alta afinidade com o Sn uma vez que as diferenças são consideravelmente baixas e o Cr, apesar da grande diferença de eletronegatividade, possui nula diferença de raio atômico e, assim, possui alguma afinidade com o Sn.

Dessa forma, conclui-se que o Zr é o mais repulsivo ao Sn, e, portanto, é importante analisar a afinidade do Zr com os demais elementos para definir como será feita a co-fusão do mesmo.

Os diagramas binários do Zr com o Nb indicam boa solubilidade entre os elementos uma vez que é prevista a formação de apenas duas soluções sólidas [111]. Por outro lado, o Fe e o Cr possuem baixa solubilidade com o Zr, formando muitos compostos intermetálicos [112,113].

A Tabela 40 mostra as diferenças de raio atômico e eletronegatividade dos sistemas binários com o Zr.

Tabela 40. Sistemas binários do zircônio com os demais elementos e suas respectivas diferenças de raio atômico e eletronegatividade.

<b>Sistemas</b>	<b>Diferença de raio atômico (%)</b>	<b>Diferença de eletronegatividade (%)</b>
<b>Zr-Fe</b>	12,50	27,32
<b>Zr-Cr</b>	12,50	19,87
<b>Zr-Nb</b>	8,75	16,875

Visto que não há grande afinidade nem do Zr e nem do Nb com o Sn e, de acordo com a análise dos diagramas e da Tabela 41, possuem melhor afinidade entre si do que os sistemas Zr-Fe e Zr-Cr, optou-se por fundir o zircônio com nióbio. Os demais elementos, pela afinidade dos sistemas Fe-Sn e Fe-Cr (formação de soluções sólidas e, diferença de raio atômico igual a 0 e diferença de eletronegatividade igual a 9%), foram fundidos em um mesmo cadinho. Portanto, a sequência de co-fusões será do Zr com o Nb e do Fe com o Cr e o Sn e, em seguida, fusão dos dois lingotes para obtenção da composição desejada.

Como a configuração do forno permite a existência de um prato com vários cadinhos, foi possível a realização da co-fusão e fusão no mesmo ciclo de purga, sem a necessidade de abertura da câmara. Todos os processos de fusão (co-fusões e fusão final) desta liga foram realizados dentro da mesma câmara. Portanto, em um cadinho foi colocado as fitas finas de Nb no fundo, com o objetivo de evitar possíveis projeções e perda da composição, e as britas de Zr em cima. Em um outro cadinho, foram colocados pedaços de Cr no fundo, uma vez que estes estavam em pedaços menores e, em cima, foram dispostos de forma aleatória os pedaços de Fe e Sn visando a melhor distribuição dos elementos e, conseqüentemente, melhor homogeneização da liga.

Primeiramente foi feita a fusão do Zr e do Nb com uma corrente inicial de 90 A. Em seguida, foi feita a fusão Fe-Cr-Sn a 120 A sendo observada falta de fusão em determinado ponto ao virar o lingote formado em 180 °. Ao obter os dois lingotes Zr-Nb e Fe-Cr-Sn perfeitamente fundidos, ambos foram colocados em contato em um único cadinho para fusão final. O processo de fusão da composição final foi iniciada com a fusão do lingote Zr-Nb a 90 A e, após a fusão do lingote a poça de fusão foi carreada para o outro lingote de forma que o Zr-Nb “molhasse” o outro lingote e houvesse a união dos lingotes. Ainda com o arco aberto, a corrente foi aumentada até 290 A para que a liga com composição final fosse fundida encerrando assim o processo de fusão. Ao iniciar a poça total da liga final, foi aumentada a corrente para 290 A e a fusão foi finalizada. A fusão desta liga ocorreu sem projeções ou quaisquer outras dificuldades.

Para esta composição também há previsão de formação de fase de Laves em alta fração molar e, devido à experiência com a liga anterior de constante fratura e perda de material, optou-se por não realizar refusões já que na liga anterior as partes analisadas apresentaram as duas fases esperadas e a microestrutura ao longo do lingote apresentou relativa homogeneidade em relação às fases, o que indica que o processo de fusão de lingotes de pequena massa podem ser homogeneizados em apenas uma etapa de fusão.

Na Figura 68 está apresentado o lingote produzido durante o processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ . O peso e as dimensões do lingote se encontram na Tabela 41.



Figura 68. Lingote produzido durante o processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ .

Tabela 41. Dimensão e peso do lingote produzido durante o processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ .

	Dimensões (mm) (c x l x e)	Massa (g)
Lingote	17,33 x 24,18 x 5,12	9,96

A partir dos dados fornecidos na Tabela 41, observa-se que o material resultante da fusão teve peso igual a 9,96 g. Dado que o material foi pesado antes da fusão para fabricação de lingotes de 10,0094 g, houve uma perda de 0,0494 g, sendo equivalente a 0,4935 % da carga introduzida no cadinho. Isso significa que o processo de fusão ocorreu de forma adequada.

O resultado da difração de raios-X pode ser observado na Figura 69. As fases previstas pelas simulações computacionais realizada através do software Thermo-Calc® – a fase de Laves e a solução sólida hc – foram observadas por DRX.

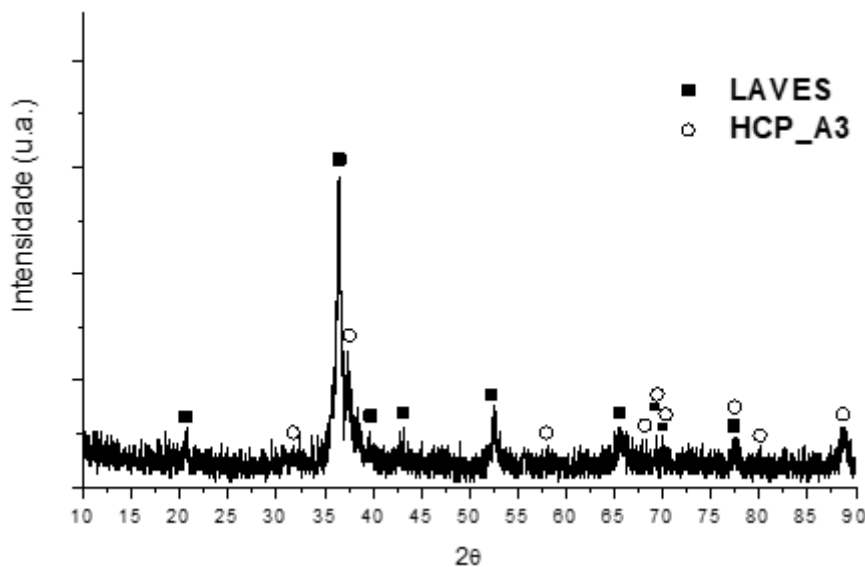


Figura 69. Difratograma da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  após a fusão.

A composição microestrutural da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ , nas seções longitudinal e transversal, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da análise microscópica se encontram nas Figuras 70 a 73.

Na seção longitudinal é observada a presença de fases dendrítica e grãos aparentemente independentes, como pode ser observado na Figura 70. Por toda a extensão desta seção do lingote, há uma grande quantidade de trincas, de diferentes tamanhos. Além disso, foram observadas regiões com falta de fusão como, por exemplo,

uma provável fita de Nb não fundida mostrada na Figura 71. Diferentemente da liga anterior onde foi possível observar a diferença de tonalidade das fases com o uso do modo de elétrons retroespalhados, nesta liga os elementos Zr e Sn, que compõem a fase hc, e o Nb, que compõe parte da fase de laves, possuem números atômicos muito próximos (40, 50 e 41, respectivamente). Assim, não é possível ver um contraste tão expressivo de tonalidade entre as fases.

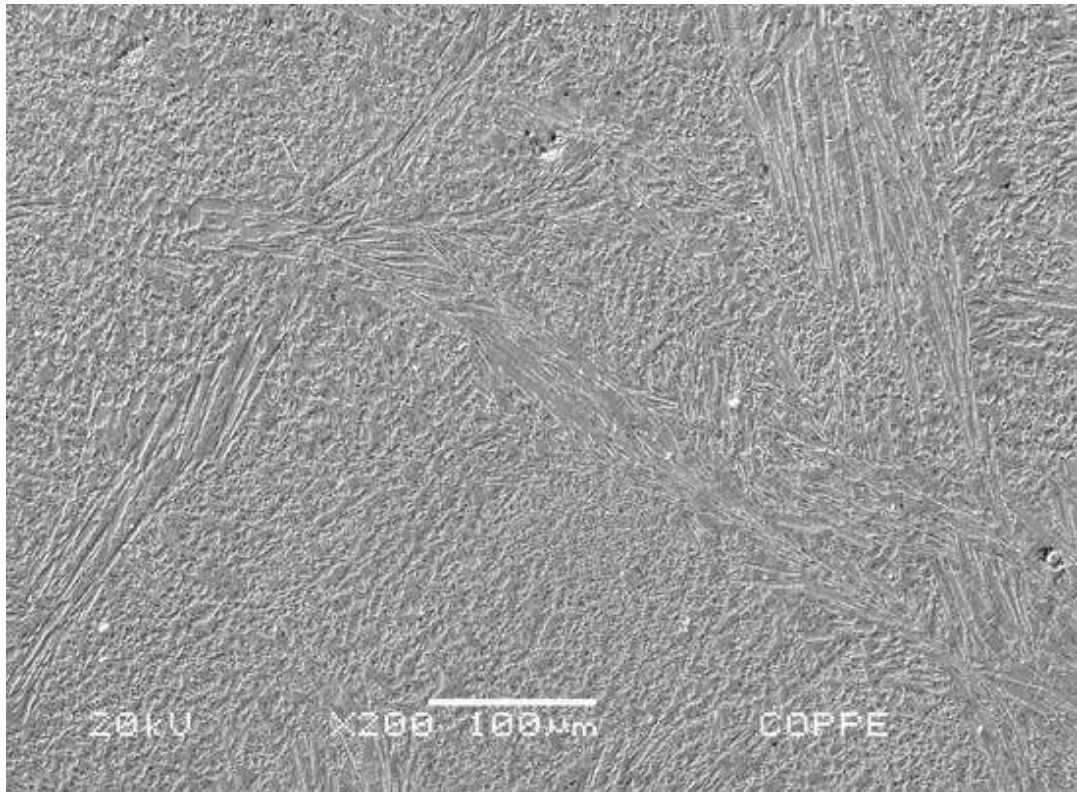


Figura 70. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  representando a microestrutura encontrada majoritariamente por toda a extensão da seção longitudinal do lingote.

Na seção transversal do lingote, foi observada a mesma microestrutura de estrutura dendrítica e grãos independentes que na seção longitudinal (Figura 72). No entanto, foi observada uma região de coloração heterogênea próxima a uma das bordas do lingote. Por análise de EDS pode-se identificar a composição desta área heterogênea e de duas áreas da matriz, à esquerda e à direita da heterogeneidade (Figura 73).

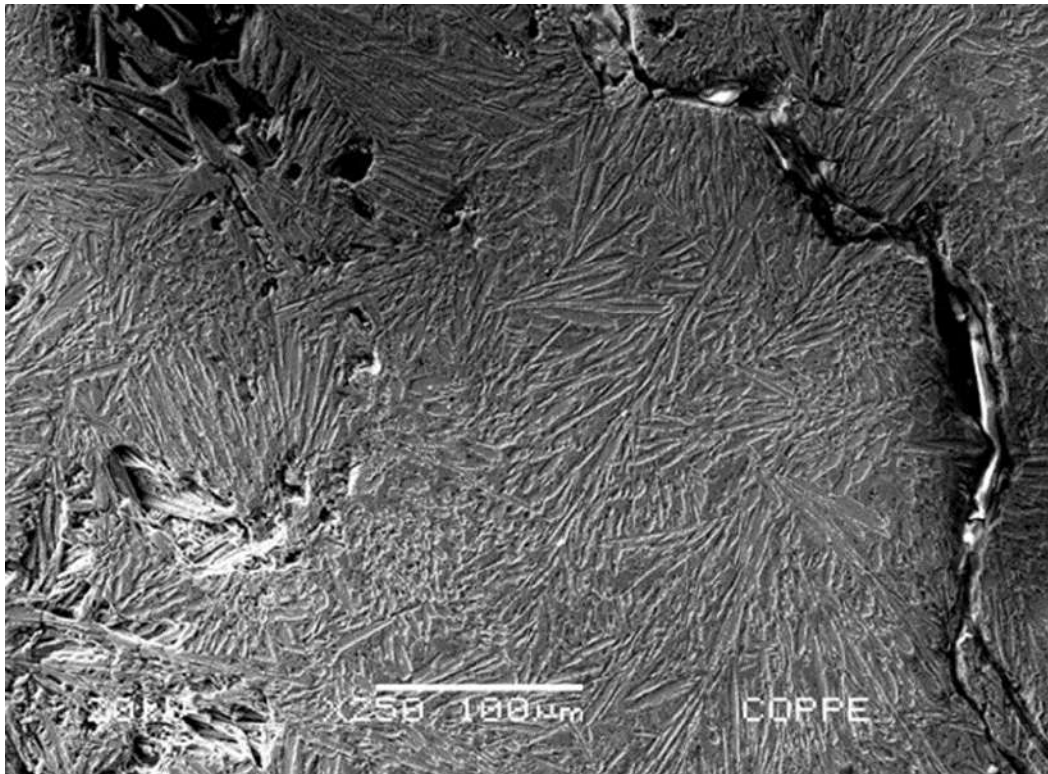


Figura 71. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da liga Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub> mostrando uma região com falta de fusão.

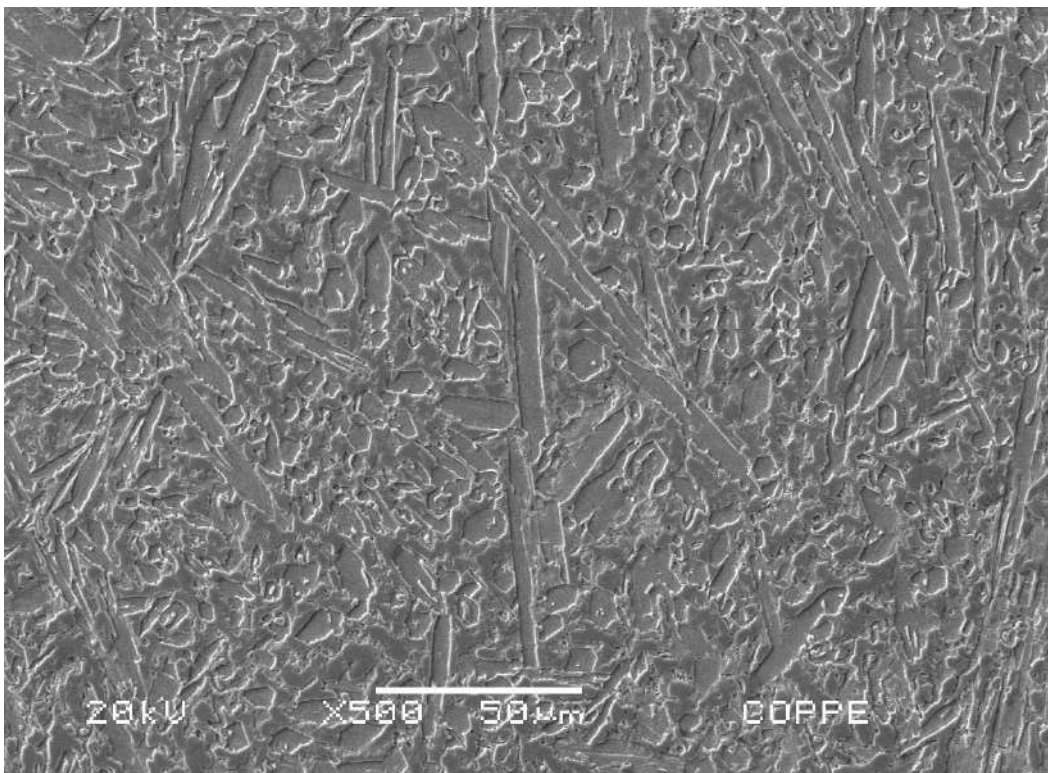
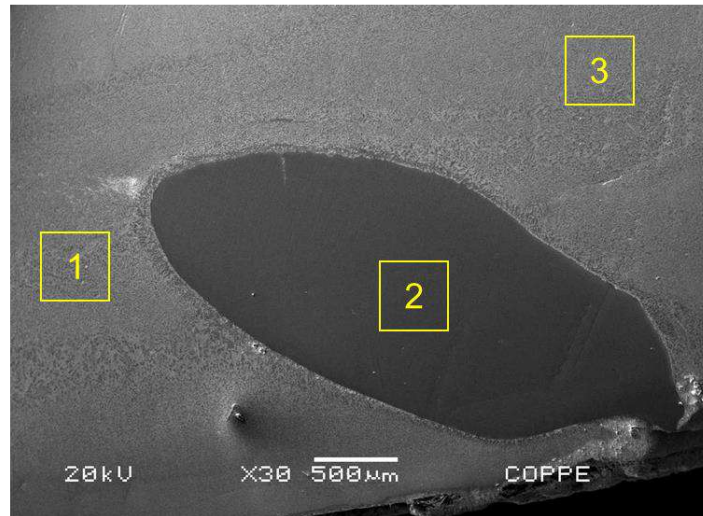


Figura 72. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da seção transversal da liga Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub>.

(a)



(a)

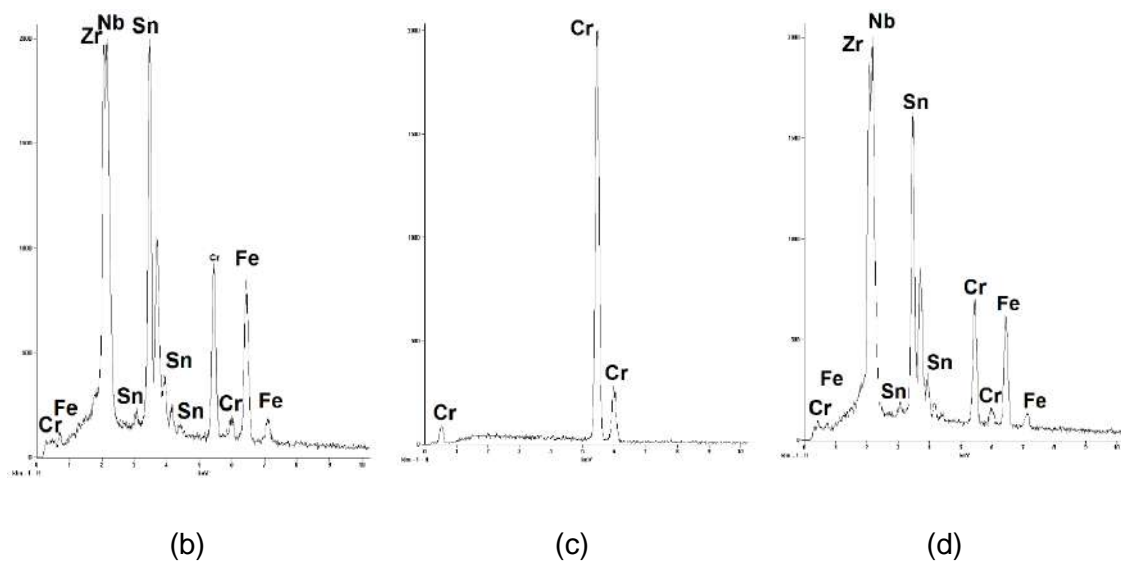


Figura 73. (a) Imagem obtida por MEV da seção transversal da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  e a análise da composição por EDS da (b) região 1 (c) região 2 e (d) região 3.

As análises por EDS das três regiões confirmaram que, a matriz (regiões 1 e 2) (Figura 73 (a) e 73 (b)) é composta por todos os elementos da composição, como desejado, e que a área heterogênea (Figura 73 (c)) é composta exclusivamente por cromo, tendo essa sido originada por falta de fusão suficiente do elemento. Assim, optou-se por realizar novamente a fusão do lingote para garantir a fusão adequada dos elementos.

A refusão da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  foi realizada utilizando arco fixo e correntes baixas, como sugerido na fusão da primeira liga para materiais que possuam fase de Laves em suas composições. Na Figura 74 está apresentado o lingote produzido durante a refusão da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ . O peso e as dimensões do lingote se encontram na Tabela 42.



Figura 74. Lingote resultante da refusão da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ .

Tabela 42. Dimensão e peso do lingote produzido durante o processo de refusão da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ .

	Dimensões (mm) (c x l x e)	Massa (g)
Lingote	18,93 x 15,95 x 5,20	8,539

Comparando a massa do lingote resultante da fusão (9,96 g) com a do resultante da refusão, houve uma perda de 1,421 g, o equivalente a 14,26%. Essa perda está mais relacionada ao fato de que o lingote da fusão foi submetido a etapas de corte, lixamento e polimento para testes de DRX e observação microestrutural do que ao processo de refusão. Ainda que o pedaço que foi cortado para ensaio de DRX tenha sido refundido juntamente com o pedaço maior, sempre há perdas de massa associada aos processos mencionados.

Após a refusão desta composição, as análises de DRX e MEV do material foram refeitas. Os resultados de DRX (Figura 75) confirmaram a manutenção das fases de Laves e hc, como previstas pelo Thermo-Calc<sup>®</sup> e indicaram a presença de óxido de ferro. Os resultados do MEV indicaram a conservação da microestrutura composta por fases dendríticas e grãos equiaxiais independentes tanto na região longitudinal quanto na



transversal (Figura 76 e 77). Ambas as imagens são referentes à região central do lingote. As trincas presentes na primeira fusão também foram observadas após a refusão do lingote.

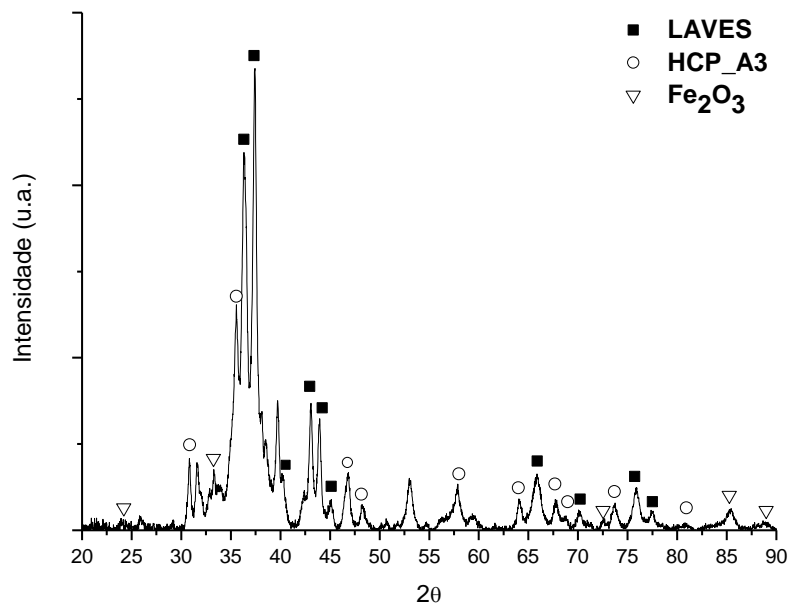


Figura 75. DRX da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  após a etapa de refusão.

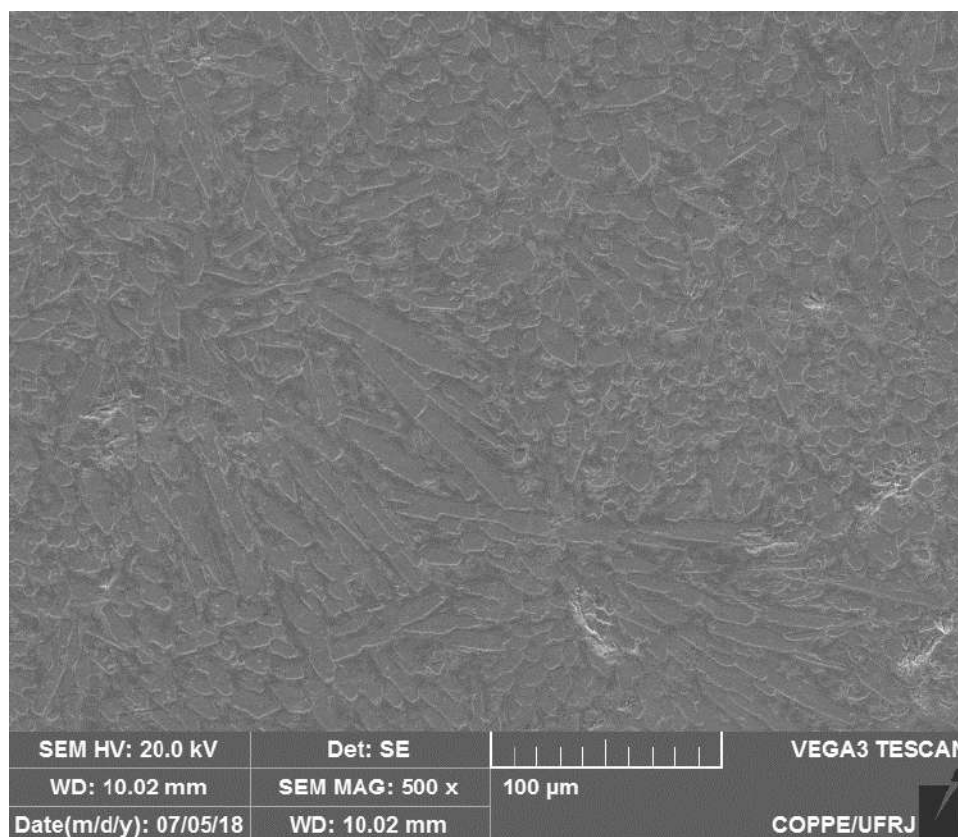


Figura 76. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da seção longitudinal da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ .

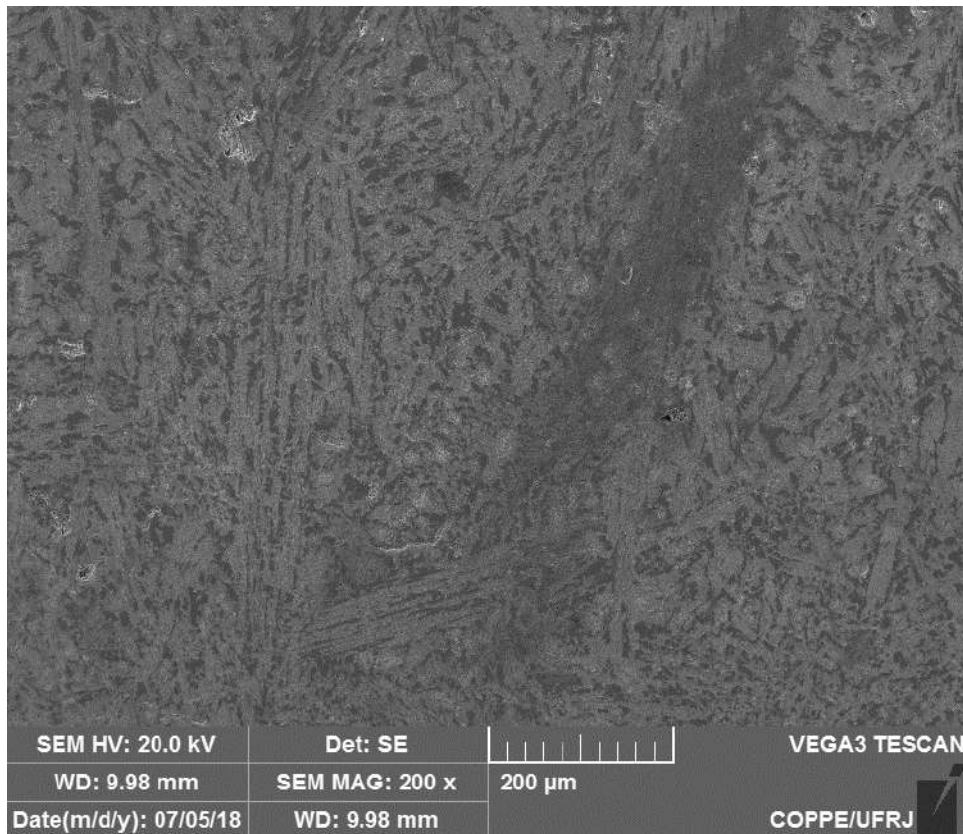


Figura 77. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da seção transversal da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ .

#### 4.2.3 $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$

A fusão foi realizada através da adição de todos os elementos em um mesmo cadinho e o arco inicialmente aberto a 110 A. Ao abrir o arco em cima do material, houve projeção do Mn. Então, com o objetivo de reduzir a projeção do mesmo e garantir a mínima manutenção da composição proposta, a corrente foi reduzida para 85 A, mas o Mn continuou a fraturar e projetar. Além disso, houve também dificuldades com relação à miscibilidade entre os elementos uma vez que um pedaço se manteve imiscível por todo o momento em que o arco estava aplicado sobre o material. Assim, foi necessário interromper o processo de fusão devido à não garantia da composição da liga.

Na Figura 78 pode-se observar o prato após a abertura da câmara logo após a fusão da liga (Figura 78 (a) e (b)) e o lingote da fusão (Figura 78(b)). Os pesos e dimensões do lingote e do pedaço imiscível se encontram na Tabela 43. As informações sobre os pedaços de Mn não serão fornecidas pois apenas foi possível coletar parte dos pedaços.

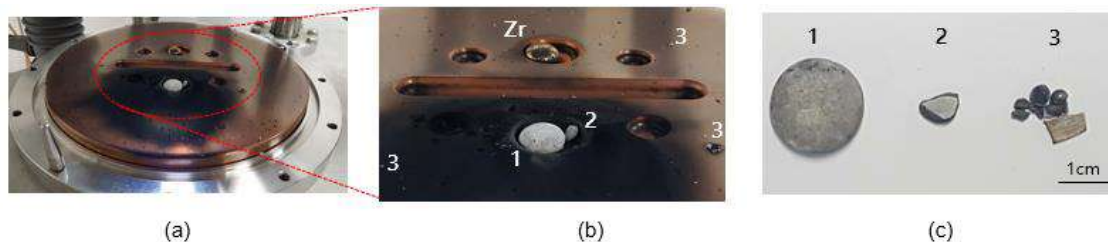


Figura 78. (a) Prato após a abertura da câmara logo após a tentativa de fusão da liga (b) imagem do prato mais aproximada da região dos cadinhos e (c) lingote do processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ .

Tabela 43. Dimensão e peso do lingote produzido durante o processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ .

	Dimensões (mm) (c x l x e)	Massa (g)
Lingote	16,83 x 17,11 x 7,17	7,9400
Pedaço imiscível	5,17 x 7,34 x 2,60	0,4026

Considerando a soma da massa do lingote e do pedaço imiscível (8,3416 g), houve uma perda de 1,6584g, o equivalente a 16,58% da massa total da carga introduzida no cadinho, sendo grande parte desta perda de manganês.

Para identificar a fase que fazia parte do pedaço que ficou imiscível e, assim, aperfeiçoar o processo de fusão desta liga foi realizado o teste de difração de raios-X. O resultado do DRX encontra-se na Figura 79.

O resultado do difratograma do pedaço imiscível resultante do processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$  indicou a possibilidade de ser tanto cromo quanto alumínio. Para buscar alternativas que viabilizem a fusão, foram analisadas a solubilidade destes elementos com os demais presentes na composição de forma a identificar corretamente o imiscível.

A análise dos diagramas binários do Al com os elementos Fe e Cu indicam baixa solubilidade com a formação de muitos intermetálicos, enquanto os diagramas de Cr com Fe e Cu indicam considerável solubilidade havendo majoritariamente a formação de soluções sólidas [114–117]. Além disso, as análises das afinidades entre os elementos considerando a diferença de raio atômico e eletronegatividade (Tabela 44), também indicam a maior chance de que esta imiscibilidade seja do alumínio uma vez que o Cr possui maior afinidade com o Fe e com o Cu do que o Al.

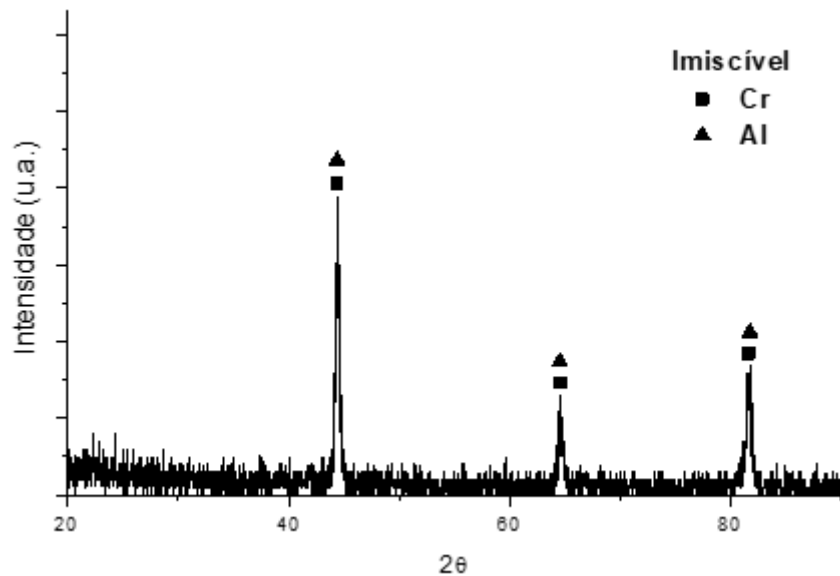


Figura 79. DRX do pedaço imiscível resultante do processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ .

É importante ressaltar que mais uma vez os resultados de simulação foram um pouco contraditórios, uma vez que é sugerida a formação uma solução sólida bcc, rica em Fe, Cu e Al e, como visto anteriormente, as investigações das afinidades entre os elementos mostram que estes elementos possuem baixa solubilidade entre si sendo prevista a formação majoritariamente de compostos intermetálicos.

Tabela 44. Sistemas binários do alumínio e do cromo com os demais elementos e suas respectivas diferenças de raio atômico e eletronegatividade.

Sistemas	Diferença de raio atômico	Diferença de eletronegatividade
	(%)	(%)
Cr-Fe	0,00	6,60
Cr-Cu	8,57	12,63
Al-Fe	2,10	12,02
Al-Cu	10,48	15,26

Após estas análises, foi realizada mais uma tentativa de fusão desta composição. Entretanto, desta vez, o processo foi feito através de co-fusões com o objetivo de evitar a projeção do manganês, através da combinação dele com um elemento de boa afinidade, e a imiscibilidade do alumínio. Para isso, foram analisados os diagramas binários do Mn com os demais elementos e comparadas as diferenças de raio atômico e eletronegatividade entre eles (Tabela 45).

Os diagramas binários mostram que os sistemas Mn-Cr, Mn-Cu e Mn-Al formam soluções sólidas e compostos intermetálicos enquanto que o sistema Mn-Fe forma exclusivamente compostos intermetálicos [118–121]. Assim, de acordo com esta investigação, a combinação preferencial do Mn seria com o Cr, o Cu e o Al. De acordo com a Tabela 45, as melhores afinidades do Mn são com o Al e com o Cr. No entanto, o alumínio não possui boa afinidade nem com o Fe e com o Cu enquanto o Cr possui melhor afinidade com ambos (Tabela 44).

Tabela 45. Sistemas binários do manganês com os demais elementos e suas respectivas diferenças de raio atômico e eletronegatividade.

<b>Sistemas</b>	<b>Diferença de raio atômico (%)</b>	<b>Diferença de eletronegatividade (%)</b>
<b>Mn-Fe</b>	9,28	15,30
<b>Mn-Cr</b>	9,28	6,62
<b>Mn-Cu</b>	0,78	18,41
<b>Mn-Al</b>	11,18	3,72

Portanto, foi decidido realizar a fusão do Mn com o Al. Uma vez que o Fe e o Cr possuem boa afinidade optou-se por fundi-los juntos. Então, por fim, ao analisar o diagrama Fe-Cu e verificar a formação exclusivamente de soluções sólidas, e a afinidade do Cu com o Fe (diferenças de raio atômico e eletronegatividade igual a 8,57 e 3,68, respectivamente) e com o Cr escolheu-se fundir o Cu juntamente com o Fe e com o Cr por este possuir melhor afinidade com ambos do que com o Mn e com o Al [122].

Com esta nova estratégia para a fusão, foi realizado um novo processo de fusão da liga, introduzindo em um cadinho o Mn e o Al e, em um outro cadinho, o Fe, o Cr e o Cu. Os elementos a serem fundidos foram pesados novamente e as massas referentes a cada um deles se encontra na Tabela 46. A massa real do manganês foi pesada propositalmente maior do que a massa requerida de forma a suprir uma possível perda de composição em decorrência das projeções observadas na primeira fusão. Primeiro foi realizada a fusão do Fe, Cr e Cu em uma corrente igual a 120 A, resultando em um lingote uniforme. Em seguida, foi dado início à fusão do Mn com o Al e, de forma a evitar a projeção dos elementos, foi aplicado o arco com corrente baixa (45 A). Mesmo com a corrente baixa, ocorreu a quebra e projeção do Mn em pedaços menores enquanto o Al permaneceu separado do Mn. O resultado desta segunda fusão pode ser visto na Figura

80. Os pesos e dimensões do lingote FeCrCu e dos pedaços de Al e Mn imiscíveis se encontram na Tabela 47.

Tabela 46. Massas requerida e real dos elementos para fabricação de um lingote de 10 g da liga  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$  em sua segunda fusão.

$Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$		
Elemento	Massa requerida (g)	Massa real (g)
Fe	2,5431	2,5465
Cr	2,4754	2,4860
Cu	1,7099	1,7116
Mn	1,8195	2,1931
Al	1,4521	1,4532

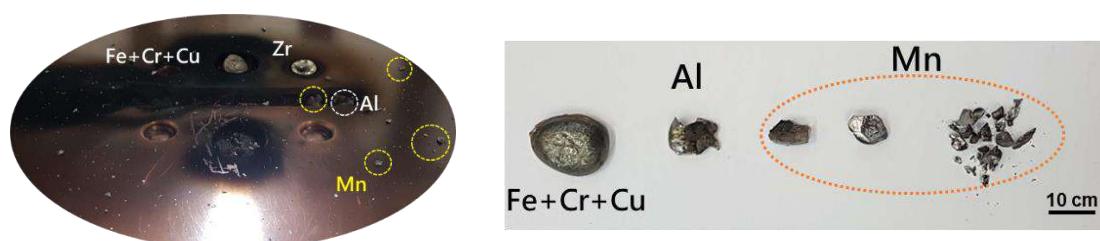


Figura 80. Resultado do segundo processo de fusão da liga  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$ .

Tabela 47. Dimensão e peso do lingote FeCrCu e dos pedaços de Al e Mn imiscíveis resultantes do segundo processo de fusão da liga  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$ .

	Dimensões (mm) (c x l x e)	Massa (g)
FeCrCu	17,66 x 13,52 x 6,39	6,70
Al	-	1,37
Mn	-	1,19

Com relação ao lingote FeCrCu produzido, ao comparar a massa introduzida dos três elementos no cadinho antes do processo de fusão (6,7441 g) com a massa resultante (6,70 g), observa-se que a fusão ocorreu de forma adequada e praticamente não houve perdas durante a fusão (0,65%).

Os autores SOARE *et al.* [12] relatam que o uso do método de fusão por indução é preferível para a obtenção de ligas contendo elementos com alta pressão de vapor, como o Mn. Dessa forma, é possível reduzir a volatilização do elemento e realizar uma fusão mais controlada em termos de composição.

Devido à instabilidade do Mn no processo de fusão, foi avaliado o potencial para a criação de uma liga com apenas quatro elementos já que esta foi a composição que apresentava apenas solução sólida e seria primordial comparar o seu desempenho com as demais ligas que apresentaram estruturas bifásicas. Assim, sugerimos a fusão de uma liga multicomponente FeCrCuAl com a proporção mássica utilizada na liga proposta  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$ . Antes da fusão, foi feita a simulação computacional desta composição para julgá-la promissora ou não. O diagrama de resfriamento da composição  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$  encontra-se na Figura 81.

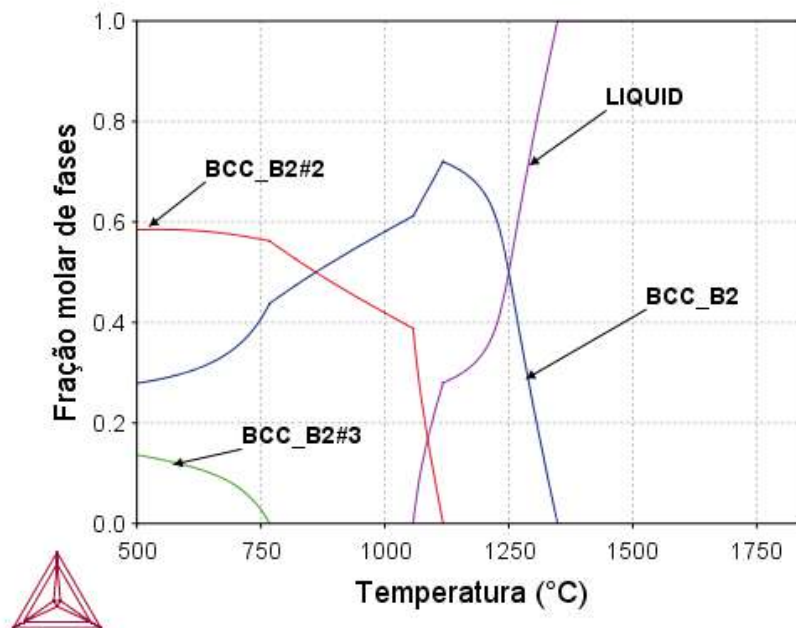


Figura 81. Diagrama de resfriamento da liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$ .

O processo de solidificação da liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$  inicia-se em torno de 1350°C com a formação da fase BCC\_B2 (cúbica de corpo centrado). Próximo à 1117°C, parte desta fase BCC\_B2 se transforma em BCC\_B2#2 e, conseqüentemente, a fração molar da primeira fase formada é consideravelmente reduzida. Em temperaturas mais baixas, próximo de 750°C, outra fase cúbica de corpo centrada, BCC\_B2#3, inicia sua solidificação através da transformação de BCC\_B2. A solidificação total da liga ocorre em, aproximadamente, 1058°C.

Conforme a análise do diagrama da Figura 81 e dos processos de solidificação nele indicados, a liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$  apresenta três fases sólidas cúbicas de corpo centrado de diferentes composições, sendo estas: BCC\_B2, BCC\_B2#2 e BCC\_B2#3.

A Tabela 48 apresenta as probabilidades dos elementos ocuparem os sítios de cada fase prevista e a Tabela 49 suas constituição e frações molares à 500°C.

Tabela 48. Probabilidade (%) dos elementos estarem presentes nos sítios de cada fase prevista à 500°C para a liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$ .

<b><math>Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}</math></b>				
<b>Sítios</b>	<b>Elemento</b>	<b>BCC_B2</b>	<b>BCC_B2#2</b>	<b>BCC_B2#3</b>
<b>1</b>	Fe	2,99	60,89	3,18
	Cr	88,52	0,00	30,78
	Cu	0,00	39,10	0,00
	Al	8,49	0,01	66,04
<b>2</b>	Fe	2,99	2,48	95,12
	Cr	88,52	0,04	4,27
	Cu	0,00	13,88	0,46
	Al	8,49	83,60	0,15

Tabela 49. Fases e suas frações molares à 500 °C presentes na liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$ .

<b><math>Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}</math></b>		
<b>Fases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Frações molar de fases (%)</b>
<b>BCC_B2</b>	AB	59
<b>BCC_B2#2</b>	AB	27
<b>BCC_B2#3</b>	AB	14

De acordo com a análise de fases e suas frações, a liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$  é composta totalmente por solução sólida cúbica de corpo centrado como a liga proposta inicialmente  $Fe_{22}Cr_{23}Cu_{13}Mn_{16}Al_{26}$ . Então, essa composição permitirá entender o comportamento de uma liga multicomponente de composição mais simples, o que pode ser um ponto interessante no desenvolvimento desta nova classe de materiais.

Assim como as demais ligas, foi realizada a análise da entropia configuracional para esta composição para verificar se a mesma se encontra em regime de alta entropia. Para isso, foram calculados os valores da entropia configuracional conforme a equação



(4), variando os teores de Fe e Al e mantendo fixos os de Cr e Cu ( $\text{Fe}_x\text{Al}_{53-x}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}$ ) (Figura 82).

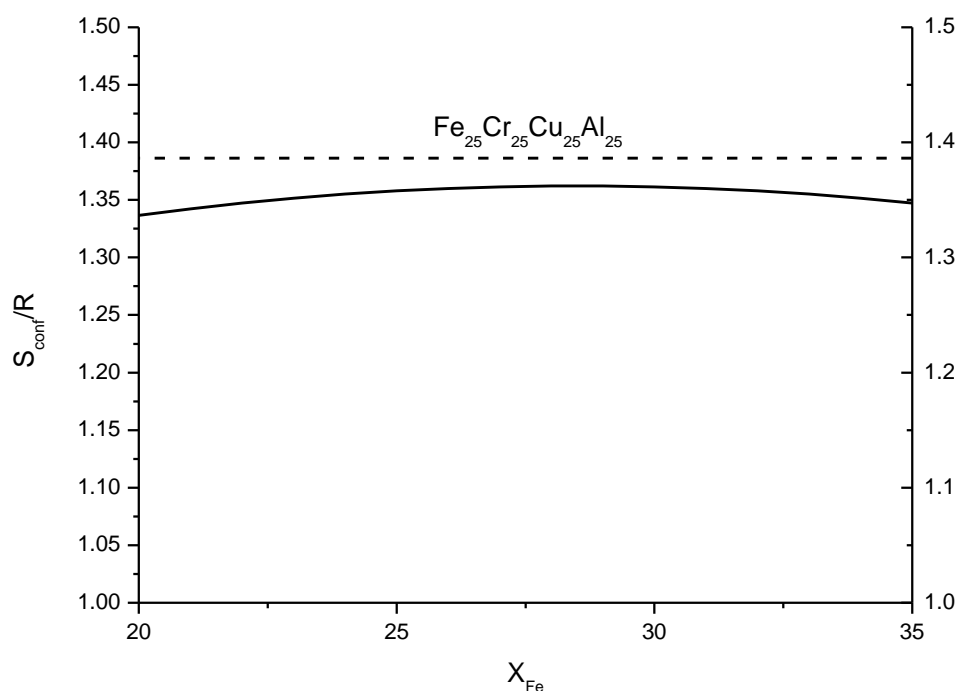


Figura 82. Curva da entropia configuracional ( $S$ ) da composição não-equi-atômica da liga de alta entropia  $\text{Fe}_x\text{Al}_{53-x}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}$  em função da fração atômica do Fe ( $X_{\text{Fe}}$ ). A linha tracejada horizontal é a entropia configuracional da liga de alta entropia da composição equi-atômica  $\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Al}_{25}$ .

De acordo com a Figura 82, a entropia configuracional da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  é igual a  $1,36R$  (constante ideal dos gases), sendo equivalente a 98,1% da entropia prevista para a composição equi-atômica. Comparando com os valores de entropia configuracional atualmente considerados para ligas de alta entropia [15,60], esta liga multicomponente é considerada uma liga de alta entropia.

Portanto, foi realizado um novo processo de fusão utilizando o lingote  $\text{FeCrCu}$  resultante do processo anterior para a adição apenas de alumínio com massa igual a 1,4529 g.

Nesta nova fusão, o primeiro passo consistiu na fusão dos pedaços de alumínio para formar um único bloco com esse elemento. Nesta etapa foi observada a formação de uma película na superfície do bloco de alumínio. O segundo passo foi a incorporação do alumínio no lingote  $\text{FeCrCu}$ . Observou-se uma coloração amarelada na superfície que poderia indicar a não fusão completa do Cu. Assim, o terceiro passo foi a refusão

da liga com a utilização de correntes de 90 a 140 A. Ao contrário do esperado, devido ao menor ponto de fusão do alumínio, o lingote de FeCrCu foi o primeiro a fundir e isso está relacionado à película formada na superfície do lingote de alumínio durante a sua fusão, que agiu como uma camada refratária não solúvel.

O resultado da fusão da liga multicomponente  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  está apresentado na Figura 83 e o peso e dimensão do lingote se encontra na Tabela 50.



Figura 83. Lingote resultante do processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$ .

Tabela 50. Dimensão e peso do lingote resultante do processo de fusão da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$ .

	Dimensões (mm) (c x l x e)	Massa (g)
FeCrCuAl	16,96 x 17,63 x 6,09	7,997

Somando a massa do lingote FeCrCu (Tabela 47) com a massa de alumínio (1,4529) adicionada para fusão e comparando com a massa do lingote  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  (Tabela 50), houve uma perda de 0,1559 g durante o processo de fusão, o equivalente a 1,9%. Isso indica que o processo de fusão ocorreu de forma apropriada.

As fases presentes na liga após fundida foram analisadas por difração de raios-X (Figura 84). O resultado de DRX confirmou a presença de todas as fases cúbicas de corpo centrado previstas pelo Thermo-Calc®.

A composição microestrutural da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  nas seções longitudinal e transversal da parte central do lingote, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O resultado da análise microscópica encontra-se nas Figuras 85 e 86. Em ambas as seções, pode-se observar a presença exclusiva de microestrutura dendrítica, convencionalmente encontrada em estruturas brutas de fusão, direcionadas aleatoriamente.

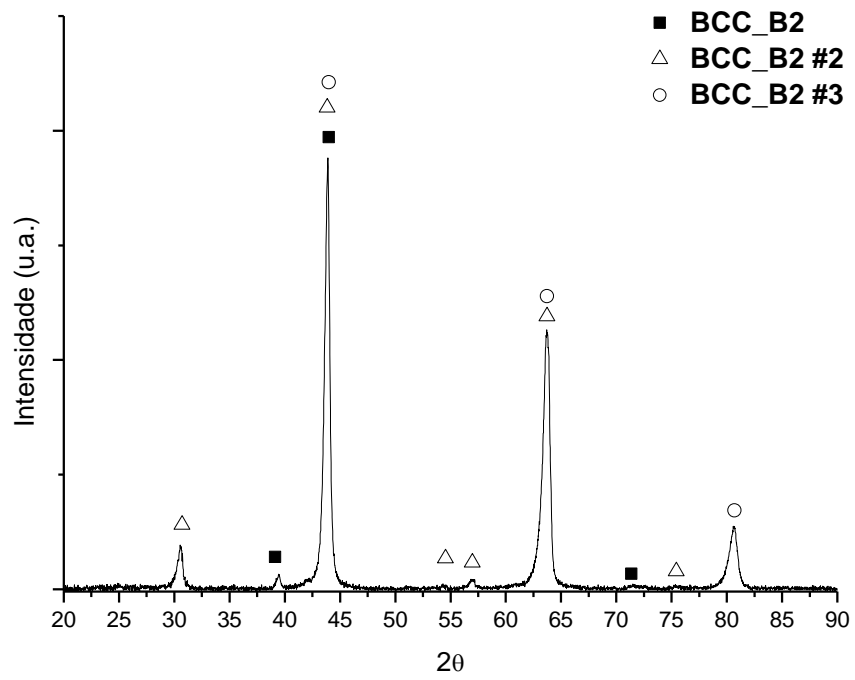


Figura 84. Difratograma da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  após a fusão.

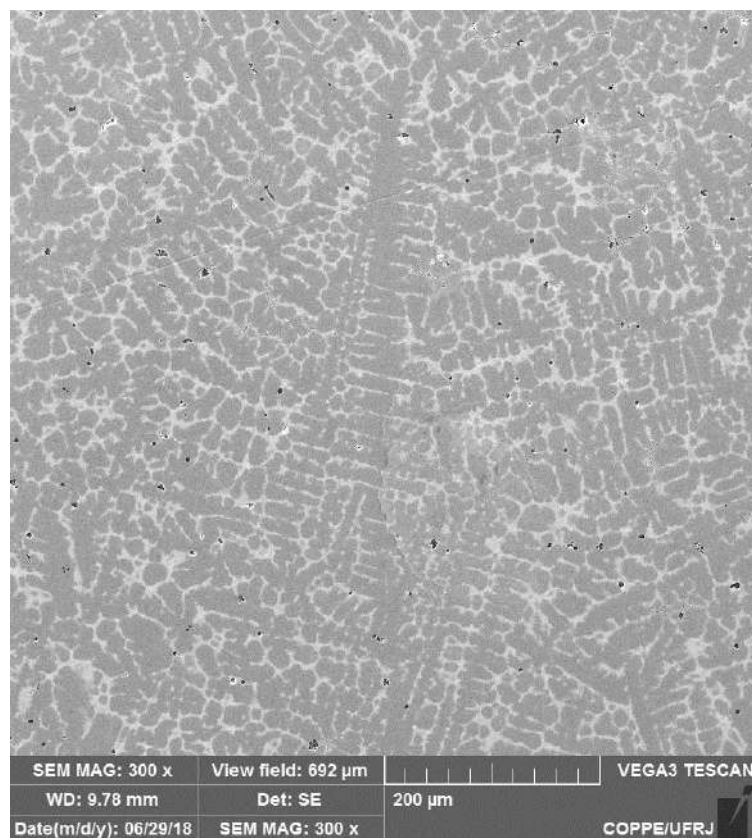


Figura 85. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da seção longitudinal da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$ .

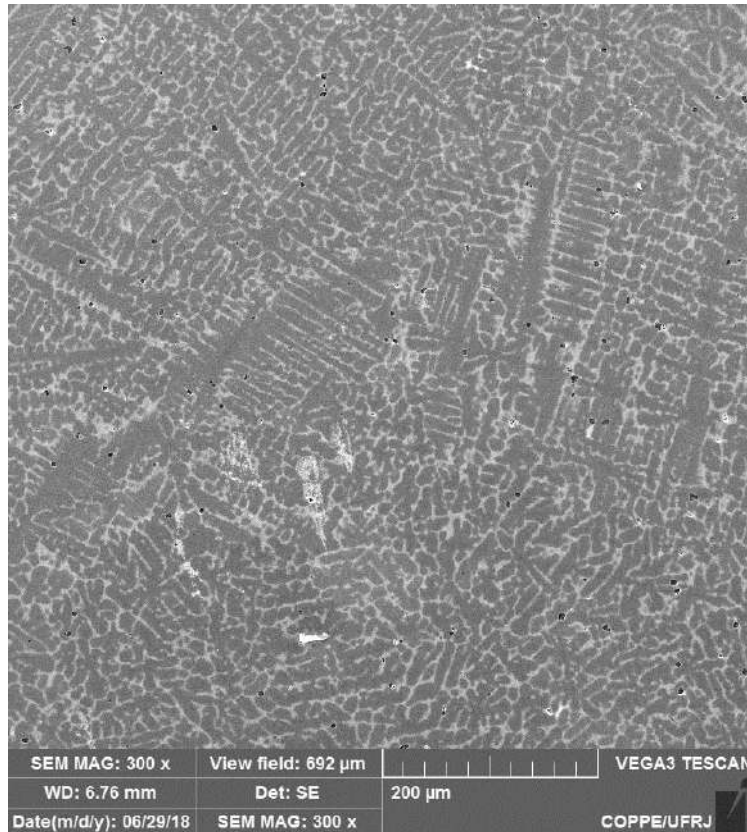


Figura 86. Imagem obtida por MEV em modo de elétrons secundários da seção transversal da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$ .

Portanto, nesta seção, foram estabelecidas diferentes estratégias para fusão de cada liga devido à constante fratura do lingote em ligas compostas por grande proporção de fases de Laves e também devido à ligas constituídas por elementos com baixa solubilidade entre si tendo sido necessária a fusão por co-fusões. Especificamente no caso da liga composta por Mn, foi observada maior complexidade, tendo sido decidido pela remoção deste elemento da composição, sendo proposta uma nova composição de liga multicomponente.

Os resultados de DRX confirmaram, para todas as ligas, a presença das fases previstas pela simulação computacional. As ligas  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  e  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  são bifásicas, compostas por fase de Laves e estrutura ccc e hc, respectivamente, enquanto a liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  é composta apenas por solução sólida ccc. Pela análise microestrutural, foram observadas heterogeneidades morfológicas ao longo do lingote para a liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  e regiões com falta de fusão para a liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ . Em ambos os casos, estas são consequência da falta de refusões extensivas. As microestruturas variaram da estrutura tipicamente dendrítica dos materiais brutos de fusão, tendo sido a liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  a única que

apresentou apenas estrutura dendrítica. Outras microestruturas diferentes da dendrítica também foram observadas para outras ligas de alta entropia [106] e isto foi associada ao efeito da mudança do teor de certos elementos. Portanto, a falta de homogeneização de parte das ligas novamente provocou resultados diferentemente do esperado.

### 4.3 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Nesta seção serão discutidos os resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica para cada liga, sendo posteriormente comparados entre si e tendo os resultados associados às respectivas microestruturas. Por fim, o desempenho das ligas em corrosão será comparado ao dos aços inoxidáveis duplex utilizados na indústria de papel e celulose.

- **Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub>**

O resultado do ensaio de polarização, em solução 3,75M NaOH e temperatura ambiente da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub>, e a fotografia da superfície da amostra após o ensaio encontram-se nas Figura 87 e 88.

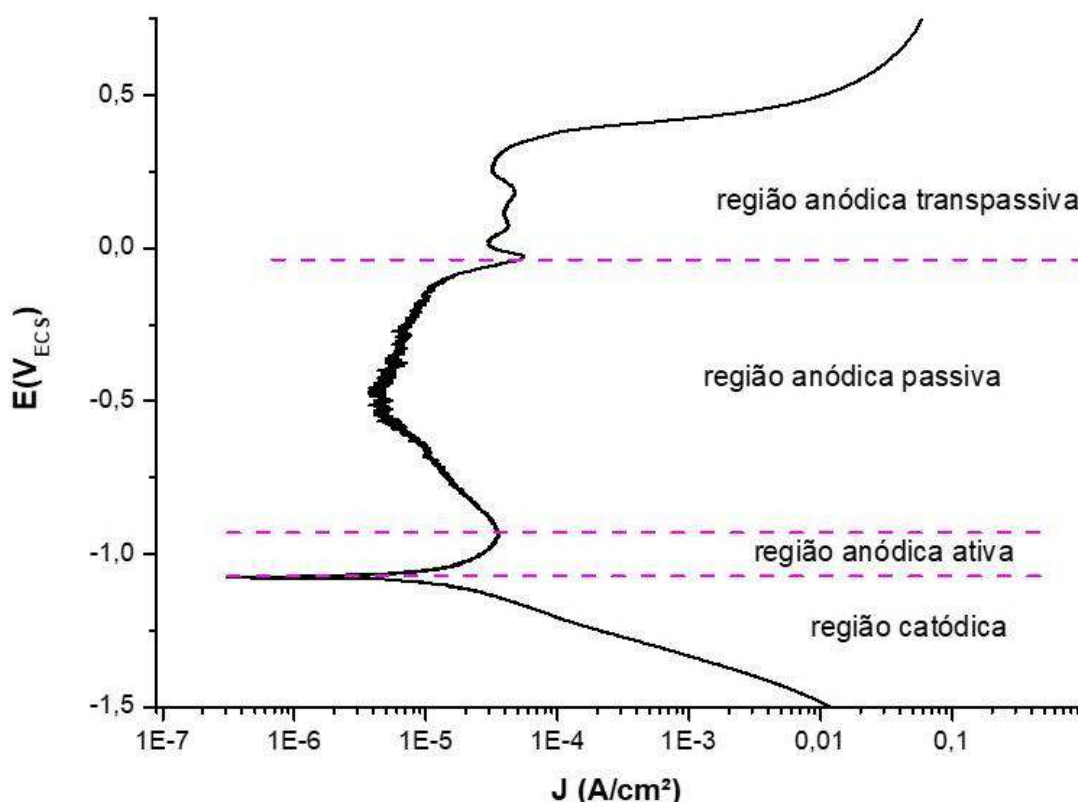


Figura 87. Curva de polarização em solução 3,75M NaOH e temperatura ambiente da liga Fe<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub>Nb<sub>18</sub>Ni<sub>27</sub>Al<sub>25</sub> e seus regimes.

Na curva de polarização (Figura 87) pode-se observar claramente os três regimes: catódico, anódico e anódico transpassivo. O regime catódico é iniciado em potencial igual a  $-1,075 V_{ECS}$  e se estende para valores mais negativos. Entre  $-1,075$  e  $-0,026 V_{ECS}$ , o material situa-se em regime anódico e acima de  $-0,026 V_{ECS}$ , é configurado o regime transpassivo. Pode-se observar que, após o intervalo de dissolução ativa, a curva apresentou um comportamento de redução da densidade de corrente com o aumento do potencial, resultante de um aumento da resistência do meio, indicando a formação de um filme ou camada protetora que, para potenciais mais altos, foi desfeito e a dissolução volta a ocorrer. Em um potencial em torno de  $-0,026 V_{ECS}$ , o aumento do potencial com a manutenção da densidade de corrente indica que houve formação de um novo filme, mas logo depois a densidade de corrente volta a crescer.

Como resultados da curva de polarização, através das curvas catódica e anódica de Tafel, o potencial e a corrente de corrosão são iguais a  $-1,075 V_{ECS}$  e  $0,0027 \text{ mA}$ , respectivamente.

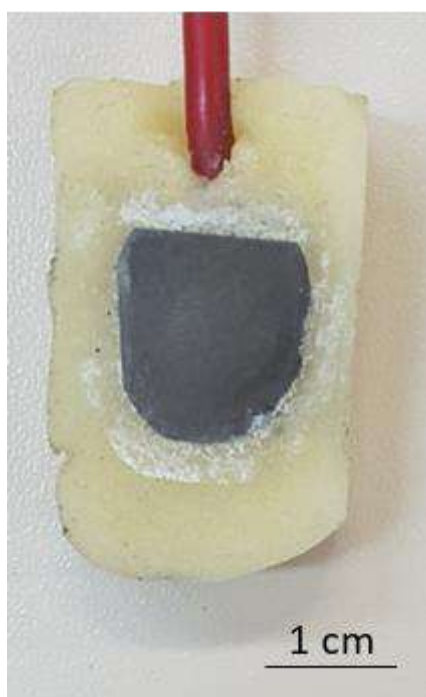


Figura 88. Fotografia da superfície da liga  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

A partir da observação da superfície da amostra submetida ao ensaio de polarização potenciodinâmica (Figura 88), observa-se que a mesma não apresentou pite e não aparentou a existência de uma camada protetora. Logo, esta liga, para as condições avaliadas não apresentou corrosão localizada e, na faixa de potenciais avaliados, ocorreu provavelmente a formação de um filme instável que leva a sucessivas

passivações e repassivações até que a superfície não seja mais resistente ao potencial aplicado.

- **Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub>**

A curva de polarização potenciodinâmica em solução 3,75M NaOH e temperatura ambiente da liga Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub>, e a fotografia da superfície da amostra após o ensaio encontram-se nas Figura 89 e 90.

Na curva de polarização (Figura 88), o regime catódico é iniciado em potencial igual a -1,283 V<sub>ECS</sub> e estende-se para valores mais negativos. Entre -1,276 e -0,092 V<sub>ECS</sub>, o material situa-se em regime anódico, sendo possível observar que, após o regime de dissolução ativo, há uma região ampla de passivação (aproximadamente de 1,05 V). Acima de -0,092 V<sub>ECS</sub>, é configurado o regime transpassivo. Como resultados da curva de polarização, através das curvas anódica e anódica de Tafel, o potencial e a corrente de corrosão são iguais a -1,276 V<sub>ECS</sub> e 0,037 mA, respectivamente.

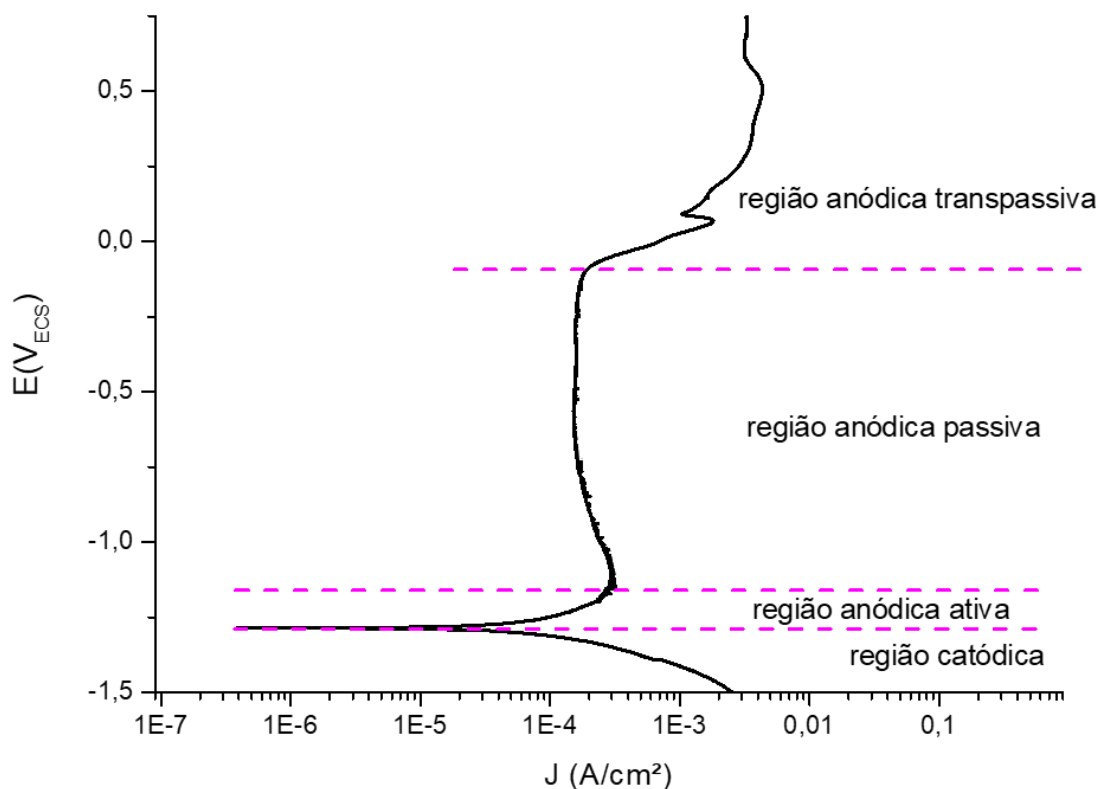


Figura 89. Curva de polarização em solução 3,75M NaOH e temperatura ambiente da liga Fe<sub>16</sub>Cr<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub>Zr<sub>25</sub>Sn<sub>27</sub> e seus regimes.

A partir da observação da superfície da amostra submetida ao ensaio de polarização potenciodinâmica (Figura 90) pode-se observar que esta apresentou pites na sua superfície.



Figura 90. Fotografia da superfície da liga  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

- **$\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$**

A Figura 91 mostra a curva de polarização potenciodinâmica em solução 3,75M NaOH e temperatura ambiente da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$ . É possível observar a superfície da amostra após o ensaio na Figura 92.

Na curva de polarização (Figura 91), o regime catódico é iniciado em potencial igual a  $-1,144 V_{\text{ECS}}$  e estende-se para valores mais negativos. Entre  $-1,144$  e  $-0,59 V_{\text{ECS}}$ , o material situa-se em regime anódico. É possível observar que após o intervalo da dissolução ativa, a liga entra em um pequeno regime de passivação, mas a baixa resistividade faz com que a dissolução volte a ocorrer, ou seja, a densidade de corrente volta a crescer em um intervalo pequeno de potenciais. Acima de  $-0,59 V_{\text{ECS}}$ , é configurado o regime transpassivo. Como resultados da curva de polarização, através das curvas anódica e anódica de Tafel, o potencial e a corrente de corrosão são iguais a  $-1,142 V_{\text{ECS}}$  e  $0,008 \text{ mA}$ , respectivamente.

Ao final do ensaio foi observada uma camada de óxido de cor castanha, provavelmente óxido de ferro, em toda a superfície da amostra, sendo esta camada fina e não aderente. Além disso, também foi observada a presença de pites em dois pontos da amostra (Figura 92).



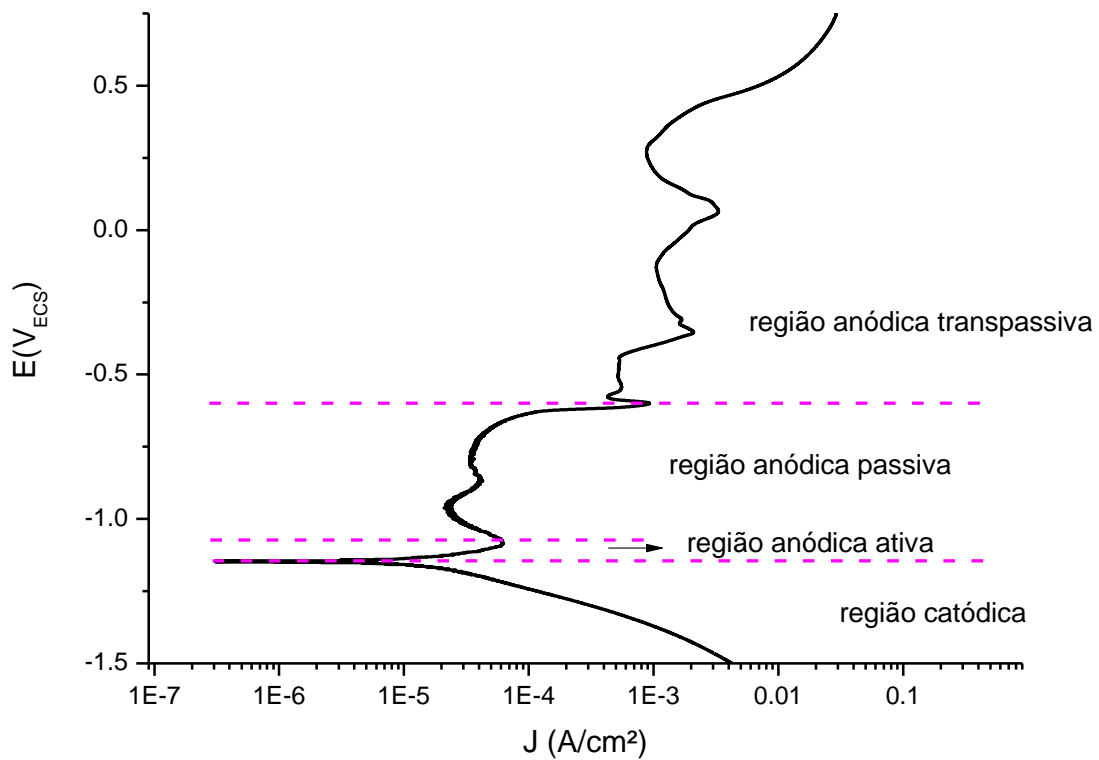


Figura 91. Curva de polarização em solução 3,75M NaOH e temperatura ambiente da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  e seus regimes.



Figura 92. Fotografia da superfície da liga  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

As curvas de polarização de todas as amostras foram plotadas em um mesmo gráfico para melhor comparação (Figura 93). O potencial e a densidade de corrente para as três ligas bem como para alguns aços duplex podem ser vistos na Tabela 51.

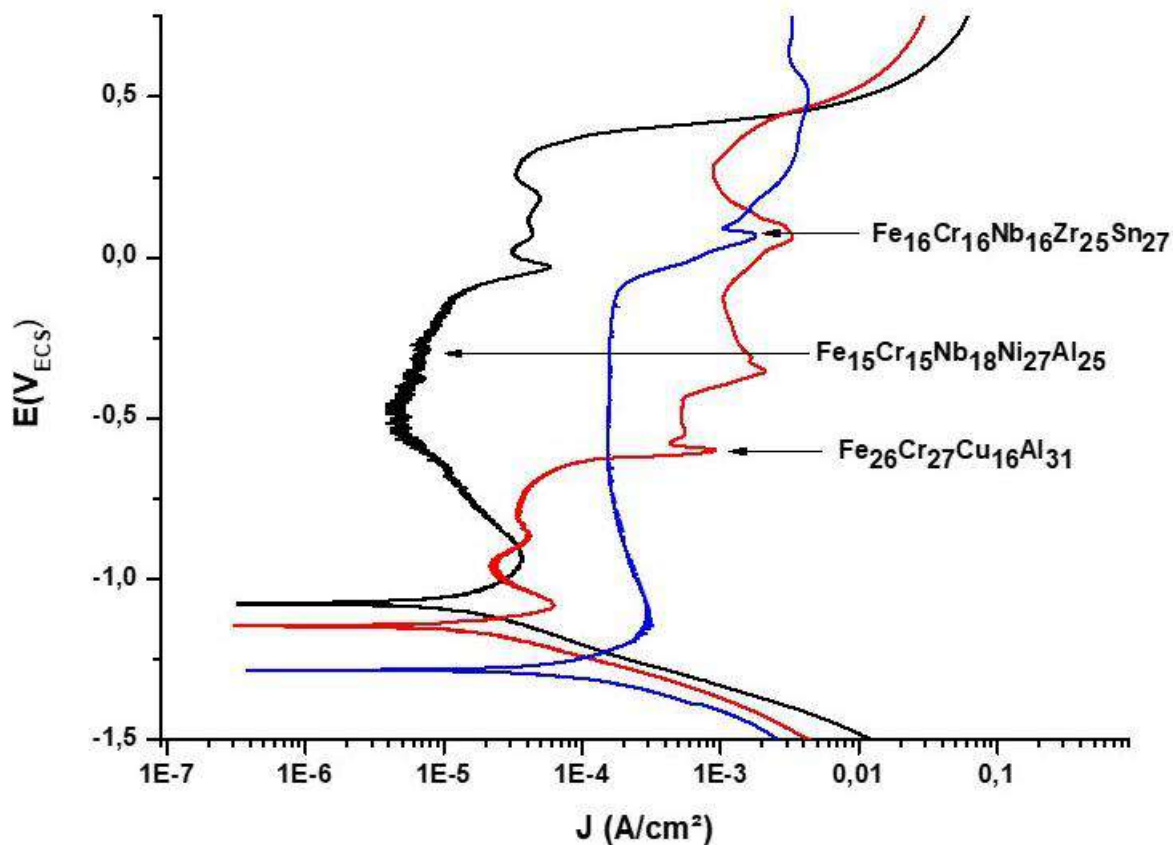


Figura 93. Curva de polarização das ligas  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  e  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$ .

Tabela 51. Potencial e densidades de corrente de corrosão para as ligas  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$  e  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$  e para os aços tipicamente utilizados na indústria de papel de celulose em solução 3,75M NaOH.

Liga	T (°C)	$E_{\text{corr}}$ (V)	J (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{\text{corr}}$ (A)	Referência
<b>Ligas analisadas neste estudo</b>					
$\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$	25	- 1,075	$2,87 \times 10^{-6}$	$2,726 \times 10^{-6}$	-
$\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$	25	- 1,276	$4,632 \times 10^{-5}$	$3,7056 \times 10^{-5}$	-
$\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{27}\text{Cu}_{16}\text{Al}_{31}$	25	-1,142	$8,55 \times 10^{-6}$	$8,40 \times 10^{-6}$	-
<b>Aços inoxidáveis duplex</b>					
<b>S32305</b>	40	-1,032	$8 \times 10^{-6}$	-	[29]
<b>S32101</b>	40	-1,053	$1,2 \times 10^{-6}$	-	[29]
<b>S32304</b>	40	-1,026	$9 \times 10^{-6}$	-	[29]

Analisando os resultados do ensaio de polarização observa-se que a liga que apresenta o maior potencial e a menor corrente de corrosão é a  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$ , sendo esta a liga que apresenta a maior resistência à corrosão e, portanto, a mais promissora. A liga  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$ , apesar de apresentar menor potencial e maior corrente de corrosão, apresenta pequena diferença desses parâmetros com a liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$ , apresenta também uma faixa de passivação, e boas características superfícies pós-ensaio, o que faz com que esta liga seja considerada a segunda mais promissora. Por último, a liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$  não apresentou resultados interessantes, como: formação de óxido na superfície da amostra, sendo esta a composição de pior desempenho em corrosão comparado às outras ligas e, logo, não considerada promissora para a aplicação proposta.

As curvas de corrosão são altamente dependentes da microestrutura dos materiais e das suas fases e componentes [123]. Apesar destes ensaios terem sido realizados nas ligas com a microestrutura após a fusão, existem variações na morfologia das fases que também impactam o desempenho em corrosão.

A liga  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$ , por exemplo, tem uma de suas fases, solução sólida ccc, como um tipo de alumineto de níquel, considerado altamente resistente à corrosão [124]. A liga  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$ , por sua vez, tem em sua composição, a fase hc que é destacada na literatura por possuir boa resistência à corrosão [125]. Por outro lado, a liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$ , apesar de também ter em sua composição uma solução sólida ccc do tipo alumineto de ferro, que também é reconhecido por proteger ligas de danos de corrosão [126], essa fase, de acordo com a simulação computacional, também possui alta probabilidade de cobre em sua composição associada ao alumínio (Tabela 46). De acordo com Martins [127], a resistência à corrosão é uma propriedade própria do alumínio, porém é prejudicada pela adição de cobre.

Portanto, observa-se que as duas ligas que apresentaram resultados promissores em relação à corrosão, são os que possuem microestrutura bifásica, compostas por fase de Laves e solução sólida em proporções similares de da fase (aproximadamente 50%-50%), enquanto que a liga composta apenas por soluções sólidas apresentou significativa corrosão superficial, apesar de ter a melhor distribuição de elementos de liga entre as fases.

Comparando os valores de corrente e potencial de corrosão das ligas propostas com aços duplex comerciais, observa-se que os valores são compatíveis, o que as torna as ligas  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  e  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  interessantes para a continuação

do estudo e otimização da microestrutura uma vez que as ligas de alta entropia fundidas já apresentaram resultados similares à algumas ligas comerciais.

## 5 CONCLUSÕES

As conclusões obtidas durante o desenvolvimento das ligas e análise dos resultados de DRX, observação microestrutural e ensaios de polarização obtidos são:

1. O método de simulação computacional CALPHAD e as bases de dados utilizadas para geração dos diagramas de resfriamento e previsão de fases das ligas se mostrou eficiente, através de validações experimentais, para o desenvolvimento de novas composições.
2. Os cálculos de entropia configuracional confirmaram que as ligas multicomponentes desenvolvidas encontram-se em regime de alta entropia.
3. Foram estabelecidas diferentes estratégias para a fusão de cada liga devido às dificuldades encontradas durante o processo de fusão. Para as ligas compostas por grande proporção de fase de Laves, devido à constante fratura do lingote causada pela presença de trincas de contração formadas durante o processo de solidificação, optou-se por realizar apenas uma refusão e utilizar correntes baixas e arco em posição fixa de forma a evitar a instabilidade da poça de fusão, tornar a temperatura mais homogênea e assim, prevenir a fratura do lingote durante o processo e, conseqüentemente, perda da composição do material. Para as ligas em que os elementos possuem baixa solubilidade entre si, o processo foi realizado por co-fusões. Especificamente no caso da liga composta por Mn, foi observada maior complexidade, tendo sido decidido pela remoção deste elemento da composição, sendo proposta uma nova composição de liga multicomponente.
4. As ligas  $Fe_{15}Cr_{15}Nb_{18}Ni_{27}Al_{25}$  e  $Fe_{16}Cr_{16}Nb_{16}Zr_{25}Sn_{27}$  são bifásicas, compostas por fase de Laves e estrutura ccc e hc, respectivamente, enquanto a liga  $Fe_{26}Cr_{27}Cu_{16}Al_{31}$  é composta apenas por solução sólida ccc. A primeira liga apresentou microestrutura composta por estrutura dendrítica e fases eutéicas, apresentando morfologias bastante heterogêneas ao longo do lingote. Isto está relacionado à não homogeneização da microestrutura durante a fusão devido à falta de etapas de refusão extensivas. A segunda liga, apresentou estrutura dendrítica e grãos independentes ao longo do lingote sendo observadas regiões localizadas com falta de fusão, também ocasionadas pela falta de refusões. Por fim, a terceira liga foi a única que apresentou a típica estrutura bruta de fusão composta por estruturas dendríticas.
5. De acordo com os resultados do ensaio de polarização e comparado aos aços inoxidáveis duplex utilizados atualmente na indústria de papel e celulose, as ligas

desenvolvidas neste estudo apresentaram boa resistência à corrosão, tendo sido as ligas  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{18}\text{Ni}_{27}\text{Al}_{25}$  e  $\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{16}\text{Nb}_{16}\text{Zr}_{25}\text{Sn}_{27}$ , de microestrutura bifásica, as mais promissoras e indicadas para dar continuação ao estudo de desenvolvimento de novas ligas para aplicação na indústria de papel e celulose.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar novas rotas de fabricação da liga  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_{13}\text{Mn}_{16}\text{Al}_{26}$ .
- Avaliar o efeito de diferentes microestruturas na resistência à corrosão das ligas mais promissoras
- Ampliar a caracterização em relação a resistência à corrosão testando as ligas em diferentes meios e pHs, buscando avaliar os limites de aplicação das ligas mais promissoras
- Realizar estudo sobre os efeitos do processo de fusão e processamento nas propriedades mecânicas das ligas

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] HOU, B., LI, X., MA, X. *et al.* "The cost of corrosion in China", **npj Materials Degradation**, v. 1, n. 1, pp. 1-10, 2017.
- [2] KOCH, G., VARNEY, J., THOMPSON, N., *et al.* "International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study.", NACE INTERNATIONAL, pp. 1-72, 2016.
- [3] BIOCONVERSACION. *Corrosion protection in a pulp and paper industry*. 2016. Disponível em: <<https://www.bioconservacion.com/en/news/corrosion-protection-pulp-and-paper-industry>>. Acesso em: 15 de maio de 2018.
- [4] SASTRI, V. S., **Challenges in Corrosion: costs, causes, consequences, and control**. Hoboken, John Wiley & Sons, 2015.
- [5] YEH, J. W. "Recent progress in high-entropy alloys.", **Annales de Chimie: Science des Materiaux**, v. 31, n. 6, pp. 633-648, 2006.
- [6] CANTOR, B.; CHANG, I. T. H.; KNIGHT, P.; *et al.* "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys". **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, n. 1–2, pp. 213–218, 2004.
- [7] ZHAO, S. F.; YANG, G. N.; DING, H. Y.; *et al.* "A quinary Ti-Zr-Hf-Be-Cu high entropy bulk metallic glass with a critical size of 12 nm". **Intermetallics**, v. 61, p. 47–50, 2015.
- [8] CANTOR, B. "Multicomponent and high entropy alloys". **Entropy**, v. 16, n. 9, pp. 4749–4768, 2014.
- [9] REN, B.; ZHAO, R.-F.; LIU, Z.-X.; *et al.* "Microstructure and properties of  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}\text{Ti}_x$  and  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}\text{Si}_x$  high-entropy alloys". **Rare Metals**, v. 33, n. 2, pp. 149–154, 2014.
- [10] TIAN, F. "A Review of Solid-Solution Models of High-Entropy Alloys Based on Ab Initio Calculations". **Frontiers in Materials**, v. 4, pp. 1–10, 2017.
- [11] SHI, Y.; YANG, B.; LIAW, P. "Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review". **Metals**, v. 7, n. 2, pp. 43, 2017.



- [12] SOARE, V.; MITRICA, D.; CONSTANTIN, I.; *et al.* "The Mechanical and Corrosion Behaviors of As-cast and Re-melted AlCrCuFeMnNi Multi-Component High-Entropy Alloy". **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 4, pp. 1468–1473, 2015.
- [13] CHEN, Y. Y.; DUVAL, T.; HUNG, U. D.; *et al.* "Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys-a comparison with type-304 stainless steel". **Corrosion Science**, v. 47, n. 9, pp. 2257–2279, 2005.
- [14] TSAI, M.-H. "Three Strategies for the Design of Advanced High-Entropy Alloys". **Entropy**, v. 18, n. 7, 2016.
- [15] MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. "A critical review of high entropy alloys and related concepts". **Acta Materialia**, v. 122, pp. 448–511, 2017.
- [16] WANG, Z.; GUO, S.; LIU, C. T. "Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium". **The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 66, n. 10, pp. 1966–1972, 2014.
- [17] YE, J. W.; CHEN, S. K.; LIN, S. J.; *et al.* "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes". **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, pp. 299–303, 2004.
- [18] CHUDNOVSKY, B. H. "Corrosion of electrical conductors in pulp and paper industrial applications". **IEEE Conference Record of Annual Pulp and Paper Industry Technical Conference**, v. 44, n. 3, p. 227–234, 2007.
- [19] D'AVILA, A. L., 2016, *Estudo eletroquímico e da corrosão do aço ASTM 285 Grau C, nas regiões de solda e da zona termicamente afetada, em soluções de licor branco, utilizado em digestores da indústria de papel e celulose, e seus principais componentes*. Dissertação de M.Sc., Universidade de Ponta Grossa, PR, Brasil.
- [20] ESTEVES, L., CARDOSO, M.; FREITAS, V. DE; *et al.* "Corrosion Behavior of Duplex and Lean Duplex Stainless Steels in Pulp Mill". **Materials Research**, v. 21, n. 1, p. 1–9, 2018.
- [21] SUZANO. *Processo de Produção – Suzano*. Disponível em: <<http://ri.suzano.com.br/modulos/doc.asp?arquivo=00406010.WAN&doc=ian480.doc&language=ptb>>. Acesso em: 15 de maio de 2018.

- [22] BARROS, L. B. M., 2006, *Seleção de materiais para redução de custos em uma máquina de papel*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.
- [23] CASTRO, H. F. *Processos Químicos Industriais II – PAPEL E CELULOSE*. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulos e.pdf>>. Acesso em: 16 de maio de 2018.
- [24] KLOCK, U. *Processo Kraft*. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/processokraft.doc>>. Acesso em: 16 de maio de 2018.
- [25] AZEVEDO, M. A. B., 2011, *Diferentes Processos de Branqueamento da Celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade*. Tese de D.Sc. Universidade Federal de Minas Gerais, MG, Brasil.
- [26] PUBLIO, R., 2012, *Aplicação de celulasas no refino de fibras celulósicas kraft branqueadas de eucalipto*. Dissertação de M.Sc. Universidade de São Paulo, SP, Brasil.
- [27] BARBOSA, F. E. V., 2015, *Análises das variáveis operacionais de um processo de produção de papel visando maior eficiência da operação*. Dissertação de M.Sc. Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil.
- [28] BAUER, A. D., MATS LUNDBERG. "Choosing materials to solve corrosion problems in the pulp and paper industry". **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 44, n. 3, pp. 161–169, 1997.
- [29] BHATTACHARYA, A., SINGH, P. M. "Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment". **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, pp. 71–81, 2011.
- [30] CHEMISTRY: LIBRETEXTS. *Standard Reduction Potentials by Element*. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Reference/Reference\\_Tables/Electrochemistry\\_Tables/P1%3A\\_Standard\\_Reduction\\_Potentials\\_by\\_Element](https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P1%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Element)>. Acesso em: 20 de maio de 2018.

- [31] FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R. "Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors". **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.
- [32] ZHAN, Z.; SUN, M.; JIANG, Y.; *et al.* "Effect of tin on the corrosion resistance of 16 Cr ferritic stainless steel in acidic solution and chloride-containing media". **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 5, pp. 3963–3975, 2016.
- [33] SUN, M.; LUO, M.; LU, C.; *et al.* "Effect of Alloying Tin on the Corrosion Characteristics of Austenitic Stainless Steel in Sulfuric Acid and Sodium Chloride Solutions". **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 9, pp. 1089–1096, 2015.
- [34] JEON, S.-H.; KIM, H.-J.; KONG, K.-H.; *et al.* "Effects of Copper Addition on the Passivity and Corrosion Behavior of 27Cr-7Ni Hyper Duplex Stainless Steels in Sulfuric Acid Solution". **Materials Transactions**, v. 56, n. 1, pp. 78–84, 2015.
- [35] ZIEWIEC, A.; ZIELIŃSKA-LIPIEC, A.; TASAK, E. "Microstructure of welded joints of X5CrNiCuNb 16-4 (17-4 PH) martensitic stainless steel after heat treatment". **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 59, n. 3, pp. 965–970, 2014.
- [36] BUBANI, F. D. C.; MARQUES, D. C.; BARBOSA, C. A.; *et al.* "Efeitos da adição de níquel em ligas ferro- cromo . Parte I : propriedades mecânicas". **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, pp. 149–154, 2007.
- [37] GUNN, R. N., **Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications**. 1 ed. Woodhead Publishing, 1997.
- [38] CUNAT, P. *Alloying elements in Stainless steel and Other Chromium-Containing Alloys*. Disponível em: <[https://www.bssa.org.uk/cms/File/Euro Inox Publications/Alloying Elements.pdf](https://www.bssa.org.uk/cms/File/Euro%20Inox%20Publications/Alloying%20Elements.pdf)>. Acesso em: 06 de junho de 2018.
- [39] KIM, K. H.; LEE, S. H.; NAM, N. D.; *et al.* "Effect of cobalt on the corrosion resistance of low alloy steel in sulfuric acid solution". **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, pp. 3576–3587, 2011.
- [40] UOONAHASETH, P.; WANGYAO, P.; LOTHONGKUM, G.; *et al.* "Effects of cobalt and nickel/cobalt additions to P/M 304L stainless steel on oxidation behaviour at 900 °C and mechanical properties". **Materialpruefung/Materials Testing**, v. 55, n. 10, pp. 748–

754, 2013.

[41] QIU, Y.; THOMAS, S.; GIBSON, M. A.; *et al.* "Corrosion of high entropy alloys". **npj Materials Degradation**, v. 1, n. 1, 2017.

[42] ROSSITTI, S. M. *Efeito do Níobio na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Superduplex Fundido SEW 410 W. Nr. 1.4517*. Tese de D.Sc, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

[43] ANEESH KUMAR, P.; KUMARESH BABU, S. P.; VARGHESE, A. S. "Comparative Study on Intergranular Corrosion Characteristics of Cast Duplex Stainless Steel Stabilized with Zirconium". **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 6, n. 4, pp. 324–331, 2017.

[44] CAMBRONERO, L. E. G.; MERINERO, J. M.; ROMÁN, J. M. R.; *et al.* "Influence of aluminium on dimensional change of sintered 430 Ferritic Stainless Steel". **Euro PM 2011 – Sintered Steels: Mn Containing Alloys**, v. 1, pp. 127–132, 2011.

[45] GRAJCAR, A., "Corrosion resistance of high-Mn austenitic steels for the automotive industry". In: **Corrosion Resistance**, chapter 16, 2012

[46] AZO Materials. *Precipitation Hardening Stainless Steels – Alloys, properties, fabrication processes*. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2819>>. Acesso em: 10 de junho de 2018.

[47] FENG, H.; LI, H.; ZHANG, S.; *et al.* "Corrosion Behavior of Super Duplex Stainless Steel S32750 in White Liquor Corrosion Behavior of Super Duplex Stainless Steel S32750 in White Liquor". **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 10, pp. 4116–4128, 2014.

[48] SINGH, P. M.; ANAYA, A. "Effect of wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless steels in black liquors". **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, pp. 497–509, 2007.

[49] WANG, Y.; SINGH, P. "Corrosion Behavior of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Thiosulfate and Chloride Containing Environments". **Corrosion**, v. 71, n. 8, 2015.

[50] MARTINS, M., CASTELETTI, L. C. *Aços inoxidáveis duplex e super duplex - obtenção e caracterização*. Disponível em: <

<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAFJs8AH/acos-inox-duplex-superduplex-obtencao-caracterizacao>>. Acesso em: 15 de junho de 2018.

- [51] OIYE, L. E. *Microdureza de fase sigma em aço inoxidável dúplex SAF 2205*. Disponível em: < [https://fei.edu.br/~rodrmagm/PROJETOS\\_IC/relat2002/LEO1.pdf](https://fei.edu.br/~rodrmagm/PROJETOS_IC/relat2002/LEO1.pdf)> . Acesso em: 15 de junho de 2018.
- [52] ALVES, J. R. O. *Estudo de uma rota de processamento para obtenção de aços inoxidáveis dúplex*. Disponível em: < <https://fei.edu.br/~rodrmagm/projetos/2013/CNPq-PQ2014.pdf>>. Acesso em: 15 de junho de 2018.
- [53] SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E. "Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L". **Revista Escola de Minas**, v.60, n.1, pp. 175-181, 2007.
- [54] GAO, M. C., YEH, J., LIAW, P. K., et al. **High-Entropy Alloys**. Springer, 2011.
- [55] ARISTEIDAKIS, I. S., TZINI, M-I. T., 2015, *High entropy alloys*. D.Sc. Thesis. University of Thessaly, Greece.
- [56] MURTY, B. S., YEH, J. W., RANGANATHAN, S. High-entropy alloys. Elsevier, 2011.
- [57] YE, Y. F., WANG, Q., LU, J.; *et al.* "High-entropy alloy: challenges and prospects". **Materials Today**, v. 19, n. 6, p. 349–362, 2016.
- [58] CANTOR, B. "Stable and metastable multicomponent alloys". **Annales de chimie Science des Matériaux**, v. 32, n. 3, pp. 245–256, 2007.
- [59] INOUE, A.; KIMURA, H., AMIYA, K. Bulk amorphous, nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys. IV. Developments of Aluminium and Magnesium-Based Nanophase High-Strength Alloys by Use of Melt Quenching-Induced Metastable Phase. **Materials Transactions**. v. 43, n.8, pp. 150– 169, 2006.
- [60] MIRACLE, D. B., MILLER, J. D., SENKOV, O. N., *et al.* "Exploration and development of high entropy alloys for structural applications". **Entropy**, v. 16, n. 1, pp. 494–525, 2014.

- [61] LI, Z., RAABE, D. "Strong and Ductile Non-equiatomic High-Entropy Alloys: Design, Processing, Microstructure, and Mechanical Properties". **JOM**, v. 69, n. 11, p. 2099–2106, 2017.
- [62] CHEN, H. L., MAO, H., CHEN, Q. "Database development and Calphad calculations for high entropy alloys: Challenges, strategies, and tips". **Materials Chemistry and Physics**, v. 210, pp. 279–290, 2018.
- [63] YEH, J. W. "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys". **JOM**, v. 65, n. 12, pp. 1759–1771, 2013.
- [64] SENKOV, O. N., WILKS, G. B., MIRACLE, D. B., *et al.* "Refractory high-entropy alloys". **Intermetallics**, v. 18, n. 9, pp. 1758–1765, 2010.
- [65] KAO, Y. F.; CHEN, S. K.; CHEN, T. J.; *et al.* "Electrical, magnetic, and Hall properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, pp. 1607–1614, 2011.
- [66] LU, C. L.; LU, S. Y. YEH, J. W., *et al.* "Thermal expansion and enhanced heat transfer in high-entropy alloys". **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 3, pp. 736–739, 2013.
- [67] HSU, C. Y., SHEU, T. S., YEH, J. W., *et al.* "Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFexMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys". **Wear**, v. 268, n. 5–6, pp. 653–659, 2010.
- [68] CHEN, M.-R., LIN, S.-J., YEH, J.-W., *et al.* "Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy". **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 5, p. 1363–1369, 2006.
- [69] ZHU, J. M., ZHANG, H. F., FU, H. M., *et al.* "Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrCuFeNiMox alloys". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1–2, p. 52–56, 2010.
- [70] SENKOV, O. N., WILKS, G. B., SCOTT, J. M., *et al.* "Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys". **Intermetallics**, v. 19, n. 5, p. 698–706, 2011.

- [71] 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, pp. 214–228, 2014.
- [72] ALANEME, K. K., BODUNRIN, M. O., OKE, S. R. "Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: A review". **Journal of Materials Research and Technology**, v. 5, n. 4, p. 384–393, 2016.
- [73] RODRIGUEZ, A.; TYLCZAK, J. H.; ZIOMEK-MOROZ, M. "Corrosion Behavior of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys (HEAs) Under Acidic Aqueous Conditions". v. 77, n. 11, p. 741–752, 2017.
- [74] LEE, C. P.; CHEN, Y. Y.; HSU, C. Y.; *et al.* "The Effect of Boron on the Corrosion Resistance of the High Entropy Alloys Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNiB<sub>x</sub>". **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 8, p. C424, 2007.
- [75] LI, W.; LIU, G.-Z., GUO, J.-J. "Microstructure and electrochemical properties of AlFeCoNiCrTiV<sub>x</sub> high-entropy alloys". **Zhuzao/Foundry**, v. 58, n. 2, p. 431–435, 2009.
- [76] WANG, S. P., XU, J. "TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties". **Materials Science and Engineering C**, v. 73, pp. 80–89, 2017.
- [77] QIU, Y., GIBSON, M. A., FRASER, H. L., *et al.* "Corrosion characteristics of high entropy alloys". **Materials Science and Technology**, v. 31, n. 10, p. 1235–1243, 2015.
- [78] GUO, S. "Phase selection rules for cast high entropy alloys: an overview". **Materials Science and Technology**, v. 31, n. 10, p. 1223–1230, 2015.
- [79] GUO, S.; LIU, C. T. "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase". **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 6, p. 433–446, 2011.
- [80] MIZUTANI, U. **Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases**. CRC Press: Taylor&Francis Group, 2011.

- [81] YANG, X.; ZHANG, Y. "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys". **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 233–238, 2012.
- [82] GUO, S., HU, Q., NG, C., *et al.* "More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase". **Intermetallics**, v. 41, pp. 96–103, 2013.
- [83] XING, Q.-W.; ZHANG, Y. "Amorphous phase formation rules in high-entropy alloys". **Chinese Physics B**, v. 26, n. 1, p. 018104, 2017.
- [84] MA, D., YAO, M., PRADEEP, K. G., *et al.* "Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys". **Acta Materialia**, v. 98, p. 288–296, 2015.
- [85] YAO, H. W.; QIAO, J. W.; GAO, M. C.; *et al.* "NbTaV-(Ti,W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling". **Materials Science and Engineering A**, v. 674, pp. 203–211, 2016.
- [86] BUTLER, T. M.; WEAVER, M. L. "Investigation of the phase stabilities in AlNiCoCrFe high entropy alloys". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 119–129, 2017.
- [87] YAO, H. W.; QIAO, J. W.; HAWK, J. A.; *et al.* "Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, pp. 1139–1150, 2017.
- [88] SYED GHAZI, S.; RAVI, K. R. "Phase-evolution in high entropy alloys: Role of synthesis route". **Intermetallics**, v. 73, p. 40–42, 2016.
- [89] ZHANG, Y.; ZUO, T. T.; TANG, Z.; *et al.* "Microstructures and properties of high-entropy alloys". **Progress in Materials Science**, v. 61, pp. 1–93, 2014.
- [90] TSAI, D. C.; CHANG, Z. C.; KUO, L. Y.; *et al.* "Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution". *Surface and Coatings Technology*, v. 217, p. 84–87, 2013.
- [91] OLIVEIRA, T. P., 2016, *Efeito da moagem de alta energia na densificação e microestrutura do compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.



- [92] MATARA, M. A.; CSAKI, I.; POPESCU, G.; *et al.* "AlCrCuFeNiMn high entropy alloy obtained by powder metallurgy route". **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**, v. 77, n. 4, p. 351–358, 2015.
- [93] VARALAKSHMI, S.; KAMARAJ, M.; MURTY, B. S. "Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 253–257, 2008.
- [94] KOCH, C. C. "Nanocrystalline high-entropy alloys". **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 18, p. 3435–3444, 2017.
- [95] FARYNA, M. *Development of a new technologies of manufacturing of functional materials*. Disponível em: <<http://www.imim.pl/PHD/www.imim-phd.edu.pl/contents/multifunctional.html>>. Acesso em: 4 de agosto de 2018.
- [96] PTABLE. *Tabela Periódica*. Disponível em: <<https://www.ptable.com/?lang=pt>>. Acesso em: 4 de agosto de 2018.
- [97] VILLARS, P. **Pearson 's Handbook Desk Edition**. ASM International, 1997.
- [98] ICSD. *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*. Disponível em: <[https://icsd-fiz-  
karlsruhe-  
de.proxy01.dotlib.com.br/search/basic.xhtml?jsessionid=906558AF7F580AC00027  
66BC14CA84AC](https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br/search/basic.xhtml?jsessionid=906558AF7F580AC0002766BC14CA84AC)>. Acesso em: 4 de agosto de 2018.
- [99] TOMASHCHUK, I., SALLAMAND, P. "Metallurgical Strategies for the Joining of Titanium Alloys with Steels". **Advanced Engineering Materials**, v. 1700764, p. 1–17, 2018.
- [100] TAWANCY, H. M.; ALLAM, I. M.; ABBAS, N. M. "Effect of Ni<sub>3</sub>Nb precipitation on the corrosion resistance of Inconel alloy 625". **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, n. 3, pp. 343–347, 1990.
- [101] *Chapter five: Thermodynamic Modelling*. Disponível em: <<https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/25481/03chapter5.pdf?sequence=4>>. Acesso em: 6 de junho de 2018.
- [102] HSIEH, C. C.; WU, W. "Overview of intermetallic sigma ( $\sigma$ ) phase precipitation in stainless steel". **Rivista Italiana della Saldatura**, v. 2012, p. 361–381, 2012.

- [103] ZHANG, Y.; ZUO, T.; CHENG, Y.; *et al.* "High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability". **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–7, 2013.
- [104] ZHUANG, Y. X.; CHEN, Z. Y.; XING, P. F.; *et al.* "Microstructure and property of Fe<sub>x</sub>CoNiCuCr high entropy alloys". **Materials Research Innovations**, v. 18, n. 4, p. S4-793-S4-797, 2014.
- [105] FILHO, M. P., C., DAVIES, G. J., **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1978.
- [106] SANCHEZ, J.; VICARIO, I.; ALBIZURI, J.; *et al.* "Compound Formation and Microstructure of As-Cast High Entropy Aluminums". **Metals**, v. 8, n. 3, pp. 167, 2018.
- [107] SUBASIC, N. "Thermodynamic evaluation of Sn-Zr phase diagram". **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 22, n. 2, pp. 157–165, 1998.
- [108] HARI KUMAR, K. C.; WOLLANTS, P.; DELAEY, L. "Thermodynamic evaluation of Fe-Sn phase diagram". **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 20, n. 2, pp. 139–145, 1996.
- [109] MTDATA. *Calculated Cr-Sn phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/crsn.htm>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018.
- [110] TOFFOLON, C.; SERVANT, C.; SUNDMAN, B. "Thermodynamic assessment of the Nb-Sn system". **Journal of Phase Equilibria**, v. 19, n. 5, pp. 479–485, 1998.
- [111] NOMURA, N.; TANAKA, Y.; SUYALATU; *et al.* "Effects of Phase Constitution of Zr-Nb Alloys on Their Magnetic Susceptibilities". **Materials Transactions**, v. 50, n. 10, p. 2466–2472, 2009.
- [112] SHEN, Y. S. *The phase diagram of zirconium and chromium with special reference to the transformation in the intermetallic compound ZrCr<sub>2</sub>*. D.Sc. Thesis. Oregon State University, U.S, 1967.

- [113] MTDATA. *Calculated Fe-Zr phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/fezr.htm>>. Acesso em: 7 agosto de 2018.
- [114] LI, X.; SCHERF, A.; HEILMAIER, M.; *et al.* "The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram". **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 37, n. 2, p. 162–173, 2016.
- [115] GRUSHKO, B. "A contribution to the Al–Cu–Cr phase diagram". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 729, p. 426–437, 2017.
- [116] MTDATA. *Calculated Cr-Fe phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/crfe.htm>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018.
- [117] MTDATA. *Calculated Cr-Cu phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/crcu.htm>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018.
- [118] MTDATA. *Calculated Cr-Mn phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/crmn.htm>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018.
- [119] MTDATA. *Calculated Cu-Mn phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/cumn.htm>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018.
- [120] MTDATA. *Calculated Fe-Mn phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/femn.htm>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018.
- [121] LIU, X. J.; OHNUMA, J.; KAINUMA, R.; *et al.* "Thermodynamic assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) binary phase diagram". **Journal of Phase Equilibria**, v. 20, n. 1, p. 45–56, 1999.
- [122] MTDATA. *Calculated Cu-Fe phase diagram*. Disponível em: <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/cufe.htm>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018.

- [123] WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. 2 ed. London, Van Nostrand Reinhold, 1970.
- [124] FERRANDINI, P. L.; ARAUJO, F. L. G. U.; BATISTA, W. W.; *et al.* "Growth and characterization of the NiAl-NiAlNb eutectic structure". **Journal of Crystal Growth**, v. 275, n. 1–2, p. 147–152, 2005.
- [125] RAMANATHAN, L. V., 1984, "Comportamento de oxidação do Zr e suas ligas". In: *Anais do VI CBECIMAT*.
- [126] SMITH, W. F., HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais**. 5 ed. Mc Graw Hill, 2012.
- [127] MARTINS, M. G. *Determinação do calor específico de ligas AlCu produzidas em um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente*. Dissertação de D.Sc., Universidade Federal do Pará, PA, 2008