

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

VITOR DE LIMA VILELA

**INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE MÉDIA ENTROPIA 3Nb-3Ti-1Cr-1Al**

POÇOS DE CALDAS/MG

2026

VITOR DE LIMA VILELA

**INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE MÉDIA ENTROPIA 3Nb-3Ti-1Cr-1Al**

Defesa de Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas campus Poços de Caldas. Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais. Orientadora: Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano. Coorientador: Dr. Nabil Chaia

POÇOS DE CALDAS/MG

2026

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Vilela, Vitor de Lima.

Influência de tratamentos térmicos na microestrutura e resistência à corrosão da liga de média entropia 3Nb-3Ti-1Cr-1Al / Vitor de Lima Vilela. - Poços de Caldas, MG, 2026.

129 f. : il. -

Orientador(a): Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2026.

Bibliografia.

1. Liga multicomponente. 2. 3Nb-3Ti-1Cr-1Al. 3. Tratamentos térmicos. 4. Corrosão. I. Mariano, Neide Aparecida, orient. II. Título.

VITOR DE LIMA VILELA

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE MÉDIA ENTROPIA 3Nb-3Ti-1Cr-1Al

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 24 de abril de 2026.

Prof. Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Renato Chaves Souza
Instituição: Instituto Federal de São Paulo

Profa. Dra. Reny Angela Renzetti
Instituição: Universidade Federal de Itajubá



Documento assinado eletronicamente por **Neide Aparecida Mariano, Professor do Magistério Superior**, em 27/05/2026, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#)



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1766539** e o código CRC **8DB84BA7**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder força, sabedoria e perseverança ao longo desta jornada.

À minha família, em especial aos meus pais, Claudinei Vilela e Camila Cristina de Lima Vilela, pelo apoio constante e por sempre acreditarem em mim, mesmo nos momentos mais desafiadores.

À minha orientadora, Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano, pela orientação dedicada, pelos ensinamentos valiosos e pela confiança depositada no meu trabalho durante todos esses anos juntos.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Nabil Chaia, pela colaboração essencial, pelas contribuições técnicas e pelo apoio ao longo da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM/UNIFAL-MG), pela oportunidade de realizar este trabalho, assim como aos servidores, técnicos e colegas de laboratório, pelo auxílio nas atividades experimentais, pela convivência no dia a dia e pelas trocas de experiências que tanto contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À CNPq, FINEP e ao Departamento de Engenharia de Materiais localizado na Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (DEMAR/EEL-USP), pelo suporte e disponibilidade das instalações utilizadas para a fusão das amostras que viabilizaram este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

E por fim, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro concedido durante toda a realização do Mestrado.

RESUMO

Este trabalho investigou o impacto de tratamentos térmicos nas propriedades microestruturais, de dureza, microdureza e no comportamento eletroquímico da liga multicomponente 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, com ênfase na resistência à corrosão, visando sua otimização para aplicações em ambientes de alta temperatura e em meios agressivos. A metodologia envolveu a simulação termodinâmica da liga, utilizando o software Thermo-Calc®, seguida por tratamentos térmicos a 1200°C por 1h, 10h e 20h, com resfriamento rápido em água e gelo. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia e difração de raios X. Além disso, foram realizados ensaios eletroquímicos em solução de NaCl 3,5% em massa para avaliar a resistência à corrosão da liga. Os resultados demonstraram que a liga na condição bruta de fusão apresentou uma microestrutura dendrítica e heterogênea, com deficiência de nióbio na matriz e valores médios de microdureza e dureza de 404 HV e 40 HRC, respectivamente. O tratamento térmico a 1200°C por 1h promoveu um significativo crescimento de grão, diminuição da morfologia dendrítica e uma homogeneização da matriz, resultando em uma redução da dureza e microdureza para 385 HV e 39 HRC. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, observou-se redução progressiva da dureza e microdureza, com valores de 378 HV e 38 HRC após 10h, e de 366 HV e 34 HRC após 20h. Os resultados de difração de raios X confirmaram a predominância da fase Cúbica de Corpo Centrado e indicaram uma diminuição da intensidade dos picos da fase Laves com tratamento térmico em tempos prolongados. Do ponto de vista eletroquímico, os tratamentos térmicos melhoraram a resistência à corrosão em relação à condição bruta de fusão, sendo a condição tratada por 10h a que apresentou o melhor desempenho eletroquímico. Conclui-se que os tratamentos térmicos foram eficazes na modificação da microestrutura, na homogeneização parcial da liga e na melhora de sua resposta eletroquímica, evidenciando a forte correlação entre evolução microestrutural e resistência à corrosão.

Palavras-chave: liga multicomponente; 3Nb-3Ti-1Cr-1Al; tratamentos térmicos; corrosão.

Abstract

This study investigated the impact of heat treatments on the microstructural, hardness, microhardness, and electrochemical properties of the multicomponent 3Nb-3Ti-1Cr-1Al alloy, with emphasis on corrosion resistance, aiming at its optimization for applications in high-temperature environments and aggressive media. The methodology involved thermodynamic simulation of the alloy using Thermo-Calc®, followed by heat treatments at 1200°C for 1 h, 10 h, and 20 h, with rapid quenching in water and ice water. Microstructural characterization was carried out by optical microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction. In addition, electrochemical tests were performed in a 3.5 wt.% NaCl solution to evaluate the corrosion resistance of the alloy. The results showed that the as-cast alloy exhibited a dendritic and heterogeneous microstructure, with niobium deficiency in the matrix and average microhardness and hardness values of 404 HV and 40 HRC, respectively. Heat treatment at 1200°C for 1 h promoted significant grain growth, reduction of the dendritic morphology, and partial homogenization of the matrix, resulting in a decrease in hardness and microhardness to 385 HV and 39 HRC. With increasing heat treatment time, a progressive reduction in hardness and microhardness was observed, with values of 378 HV and 38 HRC after 10 h, and 366 HV and 34 HRC after 20 h. X-ray diffraction results confirmed the predominance of the body-centered cubic phase and indicated a decrease in the intensity of the Laves phase peaks with prolonged heat treatment times. From an electrochemical standpoint, the heat treatments improved the corrosion resistance compared with the as-cast condition, with the 10 h-treated condition exhibiting the best electrochemical performance. It is concluded that the heat treatments were effective in modifying the microstructure, partially homogenizing the alloy, and improving its electrochemical response, highlighting the strong correlation between microstructural evolution and corrosion resistance.

Keywords: multicomponent alloy; 3Nb-3Ti-1Cr-1Al; heat treatments; corrosion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Desenho esquemático da distorção de rede LAEs em comparação com redes de um único elemento.....p.24
- Figura 2** - Demonstração gráfica sobre o comportamento de ΔS_{mix} referente a uma liga ternária, demonstrando que a entropia é maior em regiões equiatômicas.....p.27
- Figura 3** - Célula unitária da fase B2, com a ordenação entre as duas sub-redes representada por átomos em azul e laranja.....p.34
- Figura 4** - Extensão da rede cristalina da fase B2, evidenciando a organização periódica das sub-redes ordenada em múltiplas células unitárias.....p.35
- Figura 5** - Representação da Célula Unitária da Fase C14_LAVES.....p.36
- Figura 6** - Representação da retrodifusão do Nb da O_Fase para a fase B2..... p.38
- Figura 7** - Representação da célula unitária da Fase C15_LAVES.....p.39
- Figura 8** - (a) Lingote da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, processado por fundição; (b) Corte do lingote em discos metálicos em forma elíptico com 2 mm de espessura.....p.53
- Figura 9** - Tratamento Térmico da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al. (a) Forno utilizado no Tratamento Térmico; (b) amostra encapsulada em sílica.....p.54
- Figura 10** - Esquema da montagem utilizada nos ensaios de eletroquímicos. (a) célula eletroquímica; (b) eletrodo de trabalho.....p.57
- Figura 11** - Simulação do Diagrama de Fases em Condição de Equilíbrio Termodinâmico, Evidenciando a Temperatura *Solidus*.....p.60

- Figura 12** - Solidificação não-equilíbrio da liga, evidenciando o início da formação da fração sólida abaixo de 2057°C e a solidificação total em aproximadamente 1446°C.....p.61
- Figura 13** - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, mostrando regiões dendríticas (D) e interdendríticas (ID). (a-b) Obtida por MO; (c-d) Obtida por MEV-BSE.....p.69
- Figura 14** - Micrografias por MEV da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, na condição bruta de fusão. (a) modo MEV-BSE; (b) modo MEV-SE.....p.70
- Figura 15** - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, obtida por MO. (a) Após o tratamento térmico a 1200°C por 1h; (b) Após o tratamento térmico a 1200°C por 10h; (c) Após o tratamento térmico a 1200°C por 20h.....p.71
- Figura 16** - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, obtida por MEV-SE. (a) Após o tratamento térmico a 1200°C por 1 h; (b) Após o tratamento térmico a 1200°C por 10h; (c) Após o tratamento térmico a 1200°C por 20h.....p.72
- Figura 17** - Micrografia obtida por MEV-BSE, da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al após tratamento térmico a 1200°C por 1h, mostrando dendritas em menor fração volumétrica, em comparação à condição bruta de fusão.....p.73
- Figura 18** - Micrografia de MEV, em contraste por número atômico, da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, evidenciando regiões dendríticas claras, mais ricas em Nb, e regiões interdendríticas escuras, associadas à segregação composicional durante a solidificação.....p.77
- Figura 19** - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, por EDS. (a) Imagem MEV-BSE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos.....p.79

- Figura 20** - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, por EDS. (a) Imagem MEV-SE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos.....p.82
- Figura 21** - Micrografias em regiões de contornos de grãos da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição tratada termicamente. (a) a 1200°C por 1h; (b) a 1200°C por 10h; (c) a 1200°C por 20h.....p.84
- Figura 22** - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 1h, por EDS. (a) Imagem MEV-SE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos.....p.87
- Figura 23** - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 10h, por EDS. (a) Imagem MEV-SE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos.....p.89
- Figura 24** - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, por EDS. (a) Imagem MEV; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos.....p.91
- Figura 25** - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, por EDS. (a) Imagem MEV; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos.....p.93
- Figura 26** - Micrografia por microscopia óptica da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, evidenciando uma região mais escura e morfologicamente distinta da matriz, associada à segregação de Nb..... p.96
- Figura 27** - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al obtida por MEV-BSE, mostrando regiões claras (associadas ao enriquecimento em Nb).....p.97
- Figura 28** - Micrografia de MEV da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al com indicação dos pontos selecionados para análise pontual por EDS.....p.98
- Figura 29** - Difração de raios X da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al para as condições: bruta de fusão, tratada termicamente a 1200°C por 1h, 10h e 20h.....p.101

- Figura 30** - Curvas de Eocp da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al nas condições bruta de fusão, tratada termicamente a 1200°C por: 1h, 10h e 20h.....p.107
- Figura 31** - Curvas de Polarização Linear (PPL).....p.109
- Figura 32** - Variação do potencial de corrosão em função dos tratamentos térmicos.....p.111

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Classificação das ligas multicomponentes em função do número de elementos principais e da entropia configuracional ideal de mistura ΔS_{mix}p. 28
- Tabela 2** - Efeitos dos tratamentos térmicos na liga 46Nb-11Cr-34Ti-9Al.....p. 40
- Tabela 3** - Fases obtidas por simulação Thermo-Calc®.....p. 62
- Tabela 4** - Fração Molar de cada fase em variações de 100°C, obtida por simulação Thermo-Calc®.....p. 63
- Tabela 5** - Média dos elementos em at.% para cada fase em faixas de temperatura relevantes, obtida por simulação Thermo-Calc®.....p. 64
- Tabela 6** - C14_LAVES, concentração dos elementos em diferentes temperaturas.....p. 66
- Tabela 7** - Fase CCC_B2, concentração dos elementos em diferentes temperaturas.....p.66
- Tabela 8** - Resultados da análise semiquantitativa por EDS da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, apresentando a composição química local, em at.%, dos pontos avaliados nas regiões dendríticas e interdendríticas.....p.77
- Tabela 9** - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, região dendrítica, obtida a partir da análise do EDS-mapeamento.....p.79
- Tabela 10** - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, obtida a partir da análise do EDS-mapeamento.....p. 82
- Tabela 11** - Microanálise semiquantitativa por EDS da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição tratada termicamente em regiões de contorno de grão (em % at). (em % at).....p. 84

- Tabela 12** - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 1h, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento.....p. 87
- Tabela 13** - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 10h, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento.....p.89
- Tabela 14** - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, região anjacente a segregação, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento.....p.91
- Tabela 15** - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento.....p.94
- Tabela 16** - Síntese da composição elementar média (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al por EDS-mapeamento, evidenciando a variação composicional de Al, Ti, Cr e Nb em relação à composição nominal.....p.95
- Tabela 17** - Composição elementar em at.% obtida por EDS pontual, mostrando regiões de composição próxima à matriz da liga até áreas extremamente enriquecidas em Nb.....p.99
- Tabela 18** - Medidas de microdureza e dureza da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al.....p.103
- Tabela 19** - Valores de conversão entre dureza Rockwell C (HRC) e microdureza Vickers (HV), utilizados para comparação com os resultados experimentais da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al.....p.105
- Tabela 20** - Valores de Eocp obtidos.....p.107
- Tabela 21** - Parâmetros Eletroquímicos obtidos pela curva de polarização linear.....p.110

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Elétrons retroespalhados (em microscopia eletrônica de varredura)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ISO	International Organization for Standardization
LABMAT	Laboratório de Materiais
LAEs	Ligas de alta entropia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
OPS	Silica coloidal (no contexto de polimento)
PPGCEM	Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
SE	Elétrons secundários (em microscopia eletrônica de varredura)

SRC	Super-resfriamento constitucional
TCTI5	TCS Ti/TiAl-based Alloys Database
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas
USE	Unstable Stacking Energy

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada
R	Constante dos gases ideais
°	Grau
°C	Grau Celsius
ΔS_{mix}	Entropia configuracional de mistura
%	Porcentagem
±	Mais ou menos
2θ	Ângulo de difração
Ω	Ohm
ΔE	Variação de potencial elétrico
Δi	Variação de corrente
β_a	Coeficiente anódico de Tafel
β_c	Coeficiente catódico de Tafel
μm	Micrômetro
A2	fase cúbica de corpo centrado desordenada
at.%	porcentagem atômica
B2	fase cúbica de corpo centrado ordenada
p.%	porcentagem em peso
E_{ocp}	potencial de circuito aberto
E_{corr}	potencial de corrosão
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
TC	taxa de corrosão

R _p	resistência de polarização
I _{pass}	densidade de corrente de passivação
EW	peso equivalente
M	massa molar
n	número de elétrons envolvidos na reação
f _i	fração em massa do i-ésimo elemento da liga
W _i	massa atômica do i-ésimo elemento da liga
n _i	valência do i-ésimo elemento da liga
K	constante do cálculo da taxa de corrosão

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	LIGAS DE ALTA ENTROPIA	23
3.2	ENTROPIA CONFIGURACIONAL E CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS MULTICOMPONENTES.....	26
3.3	SISTEMA NB-TI-CR-AL.....	30
3.4	FASES PREVISTAS POR SIMULAÇÃO	33
3.4.1	Fase CCC_B2	33
3.4.2	Fase C14_LAVES	36
3.5	DUREZA E MICRODUREZA.....	40
3.6	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO	42
3.6.1	Efeito dos Elementos de Liga na Corrosão	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	PROCESSAMENTO DA LIGA – FUSÃO.....	52
4.2	SIMULAÇÕES.....	53
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO.....	54
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	55
4.4.1	Análise por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia	55
4.4.2	Difração de Raios X	56
4.5	MEDIDAS DE DUREZA E MICRODUREZA	56
4.6	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	ENTROPIA CONFIGURACIONAL.....	59
5.2	SIMULAÇÃO - THERMO-CALC	60
5.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	68
5.3.1	Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura	68
5.3.2	Espectroscopia por Dispersão de Energia	76
5.3.2.1	Liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al – condição bruta de fusão.....	76
5.3.2.2	Liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al – condição tratada termicamente.....	84

5.3.2.3	Segregação do Nb e heterogeneidade composicional na liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al.....	95
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	100
5.5	DUREZA E MICRODUREZA.....	103
5.6	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	107
6	CONCLUSÃO	117
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	128

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alta entropia (LAEs) surgem como uma solução promissora para atender à crescente demanda por materiais com propriedades mecânicas mais sofisticadas, a um custo relativamente baixo e aplicável. Esta necessidade emerge devido às limitações inerentes das ligas metálicas convencionais, que geralmente contêm poucos elementos em sua composição (1-5). Mais amplamente, essas ligas se inserem no contexto das ligas multicomponentes, cuja complexidade química amplia as possibilidades de ajuste microestrutural e funcional em comparação aos sistemas metálicos tradicionais (5-7).

As LAEs têm se afirmado como uma classe inovadora de materiais, e isso se deve, em grande parte, à sua composição. Essas ligas, de modo geral, apresentam uma entropia configuracional superior a $1,5R$, o que permite a combinação de diversos elementos com raios atômicos relativamente distintos (2-5,7).

De modo geral, essas ligas são concebidas a partir da combinação de múltiplos elementos principais em proporções relativamente elevadas, o que favorece elevada entropia configuracional e amplia a possibilidade de formação de soluções sólidas (2-5,7).

A diferença de raios atômicos provoca distorções nas redes cristalinas, um fator chave para a dificuldade de difusão dos átomos na rede. Tais características são, por sua vez, responsáveis tanto pela estabilidade térmica da liga em altas temperaturas quanto pelo efeito coquetel, que descreve as interações complexas entre os elementos presentes nas LAEs, gerando propriedades únicas. Estas características possibilitam um controle preciso e seleção das propriedades do material por meio de variações na composição, o que permite diversas aplicações em alta tecnologia (2,3,5,7,9,10).

Além disso, em ligas refratárias e multicomponentes baseadas em Nb, Ti, Cr e Al, a resposta do material depende não apenas da alta entropia configuracional, mas também da partição química entre fases, da presença de segregações herdadas da solidificação e da estabilidade de fases como solução sólida CCC e intermetálicos do tipo Laves (7,11-13).

Dentre as propriedades de maior interesse nas ligas multicomponentes refratárias, a resistência à corrosão assume papel central neste trabalho,

especialmente quando se consideram aplicações em meios agressivos e em condições que exigem simultaneamente estabilidade química e desempenho mecânico (14, 15).

No sistema Nb-Ti-Cr-Al, o comportamento eletroquímico está diretamente relacionado à composição química, à distribuição dos elementos entre as fases e ao grau de homogeneidade microestrutural, uma vez que heterogeneidades oriundas da solidificação, segregações locais e a presença de fases secundárias podem favorecer a formação de pares microgalvânicos e comprometer a estabilidade do filme passivo (7,11,16).

Nesse contexto, os tratamentos térmicos assumem papel estratégico, uma vez que podem reduzir heterogeneidades microestruturais, promover redistribuição química entre fases e modificar a resposta eletroquímica da liga. Assim, a correlação entre microestrutura e comportamento à corrosão torna-se essencial para compreender o desempenho funcional dessas ligas e avaliar seu potencial para aplicações tecnológicas em meios agressivos (14,15).

Diante disso, este trabalho investigou a influência de tratamentos térmicos na microestrutura e na dureza e microdureza da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, bem como seus efeitos sobre o comportamento eletroquímico, considerando que modificações microestruturais e químicas podem afetar diretamente sua resistência à corrosão.

O principal desafio destas ligas na condição bruta de fusão é a sua estrutura dendrítica, que compromete a homogeneidade e, conseqüentemente, o desempenho (17). No caso da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, essa condição é ainda acompanhada por heterogeneidade composicional acentuada, com segregação de Nb e enriquecimento localizado de outros elementos, evidenciando que a solidificação impõe limitações importantes à uniformidade microestrutural e ao desempenho global do material. Por essa razão, os tratamentos térmicos são realizados com o objetivo de reduzir a morfologia dendrítica e homogeneizar a liga com o intuito de potencializar propriedades adequadas para aplicações em altas temperaturas (14,15,18,19).

A investigação do sistema Nb-Ti-Cr-Al, por meio da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, complementa o conhecimento atual sobre ligas multicomponentes, e oferece potenciais soluções para desafios atuais em aplicações de alta tecnologia, especialmente aplicações em alta temperatura, como nos setores aeroespacial, aeronáutico, energético, biomédico, petroquímico e automotivo (1,2,5,6,9,11,15).

Nesse contexto, o estudo da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al torna-se relevante por permitir correlacionar processamento, microestrutura, estabilidade de fases e propriedades, mostrando como os tratamentos térmicos a 1200°C alteram o tamanho de grão, a heterogeneidade química, a intensidade de fases secundárias e, conseqüentemente, a dureza, a microdureza e a resposta eletroquímica do material.

Assim, este trabalho contribui para a compreensão dos mecanismos pelos quais a modificação microestrutural controla o desempenho funcional dessa liga que é pouco estudada na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a microestrutura e sua correlação com a dureza, microdureza e resistência à corrosão da liga de média entropia 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, através de tratamentos térmicos, visando a homogeneização da microestrutura para a aplicação em ambientes de alta temperatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Análise microestrutural: Avaliar a influência dos tratamentos térmicos na microestrutura da liga, identificando as transformações morfológicas, a evolução da distribuição de fases, as alterações no tamanho de grão e a presença ou redução de segregações.

Homogeneização da morfologia dendrítica: Investigar em que medida os tratamentos térmicos promovem a homogeneização da morfologia dendrítica da liga, reduzindo a heterogeneidade característica da condição bruta de fusão.

Caracterização mecânica: Avaliar o impacto da homogeneização microestrutural nas propriedades mecânicas da liga, com ênfase na dureza e na microdureza. A intenção é verificar como a reorganização da microestrutura, a redução da segregação e as mudanças no tamanho de grão influenciam a resposta mecânica do material após os diferentes tempos de tratamento térmico.

Caracterização eletroquímica: Analisar o efeito dos tratamentos térmicos no comportamento eletroquímico da liga, especialmente na resistência à corrosão. Essa etapa busca correlacionar a microestrutura obtida após os tratamentos com a resposta do material em meio corrosivo, identificando quais condições favorecem maior resistência à corrosão e melhor desempenho em serviço.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIGAS DE ALTA ENTROPIA

Tradicionalmente, as ligas metálicas são compostas por um elemento principal, escolhido por suas propriedades fundamentais, ao qual são adicionadas pequenas quantidades de elementos secundários. Essa combinação visa aprimorar características específicas e desejadas para atender às necessidades de diversas aplicações. A maioria das ligas metálicas é definida por dois elementos predominantes em sua composição, selecionados por sua quantidade majoritária ou por seus efeitos significativos nas propriedades almejadas (2,3,7).

Essa abordagem convencional, embora eficaz em muitos casos, apresenta limitações quando se busca um conjunto mais complexo de propriedades. É nesse contexto que as LAEs se destacam, oferecendo uma alternativa às restrições das ligas metálicas tradicionais e abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de novos materiais (2,3).

As LAEs são definidas de duas maneiras principais: pela quantidade de elementos presentes e suas proporções ou simplesmente pela sua entropia configuracional (3). Podem ser classificadas como LAEs quando sua entropia configuracional excede $1,5 R$ (2,3). Essa alta entropia configuracional geralmente resulta na estabilização de fases sólidas simples, como estruturas cúbicas de face centrada (CFC) e cúbicas de corpo centrado (CCC) (3,4,7).

Suas propriedades dependem da composição e das fases presentes. No geral, apresentam alto limite de escoamento, boa tenacidade e ductilidade, e boa resistência à corrosão e oxidação, em altas temperaturas (2,3,5,7).

As LAEs contrastam com as ligas convencionais, como as superligas de níquel, que são amplamente utilizadas em aplicações de alta temperatura, devido às suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão e oxidação, mas com composição química baseada em um elemento principal, o que limita a combinação de propriedades (1-3,7).

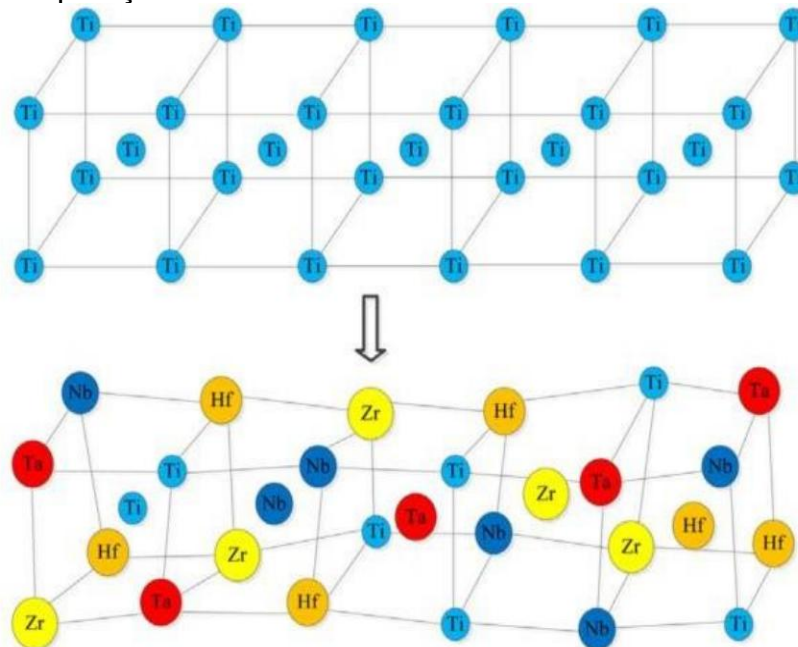
As ligas refratárias de alta entropia podem manter um limite de escoamento superior a 400 MPa mesmo a 1600°C, superando o desempenho das superligas de níquel, que atingem menos de 200 MPa a 1000°C (2). Acima dessas temperaturas,

elas sofrem rápida degradação de suas propriedades mecânicas ao se aproximarem de sua temperatura *liquidus*, que é próxima de 1300°C (2).

Assim, as LAEs surgem como materiais excepcionalmente promissores para aplicações em condições extremas, principalmente em setores industriais que demandam alto desempenho em ambientes desafiadores. As LAEs demonstram uma notável estabilidade em altas temperaturas, isso se deve à distorção na rede cristalina, causada pela variação no raio atômico dos elementos, energias de ligação e tendências da estrutura cristalina. Esta distorção dificulta a difusão atômica, contribuindo para a manutenção das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas (2,3,5,7).

A Figura 1 representa como a rede de uma estrutura CCC permanece não distorcida quando há apenas um elemento, em contraste com a distorção observada em LAEs multicomponentes.

Figura 1 - Desenho esquemático da distorção de rede LAEs em comparação com redes de um único elemento



Fonte: Retirado de (2).

A intensidade desta distorção na rede é um fator importante para o aumento da resistência mecânica e dureza das LAEs, uma vez que a distorção limita o movimento atômico e contribui para uma maior estabilidade térmica. Uma hipótese

interessante sugere que a amplitude de vibração térmica no sólido é menor que as distorções causadas pela diferença de tamanho atômico, o que explicaria a notável estabilidade térmica destas ligas (2).

A difusão lenta resultante desta distorção contribui para a manutenção das propriedades mecânicas em altas temperaturas (2,3,7). No entanto, apesar desses atributos promissores, ainda existem desafios significativos para a aplicação prática das LAEs (5,7).

Um importante fenômeno observado nas LAEs é o chamado "efeito coquetel", que se refere às interações complexas entre os diversos elementos principais das LAEs, que podem resultar em propriedades únicas e inesperadas. Estas propriedades não são simplesmente a soma das características individuais de cada elemento, mas sim o resultado de interações sinérgicas entre eles (5,7).

O efeito coquetel pode manifestar-se de várias formas, promovendo características notáveis como alta magnetização, boa plasticidade, elevada resistência mecânica e alta resistência elétrica (3,7). Como é um efeito que surge da sinergia dos elementos, há muitas variações de propriedades que podem conceber diferentes ligas. O efeito de um único elemento em uma liga poderá ser diferente em outra. Esta capacidade de gerar propriedades que transcendem as expectativas baseadas na composição individual dos elementos é um dos aspectos mais intrigantes e promissores das LAEs (2,3,5,7).

3.2 ENTROPIA CONFIGURACIONAL E CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS MULTICOMPONENTES

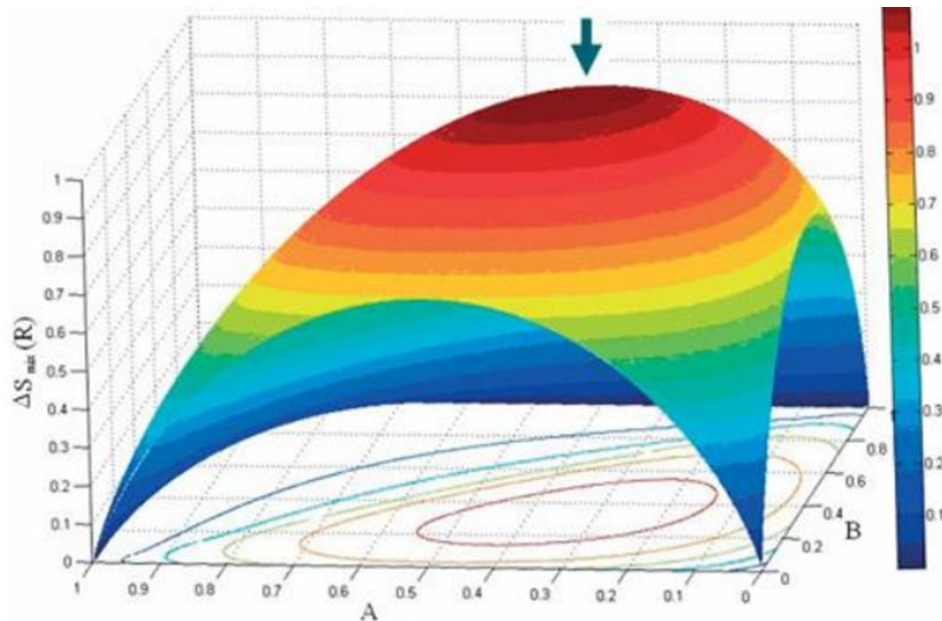
A concepção de ligas multicomponentes com elementos principais em frações elevadas e semelhantes marcou uma mudança importante no desenvolvimento de materiais metálicos, ao mudar o foco dos sistemas baseados em um elemento majoritário para composições formadas por vários constituintes com participação relevante na liga (6,20,21). Nesse contexto, os trabalhos de (5,22) estabeleceram a base conceitual da área ao propor ligas nas quais a elevada entropia configuracional de mistura poderia favorecer a formação de soluções sólidas desordenadas (6,20).

A partir dessa proposição, a literatura passou a empregar diferentes denominações, entre elas ligas de alta entropia (LAEs), Ligas de Média Entropia (LMEs), Ligas Composicionalmente Complexas (LCCs) e Ligas de Múltiplos Elementos Principais (LMEPs), embora o uso desses termos nem sempre ocorra de forma uniforme (5,7,20, 22).

Pelo critério composicional clássico, as LAEs são geralmente descritas como ligas contendo cinco ou mais elementos principais, em geral com frações atômicas entre 5 e 35 at.%, muitas vezes próximas da condição equiatômica (5,6,20,21,22). Nessa perspectiva, o número de elementos e a proximidade entre suas frações constituem o ponto de partida para diferenciar essas ligas dos sistemas convencionais.

A Figura 2 mostra a variação da entropia configuracional de mistura, ΔS_{mix} , em um sistema ternário e evidencia a dependência direta desse parâmetro em relação à composição.

Figura 2 - Demonstração gráfica sobre o comportamento de ΔS_{mix} referente a uma liga ternária, demonstrando que a entropia é maior em regiões equiatômicas



Fonte: Retirado de (4).

Os menores valores de entropia aparecem nas regiões próximas aos vértices do diagrama composicional, nas quais um dos elementos predomina sobre os demais, enquanto os valores máximos se concentram na região central, onde as frações dos componentes se tornam mais próximas entre si (4,8). Esse comportamento indica que, à medida que aumenta o equilíbrio relativo entre os constituintes principais, também aumenta a entropia configuracional do sistema (4,8).

Assim, a Figura 2 explicita a base termodinâmica que sustenta a classificação de ligas multicomponentes, especialmente no caso de LMEs, LAEs e LMEPs, cujas composições mais próximas de equiatômicas tendem a apresentar valores mais elevados de ΔS_{mix} (4,8,20,21).

Nessa abordagem, o aumento da entropia configuracional é tratado como um fator relevante para a estabilização de microestruturas mais simples (20,21).

Em paralelo, consolidou-se na literatura um critério termodinâmico baseado na entropia configuracional ideal de mistura, dada por Equação 1 (4).

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i \quad (1)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), e c_i representa a fração molar do i -ésimo componente. De acordo com esse critério, ligas com $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5R$ são classificadas como LAEs, enquanto ligas com $1,0R \leq \Delta S_{\text{mix}} < 1,5R$, são enquadradas como LMEs. Em termos composicionais, as LMEs abrangem, em geral, sistemas com três ou quatro elementos principais (7,8,10,20).

A relação entre o número de elementos principais e a entropia configuracional ideal de mistura é frequentemente usada como critério inicial para classificar ligas multicomponentes. Nessa direção, a Tabela 1, adaptada de Yeh (8), sintetiza a variação de ΔS_{mix} em função do número de constituintes principais, evidenciando que o aumento da complexidade composicional leva ao aumento da entropia de mistura (4,8,21). Essa organização permite visualizar, de forma objetiva, os intervalos usualmente associados às ligas de baixa, média e alta entropia, servindo como referência inicial para distinguir diferentes classes de materiais multicomponentes (8).

Tabela 1 - Classificação das ligas multicomponentes em função do número de elementos principais e da entropia configuracional ideal de mistura ΔS_{mix}

Classificação	Baixa Entropia		Média Entropia		Alta Entropia							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ΔS_{mix}	0	0,7R	1,1R	1,4R	1,6R	1,8R	2,0R	2,1R	2,2R	2,3R	2,4R	2,5R

Fonte: Adaptado de (8).

Como indicado na Tabela 1, a entropia configuracional ideal cresce progressivamente com o número de elementos principais em proporções equivalentes, partindo de zero em sistemas monoelementares e ultrapassando o valor de $1,5R$ a partir de composições com cinco elementos, faixa usualmente associada às ligas de alta entropia (8).

Já os sistemas com três ou quatro elementos apresentam valores intermediários, próximos de $1,1$ e $1,4R$, sendo frequentemente classificados como ligas de média entropia (8). A Tabela 1, portanto, reforça a associação entre classificação entrópica e número de elementos principais na liga, embora a literatura mais recente destaque que esse critério, quando usado isoladamente, não é suficiente para descrever a complexidade microestrutural desses materiais (21).

Com o avanço das discussões na área, tornou-se evidente, contudo, que o uso exclusivo do termo LAEs nem sempre representa adequadamente o

comportamento real dessas ligas. Em muitos casos, observam-se microestruturas multifásicas, ordenamento químico local, segregação composicional e formação de intermetálicos, características que se afastam da idealização de soluções sólidas simples controladas predominantemente pela entropia (6,21,23).

Nesse contexto, ganharam espaço denominações mais abrangentes, como ligas de múltiplos elementos principais (LMEPs) e ligas composicionalmente complexas (LCCs), cujos limites conceituais podem se sobrepor na literatura.

Em termos gerais, LMEP é empregada para designar ligas contendo múltiplos elementos em concentrações principais, tendo pelo menos dois elementos principais, sem exigir, necessariamente, um limiar entrópico específico (6).

Enquanto LCC enfatiza a elevada concentração dos constituintes principais e admite tanto sistemas monofásicos quanto multifásicos complexos, podendo ter menos de cinco elementos e também não serem classificadas por sua entropia. Assim, as LAEs podem ser compreendidas como um subconjunto dentro de um universo mais amplo de ligas multicomponentes complexas, evitando interpretações excessivamente restritas baseadas apenas na entropia configuracional (6,23).

Desse modo, a classificação dessas ligas não deve se apoiar em um único parâmetro como o número de elementos principais. A terminologia adotada deve considerar de forma integrada a composição da liga, a entropia configuracional e a resposta microestrutural observada. Essa perspectiva permite uma classificação mais consistente e conceitualmente mais precisa, em consonância com a evolução recente da literatura sobre ligas multicomponentes (5-7,10,20,21).

3.3 SISTEMA NB-TI-CR-AL

O Nióbio (Nb) tem se destacado como substituto para as ligas à base de níquel, por apresentar alto ponto de fusão, 2468 °C, e excelente ductilidade. Quando utilizado em LAEs melhora a resistência à fluência e à oxidação, o que o torna cada vez mais atrativo (11,12,15,17).

Paralelamente, a adição do cromo (Cr), que é um elemento passivante, forma uma camada protetora de óxido Cr_2O_3 , que aumenta a resistência à corrosão (24). Estudos revelam que as ligas Ni-Cr são capazes de formar uma camada protetora de Cr_2O_3 em temperaturas abaixo de 1025 °C.

No entanto, esta camada protetora não se forma quando a temperatura excede 1050 °C (24), esta limitação térmica suscita um interesse particular em investigar se um fenômeno similar ocorre nas ligas Nb-Cr.

O sistema Nb-Cr é responsável pela formação da fase Laves (Cr_2Nb), caracterizada por uma resistência mecânica e dureza elevada, mas também por uma fragilidade acentuada (18,19). Apesar dessa fragilidade, as propriedades mecânicas dessa fase podem ser vantajosas em casos específicos, especialmente em temperaturas mais elevadas, como nas ligas do sistema Cr-Nb-Ti-V-Zr (19). Diferente das superligas convencionais que falham por amolecimento térmico, o sistema Cr-Nb-Ti-V-Zr utiliza a estabilidade da fase Laves como mecanismo de reforço em altas temperaturas, superando a fragilidade inerente observada em temperatura ambiente (19).

Neste contexto, as características únicas da fase de Laves, que em outras circunstâncias poderiam ser consideradas limitantes, são aproveitadas de forma eficaz para atender a demandas específicas de desempenho em altas temperaturas (19).

Por outro lado, vale destacar que no contexto de materiais aplicáveis a altas temperaturas, o sistema binário das ligas de alumínio-titânio (Ti-Al) tem aparecido como uma opção promissora. Essas ligas destacam-se pela baixa densidade, alta resistência mecânica e notável resistência à corrosão e a oxidação (12,15,25). Um dos aspectos mais atraentes das ligas Ti-Al é sua estrutura ordenada, que lhes confere uma resistência mecânica superior em altas temperaturas (15).

As ligas Ti-Al apresentam vantagem em termos de peso, são mais leves que as tradicionais ligas de níquel (15,26). A baixa densidade de alumínio (Al) e Ti

(2,12,25) juntamente com as características mencionadas, tornam as ligas Ti-Al de grande interesse na indústria aeroespacial, particularmente como potenciais substitutas para as superligas de níquel em motores de turbina a gás (15,26).

No sistema Nb-Cr, a adição de Al promove um aumento na resistência à oxidação, enquanto a incorporação de titânio (Ti) contribui para uma melhoria na resistência à fratura (18). Estes efeitos complementares sugerem um potencial promissor para o desenvolvimento de ligas mais avançadas, resultante da combinação dos sistemas Nb-Cr e Ti-Al.

Este sistema apresenta um potencial significativo para aplicações em setores de alta tecnologia, incluindo as indústrias aeronáutica, aeroespacial, energética e automotiva (9,11,15,17).

Para compreender as possíveis características e comportamentos deste sistema quaternário, é crucial reconhecer sua estrutura hierárquica de subsistemas. O Nb-Ti-Cr-Al é composto por uma rede intrincada de interações entre seus elementos constituintes, que pode ser decomposta em 4 subsistemas ternários: Al-Nb-Ti, Cr-Nb-Ti, Al-Cr-Ti e Al-Cr-Nb e 6 subsistemas binários: Al-Ti, Cr-Ti, Nb-Ti, Al-Cr, Al-Nb e Cr-Nb (12).

Geralmente, as ligas em sistemas próximos a Nb-Ti-Cr-Al na condição bruta de fusão apresentam estrutura CCC e morfologia dendrítica (2,17). O resfriamento rápido provoca a solidificação da liga fora das condições de equilíbrio, criando o fenômeno de super resfriamento constitucional (SRC), e devido a difusão dos elementos de liga pode ocorrer a segregação de solutos que altera a composição do líquido próximo à interface sólido-líquido (27).

Devido a essa distribuição não uniforme, o gradiente térmico real à frente da interface de solidificação torna-se inferior ao gradiente térmico do perfil de temperaturas *liquidus*. Como resultado, algumas regiões do líquido ficam a uma temperatura mais baixa em relação à temperatura *liquidus* local para aquela composição, causando instabilidade na frente de solidificação da liga (7,27).

Essas condições provocam segregação dos elementos mais leves nas regiões interdendríticas, como demonstrado para a liga (Al,Cr)TiNbMo, a região interdendrítica normalmente fica enriquecida com Al, Cr e Ti, que são os elementos mais leves da liga (7).

Os principais efeitos dos elementos de liga no sistema Nb-Ti-Cr-Al são:

Titânio: Se usado em quantidades significativas, é capaz de aumentar a resistência à fratura diminuindo as trincas por clivagem (18). Possui boa relação entre resistência mecânica e massa específica, fazendo com que o mesmo mantenha boas propriedades mecânicas e menos peso (2,12,25). O Ti também é frequentemente associado ao seu óxido, o TiO_2 , o qual é reconhecido por sua capacidade protetora contra a corrosão eletroquímica em LAEs do sistema Nb-Ti-Cr-Al (15,28).

Alumínio: Por meio da formação do óxido Al_2O_3 , melhora a resistência da liga à oxidação em altas temperaturas (30,31). Contudo, sua presença também pode tornar o material mais vulnerável a trincas por clivagem, uma vez que diminui a energia de empilhamento instável, ou “*unstable stacking energy*” (USE) (18,32). Adicionalmente, o Al apresenta uma boa relação entre resistência mecânica e densidade, o que contribui para que o material mantenha excelentes propriedades mecânicas com um peso reduzido (2,12,25).

Nióbio: Melhora as propriedades mecânicas em altas temperaturas, tornando-o adequado na substituição das superligas de níquel (11,12,33). Promove a formação da fase B2 e melhora a ductilidade (11,34,35). O Nióbio é frequentemente associado ao seu óxido, o Nb_2O_5 , o qual é considerado protetor contra a corrosão eletroquímica em LAEs. Essa proteção é particularmente relevante em ambientes nos quais os óxidos de Ti tendem a falhar em potenciais ligeiramente superiores (28).

Cromo: Possibilita a formação do óxido Cr_2O_3 em temperaturas possivelmente mais baixas que 1025 °C. E promove a formação de fases Laves, onde a resistência mecânica é maior ao custo da ductilidade, mas em temperaturas mais elevadas pode ser benéfico para aplicações específicas (18,19).

3.4 FASES PREVISTAS POR SIMULAÇÃO

Estudos (12,36) em sistemas de ligas Nb-Ti-Cr-Al revelam o potencial de formação de diversas fases, para a composição 3Nb-3Ti-1Al-1Cr, as simulações termodinâmicas frequentemente apontam para a ocorrência de fases como CCC_B2, C14_LAVES, O_Fase e C15_LAVES.

3.4.1 Fase CCC_B2

A fase CCC_B2 emerge da coexistência da fase Cúbica de Corpo Centrado (CCC) desordenada (A2) com sua contraparte ordenada (B2) (37). Entender a microestrutura CCC_B2 revela-se necessário para o desenvolvimento e a otimização das propriedades de LAEs. De fato, essa coexistência de fases desordenadas e ordenadas mostra-se um fenômeno recorrente em LAEs (7).

A formação de uma fase ordenada a partir de uma desordenada decorre de alterações nas condições termodinâmicas, tipicamente o resfriamento. Tais alterações promovem um arranjo atômico mais específico e energeticamente estável, o que leva à formação de uma estrutura ordenada (38).

Um exemplo clássico, conforme detalhado no Metals Handbook (38), é a liga Cu-Zn. Sua fase CCC desordenada, onde átomos de cobre (Cu) e zinco (Zn) estão distribuídos aleatoriamente, transforma-se em uma fase CCC ordenada ao ser resfriada abaixo de aproximadamente 450 °C. Neste estado ordenado, o Zn ocupa o sítio central e o Cu os vértices, ou vice-versa. Esse processo de ordenação faz com que os átomos de cobre e zinco ocupem posições relativas específicas, conferindo uma organização estrutural mais definida que, por sua descrição, se enquadra na estrutura B2 (38).

Wang *et al.* (11), em seu trabalho com ligas do sistema Nb-Ti-Cr-Al, relatou a coexistência das fases CCC desordenada e B2, identificada por difração de raios-X (DRX). No entanto, o estudo não conseguiu diferenciar a fase A2 da B2 por DRX devido a fatores não especificados, embora seja provável que essa dificuldade resulte da sobreposição de picos (11).

Para desvendar a complexidade da microestrutura CCC_B2, torna-se imperativo aprofundar as características individuais de suas fases constituintes. Começaremos pela fase A2, também conhecida como CCC desordenada. Esta se

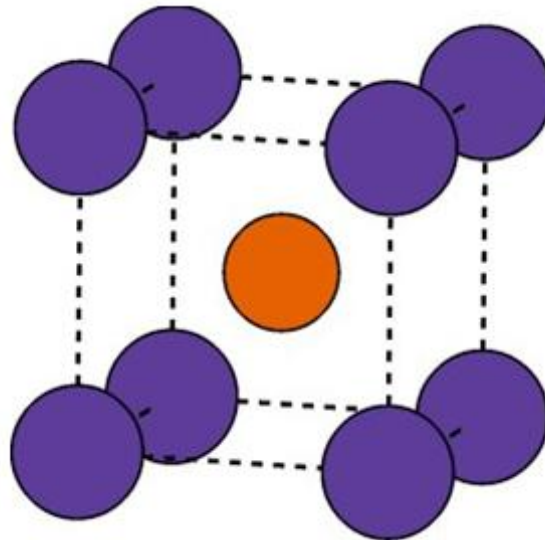
caracteriza por uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), cuja principal característica é a distribuição aleatória dos átomos dos diferentes elementos constituintes da rede cristalina (39,40).

A estrutura B2, por sua vez, é uma variante ordenada da CCC. Sua característica central é a ordenação atômica, onde os átomos nos vértices e no centro do cubo são de tipos distintos, o que resulta em uma organização atômica específica (41). A Figura 3 apresenta a célula unitária da fase B2, um ponto fundamental para entender a microestrutura CCC_B2.

A literatura (42) aborda o conceito de sub-redes, que são estruturas conceituais nas quais diferentes componentes atômicos se distribuem em posições específicas dentro de uma estrutura cristalina. Este conceito é fundamental para compreender a ordenação atômica em estruturas complexas como a B2.

O modelo de sub-rede é atualmente um dos métodos mais predominantes usados para descrever fases de solução e compostos. Além de ser flexível, pode acomodar uma variedade de diferentes tipos de fases, [...], que possuem amplas faixas de homogeneidade (42, p.99).

Figura 3 - Célula unitária da fase B2, com a ordenação entre as duas sub-redes representada por átomos em azul e laranja

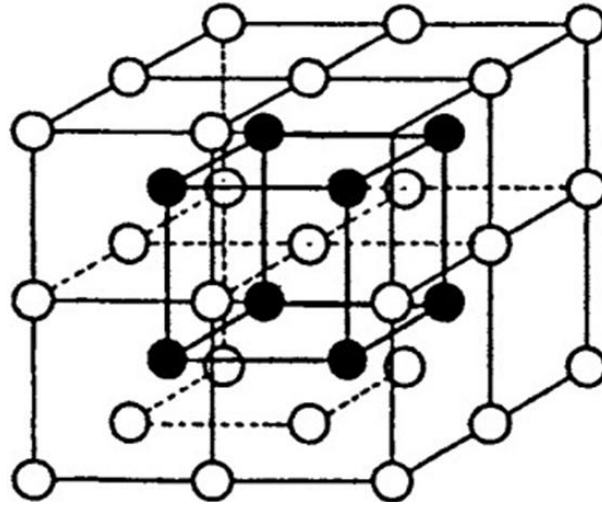


Fonte: Retirado de (41).

A estrutura B2 possui dois tipos de sub-redes, como pode ser observado na Figura 4. A primeira, representada pelas esferas brancas, é composta pelos átomos nos vértices do cubo, enquanto a segunda, mostrada pelas esferas pretas, é

formada pelos átomos no centro do cubo. Cada uma delas é ocupada por um tipo diferente de átomo, resultando na ordenação característica da estrutura B2 (42,43).

Figura 4 - Extensão da rede cristalina da fase B2, evidenciando a organização periódica das sub-redes ordenada em múltiplas células unitárias



Fonte: Retirado de (42).

Fica evidente que o conceito de uma estrutura B2 com uma espécie de átomos nos vértices e outra espécie no centro do cubo se complementa com o modelo de organização atômica em sub-redes (42-44).

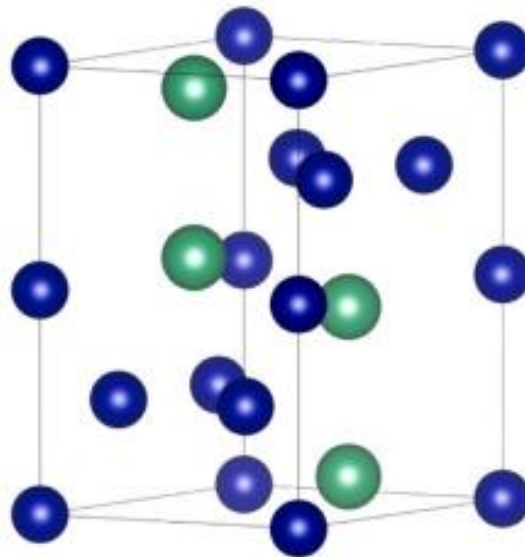
Estudos (37,41) indicam que o aumento do teor de Al implica em maior quantidade da fase B2 em ligas do sistema Fe-Cr-Ni-Al. Isso ocorre porque a composição Ni-Al é adequada para preencher os compartimentos da estrutura CCC. Além disso, outros autores sugerem que a formação de B2 é favorecida quando Ni e Al estão em proporções equiatômicas. Por essa razão, encontram-se muito mais estudos da fase B2 focados em ligas que contêm elementos como Ni e Al (41).

3.4.2 Fase C14_LAVES

A fase C14_LAVES é uma estrutura cristalina específica encontrada em algumas ligas metálicas, inclusive em LAEs. Esta fase é uma variante hexagonal da estrutura de Laves, com protótipo $MgZn_2$ e possui designação C14 (2,17,19,45). A estrutura pode ser observada na Figura 5 e frequentemente é observada em sistemas contendo elementos como Cr e Nb.

A sua formação pode ocorrer durante a solidificação ou tratamentos térmicos subsequentes. A estrutura é do tipo binário AB_2 , onde A e B representam átomos de diferentes elementos metálicos, sendo A o elemento de maior raio. Por exemplo, em ligas contendo Cr e Nb, pode formar-se como Cr_2Nb , onde Cr assume a posição B (17,45).

Figura 5 - Representação da Célula Unitária da Fase C14_LAVES



Fonte: Retirado de (45).

No sistema TiNbCr, a formação da fase Laves está ligada principalmente à diferença de tamanho atômico introduzida pelo Cr em relação aos demais constituintes da liga. Estruturas do tipo AB_2 tendem a ser favorecidas quando o átomo correspondente a B apresenta raio atômico aproximadamente 1,1 a 1,3 vezes menor que o do átomo A. Nesse contexto, o Cr, com raio atômico de 125 pm,

diferencia-se do Nb e do Ti, cujos raios são de 143 pm e 146 pm, respectivamente, resultando em uma razão próxima de 1,15. Assim, o Cr satisfaz o critério geométrico associado à estabilização dessa estrutura e, por esse motivo, sua interação com Ti e Nb é apontada como a principal responsável pela formação da fase Laves (46-48).

A estrutura ilustrada na Figura 5 possui dois tipos de átomos, onde o Cr é representado pelas esferas menores (em azul), evidenciando a posição B e o Nb e Ti pelas esferas maiores (em verde), evidenciando a posição A (17,45).

Sabe-se que a fase Laves pode influenciar as propriedades mecânicas e térmicas da liga, geralmente aumentando a dureza e a resistência mecânica, porém reduz a ductilidade e a tenacidade (18).

Uma observação importante é que a adição de Al pode estabilizar a fase C14_LAVES em detrimento da fase C15_LAVES em ligas do sistema Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr (19), promovendo maior facilidade de precipitação da C14_LAVES em comparação.

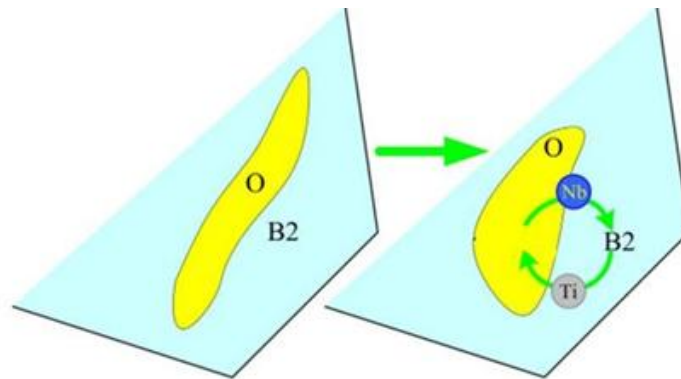
Em LAEs, a presença desta fase pode ser controlada através da composição da liga, principalmente pelo teor de Cr e pelos tratamentos térmicos aplicados (19), permitindo a otimização das propriedades para aplicações específicas.

3.4.3 Fase O_Fase

A fase O_Fase é uma estrutura cristalina que pode ocorrer em certas ligas metálicas, incluindo algumas LAEs. Esta fase é caracterizada por uma estrutura ordenada ortorrômbica (35,50).

Dependendo da composição específica da liga, a O_Fase geralmente se apresenta como Ti_2NbAl (35), e essa formação ocorre a partir da fase B2 (50). Durante este processo, há uma retrodifusão do Nb, enriquecendo a fase B2 neste elemento, em contrapartida, o Ti se torna enriquecido na O_Fase (50). A Figura 6 representa este processo.

Figura 6 - Representação da retrodifusão do Nb da O_Fase para a fase B2



Fonte: Adaptado de (50).

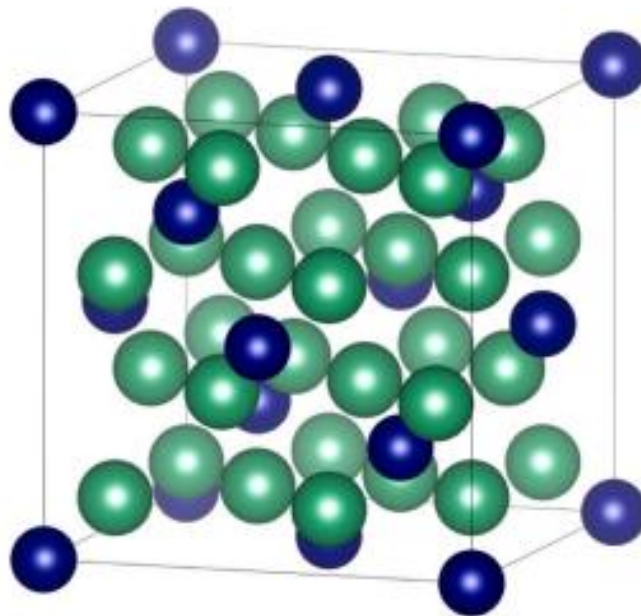
A presença da O_Fase pode afetar significativamente as propriedades mecânicas da liga. Em sua forma Ti_2NbAl , esta fase pode resultar em ligas até 30% mais leves que outras que operam em altas temperaturas. Além disso, sua presença aumenta a resistência a altas temperaturas, a resistência à fluência e a tenacidade à fratura (35).

Em LAEs, a O_Fase pode coexistir com outras fases, como a CCC ou a C14_LAVES e sua formação pode ser controlada através da composição da liga e dos parâmetros de processamento. Diferentes condições de tratamentos térmicos afetarão a precipitação desta fase (50). A compreensão e o controle da formação da O_Fase são importantes para otimizar as propriedades das ligas para aplicações específicas, especialmente em condições de alta temperatura.

3.4.4 Fase C15_LAVES

A fase C15_LAVES é uma estrutura cristalina específica encontrada em algumas ligas metálicas, particularmente em LAEs, esta fase é uma variante cúbica da estrutura de Laves, sendo cúbica de face centrada (CFC) (17,45), com protótipo $MgCu_2$ e designação C15 (17). A estrutura pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 - Representação da célula unitária da Fase C15_LAVES



Fonte: Retirado de (45).

Na Figura 7, distinguem-se dois tipos de átomos: Nb e Ti são exibidos como esferas maiores e verdes, caracterizando a posição A, ao passo que o Cr surge como esferas menores e azuis, associado à posição B (17).

Identificada como a modificação cúbica de Cr_2Nb , a fase C15_LAVES mantém sua riqueza nestes dois elementos. Sua presença pode influenciar as propriedades mecânicas da liga, geralmente aumentando a dureza e a resistência mecânica (18,19).

E pode promover a deformação plástica com mais facilidade, tornando a liga com fase C15_LAVES mais dúctil que aquela com fase C14_LAVES (19).

Em LAEs, a formação da fase C15_LAVES pode ser controlada através da composição da liga e dos tratamentos térmicos aplicados (18), a adição de Al pode facilitar a precipitação da fase Laves, como relatado para a liga 46Nb-11Cr-34Ti-9Al.

3.5 DUREZA E MICRODUREZA

Estudos sobre a liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al são escassos, o que ressalta a necessidade de pesquisas para prever suas propriedades mecânicas, como dureza e microdureza, propósito ao qual este trabalho se dedicou.

Estudos sobre a influência dos tratamentos térmicos na dureza de uma liga similar (46Nb-11Cr-34Ti-9Al) foram reportados por Davidson e Chan (18), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Efeitos dos tratamentos térmicos na liga 46Nb-11Cr-34Ti-9Al

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Dureza Vickers (HV)
Bruta de Fusão	-	435
500	6	372
1000	1	392
1200	1	410
1350	1	425
1500	1	432
900	24	485

Fonte: Adaptado de (18).

De acordo com Davidson e Chan (1999) (18), a dureza aumenta da condição bruta de fusão para alguns tratamentos térmicos, devido às tensões térmicas residuais geradas e a uma alta densidade de discordâncias. O principal fator de endurecimento é a precipitação da fase C15_LAVES como ocorreu no tratamento térmico a 1500°C por 1h (dureza de 432 HV). Já no tratamento térmico a 900°C por 24h (dureza de 485 HV), o valor foi atribuído ao aumento do volume de precipitados da fase Laves (18).

Nas temperaturas em que ocorre redução da dureza, comparada à condição bruta de fusão, isso ocorre devido à recuperação da matriz e à ausência de precipitados (18).

Para o sistema Al-Cr-Nb-Ti-V, a fase Laves impacta significativamente as propriedades da liga, onde um maior teor de Cr promove sua precipitação, resultando em um aumento do limite de escoamento específico, bem como em maior dureza (19). No entanto, apesar de sua elevada resistência mecânica e dureza, a fase Laves é notoriamente frágil à temperatura ambiente, sendo, portanto, mais adequada para aplicações em temperaturas elevadas.

Além disso, no sistema Al-Cr-Nb-Ti-V, as ligas com maior teor de Cr apresentam maior resistência mecânica e menor ductilidade até 800°C. Entretanto, em aplicações a 1000°C, ocorre uma inversão, na qual a liga sem Cr demonstra maior resistência mecânica. Isso se deve ao mecanismo de endurecimento por precipitação de fases secundárias (19).

No entanto, as razões exatas para esse comportamento superior da liga sem Cr a 1000°C ainda não estão completamente elucidadas, e os próprios autores destacam que são necessários trabalhos experimentais adicionais para uma explicação mais aprofundada (19).

Para ligas do sistema FeCrNiAl, quanto maior o teor de Al, maior será a quantidade da fase B2 (NiAl), esta fase apresenta alta dureza e ductilidade. Em temperaturas ambiente, quanto maior a quantidade de fase B2, mais dúctil será a liga (37). Uma quantidade significativa de Al provoca a decomposição espinoidal na fase B2 durante o resfriamento da liga. Essa microestrutura confere maior estabilidade térmica à liga em altas temperaturas e aumenta a resistência mecânica (37).

3.6 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Os comportamentos eletroquímicos das LAEs dependem dos filmes passivos formados sobre as suas superfícies, quando a composição elementar e a microestrutura permitem seu desenvolvimento, que reduzem a corrosão e protegem o material (14,51,52).

Essa capacidade passivante depende da presença principalmente dos elementos como Cr, Ni, Co, Nb, Ti, Al, os quais se distribuem e interagem na liga permitindo ou não a formação do filme passivo para a proteção da corrosão (14,52,53).

Martins (54) abordou dois tipos principais de corrosão, a corrosão generalizada, onde o metal se oxida uniformemente com perda constante de espessura, e a corrosão localizada, que ocorre em pontos específicos da superfície.

Dentro da corrosão localizada, temos a corrosão por pite, que remove o metal preferencialmente de áreas vulneráveis; a corrosão em fresta, que ocorre em aberturas estreitas entre peças onde a solução não se renova; a corrosão galvânica, resultante do contato entre metais de diferentes reatividades (16); a corrosão intergranular, que ocorre nos contornos dos grãos cristalinos; e a corrosão mecânico-química, como a corrosão por atrito e fadiga, que resulta da combinação de esforços mecânicos com o meio corrosivo (50,55).

Um aspecto importante a se evidenciar é que a solidificação de ligas multicomponentes provoca a segregação de elementos devido a um fenômeno intrínseco ao processo, esse mecanismo resulta em microestruturas dendríticas onde a distribuição dos elementos de liga é fundamentalmente heterogênea, alguns elementos concentram-se preferencialmente nas regiões dendríticas enquanto outros se acumulam nas interdendríticas (2,7,17,27,52,56-58).

Essa segregação não é aleatória, elementos mais leves como Cr, Ti e Al tendem a se segregar nas regiões interdendríticas enquanto elementos mais pesados como o Nb se concentram nas regiões dendríticas (56-58).

Essa heterogeneidade química é particularmente crítica porque estabelece diferenças de potencial eletroquímico na superfície do material, gerando células galvânicas locais que comprometem a integridade superficial (14,16,52).

Regiões empobrecidas em Cr, especificamente, comportam-se como sítios anódicos preferenciais e apresentam suscetibilidade elevada ao ataque corrosivo

particularmente aos mecanismos de corrosão por pite e fresta (59). Essa vulnerabilidade localizada amplifica significativamente os riscos de falha mecânica prematura.

Além da segregação dendrítica, os contornos de grão constituem regiões de alta energia na microestrutura, onde a desordem atômica e a segregação de impurezas ou elementos de liga são mais prováveis. Essas regiões podem atuar como sítios preferenciais para o início da corrosão, especialmente a corrosão intergranular (7,55,60).

Em ligas de alta entropia, a precipitação de fases intermetálicas nos contornos de grão, ou o empobrecimento de elementos passivadores (como Cr) nessas regiões, aumenta significativamente a suscetibilidade à corrosão intergranular. A otimização do tamanho de grão e a prevenção da precipitação de fases indesejadas nos contornos constituem estratégias determinantes para melhorar a resistência à corrosão (52,55).

3.6.1 Efeito dos Elementos de Liga na Corrosão

Os elementos Nb, Ti, Cr e Al contribuem para a proteção corrosiva, e o sistema Nb-Ti-Cr-Al apresenta sinergia integrada entre seus constituintes, cada qual desempenhando papel específico e complementar na proteção à corrosão e à oxidação (14,30,52), como segue:

Cromo (Cr): O cromo desempenha papel significativo na resistência à corrosão do sistema estudado. Sua principal contribuição ocorre através da formação de filme passivo ultrafino de óxido de cromo (Cr_2O_3), tipicamente com espessura entre 1 e 3 nm (24,60). Este filme é denso, quimicamente inerte e, notavelmente, apresenta capacidade de autorreparo quando a superfície é exposta a ambientes oxidantes. O Cr_2O_3 funciona como barreira efetiva impedindo difusão de íons metálicos para o eletrólito e espécies oxidantes para o metal subjacente (52,55,60,61).

Para aços e ligas de ferro com cromo, a quantidade adequada de cromo geralmente é acima de 13% em peso, o que confere resistência tanto à corrosão generalizada, que promove dissolução uniforme do metal, quanto à corrosão por pite, que é uma forma de corrosão localizada particularmente agressiva onde orifícios microscópicos perfuram a superfície. Embora íons cloreto possam romper o

filme passivo em pontos fracos, o cromo facilita a repassivação rápida dessas áreas, inibindo propagação dos pites (52,55,59).

Alumínio (Al): A contribuição mais notável do alumínio ocorre através da formação de camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), alumina. A alumina é um óxido termodinamicamente estável, apresentando estrutura densa e taxa de crescimento excepcionalmente baixa em altas temperaturas (15,30,55).

Esta camada funciona como barreira excepcional contra difusão de oxigênio e elementos agressivos, conferindo resistência superior à oxidação em ambientes de turbinas a gás e sistemas similares de temperatura elevada. A estabilidade e densificação do Al_2O_3 são mecanismos primários de proteção em ambientes oxidantes severos (30,55).

Embora Al_2O_3 ofereça proteção excepcional contra oxidação em altas temperaturas, revela vulnerabilidade crítica em ambientes com cloretos. Íons de Cl^- podem penetrar o filme passivo através de adsorção preferencial e degradação localizada, facilitando nucleação de pites (62-64).

Titânio (Ti): O titânio forma óxido de dióxido de titânio (TiO_2) termodinamicamente estável e quimicamente inerte (65-68). A estabilidade do TiO_2 em vários ambientes, incluindo soluções aquosas e altas temperaturas, é particularmente valiosa. Adicionalmente, propriedades conhecidas de biocompatibilidade do titânio abrem possibilidades para aplicações biomédicas, onde resistência à corrosão em fluidos fisiológicos é crítica (28,69,70).

O TiO_2 apresenta limitação crítica em potenciais elevados, onde o filme passivo compromete-se, causando dissolução e oxidação adicional da matriz metálica (28, 61), por tal motivo é relevante a utilização de filmes passivos com múltiplos óxidos.

Nióbio (Nb): Na proteção corrosiva, o nióbio forma uma camada densa e aderente de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) atuando como barreira à difusão de oxigênio. Em ligas multicomponentes, o Nb_2O_5 integra-se sinergicamente com outros óxidos, melhorando estabilidade e integridade geral da camada passiva (17).

Além disso, a estabilização da película passiva pelos íons Nb^{5+} ocorre através de um processo bem definido esses íons promovem o aumento na concentração de oxigênio dentro da película. Esse enriquecimento de oxigênio é fundamental, pois

contribui para a supressão das vacâncias aniônicas, que são falhas estruturais microscópicas que funcionam como pequenos poros na película (28).

Esses poros atuam como vias de penetração para agentes corrosivos, particularmente os íons cloreto. A adição de oxigênio pelo Nb_2O_5 consegue preencher essas lacunas estruturais, diminuindo significativamente a mobilidade dos íons agressivos e reduzindo as imperfeições presentes na película, dessa forma, o material alcança uma proteção contra corrosão consideravelmente superior (28,71).

Uma ação complementar do Nb_2O_5 é a proteção em regimes onde TiO_2 falha em potenciais mais elevados. Nb_2O_5 exerce papel fundamental na repassivação quando o filme passivo é danificado, uma vez que íons Nb^{5+} mobilizam-se preferencialmente para a região afetada, reconstruindo a camada de óxido e restaurando a barreira protetora. Esse mecanismo confere vantagem significativa em ambientes agressivos com variações de potencial eletroquímico (28,61).

3.6.2 Efeitos do tratamento térmico na corrosão

Os tratamentos térmicos constituem ferramentas estratégicas na engenharia de materiais para modificar a microestrutura e, conseqüentemente, otimizar as propriedades de ligas metálicas, particularmente a resistência à corrosão (14,15,61).

A minimização da segregação dendrítica e a prevenção da precipitação de fases indesejadas emergem como fatores impactantes para otimizar a resistência à corrosão em ligas de alta entropia, representando desafios centrais na projeção de novas ligas metálicas (14,16,52).

Os tratamentos térmicos realizados em temperaturas elevadas, por períodos prolongados, viabilizam a difusão atômica e a redistribuição de elementos, eliminando ou reduzindo a heterogeneidade química (14,15,39). Para a resistência à corrosão, essa uniformização é determinante, pois garante uma distribuição equilibrada de elementos passivadores na matriz (14,52).

Uma superfície quimicamente homogênea permite a formação de um filme passivo mais uniforme, denso e aderente. Em aços inoxidáveis, o filme passivo se forma de forma compacta e aderente, melhorando a resistência à corrosão generalizada e minimizando a suscetibilidade à corrosão localizada, que ocorre preferencialmente em regiões onde há degradação da camada de óxido de

cromo (60). Por esse motivo, a uniformidade superficial é essencial para garantir a integridade do material em serviço (52,55).

Os tratamentos térmicos envolvem o aquecimento da liga a temperaturas onde fases intermetálicas indesejadas como fases Laves ou B2 se dissolvem na matriz de solução (12,18,74). Um resfriamento rápido subsequente (têmpera) retém esses elementos em solução sólida supersaturada (39).

A dissolução dessas fases é crítica para a resistência à corrosão e comportam-se como sítios catódicos ou anódicos em relação à matriz ou empobrecimento da matriz em elementos passivadores, criando regiões preferenciais para o ataque corrosivo (14,74). Ao eliminar essas fases indesejadas, os tratamentos térmicos podem promover uma microestrutura mais homogênea e, conseqüentemente, melhorar a resistência à corrosão (15).

Os tratamentos térmicos permitem a modificação microestrutural da matriz e por essa razão influenciam diretamente na composição, homogeneidade e estabilidade do filme passivo que se forma na superfície. Uma microestrutura homogênea, isenta de segregações e fases indesejadas, viabiliza a formação de um filme passivo mais uniforme e robusto (14, 52).

Em altas temperaturas, a cinética de formação e a estabilidade dos óxidos (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5) tornam-se determinantes (28,30,52) e promovem a formação de uma camada de óxido densa, aderente e com taxa de crescimento controlada, essencial para otimizar a resistência à oxidação e corrosão em ambientes de alta temperatura.

3.6.3 Os principais parâmetros eletroquímicos em polarização linear

A resistência de polarização linear (R_p) é um parâmetro eletroquímico que indica a dificuldade do metal em sofrer corrosão quando submetido a pequenas variações de potencial próximas ao potencial de corrosão. Em termos práticos, quanto maior o valor de R_p , maior tende a ser a resistência do material aos processos eletroquímicos. Experimentalmente, esse parâmetro é obtido pela aplicação de uma pequena perturbação de potencial em torno do potencial de circuito aberto, com a medida da resposta de corrente gerada, cuja razão fornece o valor de R_p (55,72).

A resistência de polarização linear (R_p) pode ser expressa pela relação entre uma pequena variação de potencial elétrico (dE) e a variação de corrente (di), conforme a Equação 2, fundamentada na Lei de Ohm (55,72).

$$R_p = \frac{dE}{di} \quad (2)$$

Medido em ohms (Ω), esse parâmetro representa a resistência oferecida pelo material metálico à passagem de corrente elétrica e constitui um indicador importante da suscetibilidade à corrosão.

Já a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) é determinada através da equação de Stern-Geary, que relaciona a resistência de polarização (R_p) com os coeficientes de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c), expressa pela Equação 3 (55,72).

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} \quad (3)$$

Os coeficientes de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c) são parâmetros eletroquímicos que descrevem a relação entre o potencial aplicado e a densidade de corrente durante reações de oxidação (anódica) e redução (catódica) em uma célula eletroquímica, sendo derivados da equação de Tafel que governa o comportamento de polarização (55).

O coeficiente anódico (β_a) caracteriza a inclinação da curva de polarização na região anódica, onde ocorre oxidação do metal, refletindo a cinética da reação de corrosão, o coeficiente catódico (β_c) descreve a inclinação na região catódica, caracterizando a cinética da reação de redução. Ambos são expressos em mV/década e indicam a sensibilidade da densidade de corrente a mudanças no potencial, onde valores menores indicam maior sensibilidade, uma vez que mudanças pequenas de potencial causam grandes variações de corrente, enquanto valores maiores indicam menor sensibilidade (55).

O método eletroquímico de polarização linear permite quantificar a taxa de corrosão de ligas metálicas através da medição dos parâmetros obtidos pelas curvas de polarização, facilitando a avaliação comparativa da resistência à corrosão de diferentes materiais sob condições controladas (55).

A taxa de corrosão (TC) é a velocidade na qual um material, geralmente um metal, sofre degradação ou perda de massa devido a processos químicos ou

eletroquímicos, como oxidação ou reação com o ambiente. É calculada, através da Equação 4, medindo a quantidade de material perdido em um período específico. A medição da taxa de corrosão é crucial para avaliar a durabilidade de materiais em diferentes ambientes e para prever o tempo de vida útil de estruturas metálicas, equipamentos industriais e componentes sujeitos à corrosão (55,73).

$$TC = \frac{KI_{cor}}{\rho} EW \quad (4)$$

Onde TC é dado em mm/ano, I_{cor} em $\mu A/cm^2$, $K = 3,27 \times 10^{-3}$, mm g/ μA cm ano, ρ = densidade em g/cm³, EW (Equivalent Weight) é o peso equivalente, e para esse cálculo deve ser considerado adimensional (73).

Deste modo, EW é o peso equivalente de um material que reage ou é depositado pela passagem de uma unidade de carga elétrica, calculado pela Equação 5 (73):

$$EW = \frac{M}{n} \quad (5)$$

Onde M é a massa molar e n é o número de elétrons envolvidos na reação (73).

É um parâmetro fundamental em medições eletroquímicas de corrosão, essencial para converter carga elétrica em massa de material corroído e calcular as taxas de corrosão de forma padronizada, conforme estabelecido pelo padrão ASTM G102. Para ligas metálicas com múltiplos elementos a Equação 5 é inadequada e deve-se utilizar a Equação 6 (73).

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (6)$$

Onde f_i é a fração em massa do i-ésimo elemento na liga, W_i é a massa atômica do i-ésimo elemento na liga, e n_i é a valência do i-ésimo elemento da liga (73).

Em síntese, a transformação dos parâmetros extraídos das curvas de polarização em estimativas de perda de massa anual constitui uma etapa fundamental para estabelecer comparações consistentes entre diferentes composições e condições de tratamento térmico. Quando essa análise incorpora o peso equivalente EW específico de ligas multielementares, as particularidades

estequiométricas de cada material passam a ser contempladas de forma mais representativa. Desse modo, esse procedimento fornece suporte mais robusto para avaliar a efetividade das modificações estruturais propostas neste trabalho e para distinguir, com maior segurança, a condição experimental associada à melhor resistência à degradação eletroquímica.

3.6.4 Evidências experimentais de ligas relacionadas

Ao avaliar o comportamento quanto à resistência à corrosão em ligas metálicas, deve-se considerar a composição da liga, as fases presentes e o ambiente corrosivo. Uma mesma liga pode apresentar suscetibilidade variável à corrosão dependendo do ambiente específico (15).

No subsistema binário Ti-Al, há evidências de que em ambientes corrosivos, podem formar óxidos capazes de proteger contra a corrosão, tanto os óxidos de Ti (TiO_2) quanto de Al (Al_2O_3). Segundo Kanyane (15), para a liga Ti-Al, onde os elementos Ti e Al estão em proporções próximas, observou-se que tratamentos térmicos a 1200°C por 2 horas foram benéficos para aumentar a resistência à corrosão em solução de NaCl.

Estudos (24) em ligas A30-xAl-FeTiNb revelam relação crítica entre teor de alumínio e comportamento eletroquímico. Ligas com alto teor de Al (15% em peso) apresentam desvantagem significativa pela formação de NiAl, que sofre corrosão preferencial, inibindo a proteção oferecida pelo Cr.

A corrosão de NiAl provoca dissolução significativa da superfície, tornando-a heterogênea e porosa, inibindo os caminhos para a difusão de Nb e impedindo a formação de $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$, camada capaz de proteger a liga da corrosão por vidro fundido, formada em ligas com 5% de Al em peso, mas não em teores superiores (24). Esta observação demonstra que a otimização da composição química é tão determinante quanto os tratamentos térmicos para alcançar resistência à corrosão.

A literatura (71) também traz informações sobre duas composições equiatômicas, TiMoNbTaW (sem Cr) e TiMoNbTaWCr (com Cr), através de testes in-vitro em solução salina balanceada de Hank (HBSS) a 37°C . Constatou-se que a adição de Cr provocou melhorias significativas na resistência à corrosão, aumentando o potencial de circuito aberto (OCP) para valores mais nobres e

reduzindo substancialmente a densidade de corrente de passivação, indicando maior estabilidade.

Chen *et al.* (28) investigou filmes finos de ligas de média entropia de Ti-Ta-Nb, depositados por pulverização catódica magnetron, analisando seu comportamento de corrosão em solução de H_2SO_4 0,5 M, onde demonstra que a composição equimolar Ti-Ta-Nb apresenta resistência à corrosão superior até mesmo ao aço inoxidável 304L.

A liga favorece a formação de um filme passivo protetor e contínuo composto por uma mistura de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$, Ta_2O_5 e Nb_2O_5 , durante o processo de repassivação em potenciais mais elevados (2,5 V), ocorre a dissolução do TiO_2 , enquanto o Ta_2O_5 e Nb_2O_5 repassivam a liga, mantendo a passividade do filme (28).

Chu *et al.* (74) desenvolveu uma liga de alta entropia (LAE) $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{Mn}_2\text{CrTi}$, visando otimizar a combinação de resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão através da engenharia microestrutural.

A pesquisa investigou quatro estados de processamento distintos (fundido, homogeneizado e dois estados recozidos pós-deformação) e demonstrou que a microestrutura homogeneizada apresenta excelente resistência à corrosão, superior à do aço inoxidável AISI 304 (74).

Esse fato se deve à formação de um filme passivo compacto e rico em TiO_2 e Cr_2O_3 , óxidos que se formam na superfície da liga quando exposta a ambientes agressivos contendo íons de cloro, fornecendo proteção efetiva contra a corrosão. Estes óxidos atuam como barreiras protetoras, bloqueando o acesso de íons de cloro à matriz metálica, enquanto as fases secundárias precipitadas e estruturas heterogêneas geralmente prejudicam a resistência à corrosão (74).

Ding *et al.* (30) investigou os efeitos de Al e Ti nas ligas de alta entropia (LAEs) FeCoCrNi , especificamente na série $(\text{FeCoCrNi})_{94}\text{Al}_x\text{Ti}_{6-x}$, variando o teor de Al de 1 a 5. A pesquisa demonstrou que o aumento da razão Al/Ti melhorou a resistência à oxidação em altas temperaturas (700-900°C), onde o Al_2O_3 exibe alta estabilidade térmica, formando uma camada contínua, compacta e de lento crescimento que inibe efetivamente a difusão iônica e mantém a integridade protetora sob condições de temperaturas elevadas. Contudo, este ganho em resistência à oxidação resultou em degradação de propriedades mecânicas, onde as ligas com maior teor de Al (Al_5Ti_1) apresentaram redução na resistência ao escoamento (355 MPa), devido à redução na fração volumétrica de

nanoprecipitados, enquanto as composições intermediárias como Al_2Ti_4 e Al_3Ti_3 oferecem o melhor equilíbrio entre a resistência mecânica e proteção oxidativa para aplicações estruturais em alta temperatura (30).

Öztürk *et al.* (16), estudou o efeito da adição de titânio (Ti) na liga de alta entropia CoCuFeNiMn, comparando com amostras sem Ti e com concentrações de Ti variando de 0,1 a 0,5% atômico, em solução de 3,5% em massa de NaCl, e observou que a resistência à corrosão diminuiu com a adição de Ti. O potencial de corrosão variou de -0,322 V (sem Ti) para -0,982 V (com 0,5% Ti) e a densidade de corrente de corrosão aumentou de $6,30 \times 10^{-7}$ para $1,16 \times 10^{-3}$ A.cm⁻², destacando a transformação do mecanismo de corrosão de pite (na liga sem Ti), para corrosão galvânica (nas ligas com Ti) (16).

A corrosão galvânica foi originada pela segregação microestrutural induzida, que criou regiões ricas em Ti nas áreas interdendríticas, estabelecendo diferenças de potencial eletroquímico entre as regiões dendrítica e interdendrítica, formando regiões galvânicas que aceleraram a degradação do material, apesar da formação de uma camada passiva de TiO_2 que se mostrou insuficientemente protetora em concentrações mais altas de Ti (16).

Segundo Li *et al.* (61) a presença de Nb e Ti em ligas de alta entropia como a $\text{TiCrVNb}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ conferiu maior resistência à corrosão, formando filmes passivos e estáveis, que enriquecem em óxidos de Cr e Ti na superfície. E o Nb é responsável pela repassivação quando o filme é danificado.

Lee *et al.* (63) examinou ligas $\text{AlxCrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ em solução 1M NaCl e observaram que o Al reduz o potencial de pite, deteriorando a resistência à corrosão localizada. A técnica de polarização cíclica demonstrou que sem Al, o filme passivo se mantém íntegro, enquanto com Al, a liga torna-se vulnerável a cloretos, onde o Cl^- nucleia pites que se propagam conforme aumenta a concentração do elemento.

Todavia, há poucas informações na literatura sobre o comportamento eletroquímico das ligas do sistema Nb-Ti-Cr-Al o que se faz necessário um estudo detalhado da liga proposta, considerando a otimização devido a tratamentos térmicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho estudou-se o efeito de tratamentos térmicos na liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, a qual foi fundida em trabalhos anteriores pelo grupo de pesquisa do qual faço parte (75). Dessa forma, estes estudos partiram da liga da condição bruta de fusão.

Inicialmente foi utilizado o *software* Thermo-Calc®, empregando a base de dados TCS Ti/TiAl-based Alloys Database (TCTI5) (36), para realizar simulações para prever as condições dos tratamentos térmicos a serem empregadas.

Esta abordagem permite prever as fases presentes em diferentes intervalos de temperatura, fornecendo assim um ponto de partida para os tratamentos térmicos.

Posteriormente, foram realizados tratamentos térmicos a 1200°C por 1h, 10h e 20h, com resfriamento em água e gelo, com o objetivo de promover a homogeneidade na microestrutura e adequar às propriedades mecânicas da liga (38,76).

4.1 PROCESSAMENTO DA LIGA – FUSÃO

O processamento da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al ocorreu no DEMAR/USP Lorena, utilizando um forno a arco elétrico. Os materiais iniciais empregados eram de elevada pureza, com um mínimo de 99,7%.

O processo de fundição foi realizado em um cadinho de cobre eletrolítico com resfriamento a água, sob uma atmosfera protetora de argônio, empregando um eletrodo de tungstênio não consumível. Para minimizar a contaminação por oxigênio e nitrogênio residuais, foram executadas três purgas e utilizado um getter de Ti de alta pureza.

Cada lingote fundido pesava em torno de 50g e foi virado repetidamente (5 vezes) durante o processo de fusão para assegurar uma composição homogênea, a Figura 8a mostra parte do lingote fundido. Posteriormente os lingotes foram cortados em discos elípticos com 2 mm de espessura, conforme mostrado na Figura 8b.

Figura 8 - (a) Lingote da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, processado por fundição; (b) Corte do lingote em discos metálicos em forma elíptica com 2 mm de espessura



(a)

(b)

Fonte: Do autor.

4.2 SIMULAÇÕES

Para compreender melhor o comportamento das fases durante os tratamentos térmicos e prever as possíveis transformações microestruturais, foram realizadas simulações computacionais, utilizando o software Thermo-Calc®.

Assim, simulações das fases potencialmente presentes na liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al foram conduzidas em condição de resfriamento em equilíbrio. Para isso, utilizou-se a base de dados TCS Ti/TiAl-based Alloys Database (TCTI5) (36). Essa base de dados engloba os seguintes sistemas ternários relevantes para a liga de estudo: Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr e Ti-Cr-Nb.

Segundo as simulações realizadas, foi definida a temperatura de 1200°C, uma vez que indicou a formação de uma microestrutura monofásica CCC_B2, assegurando a preservação dessa fase à temperatura ambiente, por meio do resfriamento rápido.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO

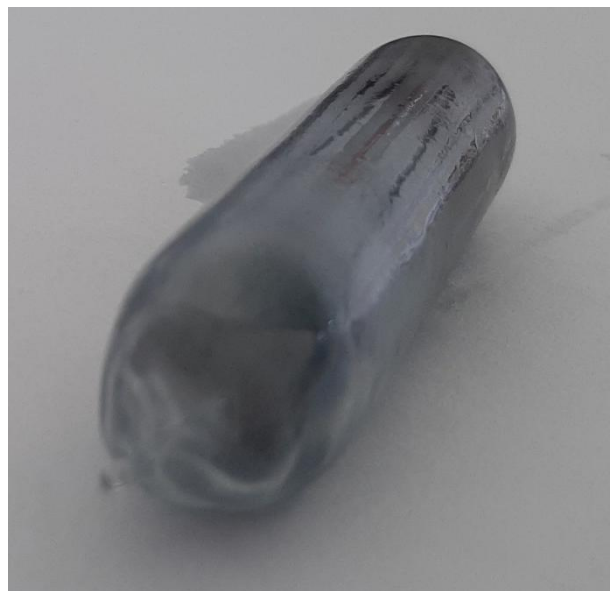
O tratamento térmico foi realizado em um Forno Mufla EDG F-1800 - Horizontal da Série Dissiliceto para Altas Temperaturas, no LABMAT, UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, conforme mostra a Figura 9a.

Para evitar a oxidação da liga durante o tratamento térmico, as amostras foram encapsuladas em sílica pura, a vácuo, como mostra a Figura 9b. Foram realizados tratamentos térmicos a 1200°C, por 1h, 10h e 20h, seguido de resfriamento em água e gelo. A temperatura de 1200°C foi selecionada com base em simulações, dado que nesta temperatura a liga é monofásica.

Figura 9 - Tratamento Térmico da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al. (a) Forno utilizado no Tratamento Térmico; (b) amostra encapsulada em sílica



(a)



(b)

Fonte: Do autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.4.1 Análise por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

A preparação das amostras para análise microestrutural foi conforme a norma ASTM E3-01 (2001) (77). Este processo inicia-se com o corte dos corpos de prova, seguido de embutimento em baquelite.

Posteriormente, as amostras foram lixadas com lixas de 320, 400, 600, 800, 1200, 1500, 2000 e 3000 mesh. Seguido de polimento com sílica coloidal (OPS, 0,02 μm). Posteriormente foi feito o ataque químico, com solução de 25 mL de ácido nítrico, 1,5 g de NaF e 1 mL de água destilada.

A análise microestrutural foi realizada por microscopia óptica (MO) em um microscópio óptico AXIO Scope A1, com o software Axio Vision 4.8.2 SP2, e câmera de vídeo Axio Cam ICc3, da marca Zeiss, no LABMAT, UNIFAL-MG- campus Poços de Caldas.

Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura-MEV, da marca TESCAN, modelo MIRA4-FEG, do Centro de Microscopia da UNIFAL-MG e LCE da UFSCar-São Carlos.

Foi empregado um detector SE, sensível a elétrons de baixa energia, emitidos da camada mais superficial da amostra, fornecendo imagens com elevado detalhamento topográfico e permitindo observar variações de rugosidade, porosidade e características finas da superfície.

Também foi utilizado o detector BSE, baseado na coleta de elétrons retro difundidos com baixa energia, possibilitando a obtenção de contraste composicional.

A utilização combinada desses detectores fornece uma análise mais abrangente das características morfológicas e composicionais da liga investigada.

A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foi realizada utilizando um detector de raios X SDD (Ultim Max 100 – Oxford Instruments) para aquisição de espectros e mapas composicionais.

A determinação do diâmetro médio dos grãos foi realizada, em conformidade com a norma ASTM E112 (78), pelo método de intercepto linear.

4.4.2 Difração de Raios X

Para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, foi empregada a técnica de difração de raios X. Utilizou-se radiação Cu K α , em uma faixa de 2 θ de 10° a 90°, com passo de 0,02° de 2s por passo.

As amostras passaram por um processo de preparação, sendo lixadas até alcançarem uma granulometria de 800 mesh. As análises foram realizadas num difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex 600, da USP- *campus* Pirassununga.

4.5 MEDIDAS DE DUREZA E MICRODUREZA

A dureza foi determinada utilizando um durômetro Rockwell C, da marca Pantec Panambra, modelo RASN (RS) e (RB), analógico com penetrador CONE 120° e carga de 150 kgf, no LABMAT, UNIFAL-MG- *campus* Poços de Caldas. As amostras foram lixadas com uma lixa de 400 mesh, com o objetivo de obter superfícies planas e eliminar irregularidades. Foram realizadas cinco medições para cada condição: bruta de fusão, tratada termicamente a 1200°C por 1h, por 10 h e por 20h.

As medidas de microdureza Vickers (HV) foram realizadas conforme a norma ASTM E384 e ISO 6507-1:2023 (79,80). Para isso, as amostras foram embutidas e lixadas até a granulometria de 1500 mesh, o que garantiu uma superfície plana e livre de riscos para a obtenção precisa da indentação. Foram realizadas 10 medidas na superfície das amostras, o equipamento utilizado foi um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV2T, equipado com penetrador de diamante do tipo Vickers, sob uma carga aplicada de 0,5 kgf durante 10 segundos, no LABMAT, UNIFAL-MG- *campus* Poços de Caldas.

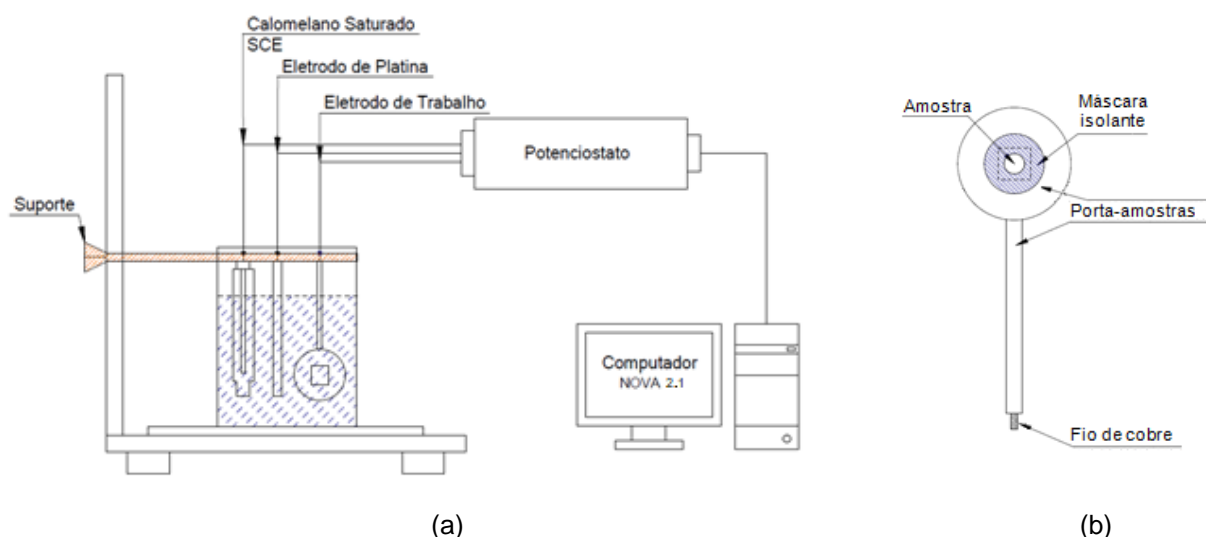
4.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

A resistência à corrosão da liga 3Nb-3Ti-1Al-1Cr foi investigada nas condições bruta de fusão e após o tratamento térmico a 1200 °C por 1 h, 10 h e 20 h. O estudo foi realizado para correlacionar as modificações microestruturais, decorrentes do tratamento térmico, com o comportamento eletroquímico da liga em meio contendo íons cloreto.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma célula eletroquímica, composta por um eletrodo de referência de calomelano saturado, um contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho correspondente à liga em avaliação, conforme mostra a Figura 10.

As medidas foram realizadas em um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, com interface gráfica acoplada a um computador controlado pelo software NOVA 2.1.7, os ensaios foram realizados no LABMAT, UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas.

Figura 10 - Esquema da montagem utilizada nos ensaios eletroquímicos. (a) célula eletroquímica; (b) eletrodo de trabalho



Fonte: Adaptado de (81).

O eletrólito empregado foi uma solução aquosa de NaCl a 3,5% em massa, em temperatura ambiente.

A superfície das amostras foi preparada por lixamento sequencial até 3000 mesh e polimento com sílica coloidal (OPS 0,02 μm). Posteriormente, as amostras foram acopladas em um dispositivo porta-amostras, com abertura padronizada, de modo a definir uma área geométrica exposta ao eletrólito de 0,31 cm^2 . O contato elétrico entre a amostra e o potenciostato foi estabelecido por meio de fio condutor acoplado ao conjunto de encapsulamento, assegurando a continuidade elétrica durante os ensaios.

Em todas as condições investigadas, registrou-se o potencial de circuito aberto (E_{ocp}), definido como o potencial espontâneo do eletrodo de trabalho quando em equilíbrio eletroquímico com o eletrólito, na ausência de potencial externo. O E_{ocp} foi acompanhado por 3600 s, e o valor foi obtido como a média aritmética dos pontos medidos nos últimos 60 s de aquisição.

Após a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{ocp}), foram obtidas as curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL), por meio da aplicação de uma varredura controlada de potencial, com registro sincronizado da resposta da corrente. As varreduras foram realizadas três vezes na faixa de -0,3 V a +2,5 V.

Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas PPL foram: potencial de corrosão (E_{corr}), taxa de corrosão (TC), densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), densidade de corrente de passivação (I_{pass}) e a resistência de polarização (R_p) (55,73).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENTROPIA CONFIGURACIONAL

No caso da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, uma análise mais criteriosa indica que sua classificação como LAE não é a alternativa terminológica mais precisa. Ao normalizar a composição nominal, obtêm-se aproximadamente as frações atômicas Nb = 0,375, Ti = 0,375, Cr = 0,125 e Al = 0,125. Considerando a mistura configuracional ideal, a entropia configuracional pode ser estimada pela Equação 1 (4). Aplicando essa relação à composição em questão, obtêm-se Equação 8:

$$\Delta S_{\text{mix}} \approx 1,255R \quad (8)$$

Esse valor situa a liga na faixa tipicamente associada às ligas de média entropia, e não no intervalo usualmente atribuído às ligas de alta entropia (6). Além disso, sob o critério composicional mais clássico, a liga também se enquadra como LME, pois se trata de um sistema quaternário, com quatro elementos principais (7). O fato de Nb e Ti aparecerem em frações superiores às de Cr e Al também afasta essa composição do arranjo equimolar que aumenta a entropia configuracional (5,7).

Embora existam sistemas quaternários reportados na literatura (82,83), como TiVCrAl, TiVCrMn, TiVCrMo e TiVNbMo, cujos autores os classificaram como LAEs, essa designação não é consensual para ligas com quatro elementos principais. Em muitos casos, a classificação desses sistemas depende do critério adotado, uma vez que ligas quaternárias podem ocupar uma zona intermediária entre os limites composicionais e entrópicos tradicionalmente empregados para distinguir LMEs e LAEs.

Assim, embora Nuñez (82) e San (83) tenham utilizado a nomenclatura LAE para esses materiais, de modo geral os sistemas quaternários são menos frequentemente enquadrados nessa categoria do que ligas com cinco ou mais elementos principais. Por isso, para esse tipo de composição, tende a ser mais apropriado adotar uma discussão baseada de forma conjunta na composição, na entropia configuracional e na microestrutura efetivamente observada, em vez de aplicar de forma automática a designação de alta entropia.

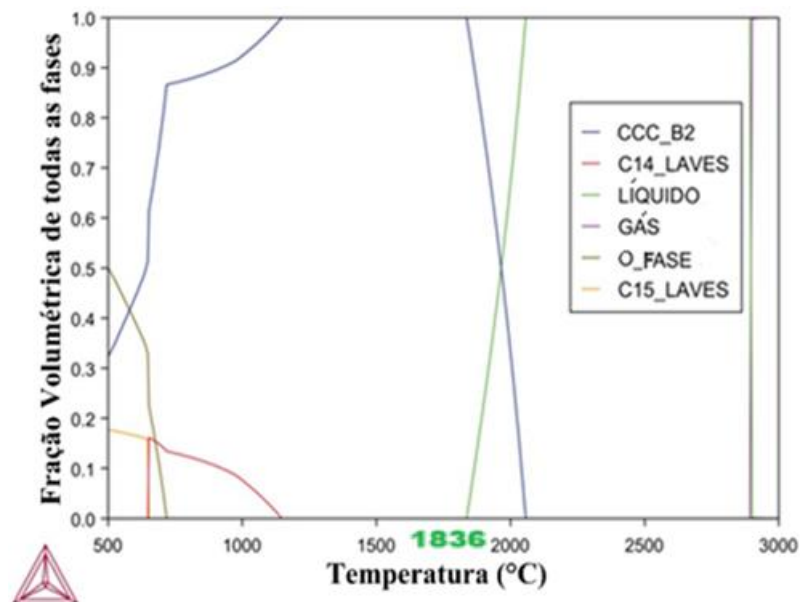
Além disso, a literatura reconhece a coexistência dos termos LAE, LME, LMEP e LCC como categorias relacionadas, mas não equivalentes, cuja aplicação deve considerar em conjunto a composição, a entropia configuracional e a resposta microestrutural do material (5,6,10,23).

5.2 SIMULAÇÃO - THERMO-CALC

Por meio do *software* Thermo-Calc®, realizou-se uma simulação das condições de resfriamento da liga fundida tanto em equilíbrio quanto na condição real, fora do equilíbrio. A simulação foi realizada pela base de dados TCS Ti/TiAl-based Alloys Database (TCTI5) (36).

Para fins de comparação, na condição de equilíbrio, a temperatura *solidus* da liga é de 1836°C, conforme mostra a Figura 11, o que significaria que qualquer temperatura abaixo desse valor resultaria em um material completamente sólido.

Figura 11 - Simulação do Diagrama de Fases em Condição de Equilíbrio Termodinâmico, Evidenciando a Temperatura *Solidus*



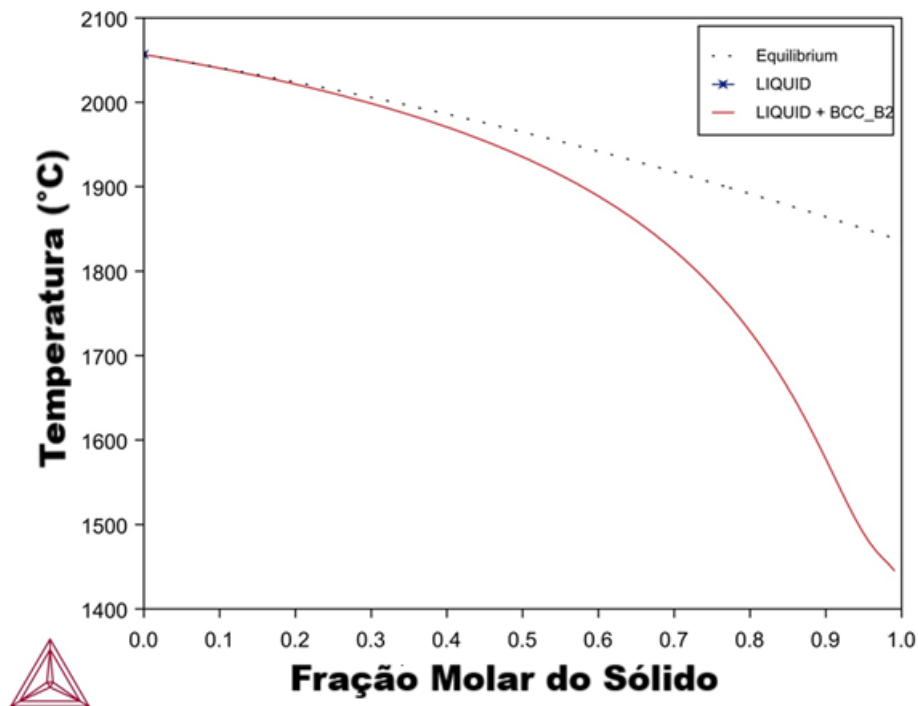
Fonte: Adaptado de (36).

Nas condições de não-equilíbrio (13), a liga começa a formar uma fração sólida a partir de temperaturas abaixo de 2057°C, atingindo a solidificação total quando a temperatura alcança aproximadamente 1446°C, conforme mostra a Figura

12. A liga processada neste trabalho foi submetida a um resfriamento rápido e brusco.

Para encontrar a temperatura de tratamento térmico para homogeneizar a estrutura dendrítica, característica da condição bruta de fusão, foi utilizada a simulação computacional em equilíbrio do diagrama de fases da 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, conforme mostra a Figura 11, pois o Thermo-Calc® permite determinar as temperaturas críticas para os tratamentos térmicos.

Figura 12 - Solidificação não-equilíbrio da liga, evidenciando o início da formação da fração sólida abaixo de 2057°C e a solidificação total em aproximadamente 1446°C



Fonte: Adaptado de (36).

A simulação identificou as fases e suas respectivas temperaturas de início e final de transformação, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Fases obtidas por simulação -Thermo-Calc®

Fase	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)
CCC_B2	500	1836
C14_LAVES	652	1147
LÍQUIDO	1836	2893
GÁS	2893	3000
O_FASE	500	718
C15_LAVES	500	652

Fonte: Adaptada de (36).

A Tabela 3 apresenta as fases previstas pela simulação termodinâmica da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al e seus respectivos intervalos de estabilidade, evidenciando que o sistema não permanece monofásico em toda a faixa de temperatura. Observa-se que a fase CCC_B2 é a mais estável e persistente, estando presente entre 500°C e 1836°C, enquanto as fases C15_LAVES e O_Fase são previstas apenas em temperaturas mais baixas, entre 500–652°C e 500–718°C, respectivamente. Já a fase C14_LAVES aparece em uma faixa intermediária, entre 652°C e 1147°C, indicando uma transição entre diferentes intermetálicos do tipo Laves à medida que a temperatura se eleva.

Acima de 1147°C, a simulação prevê a permanência exclusiva da fase CCC_B2 até a temperatura *solidus*, o que é particularmente relevante para a definição do tratamento térmico a 1200°C, pois sustenta termodinamicamente a escolha dessa condição para promover a homogeneização microestrutural e a obtenção de uma matriz essencialmente monofásica.

Assim, a Tabela 3 fornece a base para interpretar a evolução da microestrutura observada experimentalmente, relacionando a dissolução das fases intermetálicas e a redução da heterogeneidade da condição bruta de fusão com a estabilização da fase CCC_B2 em temperaturas mais elevadas.

A Tabela 4 apresenta a fração molar de cada fase em intervalos de 100°C, ilustrando como essas frações variam em diferentes temperaturas.

Tabela 4 - Fração Molar de cada fase em variações de 100°C, obtida por simulação - Thermo-Calc®

Temperatura (°C)	Fração		Fração		Fração		Fração	
	molar-		molar-		molar-		molar-	
	CCC_B2		C14_LAVES		O_Fase		C15_LAVES	
	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX
500-600	0,32	0,44			0,40	0,50	0,17	0,18
600-700	0,44	0,82	0,15		0,08	0,40		0,17
700-800	0,82	0,88	0,12	0,15		0,08		
800-900	0,88	0,89	0,11	0,12				
900-1000	0,89	0,92	0,08	0,11				
1000-1100	0,92	0,97	0,03	0,08				
1100-1200	0,97	1,00		0,03				
1200-1300	1,00	1,00						
1300-1400	1,00	1,00						

Fonte: Adaptada de (36).~

A Tabela 4 apresenta a variação da fração molar das fases previstas por simulação em intervalos de 100°C, permitindo observar com maior detalhe a evolução microestrutural da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al em função da temperatura.

Verifica-se que a fase CCC_B2 aumenta progressivamente sua participação com a elevação da temperatura, partindo de cerca de 0,32–0,44 entre 500–600°C e atingindo fração molar próxima de 1,00 a partir da faixa de 1100–1200°C, permanecendo praticamente monofásica até 1400°C. Em contrapartida, as fases secundárias previstas em temperaturas mais baixas, como a O_Fase e as fases do tipo Laves, apresentam redução gradual de fração molar com o aumento da temperatura, indicando sua dissolução progressiva e a estabilização da matriz CCC_B2.

Esse comportamento reforça a interpretação de que o tratamento térmico a 1200°C foi adequadamente escolhido para promover a homogeneização da liga, uma vez que, nessa condição, a simulação já indica o predomínio completo da fase CCC_B2, em concordância com a expectativa de redução da heterogeneidade

microestrutural e dissolução de fases intermetálicas formadas na condição bruta de fusão.

A fim de aprofundar a interpretação das fases previstas por simulação termodinâmica, a Tabela 5 apresenta a composição média dos elementos em at.% para cada fase em faixas de temperatura consideradas relevantes para a liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al. Essa organização permite avaliar, de maneira mais detalhada, a partição química de Nb, Ti, Al e Cr entre a matriz e as fases intermetálicas, evidenciando como a composição de cada fase evolui com o aumento da temperatura. Dessa forma, a Tabela 5 fornece uma base importante para compreender a estabilidade composicional das fases, a tendência de redistribuição química no sistema e o papel da temperatura no processo de homogeneização microestrutural previsto pelas simulações.

Tabela 5 - Média dos elementos em at.% para cada fase em faixas de temperatura relevantes, obtida por simulação -Thermo-Calc®

Temperatura (°C)	Fase	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Al (at.%)	Cr (at.%)
500 – 718	O_Fase	27,20	48,98	23,82	0,00
500-652	C15_LAVES	17,16	19,85	0,00	62,98
500-718	CCC_B2	54,25	35,16	7,83	2,76
718 -1147	CCC_B2	39,15	40,24	12,69	7,91
1147-1836	CCC_B2	37,50	37,50	12,50	12,50
648-1147	C14_LAVES	22,58	13,02	10,45	53,94

Fonte: Adaptada de (36).

Partindo da Tabela 5, observa-se que entre 500–718°C, a O_Fase é enriquecida em Ti (48,98 at.%) e Al (23,82 at.%), sem presença de Cr, enquanto a fase C15_LAVES (500–652°C) e a fase C14_LAVES (648–1147°C) apresentam forte enriquecimento em Cr, com cerca de 62,98 at.% e 53,94 at.%,

respectivamente, evidenciando o caráter seletivo da partição desse elemento para os intermetálicos do tipo Laves.

Por outro lado, a fase CCC_B2 mostra evolução composicional com a temperatura: na faixa de 500–718°C, ela é mais rica em Nb (54,25 at.%) e relativamente pobre em Cr (2,76 at.%) e Al (7,83 at.%), porém essa faixa corresponde a uma condição em que a CCC_B2 não está isolada, coexistindo com a O_FASE e com a C15_LAVES, além de, no limite superior da faixa, também passar a coexistir com a C14_LAVES. Entre 718–1147°C, sua composição se aproxima de um estado mais balanceado, com Nb (39,15 at.%), Ti (40,24 at.%), Al (12,69 at.%) e Cr (7,91 at.%), em uma região de temperatura em que sua coexistência ocorre apenas com a fase C14_LAVES.

Já acima de 1147°C, a fase CCC_B2 atinge pela simulação a composição nominal da liga, com Nb (37,50 at.%), Ti (37,50 at.%), Al (12,50 at.%) e Cr (12,50 at.%), passando a se apresentar em condição monofásica. Esse resultado é importante porque mostra que o tratamento térmico em 1200°C se encontra em uma faixa na qual a matriz CCC_B2 já tende à homogeneização composicional e à dissolução das fases secundárias, sustentando a interpretação de que a evolução microestrutural observada experimentalmente decorre da estabilização progressiva de uma matriz mais uniforme e menos segregada.

Com o objetivo de complementar a análise das fases previstas por simulação termodinâmica, as Tabelas 6 e 7 apresentam a variação da composição elementar das fases C14_LAVES e CCC_B2, respectivamente, em diferentes temperaturas, também obtidas por simulação.

A apresentação conjunta dessas tabelas permite avaliar de forma mais detalhada a partição química dos elementos entre a fase intermetálica e a matriz, evidenciando como Al, Cr, Nb e Ti se redistribuem com o aumento da temperatura. Dessa forma, essas informações não apenas refinam a interpretação da estabilidade das fases previstas, mas também contribuem para compreender o processo de homogeneização microestrutural da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, especialmente no que se refere à evolução composicional da fase Laves e à aproximação da fase CCC_B2 à composição nominal da liga em temperaturas mais elevadas.

Tabela 6 - C14_LAVES, concentração dos elementos em diferentes temperaturas

Temperature (°C)	Concentração Elemental (at.%)			
	Al	Cr	Nb	Ti
648,00	6,61	58,40	19,86	15,12
800,00	10,13	54,63	22,17	13,07
1000,00	11,50	52,57	23,37	12,56
1147,00	11,65	51,88	24,26	12,21

Fonte: Adaptada de (36).

Tabela 7 - Fase CCC_B2, concentração dos elementos em diferentes temperaturas

Temperature (°C)	Concentração Elemental (at.%)			
	Al	Cr	Nb	Ti
500	2,12	0,99	73,92	22,96
800	12,89	5,57	40,02	41,52
1000	12,60	8,68	38,85	39,87
1836	12,50	12,50	37,50	37,50

Fonte: Adaptada de (36).

A Tabela 6 apresenta a composição elemental da fase C14_LAVES em diferentes temperaturas, permitindo observar a evolução de sua partição química ao longo do aquecimento. Verifica-se que, entre 648°C e 1147°C, a fase permanece fortemente enriquecida em Cr, embora sua concentração diminua progressivamente de 58,40 at.% para 51,88 at.%.

Em contrapartida, destaca-se o enriquecimento em Al com o aumento da temperatura, uma vez que seu teor na fase C14_LAVES cresce de forma contínua, passando de 6,61 at.% para 11,65 at.%, o que indica maior incorporação desse elemento à fase em temperaturas mais elevadas. De modo semelhante, o teor de Nb também aumenta, de 19,86 at.% para 24,26 at.%, enquanto o Ti apresenta leve redução, de 15,12 at.% para 12,21 at.%.

Esse comportamento sugere que, embora a fase Laves mantenha seu caráter preferencialmente rico em cromo, sua composição se modifica com o aquecimento, tornando-se progressivamente mais enriquecida em Al e Nb, o que evidencia uma redistribuição química entre a fase intermetálica e a matriz.

Assim, a Tabela 6 reforça a interpretação de que a elevação da temperatura favorece alterações na estabilidade e na composição da fase C14_LAVES, em

concordância com o processo de homogeneização microestrutural previsto pelas simulações termodinâmicas.

A Tabela 7 apresenta a composição elementar da fase CCC_B2 em diferentes temperaturas, permitindo avaliar sua evolução química ao longo do aquecimento. Observa-se que, em 500°C, essa fase é fortemente enriquecida em Nb, com 73,92 at.%, enquanto os teores de Al e Cr são bastante reduzidos, de apenas 2,12 at.% e 0,99 at.%, respectivamente, o que evidencia forte partição química em baixas temperaturas.

Com a elevação da temperatura para 800°C e 1000°C, verifica-se redução expressiva do teor de Nb e aumento progressivo das concentrações de Al, Cr e Ti, indicando redistribuição composicional na fase. Em 1836°C, a composição da CCC_B2 torna-se igual à composição nominal da liga, com 37,50 at.% de Nb e Ti e 12,50 at.% de Al e Cr, o que sugere elevada homogeneização química em temperaturas mais altas.

A temperatura de referência usada na Tabela 7 como limiar superior foi a temperatura *solidus*, mas acima de 1147 °C já se prevê que a composição da fase CCC_B2 será a nominal, uma vez que a liga se torna monofásica.

Dessa forma, a Tabela 7 reforça a interpretação de que o aumento da temperatura favorece a uniformização composicional da fase CCC_B2, em concordância com a tendência de homogeneização microestrutural prevista pelas simulações termodinâmicas.

Além disso, a Tabela 7 reforça que, na liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, a fase identificada na simulação como CCC_B2 deve ser interpretada como um campo associado à estrutura CCC desordenada com possibilidade de ordenamento do tipo B2, e não necessariamente como uma fase B2 clássica do tipo Ni-Al, mas sim a uma fase ordenada cuja composição é predominantemente controlada por Nb e Ti, sobretudo em temperaturas mais baixas.

Isso fica evidente pelo forte enriquecimento em Nb a 500°C (73,92 at.%), acompanhado de Ti (22,96 at.%) e de baixos teores de Al (2,12 at.%) e Cr (0,99 at.%), o que afasta essa fase de uma composição característica do tipo Ni-Al. Mesmo com o aumento da temperatura e a progressiva homogeneização química da CCC_B2, sua composição tende à composição nominal da liga, com 37,50 at.% de Nb e Ti e 12,50 at.% de Al e Cr a 1836°C, e não a uma estequiometria dominada por Al.

Assim, os resultados da simulação são coerentes com estudos que relatam o aparecimento de fases B2 em sistemas Nb-Ti, enriquecidas em Ti e Nb ou, ao menos, ricas em Nb (34,35,43), distinguindo-se, portanto, da fase B2 convencional associada a sistemas Ni-Al. Essa distinção é relevante porque mostra que, embora a estrutura ordenada do tipo B2 possa estar presente, sua natureza química depende fortemente do sistema multicomponente analisado, o que ajuda a contextualizar suas propriedades e seu potencial para aplicações em ligas avançadas (7,18,41).

A análise conjunta das Tabelas 6 e 7 confirmam que, entre as fases previstas por simulação, C14_LAVES e CCC_B2 são aquelas que permanecem estáveis em temperaturas mais elevadas, justificando sua avaliação mais detalhada. Em conjunto, as simulações indicam que o aumento da temperatura promove redistribuição química entre a fase intermetálica e a matriz, favorecendo a homogeneização da liga e alterando a estabilidade composicional das fases remanescentes.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.3.1 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

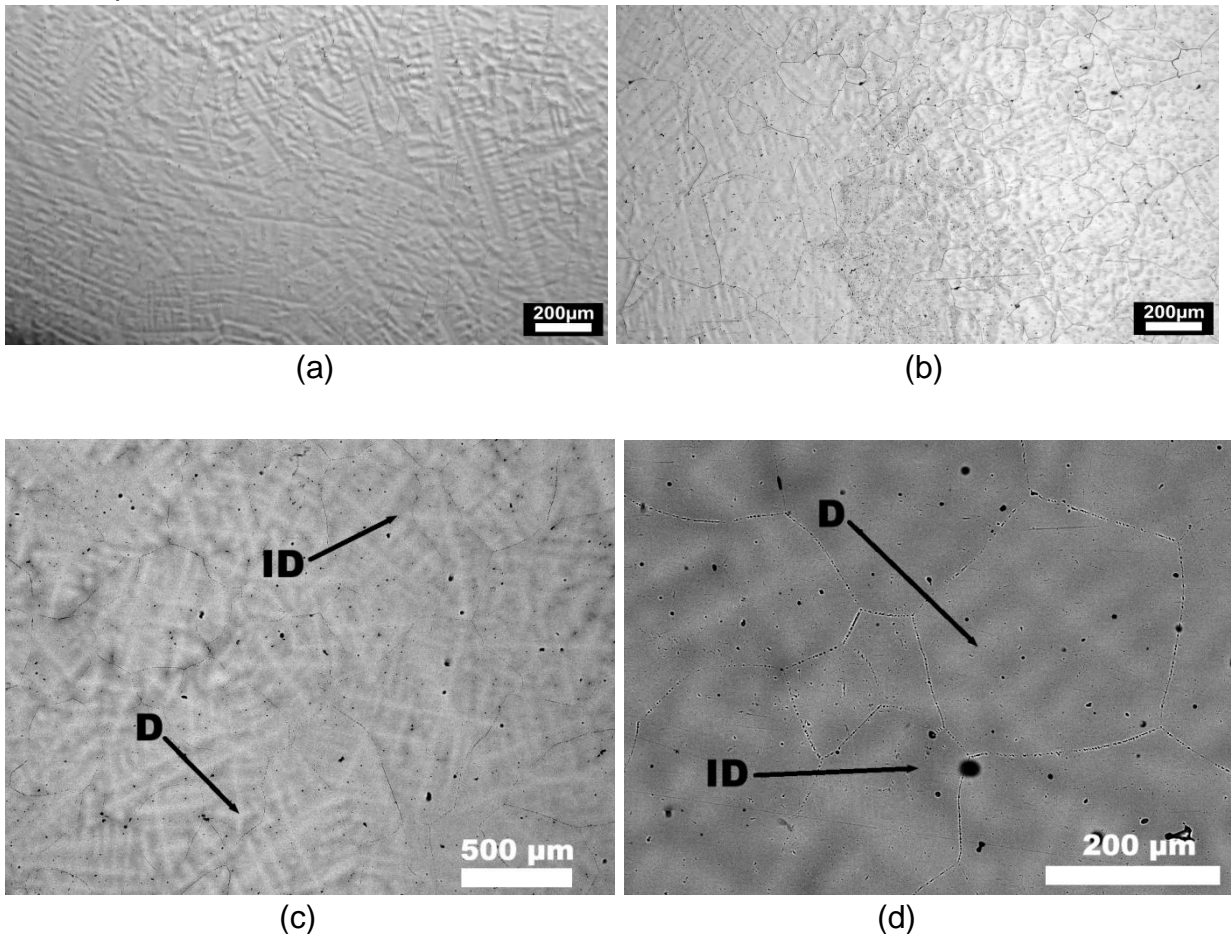
A Figura 13 apresenta as micrografias da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, obtida por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electrons* - BSE), e observa-se a presença de uma única fase cúbica de corpo centrado (CCC).

A microestrutura apresenta uma morfologia típica, composta por regiões dendríticas (D) e interdendríticas (ID), evidenciada pelo contraste nas imagens MEV-BSE (Figura 13 c-d).

A coloração mais clara são as regiões dendríticas e indica o enriquecimento de elementos com maior número atômico, enquanto a coloração mais escura indica a segregação preferencial de elementos de menor número atômico (84-86).

Também foram observados grãos de morfologia irregular e distribuição dimensional heterogênea, coerentes com as observadas por Wang (11). O diâmetro médio do grão foi em torno de 251 μm /intersecções.

Figura 13 - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, mostrando regiões dendríticas (D) e interdendríticas (ID). (a-b) Obtida por MO; (c-d) Obtida por MEV-BSE



Fonte: Do autor.

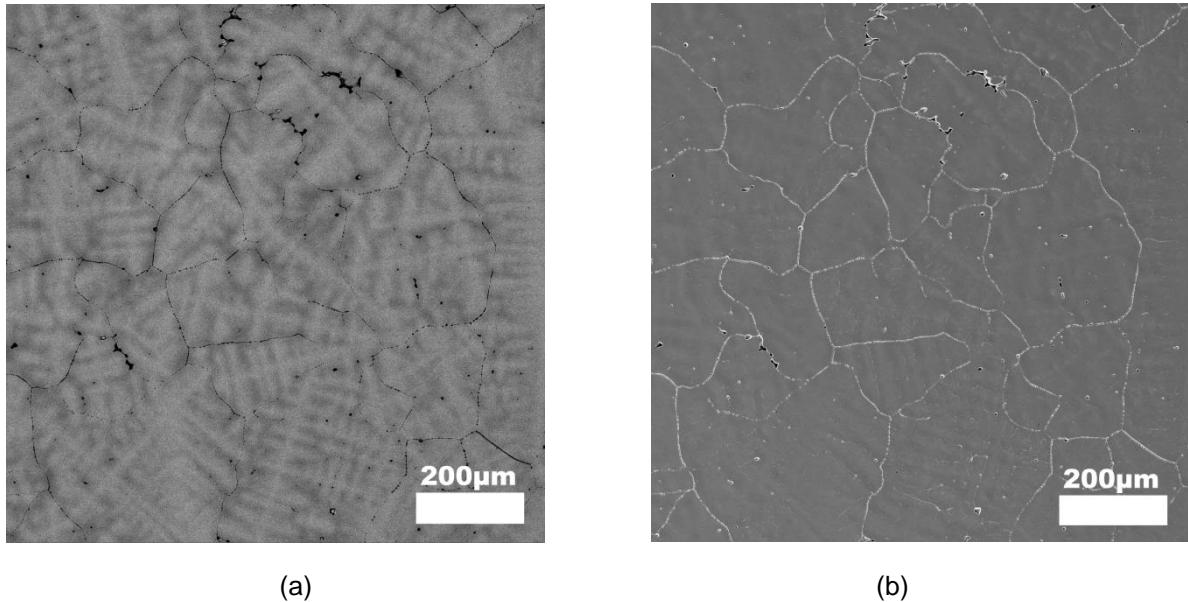
A Figura 14 apresenta micrografias da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, obtidas na mesma região e com a mesma ampliação, porém em diferentes modos de imagem no MEV. A análise conjunta dessas imagens fornece informações complementares sobre a microestrutura.

A Figura 14a foi obtida no modo de elétrons retroespalhados (BSE) e mostra o contraste composicional, sensível às variações locais de número atômico, permitindo evidenciar com maior clareza a morfologia dendrítica, além de diferenciar de forma mais nítida as regiões dendríticas e interdendríticas, associadas à segregação química decorrente da solidificação.

Já a Figura 14b, referente à mesma região e obtida no modo de elétrons secundários (SE), revela um contraste predominantemente topográfico, o que

favorece a observação do relevo superficial, dos contornos e das variações morfológicas em profundidade.

Figura 14 - Micrografias por MEV da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, na condição bruta de fusão. (a) modo MEVBSE; (b) modo MEV-SE

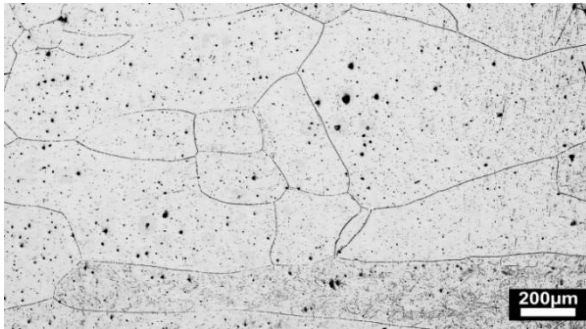


Fonte: Do autor.

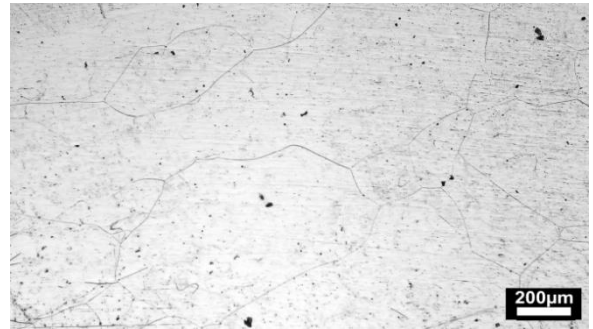
Dessa forma, o uso combinado dos modos BSE e SE torna a interpretação da microestrutura na condição bruta de fusão mais consistente, ao integrar informações de natureza composicional e topográfica de uma mesma região.

As micrografias da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, após os tratamentos térmicos a 1200°C por 1h, 1200°C por 10h e a 1200°C por 20h, resfriados rapidamente em água, obtidas por MO e MEV, estão apresentadas nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

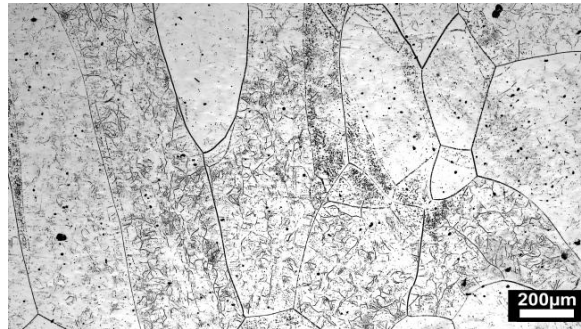
Figura 15 - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, obtida por MO. (a) Após o tratamento térmico a 1200°C por 1h; (b) Após o tratamento térmico a 1200°C por 10h; (c) Após o tratamento térmico a 1200°C por 20h



(a)



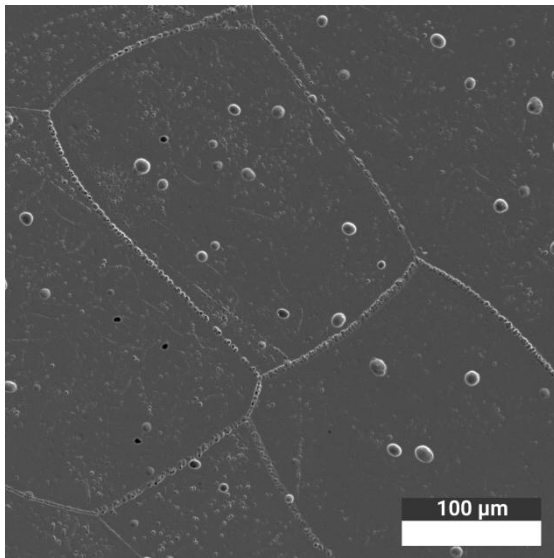
(b)



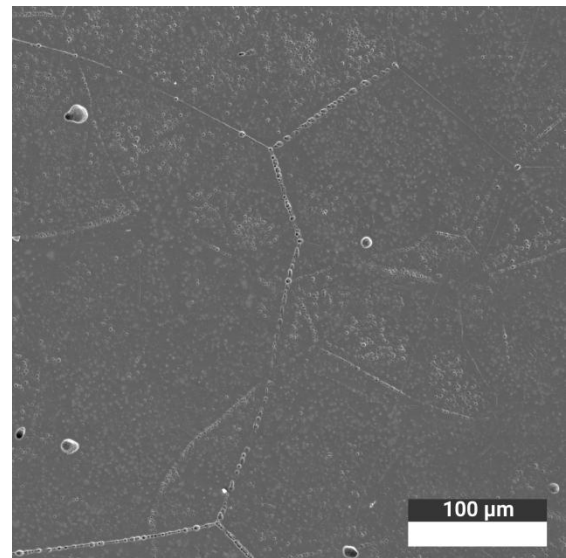
(c)

Fonte: Do autor.

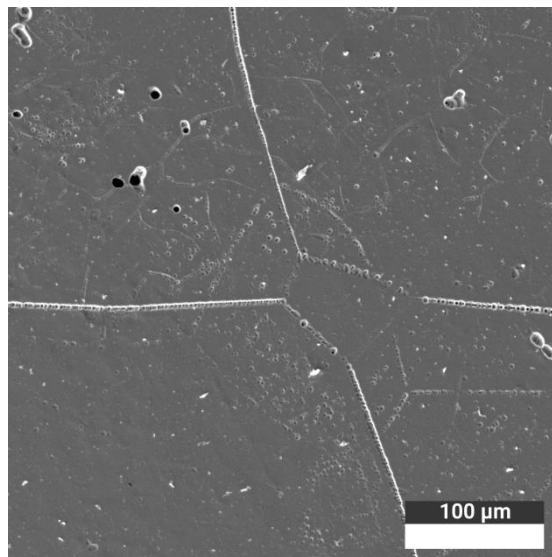
Figura 16 - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, obtida por MEV-SE. (a) Após o tratamento térmico a 1200°C por 1 h; (b) Após o tratamento térmico a 1200°C por 10h; (c) Após o tratamento térmico a 1200°C por 20h.



(a)



(b)



(c)

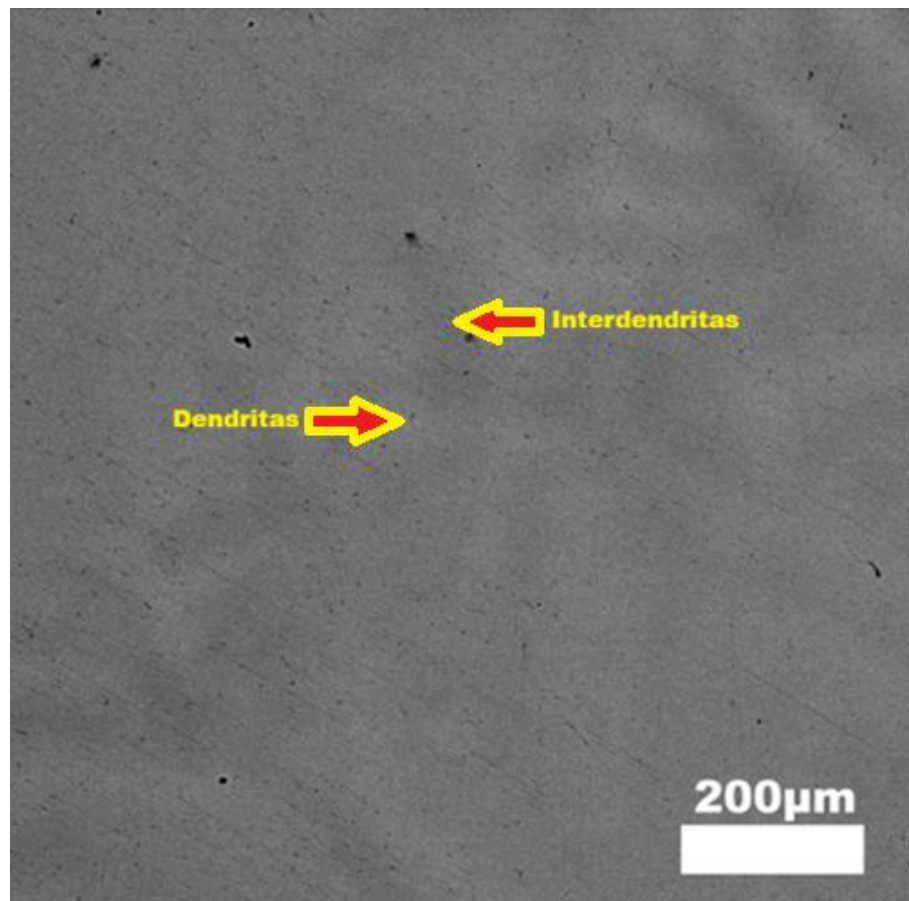
Fonte: Do autor.

Após o tratamento térmico a 1200 °C por 1 h observa-se um aumento no tamanho dos grãos em comparação à condição de fusão bruta. O tamanho médio de grão foi calculado pela norma ASTM E112, utilizando o método de intercepto linear (78), resultando em 362 µm/intersecção.

A energia térmica envolvida no tratamento térmico promove a mobilidade dos contornos de grão, resultando na combinação e junção de grãos menores em grãos maiores para minimizar a energia interfacial total do sistema. O aumento do tamanho médio dos grãos ocasiona uma redução na área superficial dos contornos de grão, que representam regiões de alta energia e, portanto, de menor estabilidade termodinâmica (39).

Apesar de o tratamento térmico a 1200°C por 1h ter promovido uma homogeneização expressiva da microestrutura, ainda é observada uma morfologia dendrítica original, embora em fração menor do que na condição bruta de fusão. Esses vestígios podem ser observados na Figura 17, obtida por MEV-BSE, que mostra que a dissolução da estrutura dendrítica após 1h de tratamento térmico ainda não ocorreu totalmente ao longo da microestrutura.

Figura 17 - Micrografia obtida por MEV-BSE, da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al após tratamento térmico a 1200°C por 1h, mostrando dendritas em menor fração volumétrica, em comparação à condição bruta de fusão



Fonte: Do autor.

Em comparação com a condição bruta de fusão, a Figura 17 mostra que o contraste entre as regiões claras e escuras na micrografia obtida por MEV-BSE se apresenta menos acentuado.

Como nesse modo de imagem (BSE), o contraste está relacionado principalmente às variações composicionais locais, então essa atenuação indica que a segregação química entre as regiões dendríticas e interdendríticas já ocorre de forma menos intensa após o tratamento térmico a 1200°C por 1h. Esse comportamento sugere que o tratamento térmico já promoveu difusão atômica suficiente para reduzir, ao menos parcialmente, os gradientes composicionais formados durante a solidificação. Como resultado, tem-se uma microestrutura mais homogênea, ainda que não completamente livre dos vestígios da estrutura dendrítica original.

Em comparação com a amostra tratada a 1200°C por 1h, a condição de tratamento térmico a 1200°C por 10h evidencia a continuidade da evolução microestrutural, com aumento do tamanho médio de grão para 408,40 μm /intersecções. Esse comportamento indica que o maior tempo de permanência em alta temperatura intensifica a mobilidade dos contornos de grão e, conseqüentemente, favorece o crescimento microestrutural por mecanismos difusionais, contribuindo para a redução da energia interfacial do sistema. Além disso, observa-se uma microestrutura homogênea, sem a morfologia dendrítica.

Também é observada a formação de subgrãos (Figura 16b) no interior de alguns grãos, possivelmente relacionados ao rearranjo de discordâncias durante o processo de recuperação. No entanto, essa subestrutura intragranular ainda se apresenta de forma menos pronunciada do que na condição tratada por 20h (figura 16c), em que esse fenômeno se mostra mais evidente.

Na condição tratada a 1200 °C por 20 h, observa-se crescimento de grão ainda mais acentuado. O comprimento médio do intercepto linear, determinado conforme a ASTM E112 (78), foi de 423 μm , evidenciando a forte dependência da cinética de crescimento de grão em relação ao tempo de tratamento térmico em altas temperaturas.

Contudo, observa-se de forma mais acentuada uma rede intragranular de subgrãos ordenados nos grãos originais. Sua formação pode ser decorrente do processo de recuperação, no qual as discordâncias se rearranjam para formar

contornos de baixo ângulo, fenômeno que se manifesta durante tratamentos térmicos prolongados em alta temperatura.

A princípio, a deformação residual gerada durante a solidificação e resfriamento pode resultar na formação de uma elevada densidade de discordâncias. Durante o tratamento térmico a 1200°C, essas discordâncias adquirem mobilidade e buscam se rearranjar em configurações de menor energia, organizando-se para constituir contornos com mínima desorientação (87).

É importante diferenciar a formação de subgrãos da precipitação de novas fases. Enquanto a precipitação implica na nucleação e no crescimento de uma fase com estrutura cristalina e composição química diferente da matriz, a formação de subgrãos constitui um rearranjo da própria matriz, onde as discordâncias se reorganizam para estabelecer novas fronteiras no interior do mesmo grão.

As microestruturas apresentadas nas amostras tratadas termicamente evidenciam uma progressiva evolução morfológica, caracterizada pelo crescimento do tamanho de grão com o tempo.

É importante salientar que esta evolução microestrutural é resultado da influência combinada da temperatura e do tempo na difusão atômica, que visa à minimização da energia do sistema. As mudanças observadas por microscopia são importantes para o entendimento e o controle das propriedades mecânicas, visto que a morfologia, o tamanho de grão e a presença de fases secundárias são fatores determinantes no comportamento durante aplicações.

5.3.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia

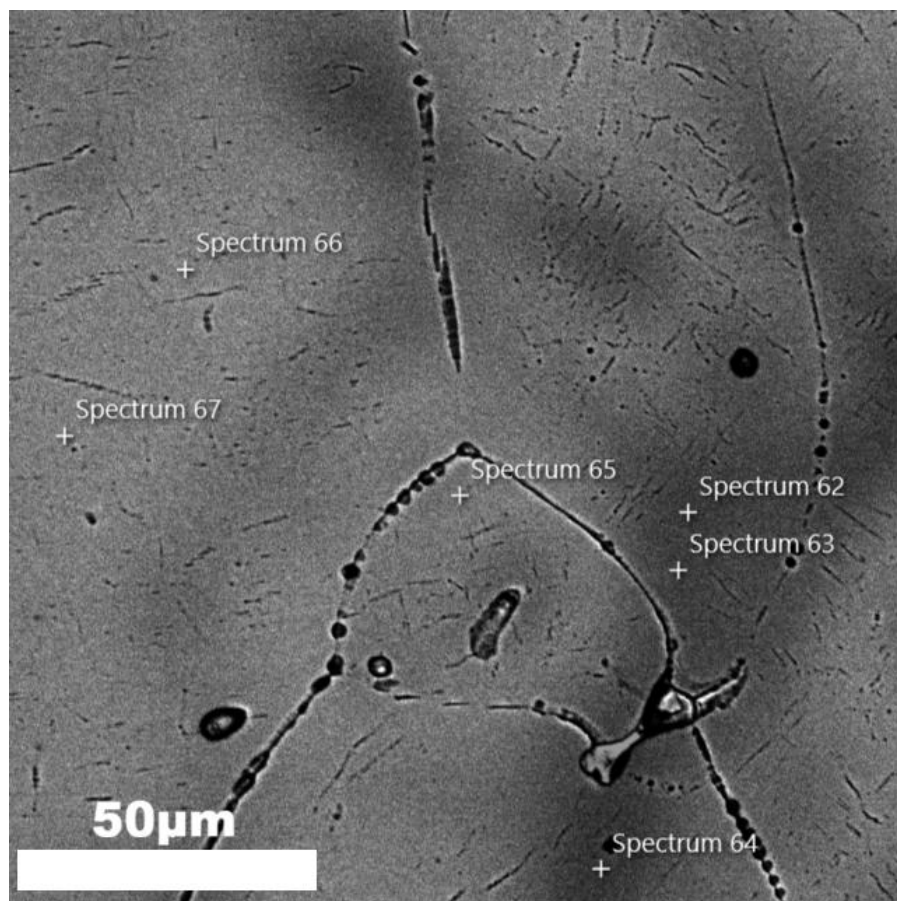
Para complementar as observações microestruturais obtidas por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura, foram realizadas análises por EDS com o objetivo de identificar a distribuição local dos elementos constituintes da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al.

Essa técnica permite correlacionar as diferenças de contraste e de morfologia observadas nas micrografias com variações efetivas de composição química, possibilitando avaliar o grau de homogeneidade da liga nas diferentes condições analisadas. Assim, a análise por EDS é importante para compreender a extensão da segregação química, especialmente do Nb, e sua influência sobre a microestrutura resultante do processamento e dos tratamentos térmicos.

5.3.2.1 Liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al – condição bruta de fusão

A liga 3Nb-3Ti-1Al-1Cr, com a composição nominal em % at. 37,5 Nb, 37,5 Ti, 12,5 Al, 12,5 Cr, possui uma complexa composição, e por essa razão foi utilizada a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), por essa razão as amostras da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, na condição bruta de fusão, foram submetidas à análise por EDS na região dendrítica indicada na Figura 18, a fim de avaliar a distribuição semiquantitativa dos elementos presentes nessa microestrutura. Os resultados da microanálise, apresentados na Tabela 8, evidenciam a segregação característica da solidificação, com variações composicionais entre a região dendrítica e as regiões interdendríticas, o que reforça a heterogeneidade microestrutural observada para essa condição.

Figura 18 - Micrografia de MEV, em contraste por número atômico, da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, evidenciando regiões dendríticas claras, mais ricas em Nb, e regiões interdendríticas escuras, associadas à segregação composicional durante a solidificação



Fonte: Do autor.

Tabela 8 - Resultados da análise semiquantitativa por EDS da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, apresentando a composição química local, em at.%, dos pontos avaliados nas regiões dendríticas e interdendríticas

Spectrum	ELEMENTOS			
	Al	Ti	Cr	Nb
62	13,56	40,29	17,71	28,43
63	13,53	40,1	17,3	29,07
64	13,65	40,94	18,65	26,75
65	12,67	37,88	12,74	36,71
66	12,37	37,77	11,58	38,29
67	12,58	37,71	11,6	38,11

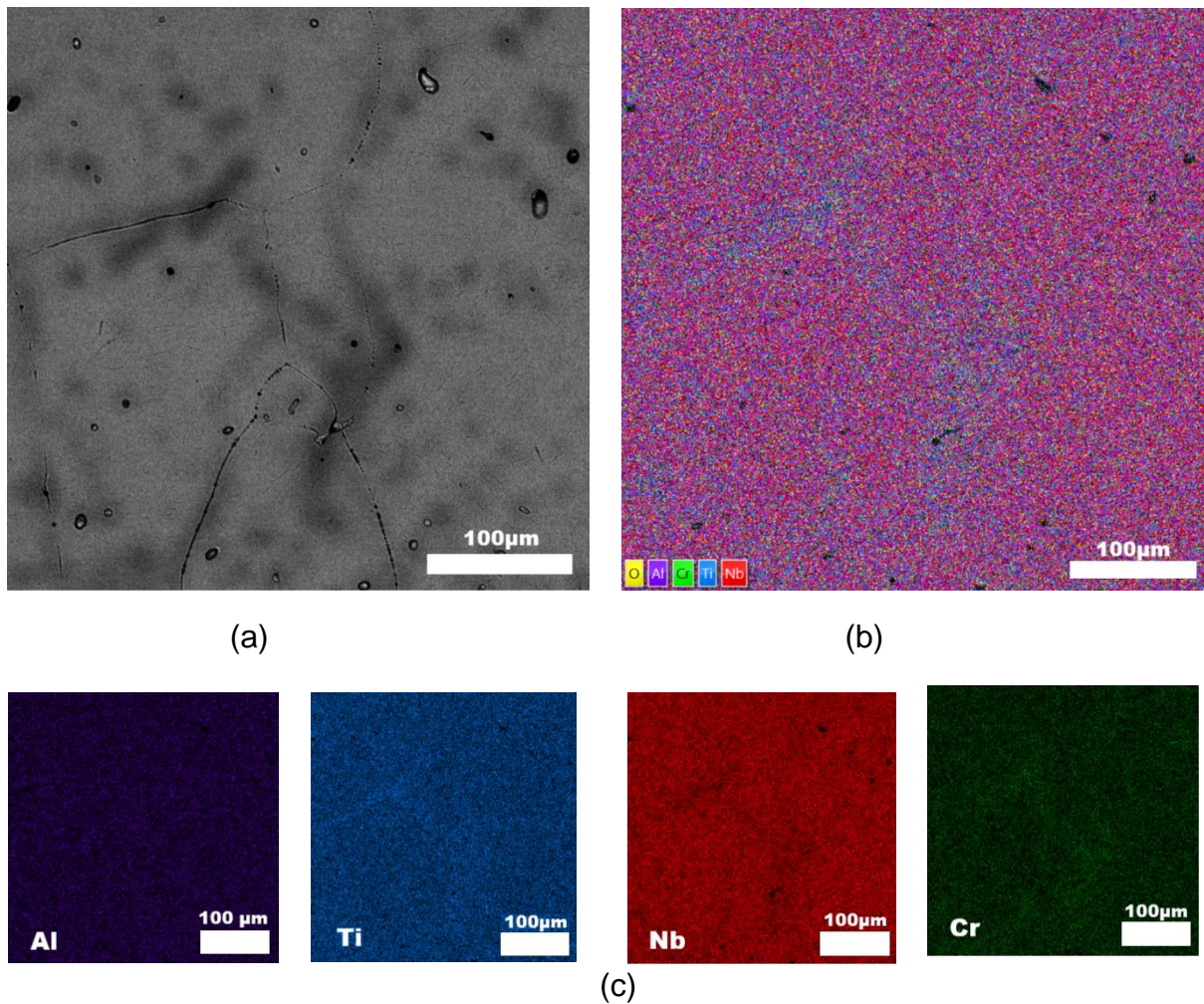
Fonte: Do autor.

Na condição bruta de fusão, a liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al apresenta segregação composicional típica de solidificação, com diferença clara entre as regiões dendríticas claras e as regiões interdendríticas mais escuras. Nos pontos associados às regiões interdendríticas mais escuras, observa-se maior teor de Ti, variando de 40,10 a 40,94 at.%, e de Cr, entre 17,30 e 18,65 at.%, enquanto o Nb permanece em valores mais baixos, entre 26,75 e 29,07 at.%; o Al, por sua vez, varia de 13,53 a 13,65 at.%. Já nas regiões dendríticas claras, os valores de Nb aumentam para 36,71 a 38,29 at.%, ao mesmo tempo em que Ti se mantém próximo à composição nominal entre 37,71 e 37,88 at.%, Cr entre 11,58 e 12,74 at.%, e Al entre 12,37 e 12,67 at.%. Esses resultados confirmam a partição química entre as regiões da microestrutura, com enriquecimento em Nb nas dendritas e maior concentração relativa de Ti, Cr e Al nas regiões interdendríticas.

Diante desse cenário, foi realizada uma análise semiquantitativa por meio do mapeamento químico em uma região maior das Figuras 19 e 20, com o objetivo de determinar a composição química média da liga (em at.%), na condição bruta de fusão, por meio de EDS, conforme mostrado nas Tabelas 9 e 10.

A Figura 19 também permite relacionar a distribuição dos elementos com os aspectos microestruturais observados, especialmente a distinção entre as regiões dendríticas e interdendríticas. O mapeamento permite uma avaliação mais detalhada da heterogeneidade química associada à microestrutura na condição bruta de fusão.

Figura 19 - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, por EDS. (a) Imagem MEV-BSE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos



Fonte: Do autor.

Tabela 9 - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, região dendrítica, obtida a partir da análise do EDS-mapeamento

Elementos	Composição Nominal	Composição EDS-mapa	Composição nominal versus EDS-mapa
Al	12,50	9,98	Discreto empobrecimento
Ti	37,50	42,51	Acentuado enriquecimento
Cr	12,50	10,43	Discreto empobrecimento
Nb	37,50	37,08	De acordo com a composição nominal

Fonte: Do autor.

A análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, apresentada na Figura 19, evidencia a heterogeneidade química associada à solidificação da liga. De modo geral, observa-se que o Nb apresenta maior concentração nas regiões dendríticas, enquanto Ti, Cr e Al tendem a se concentrar preferencialmente nas regiões interdendríticas (84,85). Esse comportamento caracteriza um padrão de segregação química resultante da solidificação não homogênea, associado à redistribuição de soluto para o líquido remanescente ao longo do processo.

Na Figura 19a, a imagem obtida em modo BSE permite visualizar com maior clareza o contraste entre as regiões dendríticas e interdendríticas, servindo como base para a interpretação da distribuição química observada nas demais etapas da análise.

A Figura 19b mostra o mapeamento químico global da área analisada, evidenciando a distribuição espacial dos elementos, enquanto a Figura 19c, correspondente aos mapas elementares individuais, permite identificar de forma mais nítida a distribuição química entre os constituintes da microestrutura.

Esse padrão de segregação é coerente com observações já relatadas em outros sistemas de ligas refratárias de alta entropia. Dainezi (56) e Pasini *et al.* (57,58), ao investigarem as microestruturas dendríticas dos sistemas TiNbCr e MoNbTaWTi, respectivamente, também observaram a segregação preferencial dos elementos de menor ponto de fusão nas regiões interdendríticas.

Esse comportamento é consistente com a diferença entre os pontos de fusão dos elementos constituintes da liga e indica que, durante a solidificação, ocorreu rejeição de soluto para o líquido remanescente, resultando na formação de uma microestrutura quimicamente heterogênea na condição bruta de fusão.

A Tabela 9, obtida a partir do EDS-mapeamento da área mostrada na Figura 19, confirma que a liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, na condição bruta de fusão, apresenta heterogeneidade química decorrente da solidificação não homogênea, embora a diferença composicional entre região dendrítica e interdendrítica não tenha sido evidenciada, pois toda a área da Figura 19a foi escaneada sem distinguir a morfologia. De modo geral, os resultados indicam desvios em relação à composição nominal, evidenciando a redistribuição dos elementos ao longo da solidificação.

Entre os elementos analisados, o Ti foi o que apresentou o desvio mais expressivo, passando de 37,50 at.% na composição nominal para 42,51 at.% no

EDS-mapa, o que caracteriza enriquecimento na área avaliada. Em contrapartida, Al e Cr apresentaram discreto empobrecimento, com teores de 9,98 at.% e 10,43 at.%, respectivamente. Para o Nb, o valor medido foi de 37,08 at.%, permanecendo próximo ao teor nominal de 37,50 at.%, o que indica que, em termos médios, não houve empobrecimento significativo desse elemento na região analisada.

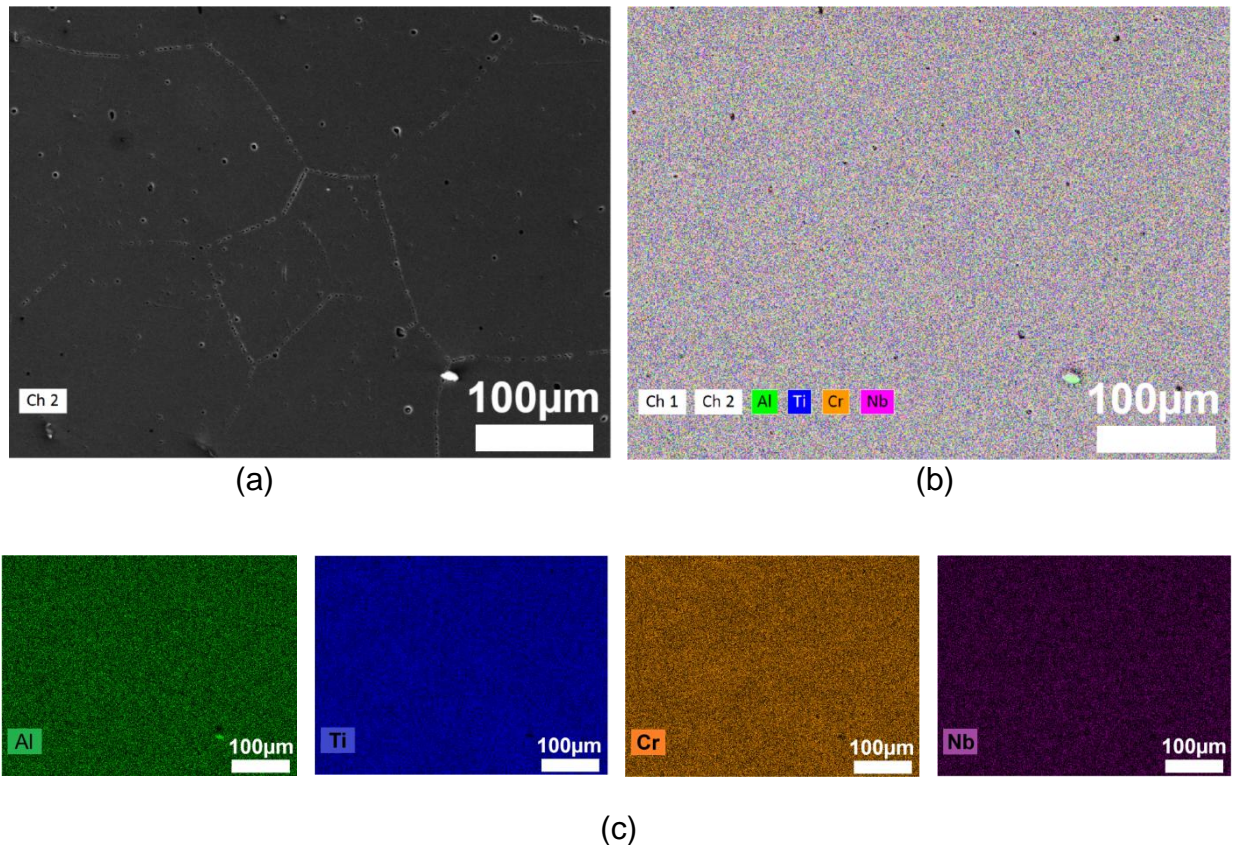
Esses resultados mostram que, embora exista segregação química local entre as regiões dendríticas e interdendríticas, a composição média da área mapeada ainda mantém boa concordância com a composição nominal no caso do Nb, enquanto o Ti se destaca como o principal elemento enriquecido.

Assim, a análise da Figura 19 confirma que a condição bruta de fusão está associada a uma microestrutura quimicamente heterogênea, como consequência da redistribuição elementar durante a solidificação da liga.

No entanto, diante dessa interpretação, tornou-se necessário verificar se esse mesmo comportamento também se repete em outra região da liga, sem dendritas.

Nesse contexto, a Figura 20 apresenta uma nova análise por MEV/EDS realizada em outra região da liga, com o objetivo de avaliar a recorrência da heterogeneidade composicional e examinar de forma mais representativa, a distribuição dos elementos na condição bruta de fusão. Essa abordagem comparativa permite verificar se os enriquecimentos e empobrecimentos observados, especialmente para Nb e Ti, correspondem a um efeito localizado ou a uma característica própria dessa condição.

Figura 20 - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, por EDS. (a) Imagem MEV-SE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos



Fonte: Do autor.

Tabela 10 - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição bruta de fusão, obtida a partir da análise do EDS-mapeamento

Elementos	Composição Nominal	Composição EDS-mapa	Composição nominal versus EDS-mapa
Al	12,50	13,52	Discreto enriquecimento
Ti	37,50	42,32	Acentuado enriquecimento
Cr	12,50	14,43	Discreto enriquecimento
Nb	37,50	29,73	Acentuado empobrecimento

Fonte: Do autor.

Nos resultados obtidos por EDS-mapa observa-se o empobrecimento de Nb, em detrimento do enriquecimento compensatório de outros elementos, em particular o Ti, esse fato também foi observado por Jones e Farkas (43), em ligas semelhantes ao sistema estudado, no qual o Nb é substituído na fase CCC.

Isso se justifica devido ao elevado ponto de fusão de elementos como o Nb (cerca de 2477°C), o que pode ter gerado heterogeneidade intrínseca, afetando a distribuição elementar (85,88,89). Embora o processo de fusão a arco elétrico atinja altas temperaturas, essa heterogeneidade na microestrutura pode ocorrer na forma de inclusões.

Nesse contexto, a fase líquida remanescente, ao se solidificar e constituir a matriz da liga resultará em uma região empobrecida em Nb em relação à composição nominal. Consequentemente, elementos com ponto de fusão inferior, como Ti, Al e Cr tenderão a ocupar a matriz empobrecida em Nb. Esse mecanismo justifica a observação de regiões deficientes em Nb.

As inclusões de Nb podem modificar as propriedades previstas para a liga. A coexistência de regiões com composições distintas, como as inclusões de Nb e a matriz deficiente desse elemento, pode acarretar a formação de micro pilhas galvânicas (16), elevando a suscetibilidade à corrosão da liga.

A comparação entre as Figuras 19 e 20, mostra que a liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, na condição bruta de fusão, não apresenta homogeneidade composicional ao longo do material, mas sim variações locais associadas ao processo de solidificação. Na Figura 19, a composição média da região analisada ainda se mantém relativamente próxima da nominal para o Nb. Já na Figura 20, observa-se uma área com empobrecimento mais acentuado desse elemento, acompanhado pelo enriquecimento de Ti, Al e Cr.

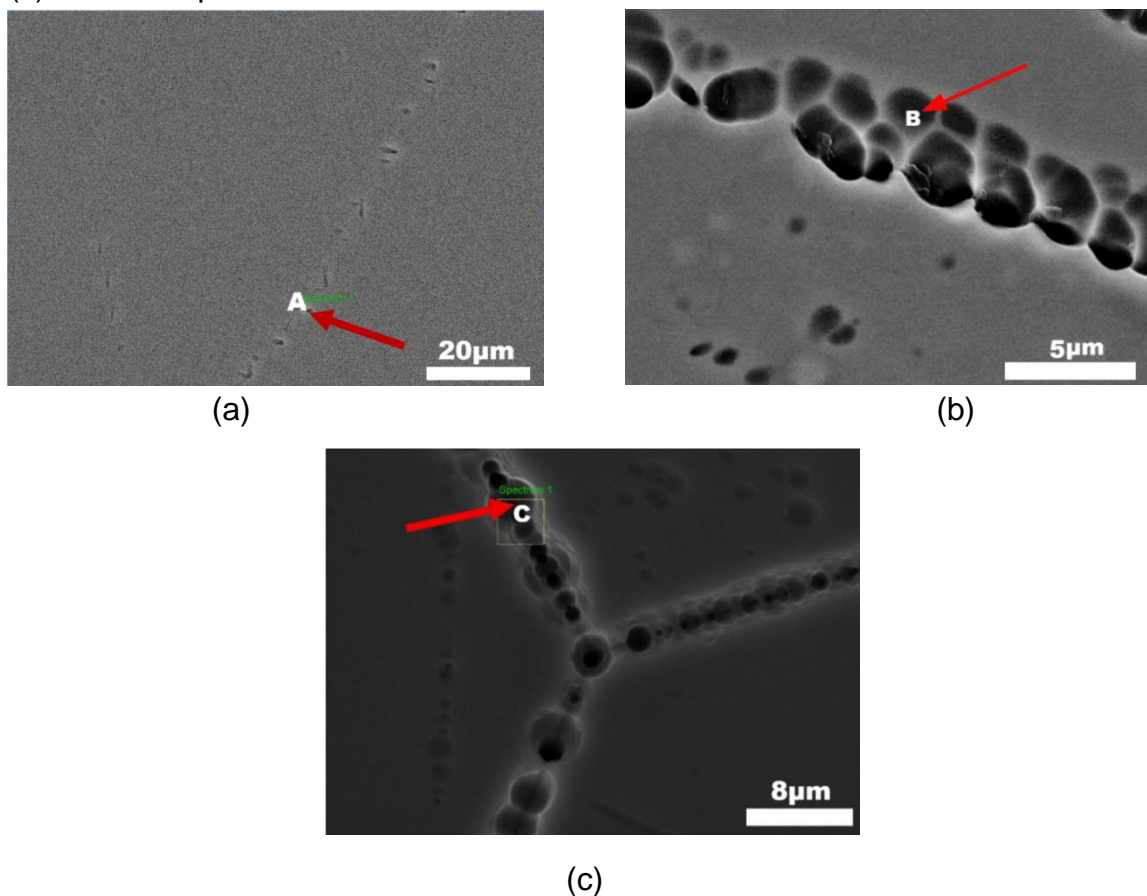
Em conjunto, esses resultados indicam que a segregação química não ocorre de maneira uniforme ao longo do lingote fundido, mas varia conforme a região analisada. Esse comportamento é coerente com o elevado ponto de fusão do Nb, que dificulta sua completa homogeneização no estado líquido e favorece a formação de regiões localmente enriquecidas nesse elemento, enquanto a matriz adjacente tende a apresentar empobrecimento relativo.

Assim, a análise comparativa das Figuras 19 e 20 reforça que a condição bruta de fusão está associada a uma heterogeneidade composicional intrínseca, o que explica as diferenças observadas nas composições médias obtidas por EDS em diferentes regiões da amostra.

5.3.2.2 Liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al – condição tratada termicamente

As amostras da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, nas condições tratada termicamente, a 1200°C por 1h, 10h e 20h, foram submetidas a análises por EDS, nas regiões de contornos de grãos indicadas na Figura 21, os resultados da microanálise semiquantitativa, estão apresentados na Tabela 11.

Figura 21 - Micrografias em regiões de contornos de grãos da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição tratada termicamente. (a) a 1200°C por 1h; (b) a 1200°C por 10h; (c) a 1200°C por 20h



Fonte: Do autor.

Tabela 11 - Microanálise semiquantitativa por EDS da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al na condição tratada termicamente em regiões de contorno de grão (em % at)

Condição do tratamento térmico	Elementos			
	Nb	Ti	Cr	Al
1200°C por 1h-região A	35,50	41,80	11,70	11,00
1200°C por 10h- região B	36,84	38,26	12,11	12,79
1200°C por 20h- região C	34,86	42,52	12,22	10,4

Fonte: Do autor.

De modo geral, os resultados indicam que o tratamento térmico a 1200°C por 1h promoveu uma homogeneização química parcial da liga, aproximando a composição local dos valores nominais. Na microanálise semiquantitativa por EDS da região A, foram obtidos teores de 35,5 at.% de Nb, 41,8 at.% de Ti, 11,7 at.% de Cr e 11,0 at.% de Al. Esses valores mostram leve empobrecimento de Nb, Cr e Al, acompanhado por enriquecimento de Ti.

Esse comportamento sugere que, embora o tratamento térmico já tenha favorecido a difusão atômica e reduzido parte das heterogeneidades geradas durante a solidificação, ainda permanecem diferenças composicionais remanescentes na microestrutura. O enriquecimento de Ti, em particular, indica que a redistribuição dos elementos ainda não ocorreu de forma completamente uniforme após 1h de tratamento, o que é coerente com a permanência de vestígios de segregação química herdados da condição bruta de fusão.

Assim, essa condição já representa um avanço no processo de homogeneização da matriz, mas ainda não é suficiente para eliminar completamente os gradientes composicionais.

Na condição tratada termicamente a 1200°C por 10h, correspondente à região B da Figura 21b, a microanálise semiquantitativa por EDS indicou valores de 36,84 at.% de Nb, 38,26 at.% de Ti, 12,11 at.% de Cr e 12,79 at.% de Al. Entre as condições tratadas termicamente avaliadas na Tabela 11, essa foi a que apresentou composição mais próxima da nominal da liga, o que sugere que o tratamento por 10h foi o mais eficiente na promoção da homogeneização química local.

Observa-se apenas um discreto empobrecimento de Nb e Cr, acompanhado de leve enriquecimento de Ti e Al, indicando que ainda permanecem pequenas flutuações composicionais remanescentes. No entanto, essas variações ocorrem com menor intensidade do que nas condições tratadas por 1h e 20h.

Na condição tratada termicamente a 1200°C por 20h, correspondente à região C da Figura 21c, a microanálise semiquantitativa por EDS indicou teores de 34,86 at.% de Nb, 42,52 at.% de Ti, 12,22 at.% de Cr e 10,4 at.% de Al. Em relação às demais condições, sobretudo à condição de 10h, esses resultados mostram maior desvio em relação à composição nominal da liga. Observa-se empobrecimento mais acentuado de Nb e Al, acompanhado por enriquecimento expressivo de Ti, o que

indica que, mesmo após maior tempo de tratamento térmico, a amostra ainda não atingiu completa homogeneização química local.

Esse comportamento pode estar novamente associado à própria natureza do Nb, que, em razão do seu elevado ponto de fusão, pode permanecer segregado. Como consequência, a matriz circundante tende a apresentar empobrecimento relativo de Nb e enriquecimento compensatório de Ti e, em menor intensidade, de Cr e Al.

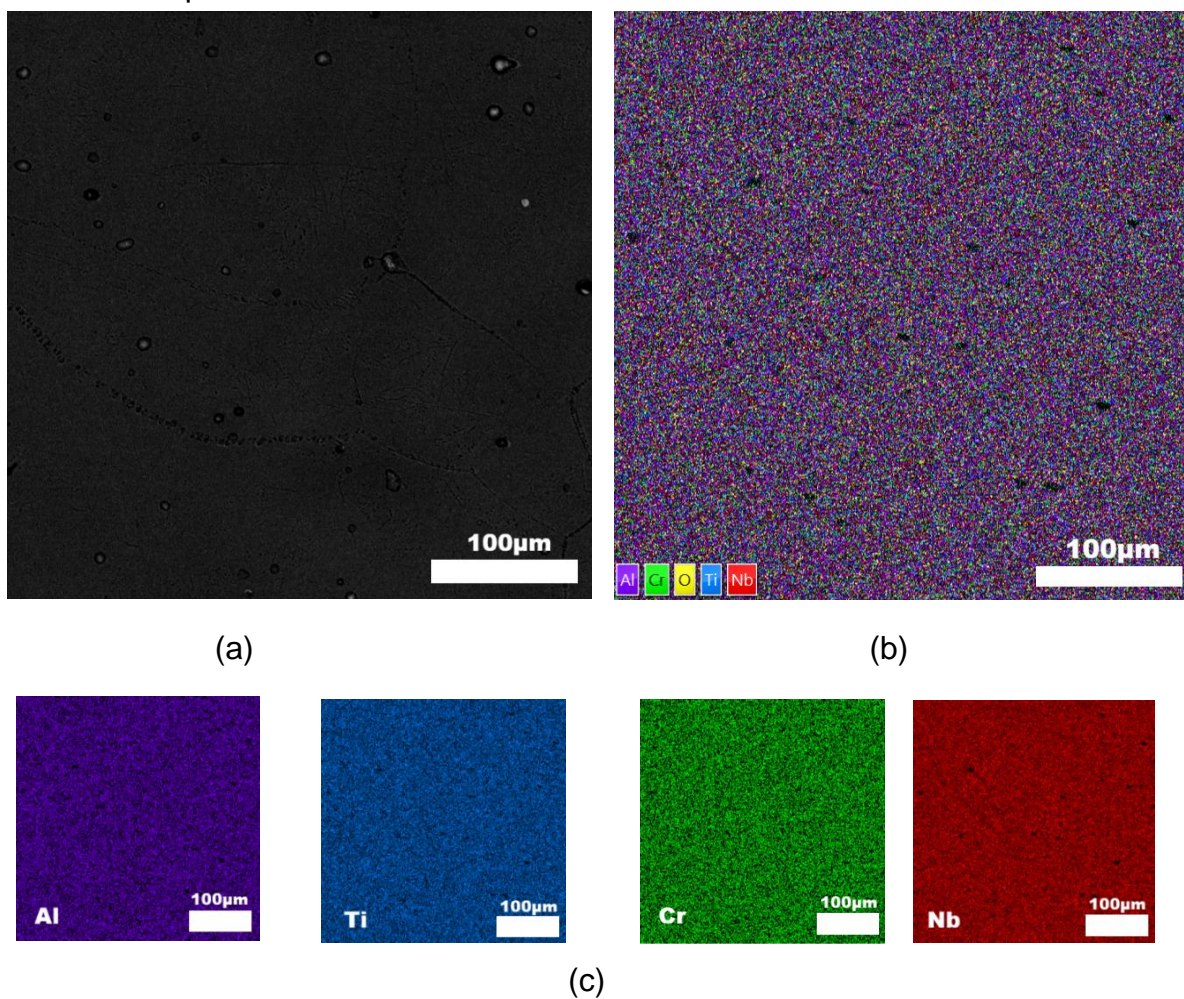
Assim, a condição de 20h mostra que a heterogeneidade composicional da liga não depende apenas do tempo de tratamento térmico, mas também da permanência de regiões segregadas herdadas da solidificação, particularmente associadas ao Nb, o que mantém variações químicas locais mesmo após exposição prolongada a 1200°C.

Esse resultado sugere que, na condição de 10 h, a difusão atômica aparentemente foi mais efetiva na redução dos gradientes químicos formados durante a solidificação, aproximando a composição local da matriz da composição nominal da liga.

Também foram realizadas varreduras por mapeamento elementar por EDS, em regiões maiores que as pontuais, com o objetivo de determinar a composição química da liga nas condições tratada termicamente, conforme mostram as Figuras 22, 23 e 24.

As Tabelas 12, 13 e 14 apresentam a composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, tratada termicamente a 1200°C por 1h, 10h e 20h, respectivamente, obtidas a partir da análise por EDS-mapeamento.

Figura 22 - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 1h, por EDS. (a) Imagem MEV-SE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos



Fonte: Do autor.

Tabela 12 - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 1h, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento

Elementos	Composição Nominal	Composição EDS-mapa	Composição nominal versus EDS-mapa
Al	12,50	12,54	De acordo com a composição nominal
Ti	37,50	37,81	Discreto enriquecimento
Cr	12,50	12,84	De acordo com a composição nominal
Nb	37,50	36,81	Discreto empobrecimento

Fonte: Do autor.

Nessa condição de 1200°C por 1h, observa-se pelo mapeamento por EDS (Figura 22), uma composição semelhante à composição nominal da liga (Tabela 12), indicando que esse tratamento térmico promoveu uma matriz mais homogênea, o que pode resultar em uma uniformidade superior das propriedades mecânicas e favorecer a formação de uma camada passiva mais homogênea e estável, otimizando a resistência à corrosão e à oxidação (15,16,18,19,28).

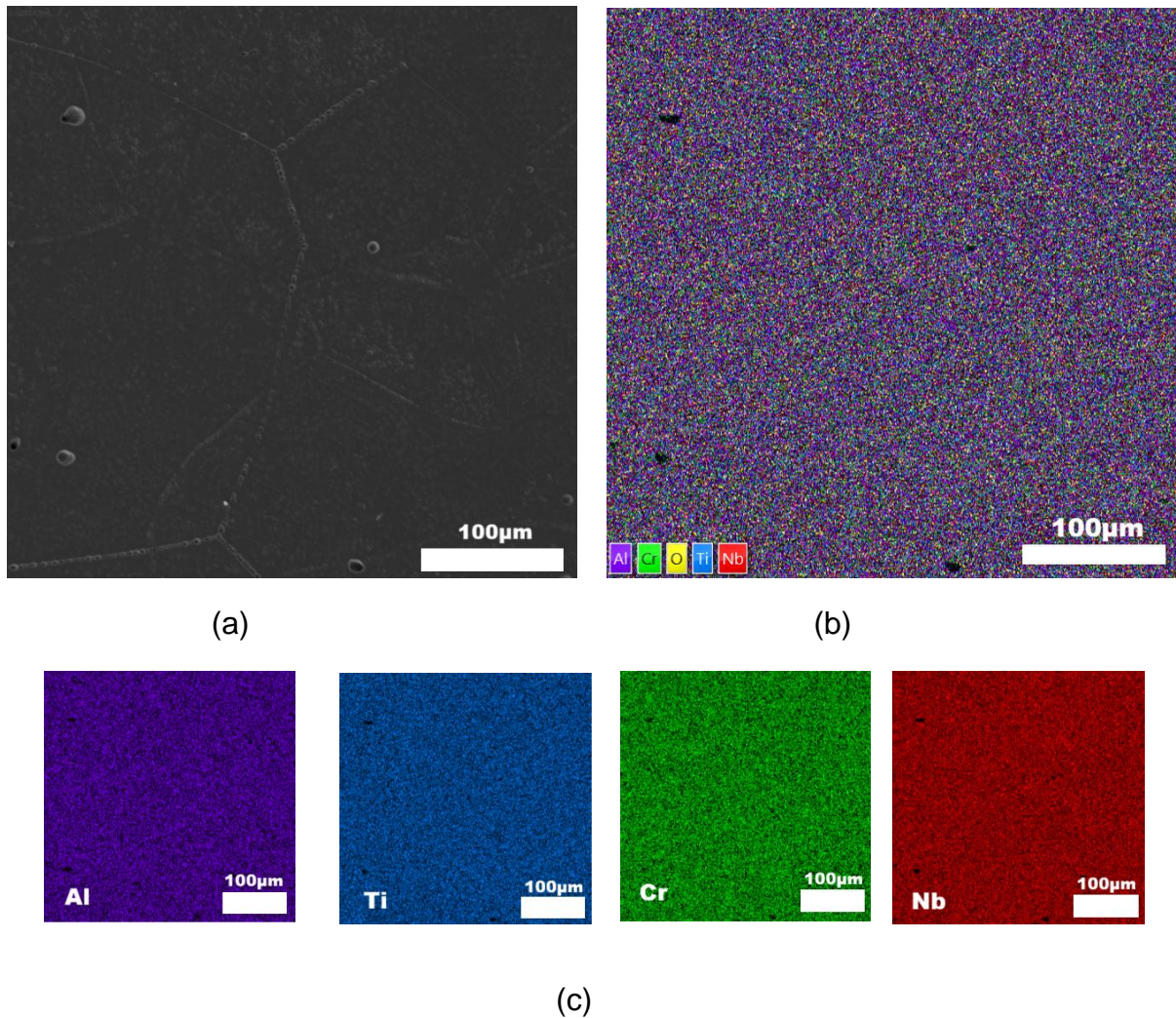
Também foi observado que esse tratamento térmico promoveu a difusão do Nb, resultando em uma homogeneização parcial na matriz com apenas 1h de tratamento térmico.

Para complementar a microanálise semiquantitativa pontual da região B (Figura 21b), foi realizado o mapeamento elementar por EDS da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al após tratamento térmico a 1200°C por 10h. Os resultados são apresentados na Figura 23, enquanto os valores médios obtidos para a área investigada estão na Tabela 13. Em conjunto, esses dados permitem avaliar a distribuição espacial dos elementos e o grau de homogeneização química alcançado nessa condição.

A Figura 23 reúne a imagem de MEV da região analisada, o mapeamento químico global e os mapas elementares individuais, possibilitando uma avaliação mais detalhada da distribuição dos elementos na microestrutura.

A Tabela 13 mostra que a composição obtida por EDS-mapa permaneceu bastante próxima da nominal, indicando que a condição tratada por 10h apresentou elevado grau de homogeneização química local.

Figura 23 - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 10h, por EDS. (a) Imagem MEV-SE; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos



Fonte: Do autor.

Tabela 13 - Composição elemental em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 10h, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento

Elementos	Composição Nominal	Composição EDS-mapa	Composição nominal versus EDS-mapa
Al	12,50	12,43	De acordo com a composição nominal
Ti	37,50	38,38	Discreto enriquecimento
Cr	12,50	12,57	De acordo com a composição nominal
Nb	37,50	36,62	Discreto empobrecimento

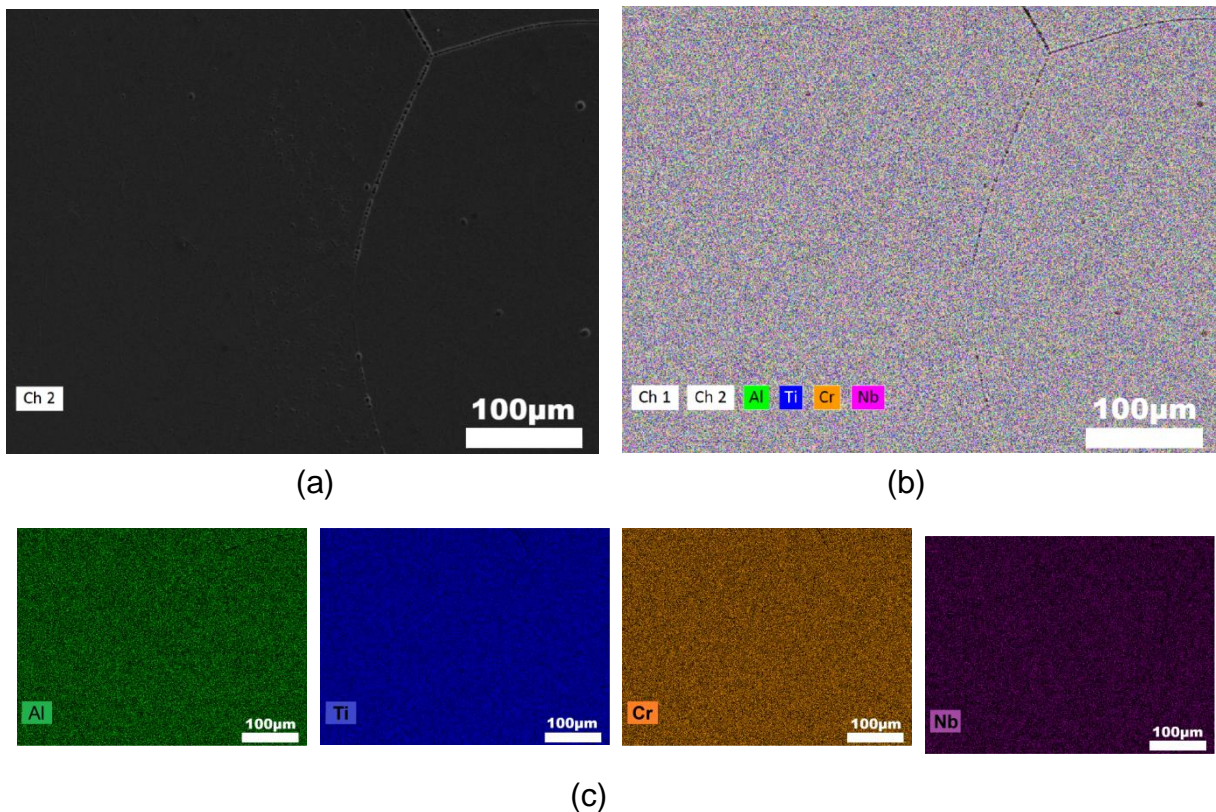
Fonte: Do autor.

Em conjunto, a Figura 23 e a Tabela 13 indicam que a liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, após tratamento térmico a 1200°C por 10h, apresenta matriz quimicamente homogênea, com composição muito próxima da nominal. Os resultados do EDS-mapeamento mostram teores de 12,43 at.% de Al, 38,38 at.% de Ti, 12,57 at.% de Cr e 36,62 at.% de Nb, evidenciando apenas discreto enriquecimento de Ti e leve empobrecimento de Nb, enquanto Al e Cr permaneceram praticamente de acordo com a composição nominal.

Esses resultados sugerem que a condição de 10h corresponde a uma das situações de maior homogeneização química entre os tratamentos avaliados. Isso indica que, nesse intervalo de tempo, a difusão atômica aparenta ter sido mais efetiva na redução dos gradientes composicionais remanescentes da solidificação. Esse comportamento é coerente com a diminuição da segregação química e com a formação de uma matriz mais uniforme, aspecto importante para a estabilização microestrutural e para a maior uniformidade das propriedades da liga.

Por outro lado, o prolongamento do tratamento térmico para 20h (Figura 24) não resultou em uma homogeneização química mais eficiente (Tabela 14). Nessa condição, observou-se empobrecimento de Nb e enriquecimento de Ti em relação à composição nominal da liga, o que sugere que a heterogeneidade composicional ao longo do lingote fundido ainda exerce influência mesmo após um tempo mais longo de tratamento térmico. Assim, os resultados indicam que o aumento do tempo para 20h não foi suficiente para promover homogeneização química efetiva.

Figura 24 - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, por EDS. (a) Imagem MEV; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos



Fonte: Do autor.

Tabela 14 - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, região adjacente a segregação, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento

Elementos	Composição Nominal	Composição EDS-mapa	Composição nominal versus EDS-mapa
Al	12,50	12,44	De acordo com a composição nominal
Ti	37,50	45,00	Acentuado enriquecimento
Cr	12,50	13,19	Discreto empobrecimento
Nb	37,50	29,37	Acentuado empobrecimento

Fonte: Do autor.

Dessa forma, os resultados demonstram que a liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, nas condições de bruta fusão e tratada termicamente por 20h (Tabela 14), apresentaram uma heterogeneidade composicional intrínseca, caracterizada por

uma matriz empobrecida em Nb e enriquecida em Ti, resultante da fusão incompleta do Nb (85,87,88).

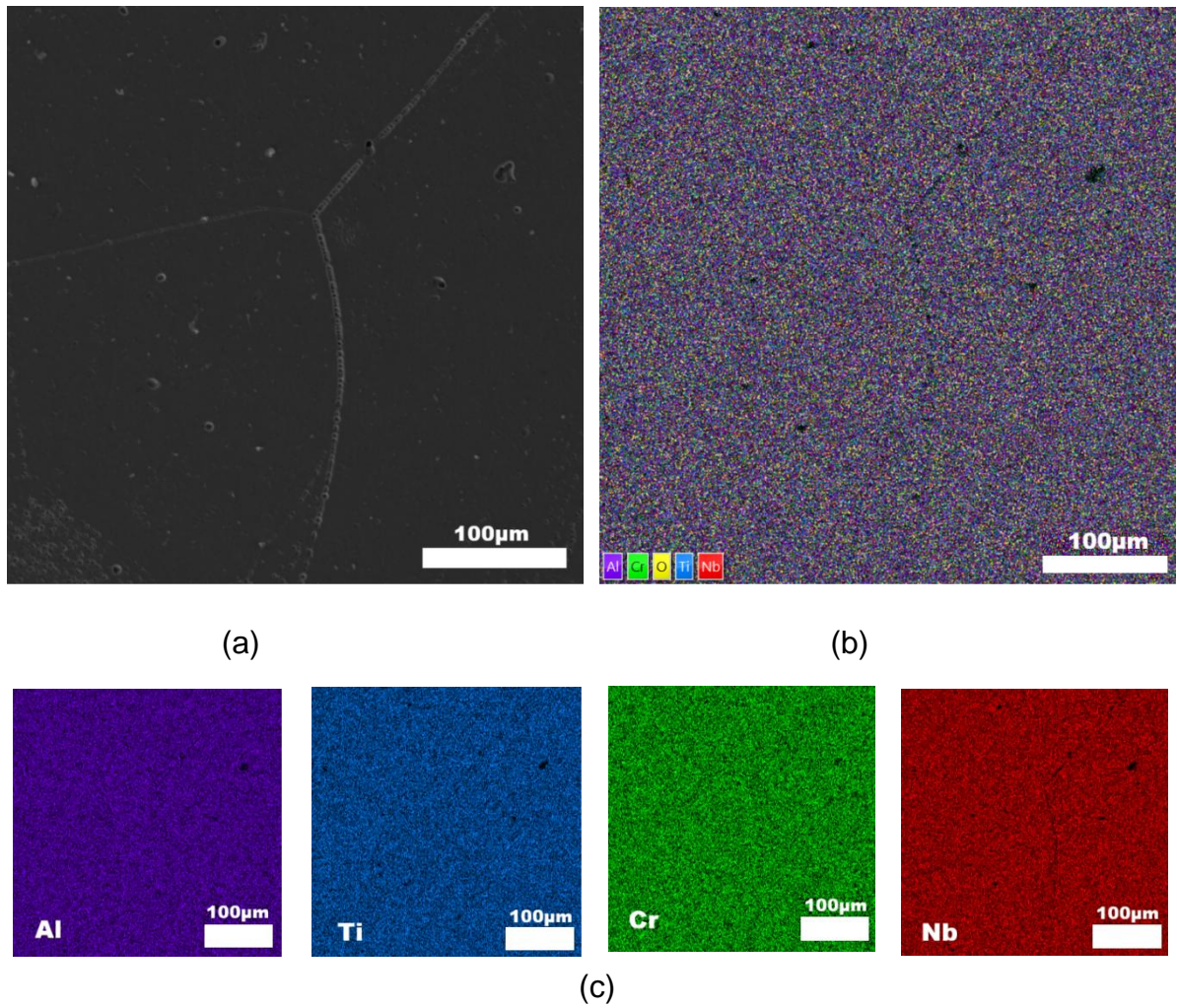
Como a análise por EDS-mapeamento da condição tratada termicamente a 1200°C por 20h indicou empobrecimento acentuado de Nb e enriquecimento de Ti, foi realizado um novo mapeamento composicional em outra região do lingote.

O objetivo dessa nova análise foi verificar se esse comportamento se reproduz em diferentes áreas da amostra e avaliar, de forma mais representativa, a extensão da heterogeneidade química após o tratamento térmico.

Essa etapa adicional foi importante porque os resultados obtidos na região inicialmente analisada poderiam corresponder a uma variação composicional localizada, e não necessariamente ao comportamento global da liga nessa condição.

Nesse contexto, a Figura 25 apresenta o mapeamento elementar da região adicional investigada, enquanto a Tabela 15 mostra os dados semiquantitativos correspondentes.

Figura 25 - Análise composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, por EDS. (a) Imagem MEV; (b) mapeamento geral; (c) mapas elementares por elementos



Fonte: Do autor.

Tabela 15 - Composição elementar em (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, obtida a partir da análise por EDS-mapeamento

Elementos	Composição	Composição	Composição nominal versus EDS-mapa
	Nominal	EDS-mapa	
Al	12,50	11,45	Discreto empobrecimento
Ti	37,50	39,55	Discreto enriquecimento
Cr	12,50	12,15	De acordo com a composição nominal
Nb	37,50	36,85	Discreto empobrecimento

Fonte: Do autor.

A análise composicional por EDS-mapeamento da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al tratada termicamente a 1200°C por 20h, realizada em outra região, evidencia uma região com composição significativamente mais próxima da nominal quando comparada à região anterior.

A Tabela 15 indica que os teores obtidos foram: 11,45 at.%Al, 39,55 at.%Ti, 12,15 at.% Cr e 36,85 at.%Nb, indicando apenas discreto empobrecimento de Al e Nb e discreto enriquecimento de Ti e Cr, essencialmente de acordo com o valor nominal.

Esses resultados sugerem que o tratamento térmico prolongado promoveu homogeneização química mais efetiva em determinadas regiões do lingote, embora não de maneira uniforme em toda a amostra. A comparação com o mapeamento anterior da condição de 20h (Figura 24) mostra que ainda persistem variações composicionais locais, especialmente associadas ao Nb, elemento de elevado ponto de fusão e maior tendência à segregação.

Assim, a Figura 25 e a Tabela 15 reforçam que, mesmo após 20h, a liga pode apresentar diferentes graus de homogeneização ao longo do lingote fundido, refletindo a influência da heterogeneidade química herdada da solidificação.

5.3.2.3 Segregação do Nb e heterogeneidade composicional na liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al

Os resultados da análise microestrutural e composicional da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al indicam que a persistência de heterogeneidades químicas locais está diretamente relacionada ao comportamento do Nb no sistema. Tal heterogeneidade pode ser observada nos mapeamentos da discussão anterior, para fins de análise, a Tabela 16 resume os resultados anteriores.

Tabela 16 - Síntese da composição elementar média (at.%) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al por EDS-mapeamento, evidenciando a variação composicional de Al, Ti, Cr e Nb em relação à composição nominal

Condição	Figura	Tipo	Al (at.%)	Ti (at.%)	Cr (at.%)	Nb (at.%)
Nominal	-	-	12,50	37,50	12,50	37,50
Bruta de fusão (dendritas)	19	Mapa	9,98	42,51	10,43	37,08
Bruta de fusão	20	Mapa	13,52	42,32	14,43	29,73
Tratamento térmico por 1h	22	Mapa	12,54	37,81	12,84	36,81
Tratamento térmico por 10h	23	Mapa	12,43	38,38	12,57	36,62
Tratamento térmico por 20h	25	Mapa	11,45	39,55	12,15	36,85
Tratamento térmico por 20h (região pobre em Nb)	24	Mapa	12,44	45	13,19	29,37
Média de todas as condições	-	-	12,06	40,9283	12,6017	34,41
Desvio Padrão	-	-	1,11	2,55	1,20	3,44

Fonte: Do autor.

A Tabela 16 evidencia que, entre os elementos constituintes da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, o Nb e o Ti são os que apresentam as maiores variações composicionais ao longo das condições analisadas, fato confirmado pelos maiores valores de desvio padrão, de 3,44 at.% para o Nb e 2,55 at.% para o Ti, superiores aos observados para Al (1,11 at.%) e Cr (1,20 at.%). Além disso, a composição média de Nb considerando todas as condições avaliadas foi de 34,41 at.%, portanto inferior à composição nominal de 37,50 at.%, enquanto o Ti apresentou média de 40,93 at.%, acima do valor nominal.

Esse comportamento indica que a heterogeneidade química da liga está fortemente associada à segregação do Nb, cuja distribuição não ocorre de forma uniforme ao longo do material.

Como consequência, nas regiões de matriz pobre em Nb observa-se, de maneira compensatória, enriquecimento em Ti, tornando mais evidente a relação

inversa entre esses dois elementos. Desse modo, os resultados resumidos na Tabela 16 reforçam que a segregação do Nb e o enriquecimento relativo de Ti constituem a heterogeneidade composicional da liga, mesmo após os tratamentos térmicos.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do Nb apresentar elevado ponto de fusão e maior tendência à segregação durante a solidificação, o que favorece sua permanência em regiões específicas do lingote e dificulta a obtenção de uma matriz quimicamente homogênea, mesmo após tratamentos térmicos prolongados.

Assim, a partir dos resultados resumidos na Tabela 16, torna-se importante discutir de forma mais específica a segregação do Nb e sua influência na distribuição elementar da liga.

A Figura 26 apresenta uma micrografia obtida por microscopia óptica, na qual se observa uma região mais escura e morfologicamente distinta em relação à matriz adjacente. Essa diferença sugere a presença de uma heterogeneidade localizada, indicando que a distribuição dos constituintes da liga não ocorreu de forma uniforme. A morfologia observada é compatível com segregação, associada ao enriquecimento em Nb com base nas análises composicionais.

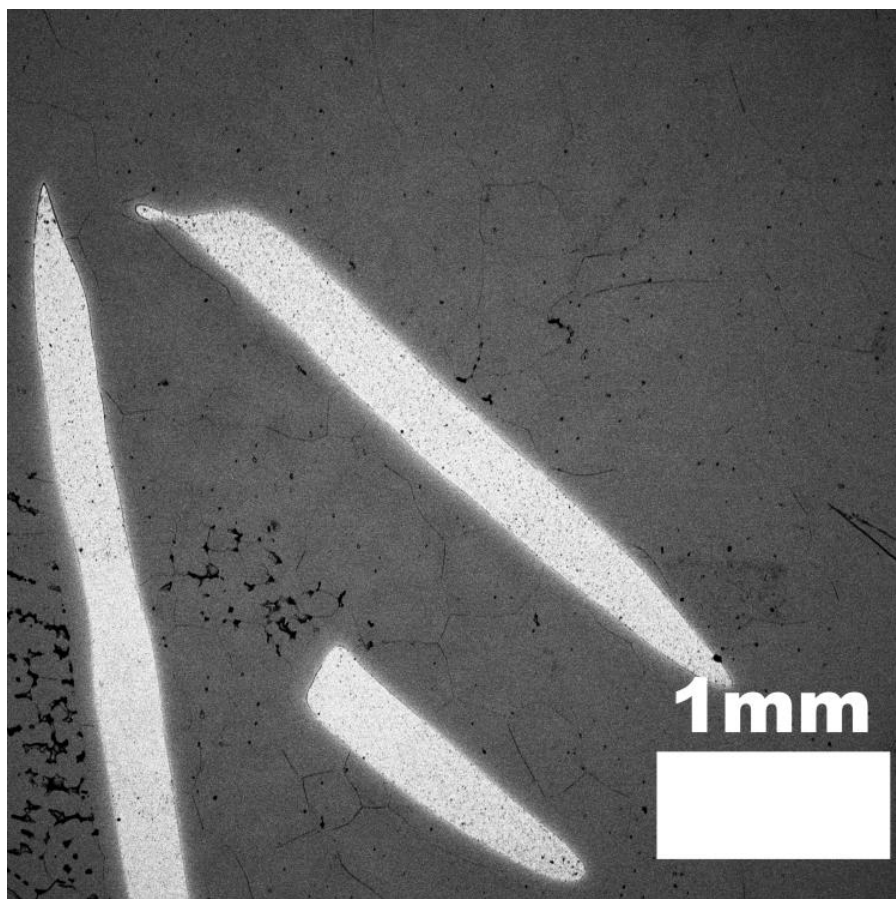
Figura 26 - Micrografia por microscopia óptica da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, evidenciando uma região mais escura e morfologicamente distinta da matriz, associada à segregação de Nb



Fonte: Do autor.

A Figura 27, obtida por MEV-BSE, reforça essa interpretação ao evidenciar regiões com contraste mais intenso na microestrutura, de modo que áreas ricas em elementos com maior número atômico tendem a se apresentar de forma mais clara (regiões brilhantes), como o Nb.

Figura 27 - Micrografia da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al obtida por MEV-BSE, mostrando regiões claras (associadas ao enriquecimento em Nb)



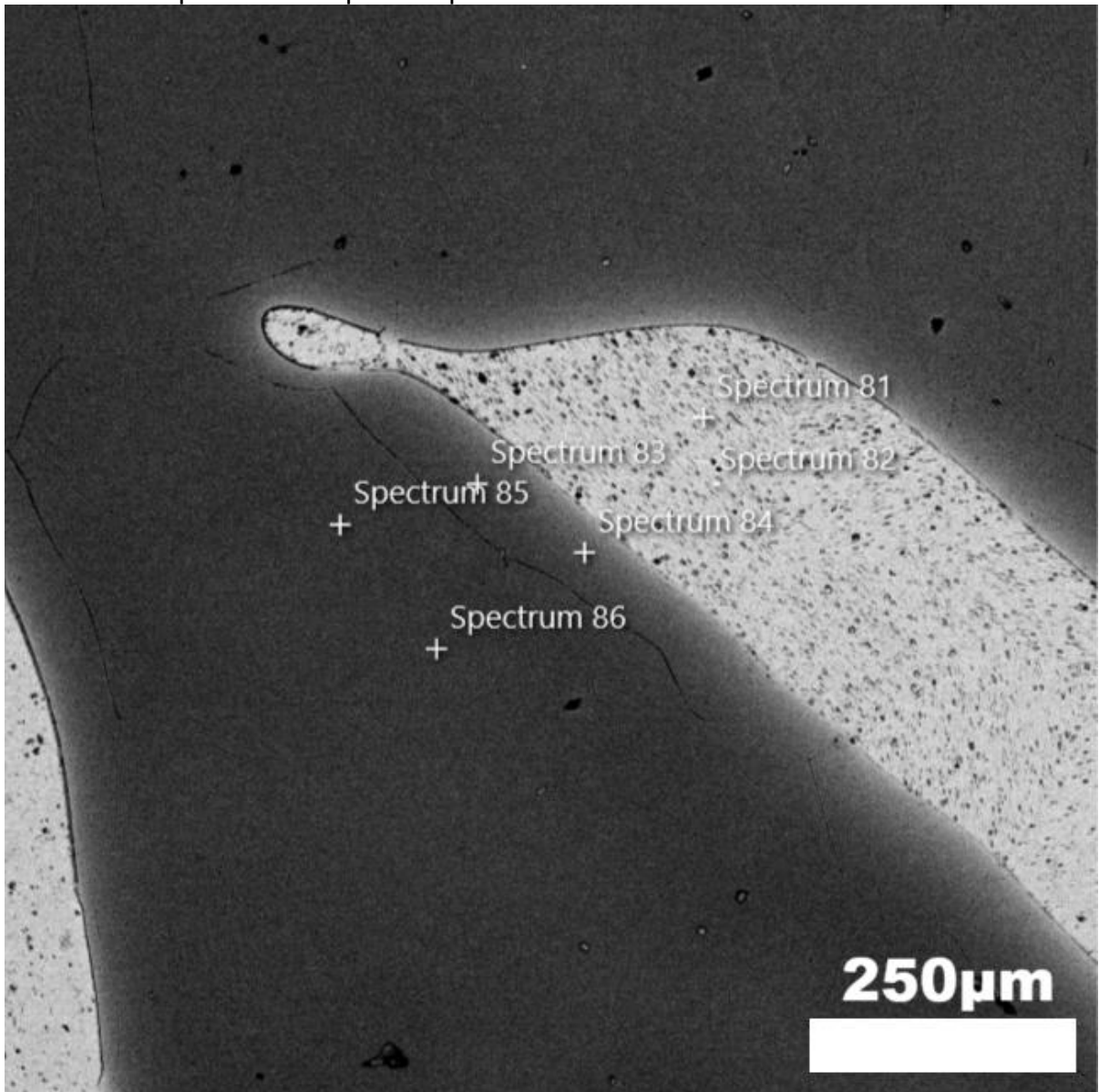
Fonte: Do autor.

Além disso, a barra de escala de 1 mm indica que essa segregação não se limita a pequenas regiões, podendo atingir dimensões consideráveis e ocupar fração significativa da área analisada. Esse resultado indica que o enriquecimento local em Nb pode afetar de forma relevante a homogeneidade química global do material.

Com o objetivo de detalhar quimicamente essas regiões, foi realizada análise pontual por EDS em pontos previamente selecionados na micrografia de MEV, conforme mostrado na Figura 28, e os resultados correspondentes foram reunidos na Tabela 17. A escolha desses pontos buscou representar regiões com contrastes

distintos, permitindo relacionar diretamente o aspecto visual observado na microestrutura com a composição química local.

Figura 28 - Micrografia de MEV da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al com indicação dos pontos selecionados para análise pontual por EDS



Fonte: Do autor.

Tabela 17 - Composição elementar em at.% obtida por EDS pontual, mostrando regiões de composição próxima à matriz da liga até áreas extremamente enriquecidas em Nb

Spectrum	Elementos			
	Al	Ti	Cr	Nb
81	0,49	0,06	0,13	99,32
82	0,45	0	0,08	99,47
83	12	37,11	11,46	39,43
84	10,9	34,17	10,04	44,9
85	12,7	39,14	13,04	35,12
86	12,79	38,67	12,78	35,76

Fonte: Do autor.

A correlação entre a Figura 28 e a Tabela 17 evidencia que a segregação do Nb é o principal fator associado à heterogeneidade composicional observada na liga. Os *spectrum*, indicados nos pontos 81 e 82, localizados na região mais clara da Figura 28, apresentaram 99,32 e 99,47 at.% de Nb, respectivamente, caracterizando regiões enriquecidas nesse elemento, com composição muito próxima à de Nb puro.

Os *spectrum*, indicados nos pontos 83 e 84, situados em regiões de transição, ainda exibem teores elevados de Nb, de 39,43 e 44,90 at.%. Por outro lado, os pontos 85 e 86 apresentam sutil empobrecimento, com maiores teores de Ti, Cr e Al e menores desvios em relação à composição nominal.

Em conjunto, os resultados microestruturais e composicionais indicam que a heterogeneidade da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al está diretamente relacionada à segregação do Nb, que permanece como o principal elemento associado a essas variações mesmo após os tratamentos térmicos.

A Tabela 16 mostra que Nb e Ti são os elementos com maior variação composicional, enquanto as Figuras 26 e 27 evidenciam regiões segregadas distintas da matriz. Essa interpretação é reforçada pela análise pontual por EDS apresentada na Figura 28 e na Tabela 17, que identificou áreas fortemente enriquecidas em Nb. Assim, embora os tratamentos térmicos tenham reduzido parte da heterogeneidade proveniente da solidificação, observa-se que ainda não foram suficientes para eliminá-la completamente.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 29 mostra os espectros de difração de raios X (DRX) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, nas condições: bruta de fusão, tratada termicamente a 1200°C por 1h, 10h e 20h.

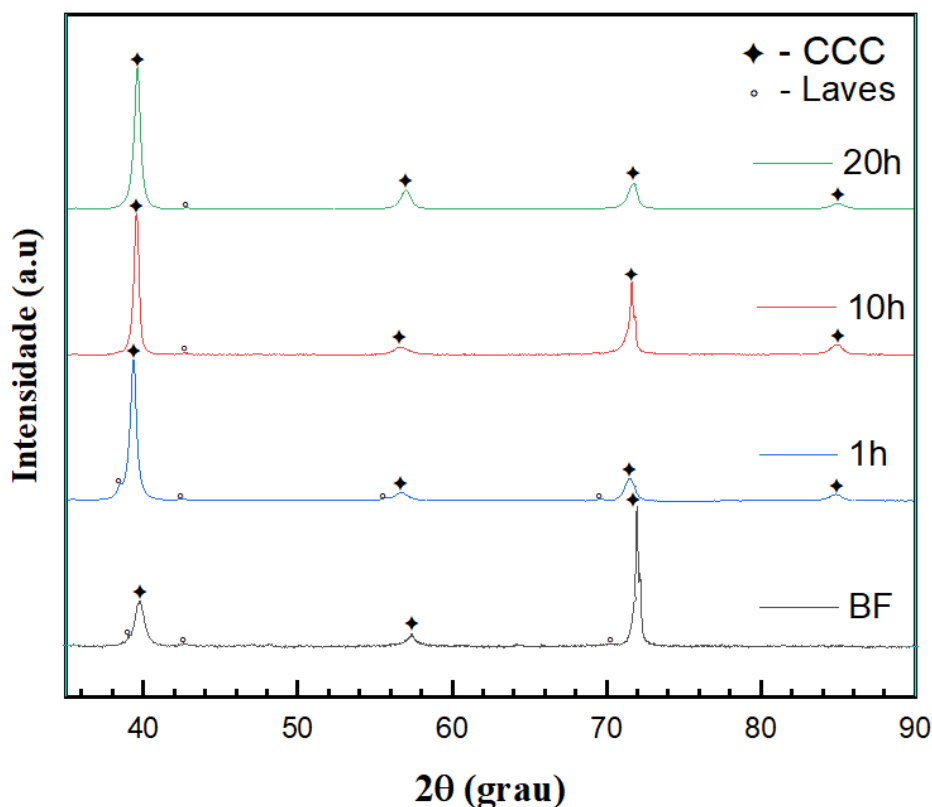
A identificação das fases cristalinas ocorreu mediante comparação dos picos observados com bancos de dados cristalográficos padrão, provenientes da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e literatura pertinente (13,28,45,74,89-93).

As simulações termodinâmicas (Thermo-Calc®) previram a formação de uma fase ordenada do tipo CCC_B2 para a composição em estudo. Contudo, estudos prévios em ligas semelhantes na literatura (13,89,94) reportam apenas a fase CCC desordenada.

É importante ressaltar, no entanto, que Panina *et al.* (95) atribuiu a fase B2 a picos de difração que se manifestaram nas mesmas posições 2θ deste trabalho, indicando que pode ter ocorrido uma sobreposição dos picos fundamentais.

Diante dessa complexidade e da necessidade de discernir entre a fase CCC_A2 desordenada e a B2 ordenada, uma vez que a fase CCC_B2 prevista é, na verdade, uma combinação de ambas (23,53), essa análise adotou a presença das fases CCC_A2 e Laves, desconsiderando a B2 ordenada.

Figura 29 - Difração de raios X da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al para as condições: bruta de fusão, tratada termicamente a 1200°C por 1h, 10h e 20h



Fonte: Do autor.

A fase Cúbica de Corpo Centrado (CCC) constitui-se como a matriz estrutural nas condições estudadas. Os picos de difração foram identificados em ângulos 2θ na faixa de 39-40°, 57-58°, 71-72° e 85° (13,28,45,74,90,91).

A presença de uma matriz CCC numa liga de alta entropia proporciona uma otimização em suas propriedades mecânicas, levando a aplicações em que as exigências de alta resistência mecânica e à oxidação são demandadas em altas temperaturas (13,19,29,30,71,91).

A Fase Laves foi identificada como uma fase intermetálica, que se caracteriza por sua dureza e fragilidade. Sua formação é particularmente favorecida pela presença de elementos como Cr, Nb e em alguns casos Ti no sítio atômico do Nb.

Os picos de difração característicos desta fase foram observados em ângulos 2θ de aproximadamente 38-39°, 42-43°, 57-58° e 70° (89,92,93,96).

Na condição bruta de fusão, a fase majoritária é composta pela fase CCC, todavia, a detecção da fase Laves mostra-se especialmente complexa. Embora seja possível sugerir a presença de picos em posições características da fase Laves, sua

intensidade é muito baixa, indicando que a fase Laves aparenta estar presente nos picos 38-39°, 42-43° e 70°.

Após 1h de tratamento térmico, a fase CCC preserva sua dominância estrutural e observa-se também a presença da fase Laves, com picos de baixa intensidade.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico por 10h a 1200°C, observa-se a permanência da fase CCC, como matriz majoritária da liga, ainda acompanhada por picos de baixa intensidade atribuídos à fase Laves. Em comparação com a condição por 1h, nota-se redução da intensidade desses picos, o que sugere diminuição da fração detectável dessa fase intermetálica, com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Esse resultado indica que, após 10h, a microestrutura já apresenta avanço no processo de estabilização da matriz CCC, com menor contribuição difratométrica associada à fase Laves. Do ponto de vista microestrutural, esse comportamento é relevante, pois sugere redução de uma fase reconhecidamente dura e frágil, o que pode favorecer uma combinação mais equilibrada entre resistência mecânica e tenacidade da liga.

De forma semelhante, na condição tratada termicamente a 1200°C por 20h, observa-se novamente a manutenção da fase CCC como matriz majoritária da liga, ainda acompanhada por picos de baixa intensidade atribuídos à fase Laves. Em comparação com as condições anteriores, esses picos tornam-se ainda menos intensos, o que reforça a indicação de diminuição da fração detectável dessa fase com o aumento do tempo de tratamento térmico. Assim, após 20h, a microestrutura permanece predominantemente constituída pela fase CCC, com contribuição difratométrica discreta da fase Laves.

Em conjunto, os resultados de DRX da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al mostram que, nas condições avaliadas, a matriz permanece majoritariamente CCC, acompanhada por picos de baixa intensidade atribuídos à fase Laves.

Além disso, os difratogramas sugerem diminuição da intensidade desses picos com o aumento do tempo de tratamento térmico, indicando redução da fração detectável dessa fase.

Esse resultado é relevante do ponto de vista microestrutural, uma vez que a fase Laves corresponde a um intermetálico associado à fragilidade. Assim, sua redução com o aumento do tempo de tratamento térmico pode favorecer uma

condição microestrutural mais equilibrada, com reflexos positivos sobre a ductilidade, a tenacidade e o desempenho da liga em alta temperatura.

5.5 DUREZA E MICRODUREZA

A Tabela 18 apresenta os valores médios de dureza e microdureza da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, nas condições bruta de fusão e tratada termicamente a 1200°C por 1h, 10h e 20h, e observa-se coerência com as transformações microestruturais previstas pela simulação.

O objetivo dos tratamentos térmicos foi à obtenção de uma microestrutura monofásica, caracterizada por uma estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC), partindo de uma condição inicial bruta de fusão, tipicamente de características dendríticas e não homogênea, incluindo a presença da fase de Laves.

Ressalta-se que a simulação termodinâmica da liga demonstra a presença das fases para cada temperatura, e com isso foi possível prever a fase CCC, dentre as fases previstas, a qual tem como característica a maior ductilidade e menor dureza.

Os resultados demonstram que tanto a dureza quanto a microdureza diminuiram progressivamente com o aumento do tempo de tratamento térmico (Tabela 18), confirmando a eficácia do processo em reduzir as características de endurecimento.

Tabela 18 - Medidas de microdureza e dureza da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al

Condições da liga	Microdureza (HV)	Dureza (HRC)
Bruta de Fusão	404±2,4	40±1,4
Tratamento térmico: 1200°C - 1h	385±4,0	39±2,4
Tratamento térmico: 1200°C- 10h	378±6,1	38±0,6
Tratamento térmico: 1200°C- 20h	366±2,3	34±1,8

Fonte: Do autor.

A Tabela 18 mostra que o aumento do tempo de tratamento térmico a 1200°C, promove redução da microdureza e da dureza da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al.

É comum que ligas, na condição bruta de fusão, exibam uma microestrutura dendrítica e interdendrítica, resultantes do resfriamento fora de equilíbrio termodinâmico durante a solidificação, o que promove a segregação de elementos de liga (27). Tal heterogeneidade microestrutural contribui para elevada dureza e microdureza (84).

Há outros mecanismos capazes de promover o endurecimento, especificamente na liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, como a presença de elementos como Nb e Cr, que propiciam a formação da fase Laves (18,19,89), a qual é reconhecidamente um intermetálico associado ao endurecimento e intrinsecamente à fragilidade. Davidson e Chan (18) demonstram o efeito da precipitação de Cr_2Nb (fase Laves) na dureza e na tenacidade à fratura em ligas do sistema Nb-Cr-Ti-Al.

A redução na dureza, observada neste trabalho, em função do tempo do tratamento térmico, pode ser atribuída a diversos fatores como: a temperatura de 1200°C promove uma difusão atômica no interior da liga, permitindo a dissolução de regiões segregadas e a reabsorção de compostos intermetálicos indesejáveis, como a fase Laves, pela matriz principal. O processo de homogeneização e transformação microestrutural, que leva de uma morfologia dendrítica (condição bruta de fusão) a uma estrutura mais homogênea, também é associado a uma diminuição da dureza e microdureza do material.

Adicionalmente, os tratamentos térmicos promoveram um alívio de tensões residuais, que por sua vez, permite uma diminuição significativa da dureza e um incremento da ductilidade da liga.

Observa-se que a redução da dureza e microdureza não ocorrem com a mesma intensidade, embora ambos apresentem tendência decrescente com o aumento do tempo de tratamento térmico.

A dureza (em HRC) apresenta queda mais acentuada do que a microdureza (em HV), especialmente nas condições de maior tempo de tratamento. Esse comportamento se torna mais evidente quando os valores experimentais são comparados com aqueles estimados por tabelas de conversão entre as escalas HRC e HV, mostra que a correspondência entre esses parâmetros não é exata para a liga estudada (97-99).

Essa diferença pode ser entendida a partir da sensibilidade distinta de cada método às alterações microestruturais promovidas pelo tratamento térmico. De modo geral, a microdureza diminui de forma mais gradual ao longo das condições

analisadas, enquanto a dureza apresenta redução mais acentuada, principalmente na condição tratada por 20 h, como indicado pela comparação com a Tabela 19 de conversão entre HRC e HV (97,98).

Tabela 19 - Valores de conversão entre dureza Rockwell C (HRC) e microdureza Vickers (HV), utilizados para comparação com os resultados experimentais da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al

Tabela de Conversão HRC para HV	
HRC	HV
40	392
39	382
38	372
37	363
36	354
35	345
34	336

Fonte: Adaptado de (98).

A comparação entre os valores experimentais da Tabela 18 e aqueles obtidos pela Tabela 19 de conversão HRC-HV, mostra que não há correspondência exata, o que é previsto de acordo com a literatura (97,98).

Em todas as condições analisadas, os valores de microdureza medidos foram superiores aos valores estimados por conversão a partir de HRC, sendo essa diferença mais evidente nas condições em tempos mais longos. Esse resultado é coerente com o fato de que as Tabelas de conversão fornecem apenas valores aproximados, estabelecidos para materiais e condições padronizadas, e, por isso, não representam de forma precisa os efeitos da heterogeneidade microestrutural da liga estudada (98).

Além disso, como os ensaios de dureza e microdureza avaliam volumes distintos do material, a dureza HRC tende a refletir de forma mais direta a resposta mecânica global, enquanto a microdureza HV é mais sensível ao comportamento local da matriz (97,99).

Dessa forma, a variação entre os valores indica que o amolecimento do material se manifesta de forma mais intensa na resposta mecânica global do que na

resposta local. Esse comportamento sugere maior sensibilidade do ensaio macroscópico em relação às alterações microestruturais, como crescimento de grão e redução da densidade de contornos.

As medidas de microdureza foram realizadas com as indentações preferencialmente no interior dos grãos, com o objetivo de avaliar de forma mais direta a resposta mecânica da matriz e reduzir a influência das heterogeneidades associadas aos contornos de grão.

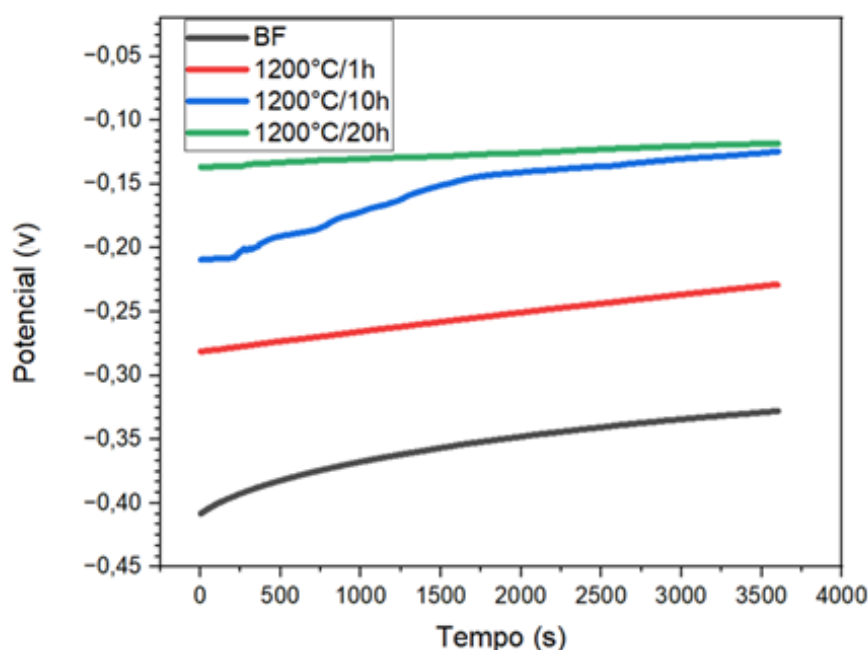
Esse critério ajuda a explicar a diferença observada entre os valores de microdureza e dureza, uma vez que a microdureza passa a refletir predominantemente o comportamento local intragranular, enquanto a dureza, por envolver um volume maior de material, representa de forma mais ampla a resposta global da microestrutura, incluindo tamanho de grão, densidade de contornos e outras heterogeneidades microestruturais.

Deste modo, a diferença entre os valores de dureza e microdureza pode ser relacionada ao efeito do tamanho de grão sobre a resistência mecânica. Em geral, a diminuição do tamanho de grão aumenta a dureza, pois eleva a densidade de contornos e dificulta o movimento de discordâncias, em contrapartida, o crescimento de grão promovido pelo tratamento térmico reduz essa barreira e favorece o amolecimento da microestrutura. Esse comportamento é descrito pela relação de Hall–Petch e permanece válido até faixas muito pequenas de tamanho de grão (100,101).

5.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O Potencial de Circuito Aberto (Eocp) é o potencial elétrico natural que uma amostra metálica adquire quando imersa em um eletrólito sem aplicação de corrente externa, representando o equilíbrio termodinâmico instantâneo entre as reações de oxidação e redução na superfície (55). A Figura 30 mostra as curvas representativas para o Eocp da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al nas condições bruta de fusão, tratada termicamente a 1200°C por 1h, a 1200°C por 10h e a 1200°C por 20h.

Figura 30 - Curvas de Eocp da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al nas condições bruta de fusão, tratada termicamente a 1200°C por: 1h, 10h e 20h



Fonte: Do autor.

A determinação do Eocp pelo programa Nova 2.1.7 foi realizada mediante a média dos dados coletados nos últimos 60 segundos de aquisição. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores de Eocp obtidos

Parâmetro	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - Bruta de Fusão	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - 1200°C/1h	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - 1200°C/10h	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - 1200°C/20h
Eocp (V)	-0,354 ± 0,026	-0,281 ± 0,0545	-0,127 ± 0,0150	-0,119 ± 0,0265

Fonte: Do autor.

Os potenciais de circuito aberto (E_{ocp}) apresentam deslocamento para valores mais positivos com o aumento do tempo de tratamento térmico, indicando uma tendência de enobrecimento eletroquímico da liga em relação à condição bruta de fusão. A condição bruta de fusão exibe o valor mais negativo, de $-0,354$ V, enquanto o tratamento a 1200°C por 1 h eleva esse potencial para $-0,281$ V. Para tempos mais longos, os valores atingidos são $-0,127$ V para 1200°C por 10 h e $-0,119$ V para 1200°C por 20 h.

Dessa forma, se observa progressão do E_{ocp} com o tempo de tratamento térmico. A Tabela 20 indica que a condição de 20 h apresenta o valor menos negativo entre as amostras analisadas. No entanto, a diferença entre 10 h e 20 h é pequena, o que sugere que ambas as condições exibem comportamento muito próximo sob esse critério. Assim, a interpretação mais adequada é a de uma melhora progressiva do E_{ocp} com o tratamento térmico, com ganho discreto adicional em 20 h.

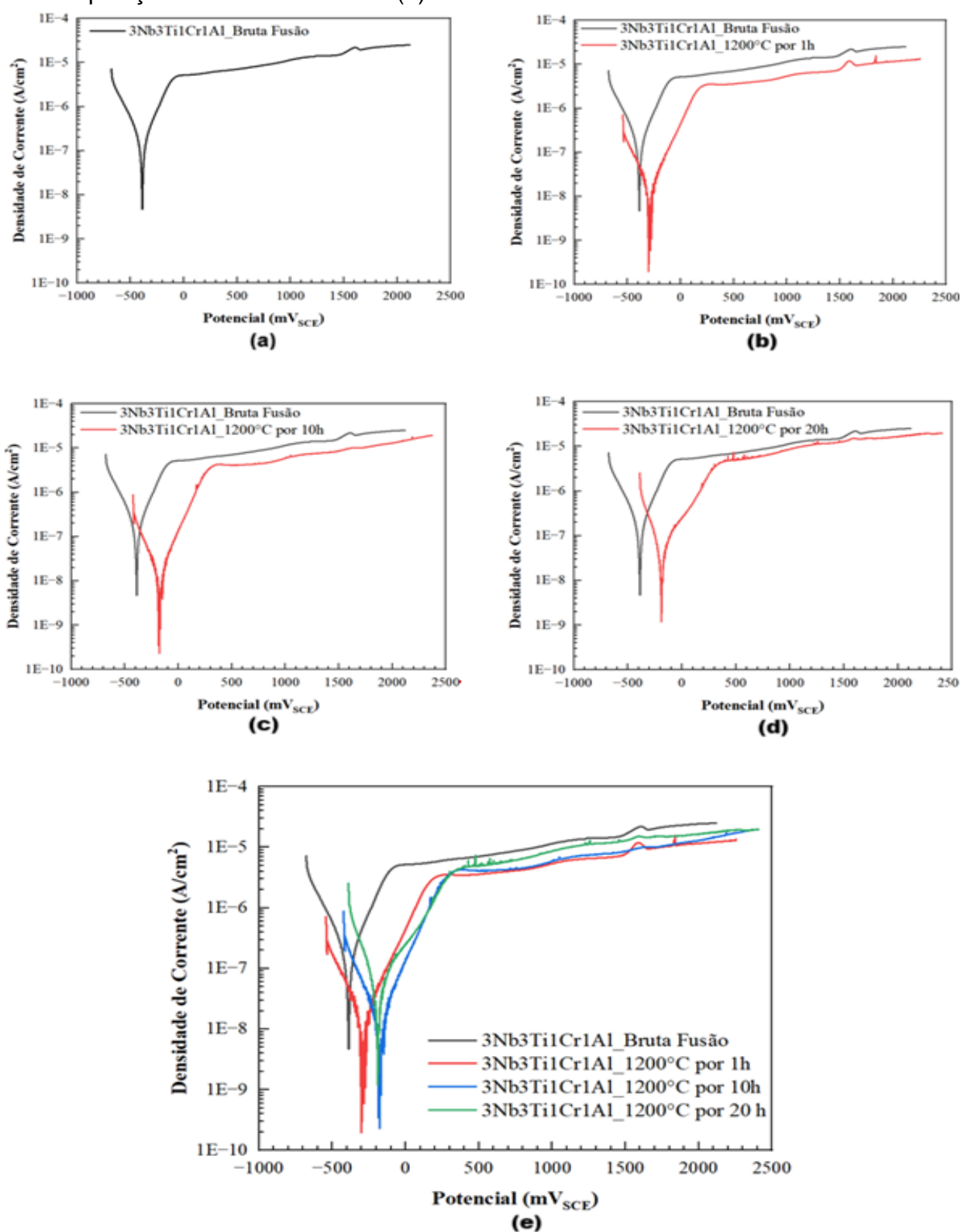
A análise das curvas de potencial em função do tempo mostra ainda que as condições tratadas por 10 h e 20 h apresentam comportamento mais nobre do que as amostras Bruta de Fusão e 1200°C por 1 h. Entretanto, considerando a proximidade entre os valores médios de E_{ocp} para 10 h e 20 h, a eventual superioridade de uma dessas condições deve ser discutida de forma conjunta com os demais parâmetros eletroquímicos, a serem apresentados adiante.

A Curva de Polarização Linear (PPL) é uma ferramenta eletroquímica de grande valor, permitindo a quantificação de parâmetros que descrevem a interação material-ambiente.

O potencial de corrosão (E_{corr}) é determinado durante o ensaio de PPL, sendo o potencial no qual a corrente anódica é igual à corrente catódica em condições dinâmicas controladas, refletindo o estado estacionário de corrosão sob condições experimentais padronizadas (55).

As curvas (Figura 31) dos ensaios de polarização linear (PPL) estão apresentadas. A partir dessas curvas foram obtidos os parâmetros eletroquímicos, apresentados na Tabela 21.

Figura 31 - Curvas de polarização linear da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al nas condições bruta de fusão (a) e tratadas termicamente a 1200°C por 1 h (b), 10 h (c), 20 h (d) e sobreposição de todas as curvas (e)



Fonte: Do autor.

Tabela 21 - Parâmetros Eletroquímicos obtidos pelas curvas de polarização linear

Parâmetros	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - Bruta de Fusão	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - 1200°C/1h	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - 1200°C/10h	3Nb-3Ti-1Cr-1Al - 1200°C/20h
Ecorr(V)	-0,35 ± 0,03	-0,28 ± 0,08	-0,14 ± 0,05	-0,22 ± 0,02
Icorr (A.cm ⁻² .E-08)	11,60 ± 6,28	6,94 ± 0,83	1,88 ± 0,50	3,40 ± 1,11
TC (mm/ano.E-04)	9,32 ± 3,55	5,57 ± 0,67	1,51 ± 0,40	2,73E ± 0,89
Rp (Ω.E+05)	3,63 ± 1,47	6,95 ± 0,45	21,40 ± 5,58	12,00 ± 4,39
βa (V/dec)	0,18 ± 0,006	0,20 ± 0,006	0,22 ± 0,03	0,25 ± 0,01
βc(V/dec)	0,21 ± 0,006	0,25 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,003
Ipass (A.cm ⁻² .E-06)	9,80 ± 0,79	6,33 ± 0,80	6,98 ± 0,73	8,83 ± 2,73

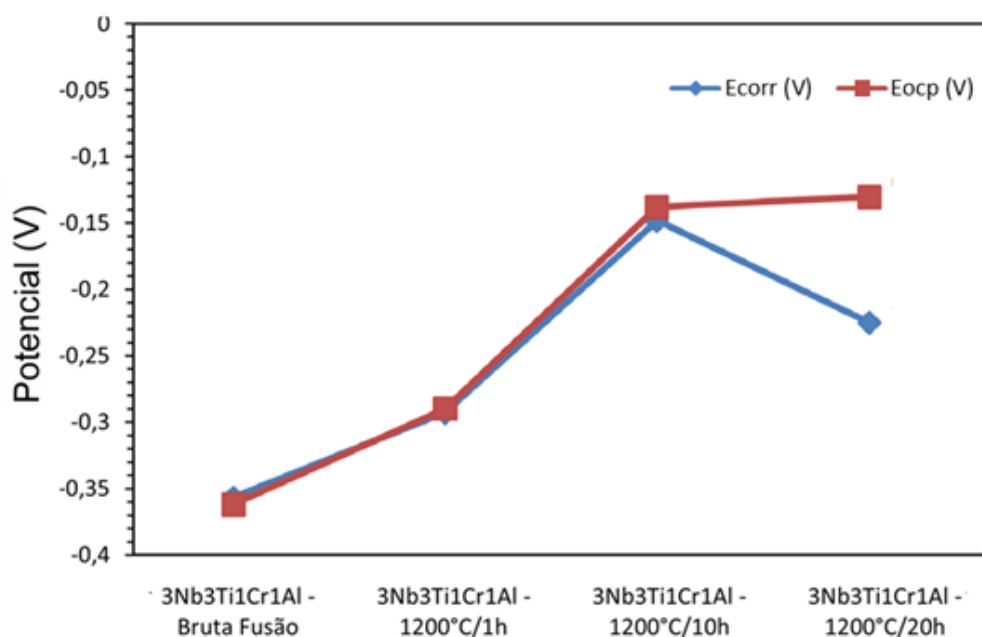
Fonte: Do autor.

Legenda: Ecorr=potencial de corrosão; Icorr=densidade de corrosão; TC=taxa de corrosão; Rp= Resistencia à polarização; βa=coeficiente anódico de Tafel; βc= coeficiente catódico; Ipass= densidade de corrente de passivação

Cumprir destacar que o Eocp e o Ecorr não são parâmetros equivalentes, embora ambos estejam relacionados ao comportamento eletroquímico do material. O Eocp corresponde ao potencial espontâneo do sistema quando imerso no eletrólito, sem aplicação de polarização externa, refletindo o estado de equilíbrio eletroquímico momentâneo da superfície. Já o Ecorr é associado à condição em que as correntes anódica e catódica se igualam, sendo obtido a partir da análise da resposta de polarização, onde se aplica potencial externo. Assim, embora valores mais positivos de Eocp e Ecorr geralmente indiquem maior nobreza superficial, eles representam informações distintas e devem ser interpretados de forma complementar.

Pela Figura 31 e 32 é possível observar que os potenciais Ecorr seguem uma tendência similar aos potenciais de Eocp, tornando-se progressivamente mais positivos (mais nobres) com o aumento do tempo de tratamento térmico até 10 horas, indicando maior estabilidade termodinâmica da liga.

Figura 32 - Variação dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e de circuito aberto (E_{ocp}) da liga 3Nb-3Ti-1Cr-1Al nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente a 1200°C por 1 h, 10 h e 20 h



Fonte: Do autor.

Na condição Bruta de Fusão, o E_{corr} é o mais negativo (-0,35 V) do que as condições dos tratamentos térmicos utilizadas, refletindo menor resistência à corrosão.

O tratamento a 1200°C por 1 hora melhora o E_{corr} (-0,28 V), em 10 horas a 1200°C, o E_{corr} (-0,14 V) aumenta consideravelmente, e em 20 horas o E_{corr} (-0,22 V) se torna menos nobre comparado às 10 horas, embora ainda mais positivo que as demais condições (Figura 32), caracterizando o segundo melhor comportamento eletroquímico. Essa evolução até 10 horas reforça a melhora termodinâmica, mas a inversão em 20 horas sugere mecanismos degradativos microestruturais que comprometem as propriedades eletroquímicas.

A densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), quantifica a taxa de degradação metálica por unidade de área, sendo o ponto onde as correntes anódica e catódica se igualam no potencial de corrosão. Este parâmetro é determinado por meio da aplicação da teoria de Stern-Geary, permitindo uma comparação da suscetibilidade à corrosão entre diferentes materiais, independentemente da área superficial da amostra (55).

A partir da I_{corr} , é possível calcular a taxa de corrosão (TC), que expressa a velocidade de degradação do material, tipicamente em milímetros por ano (mm/ano)

ou mils por ano (mpy). O cálculo da TC a partir da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) é padronizado pela norma ASTM G102 (73) e é uma métrica para prever a vida útil de componentes e para a seleção de materiais adequados a ambientes específicos, sendo, portanto, interessante na engenharia para a avaliação da durabilidade e segurança (55,73).

A condição bruta de fusão apresentou menor resistência à corrosão, apresentando valores elevados de I_{corr} ($11,6E-08 \text{ A.cm}^{-2}$) e taxa de corrosão ($9,32E-04 \text{ mm/ano}$), estabelecendo uma linha de base para a comparação com os tratamentos térmicos.

No tratamento térmico a 1200°C por 1 hora, evidenciou uma melhora na resistência à corrosão, I_{corr} ($6,94E-08 \text{ A.cm}^{-2}$) e taxa de corrosão ($5,57E-04 \text{ mm/ano}$).

No tratamento de 10 horas a 1200°C , observa-se a melhor condição quanto a resistência à corrosão, I_{corr} ($1,88E-08 \text{ A.cm}^{-2}$) e taxa de corrosão ($1,51E-04 \text{ mm/ano}$).

Porém, o tratamento térmico por 20 horas apresentou o segundo melhor desempenho eletroquímico entre as condições avaliadas, com valores de I_{corr} ($3,40E-08 \text{ A.cm}^{-2}$) e taxa de corrosão ($2,73E-04 \text{ mm/ano}$) superiores aos obtidos para a condição de 10 horas, mas inferiores aos observados nas condições bruta de fusão e de 1 hora. Dessa forma, embora o tratamento de 10 horas tenha promovido o melhor comportamento global, o tratamento de 20 horas ainda manteve uma condição mais favorável do que a bruta de fusão e a de 1 hora. Essa inversão na tendência da taxa de corrosão constitui uma evidência sólida do comportamento não linear, o qual sugere que, embora um tratamento inicial otimize a resistência à corrosão, um tempo prolongado pode ser prejudicial à integridade da resistência à corrosão da liga.

Além disso, a resistência à polarização (R_p), como se sabe, apresenta uma relação inversa em relação à taxa de corrosão (55).

A resistência de polarização (R_p) representa a resistência que a interface entre o metal e a solução aquosa oferece ao fluxo de corrente, quando pequenas variações de potencial elétrico são aplicadas nas proximidades do potencial de corrosão de circuito aberto (E_{corr}) (55).

Este parâmetro é inversamente proporcional à taxa de corrosão, o que significa que uma alta R_p indica uma maior resistência à degradação eletroquímica e

uma maior passividade do material. A R_p é, portanto, um indicador para o monitoramento e a quantificação da suscetibilidade à corrosão, oferecendo uma medida rápida e não destrutiva da resistência do material (55).

A condição de 1200°C por 10 horas, exibiu o maior valor de R_p ($21,4E+05 \Omega.cm^2$), indicando superior resistência à corrosão, em comparação as demais condições.

Contudo, no tratamento térmico de 20 horas, observa-se uma redução da R_p , em comparação com a condição de 10 horas ($21,4E+05 \Omega.cm^2$), apresentando um valor de R_p de $12E+05 \Omega.cm^2$, embora ainda seja superior ao da condição bruta de fusão ($3,63E+05 \Omega.cm^2$) e condição de 1 hora ($6,95 \pm 0,45 \Omega.cm^2$), caracterizando-se assim também como o segundo melhor. Dessa forma, observa-se que em tempos prolongados (20h), ocorre uma redução da resistência à corrosão.

Já a densidade de corrente de passivação (I_{pass}) é definida como a densidade de corrente elétrica mínima necessária para que um metal ou liga transite de um estado de corrosão generalizada para um estado passivo, no qual um filme de óxido protetor se estabelece na superfície. Este parâmetro marca o ponto crítico onde a densidade de corrente atinge seu valor estável e basicamente constante, indicando a transição para a proteção passiva (55).

Valores reduzidos de I_{pass} são indicativos de uma passivação eficiente e espontânea, refletindo a facilidade com que o material forma um filme de óxido estável e duradouro, o que resulta em uma redução significativa da taxa de corrosão. Inversamente, valores elevados de I_{pass} sugerem uma dificuldade na formação ou na manutenção da camada passiva, comprometendo, assim, a resistência à corrosão do material (55).

Desse modo, a densidade de corrente de passivação também revelou um comportamento não-linear ao longo dos diferentes tratamentos térmicos. O tratamento a 1200°C por 1 hora promoveu a menor I_{pass} ($6,33E-06 A.cm^{-2}$), indicando uma passivação mais rápida e efetiva para a liga nessa condição. Com o prolongamento do tratamento para 10 horas, a I_{pass} aumentou ($6,98E-06 A.cm^{-2}$) evidenciando uma degradação na capacidade de passivação.

No tratamento de 20 horas, observou-se um aumento de I_{pass} ($8,83E-06 A.cm^{-2}$), um valor próximo à condição bruta de fusão ($9,80E-06 A.cm^{-2}$). Essa regressão acentuada sugere que em tratamento térmico prolongado (20h), ocorre uma redução da capacidade de passivação da liga, possivelmente pela formação de

uma camada passivadora heterogênea, instável e menos protetora após tempos prolongados de tratamentos térmicos.

Ressalta-se que nas condições avaliadas, o processo de corrosão se restringe à etapa inicial de formação do filme passivo, até que a superfície atinja um estado de maior estabilidade eletroquímica. Uma vez estabelecida essa película, a corrente tende a permanecer baixa, indicando que o ataque corrosivo passa a ser efetivamente controlado pelo filme protetor formado. Assim, o comportamento observado nas curvas sugere que, após a passivação, a superfície da liga apresenta uma resposta eletroquímica eficiente e estável, sem evidência de ruptura macroscópica do filme passivo (Figura 31).

A significativa melhora na resistência à corrosão observada após 1 hora e 10 horas de tratamento térmico a 1200°C pode ser atribuída aos processos de otimização microestrutural, ou seja, dissolução de tensões térmicas e/ou ainda que o tratamento térmico foi capaz de promover:

Redução de Fases Laves: tende a liberar cromo e outros elementos passivadores para a matriz, contribuindo diretamente para a melhoria da passivação.

Homogeneização da Matriz CCC: nesse cenário, a alta temperatura favorece a difusão atômica, isso leva à dissolução de fases prejudiciais que estavam presentes na condição bruta de fusão e, conseqüentemente, a uma melhor distribuição dos elementos de liga, incluindo o cromo, na matriz. Uma matriz que se torna mais homogênea e enriquecida em cromo tem o potencial de otimizar a formação de um filme passivo mais denso, homogêneo e estável na superfície da liga.

Tais fatores podem levar à formação de um filme passivo mais estável em solução de NaCl, resultando na boa resistência à corrosão observada em 1 e 10 horas. A degradação da resistência à corrosão observada em tratamentos térmicos por 20 horas, mesmo com a diminuição da fase Laves, aponta para a possibilidade de atuação de um mecanismo mais complexo.

As simulações termodinâmicas indicaram a ausência da fase Laves em temperaturas elevadas, a exemplo de 1200°C, para a base de dados TCT15 (36), embora indicassem sua possível persistência em outras bases, todavia, em menor volume.

Um ponto de convergência entre essas predições foi o enriquecimento em alumínio da fase Laves com o aumento da temperatura (Tabela 6). Contudo, os

ensaios de difração de raios-X (DRX) revelaram que mesmo após 20 horas de tratamento térmico a 1200°C, um pico característico da fase Laves foi observado em aproximadamente 43° (2θ) (Figura 29). Outros picos da fase Laves diminuíram a intensidade ou até mesmo não foram observados, o que sugere uma redução global da quantidade da fase Laves com o tratamento térmico.

É possível que o tratamento térmico prolongado por 20 horas, também tenha propiciado tempo suficiente para o enriquecimento em alumínio da fase Laves residual. Nesse contexto, o resfriamento abrupto em água e gelo teria preservado a microestrutura, impedindo a difusão do alumínio que ocorreria em condições de resfriamento em equilíbrio, e assim mantendo-o retido na fase C14_LAVES.

Deste modo, o enriquecimento de alumínio na fase C14_LAVES situa-se como um fator hipotético para a deterioração e a não linearidade observadas nos parâmetros eletroquímicos.

Sabe-se que óxidos de alumínio (Al_2O_3), embora reconhecidamente protetores em uma vasta gama de ambientes, apresentam uma particular suscetibilidade à degradação na presença de íons cloreto, o que frequentemente culmina em corrosão localizada.

A hipótese central que se coloca é que a fase C14_LAVES, agora caracterizada por seu enriquecimento em alumínio, pode ser intrinsecamente mais vulnerável ao ambiente de solução de NaCl. Nesse cenário, inferimos que o Al_2O_3 formado sobre essa fase Laves, enriquecida em alumínio seria inerentemente menos protetor, possivelmente devido à sua estabilidade comprometida no ambiente de cloretos. Isso, por sua vez, contrasta com a formação de um filme passivo robusto que, em outras condições, sofreria uma quebra abrupta.

A notável ausência de uma quebra de filme passivo nas curvas de polarização linear (Figura 31) sugere que o mecanismo de corrosão não se alinha com a formação de corrosão por pite, iniciado por ruptura de um filme passivo.

Considera-se que a passivação seja metaestável e de baixa estabilidade, de modo que o processo corrosivo persiste até a formação de um filme passivo contínuo e aderente. Uma vez estabelecida essa película, a taxa de corrosão torna-se significativamente pequena, reduzindo a velocidade do ataque eletroquímico na superfície da fase Laves rica em Al. Esse comportamento é consistente com a presença de pequenos micropites, os quais se repassivam rapidamente (Figura

31d), indicando que a instabilidade local não evolui para uma ruptura macroscópica do filme passivo.

Dessa forma, apesar do alumínio ser um elemento formador de óxido protetor e benéfico em diversas ligas, sua presença concentrada em uma fase específica, a C14_LAVES, pode gerar um óxido de natureza vulnerável na presença de cloretos, comprometer a resistência à corrosão da liga.

Também é observado nas curvas de polarização linear (Figura 31) que em elevados valores de potenciais (aproximadamente 1500 mV), há início da quebra da camada passiva, que é rapidamente restaurada. Essa restauração se deve a camada passiva de dióxido de titânio (TiO_2), que confere proteção à liga, como sugerido em outros trabalhos (28,61).

Essa condição resultaria em um incremento descontrolado da corrente de corrosão, no entanto, é notável que, quando o TiO_2 começa a falhar, aparentemente o Nb promove a formação de seu óxido, o Nb_2O_5 (28,61).

O Nb_2O_5 demonstra uma estabilidade em elevados potenciais, resultando na repassivação da superfície (17,28,61,71). Assim, mesmo em potenciais elevados, o Nb_2O_5 é capaz de estabelecer uma nova barreira protetora ou reforçar a preexistente, impedindo a aceleração da corrosão.

6 CONCLUSÃO

Na condição bruta de fusão, observou-se uma morfologia dendrítica, segregação química e distribuição microestrutural não uniforme, com destaque para o enriquecimento localizado de Nb. Esse conjunto de características favorece diferenças locais de potencial e amplia a suscetibilidade à corrosão, indicando que parte importante das limitações funcionais da liga já se estabelece desde a solidificação.

Após os tratamentos térmicos, verificou-se redução progressiva da morfologia dendrítica, crescimento de grão, redistribuição dos elementos de liga e diminuição da heterogeneidade da matriz. O tratamento por 1 h foi suficiente para promover crescimento de grão, homogeneização parcial e forte atenuação da estrutura dendrítica. Na condição de 10 h, esses efeitos se tornaram mais evidentes, com maior uniformização microestrutural. Já na condição de 20 h, houve intensificação do crescimento de grão e maior evidência da formação de subgrãos, indicando transformações adicionais.

A análise conjunta da simulação termodinâmica e das técnicas experimentais mostrou coerência global entre a estabilidade de fases prevista e a resposta microestrutural observada. Os resultados de DRX indicaram predominância de matriz CCC, enquanto as análises por MO, MEV e EDS evidenciaram que, mesmo após os tratamentos térmicos, ainda persistem heterogeneidades e partições químicas, embora em menor intensidade quando comparadas à condição bruta de fusão.

Os tratamentos térmicos promoveram redução da dureza e da microdureza, devido à diminuição da heterogeneidade microestrutural, com a menor contribuição de constituintes endurecedores frágeis e com o crescimento de grão observado nas amostras tratadas.

Na condição de 20 h, embora tenha sido observado maior crescimento de grão e formação mais pronunciada de subgrãos, ainda permaneceram indícios de heterogeneidade composicional na matriz, reforçando que tempos prolongados não são suficientes para eliminar completamente os efeitos herdados da solidificação, especialmente aqueles associados à incorporação não homogênea do Nb.

Os resultados eletroquímicos demonstraram que os tratamentos térmicos melhoraram a resistência à corrosão da liga em relação à condição bruta de fusão, evidenciando o papel decisivo da homogeneização microestrutural na estabilização do comportamento eletroquímico. A condição de 10 h apresentou o melhor desempenho, representando o compromisso mais favorável entre homogeneização da matriz, reorganização microestrutural e eficiência eletroquímica. A condição de 20 h, embora ainda superior à bruta de fusão, indicou que o prolongamento do tratamento térmico não promove melhoria proporcional, que pode estar associada à permanência de fase Laves remanescente com enriquecimento de Al em temperaturas mais elevadas.

Dessa forma, este trabalho contribui para a compreensão do sistema Nb-Ti-Cr-Al e reforça que o controle do tratamento térmico é decisivo para ajustar a relação entre microestrutura, dureza e resistência à corrosão em ligas multicomponentes refratárias.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a quantificação das fases presentes, por meio de refinamento de Rietveld.
- Avaliação da evolução microestrutural em tratamentos térmicos com tempos mais longos, superiores a 20 h, a 1200°C, considerando que ligas com maior entropia configuracional podem apresentar cinética difusional mais lenta. Nesse contexto, as transformações microestruturais tendem a ocorrer de forma mais gradual, o que justifica a avaliação de tempos mais prolongados.
- Ampliar a investigação eletroquímica, empregando técnicas complementares, como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e caracterizar as superfícies após os ensaios eletroquímicos.
- Estudar novas rotas de processamento como a metalurgia do pó, visando minimizar os efeitos herdados da solidificação e melhorar a uniformidade microestrutural do material.
- Realizar análises térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), para identificar eventos térmicos associados a transformações de fase.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ NONATO, Raphael Basilio Pires; RESTIVO, Thomaz Augusto Guisard. A short review on high-entropy alloys (HEAs). **Anais SEV7N**, 21 mar. 2024. DOI: 10.56238/sevenVmulti2024-052.
- ² JÚNIOR, Luiz Gonzaga Martins. **Fases de alta entropia com menor densidade combinando metais refratários com Al e Ti**. Mestrado em Caracterização e Aplicação de Materiais—São Carlos: Universidade de São Paulo, 6 jul. 2020.
- ³ SOUSA, Gustavo Henrique. **Caracterização microestrutural e mecânica da liga de alta entropia CrMnFeCoNi conformada por laminação**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2019.
- ⁴ ZHANG, Y. *et al.* Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. **Advanced Engineering Material**. junho de 2008;10(6):534–8
- ⁵ YEH, J. W. *et al.* Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299–303, maio 2004.
- ⁶ MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. Vol. 122, Acta Materialia. **Elsevier Ltd**; 2017. p. 448–511
- ⁷ TSAI, Ming-Hung; YEH, Jien-Wei. High-Entropy Alloys: A Critical Review. **Materials Research Letters**, v. 2, n. 3, p. 107–123, 3 jul. 2014.
- ⁸ YEH, J. W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. **JOM**. dezembro de 2013;65(12):1759–71.
- ⁹ CAO, B. X. *et al.* Refractory alloying additions on the thermal stability and mechanical properties of high-entropy alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 797, p. 140020, out. 2020.
- ¹⁰ GEORGE, Easo P.; RAABE, Dierk; RITCHIE, Robert O. High-entropy alloys. **Nature Reviews Materials**, v. 4, n. 8, p. 515–534, 18 jun. 2019.
- ¹¹ WANG, Yan Qing *et al.* Study on Microstructure of Several Nb-Ti-Cr-Al as-Cast Alloys. **Advanced Materials Research**, v. 581–582, p. 504–509, out. 2012.
- ¹² LIU, Y. Q. *et al.* Phase diagram calculations of Al–Cr–Nb–Ti quaternary system. **Materials Research Innovations**, v. 18, n. sup2, p. S2-573-S2-578, maio 2014;
- ¹³ SENKOV, O. N. *et al.* Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. **Acta Materialia**, v. 61, n. 5, p. 1545–1557, mar. 2013.

- ¹⁴ FU, Y. *et al.* Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys. Vol. 80, **Journal of Materials Science and Technology**. Chinese Society of Metals; 2021. p. 217–33.
- ¹⁵ KANYANE, Lehlogonolo Rudolf *et al.* Heat-treatment effect on anti-corrosion behaviour and tribological properties of LENS in-situ synthesized titanium aluminide. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, v. 5, n. 2, p. 153–161, jun. 2022.
- ¹⁶ ÖZTÜRK, Sultan *et al.* Effect of titanium addition on the corrosion behavior of CoCuFeNiMn high entropy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 903, p. 163867, maio 2022.
- ¹⁷ CHEN, H. *et al.* Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 206–215, mar. 2016.
- ¹⁸ DAVIDSON, D. L.; CHAN, K. S. The fatigue and fracture resistance of a Nb-CrTi-Al alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30, n. 8, p. 2007–2018, ago. 1999.
- ¹⁹ STEPANOV, N. D. *et al.* Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p. 266–280, dez. 2015.
- ²⁰ YANG, Yi-Fei *et al.* High entropy alloys: A review of preparation techniques, properties and industry applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1010, p. 177691, jan. 2025.
- ²¹ POULIA, Anthoula; KARANTZALIS, Alexander E. Latest Advancements and Mechanistic Insights into High-Entropy Alloys: Design, Properties and Applications. **Materials**, v. 18, n. 24, p. 5616, 14 dez. 2025.
- ²² CANTOR, B. *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A**. 15 de julho de 2004;375– 377(1-2 SPEC. ISS.):213–8.
- ²³ GORSSE, S.; COUZINIÉ, J. P.; MIRACLE, D. B. From high-entropy alloys to complex concentrated alloys. Vol. 19, Comptes Rendus Physique. **Elsevier Masson SAS**; 2018. p. 721–36.
- ²⁴ XU, Yaxin *et al.* Effect of further alloying elements on corrosion resistance of NiCr alloys in molten glass. **Corrosion Science**, v. 112, p. 647–656, nov. 2016.
- ²⁵ NOVAKOVIC, Rada *et al.* Thermodynamic Evaluation of the Surface Tension and Viscosity of Liquid Quaternary Alloys: The Ti-Al-Cr-Nb System. **Microgravity Science and Technology**, v. 35, n. 6, p. 55, 26 out. 2023.
- ²⁶ DZOGBEWU, Thywill Cephas. Additive manufacturing of TiAl-based alloys. **Manufacturing Review**, v. 7, p. 35, 2020.

- ²⁷ MARANHÃO, Diego Carvalho. **Caracterização microestrutural e mecânica de ligas diluídas de alumínio-tungstênio, produzidas por solidificação unidirecional ascendente em regime transiente de calor**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2019.
- ²⁸ CHEN, W. Y. *et al.* Passivation evolution of Ti-Ta-Nb medium-entropy sputtered thin films in sulfuric acid solution. **Applied Surface Science**, v. 576, p. 151824, fev. 2022.
- ²⁹ BASUKI, Eddy; PRAJITNO, Djoko; PAWAWOI, Pawawoi. Oxidation Behavior of Aluminide Coated Ti-Al-Cr-Nb-Zr-Y Alloys at High Temperatures. **Solid State Phenomena**, v. 227, p. 345–348, 29 jan. 2015.
- ³⁰ DING, Z. Y. *et al.* Synergistic effects of Al and Ti on the oxidation behaviour and mechanical properties of L12-strengthened FeCoCrNi high-entropy alloys. **Corrosion Science**, v. 184, p. 109365, maio 2021.
- ³¹ GAWEL, Richard; ROGAL, Łukasz; PRZYBYLSKI, Kazimierz. Oxidation Resistance of Ti-Al-Cr-Nb-Based High-Entropy Alloys in Air at 1073 K. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 7, p. 4163–4170, jul. 2019.
- ³² QIAO, Dong Xu *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of VTaTiMoAlx Refractory High Entropy Alloys. **Materials Science Forum**, v. 898, p. 638–642, 19 jun. 2017.
- ³³ BRAIC, M. *et al.* Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 12–13, p. 2010–2014, mar. 2010.
- ³⁴ YURCHENKO, N. *et al.* Structure and mechanical properties of near-eutectic refractory Al-Cr-Nb-Ti-Zr high entropy alloys. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, v. 1014, n. 1, p. 012058, 1 jan. 2021.
- ³⁵ DU, Yajie *et al.* Microstructure and mechanical properties of Ti₂AlNb diffusion bonding using multi-phase refractory high-entropy alloy interlayer. **Materials Science and Engineering: A**, v. 836, p. 142688, mar. 2022.
- ³⁶ THERMO-CALC SOFTWARE. TCS Ti/TiAl-based Alloys Database (TCTI5): technical information Stockholm: **Thermo-Calc Software**, 2023.
- ³⁷ CUI, Puchang *et al.* Enhancing high temperature mechanical properties via modulating B2 phase with Al contents in FeCrNiAl_x (x = 0.63, 0.71, 0.77) high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 903, p. 163883, maio 2022.
- ³⁸ AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook. Volume 4: Heat Treating. Metals Park, Ohio: **ASM International**, 1991.
- ³⁹ CALLISTER, William D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: **LTC**, 2012.

- ⁴⁰ HAMMOND, Christopher. **The basics of crystallography and diffraction**. 3rd ed ed. Oxford: Oxford university press, 2009.
- ⁴¹ GOIRI, Jon Gabriel; VAN DER VEN, Anton. Phase and structural stability in Ni-Al systems from first principles. **Physical Review B**, v. 94, n. 9, p. 094111, 27 set. 2016.
- ⁴² **CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams - A Comprehensive Guide**. [s.l.]: Elsevier, 1998. v. 1
- ⁴³ JONES, Chris; FARKAS, Diana. Embedded atom simulation of the B2 phase in Nb-Ti-Al. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 3, p. 231–239, out. 1996.
- ⁴⁴ HASNIP, P. J. *et al.* B2 Atomic Disorder in Co₂FeXMn_{1-X}Si Heusler Alloys. **Journal of the Magnetism Society of Japan**, v. 38, n. 2–2, p. 50–55, 2014.
- ⁴⁵ SAMANTA, Biswajit *et al.* Experimental measurement and modeling of lattice thermal expansion and specific heat capacity of C15-Cr₂Nb Laves phase intermetallic compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 976, p. 172960, mar. 2024.
- ⁴⁶ ZHU, J. H. *et al.* A thermodynamic interpretation of the size-ratio limits for laves phase formation. **Metall. Mater. Trans.**, vol. 30, no. 5, p. 1449, 1999.
- ⁴⁷ BUTLER, T. M. *et al.* Microstructures and mechanical properties of CrNb, CrNbTi, and CrNbTaTi concentrated refractory alloys. **Intermetallics**, vol. 138, p. 107323, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.intermet.2021.107323.
- ⁴⁸ STEIN, Frank; LEINWEBER, Andreas. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 9, p. 5321–5427, mar. 2021.
- ⁴⁹ WU, Ying; YANG, De Zhuang; SONG, Gui Ming. The formation mechanism of the O phase in a Ti₃Al–Nb alloy. **Intermetallics**, v. 8, n. 5–6, p. 629–632, maio 2000.
- ⁵⁰ ZONG, Yingying *et al.* Mechanism and morphology evolution of the O phase transformation in Ti-22Al-25Nb alloy. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 89, p. 97–106, out. 2021.
- ⁵¹ CHEN, Y. Y. *et al.* Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 47, n. 9, p. 2257–2279, set. 2005.
- ⁵² WANG, Zening *et al.* Recent research progress on the passivation and selective oxidation for the 3d-transition-metal and refractory multi-principal element alloys. **npj Materials Degradation**, v. 7, n. 1, p. 86, 6 nov. 2023.

- ⁵³ BIRBILIS, N. *et al.* A perspective on corrosion of multiprincipal element alloys. Vol. 5, npj Materials Degradation. **Nature**; 2021.
- ⁵⁴ MARTINS, Emerson Alves. **Avaliação do efeito de tratamentos superficiais na resistência à corrosão de magnetos de Nd-Fe-B**. Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais—São Paulo: Universidade de São Paulo, 13 maio 2009.
- ⁵⁵ ROBERGE, Pierre R. **Handbook of corrosion engineering**. New York, NY: McGraw-Hill, 2000.
- ⁵⁶ DAINEZI, Isabela; GLEESON, Brian; DELLA ROVERE, Carlos Alberto. Failure analysis of TiNbCr Multi-Principal element Alloy: Temperature-Dependent oxidation and internal degradation in oxygen atmospheres. **Engineering Failure Analysis**, v. 175, p. 109573, jun. 2025.
- ⁵⁷ PASINI, Willian M. *et al.* Boron Enhanced Complex Concentrated Silicides – New pathway for designing and optimizing ultra-high temperature intermetallic composite materials. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 27, p. 6182–6191, nov. 2023.
- ⁵⁸ PASINI, Willian M. *et al.* Boron Enhanced Complex Concentrated Silicides – A bridge between lightweight, oxidation-resistant Refractory Metal Silicides and Refractory Complex Concentrated Alloys. **Next Materials**, v. 3, p. 100052, abr. 2024
- ⁵⁹ FONTANA, Marselio G. **Corrosion engineering**. 3. ed ed. New York: McGraw Hill, 1986.
- ⁶⁰ BONIARDI, Marco; CASAROLI, Andrea. **Stainless steels**. Esine: Lucefin S.p.A., 2014.
- ⁶¹ LI, M. *et al.* Evaluation of corrosion resistance of the singlephase light refractory high entropy alloy TiCrVNb0.5Al0.5 in chloride environment. **J Alloys Compd**. 15 de março de 2021;857.
- ⁶² ZHANG, Chuan-Hui *et al.* The corrosive influence of chloride ions preference adsorption on α -Al₂O₃ (0 0 0 1) surface. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 386–391, ago. 2015.
- ⁶³ LEE, C. P. *et al.* Effect of the aluminium content of Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments. **Corrosion Science**, v. 50, n. 7, p. 2053–2060, jul. 2008.
- ⁶⁴ KAO, Yih-Farn *et al.* Electrochemical passive properties of Al_xCoCrFeNi ($x=0, 0.25, 0.50, 1.00$) alloys in sulfuric acids. **Corrosion Science**, v. 52, n. 3, p. 1026–1034, mar. 2010.
- ⁶⁵ JIANG, Zhonglin; DAI, Xin; MIDDLETON, Hugh. Investigation on passivity of titanium under steady-state conditions in acidic solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 3, p. 859–865, abr. 2011.

- ⁶⁶ YANG, Jiayu *et al.* Research progress on the corrosion behavior of titanium alloys. **Corrosion Reviews**, v. 41, n. 1, p. 5–20, 23 fev. 2023.
- ⁶⁷ TAKADOUM, Jamal. Review on Corrosion, Tribocorrosion and Osseointegration of Titanium Alloys as Biomaterials. **Corrosion and Materials Degradation**, v. 4, n. 4, p. 644–658, 28 nov. 2023.
- ⁶⁸ HANAWA, Takao. Biocompatibility of titanium from the viewpoint of its surface. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 23, n. 1, p. 457–472, 31 dez. 2022.
- ⁶⁹ LONG, Marc; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621–1639, set. 1998.
- ⁷⁰ YANG, Wei *et al.* Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy. **Intermetallics**, v. 124, p. 106845, set. 2020.
- ⁷¹ CHAVAN, Avinash; MANDAL, Santanu; ROY, Mangal. In-Vitro Wear and Corrosion Properties of Cr Added Refractory Ti-Mo-Nb-Ta-W High Entropy Alloys. **SSRN Electronic Journal**, 2022.
- ⁷² REIS, Manuel Joaquim Couto Alves dos. **Análise teórica ao método de determinação da velocidade de corrosão por medição da resistência de polarização**. 1982. (Doutorado), Porto, 1982.
- ⁷³ ASTM. **ASTM G102: standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements**, PA: ASTM International, 1994.
- ⁷⁴ CHU, Chenliang *et al.* Realizing good combinations of strength-ductility and corrosion resistance in a Co-free Fe₄Ni₄Mn₂CrTi high-entropy alloy via tailoring Ni/Ti-rich precipitates and heterogeneous structure. **Materials Science and Engineering: A**, v. 878, p. 145223, jun. 2023.
- ⁷⁵ BORGES, Spyridion H. *et al.* Effects of Chromium and Aluminum Additions on High-Entropy Alloys of the NbTiCrAl System: Development and Characterization. **Materials Research**, v. 28, n. suppl 1, p. e20250105, 2025.
- ⁷⁶ BRANDON, David; KAPLAN, Wayne D. **Microstructural Characterization of Materials**. 2.ed. Chichester: Wiley, 2008.
- ⁷⁷ ASTM. **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. E3. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2001.
- ⁷⁸ ASTM. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. E112. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2021.
- ⁷⁹ ASTM. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. E384. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.

- ⁸⁰ **ISO. Metallic materials — Vickers hardness test — Part 1: Test method.** ISO 6507-1. Geneva: ISO, 2023.
- ⁸¹ BORGES, Spyridion Haritos. **Estudo da precipitação de fases na resistência à corrosão do aço Inoxidável Duplex UNS S31803 após tratamento térmico de envelhecimento a 400°C.** 2022.
- ⁸² CINTRON-NUÑEZ, P. C. *et al.* Design, fabrication, and characterization of high-entropy alloys (HEAs) of the type TiVCrX (X = Al, Mn, Mo). **MRS Advances**, v. 8, n. 20, p. 1188–1193, 30 nov. 2023.
- ⁸³ SAN, Saro *et al.* Designing Quaternary and Quinary Refractory-Based High-Entropy Alloys: Statistical Analysis of Their Lattice Distortion, Mechanical, and Thermal Properties. **Metals**, v. 13, n. 12, p. 1953, 29 nov. 2023.
- ⁸⁴ CHAKRABORTY, P.; KUMAR, S.; TEWARI, R. Effect of Laser re-melting on the microstructure of High Entropy Alloys. **Materials Letters**, v. 324, p. 132669, out. 2022.
- ⁸⁵ ALMEIDA, A. *et al.* Structure and properties of Al–Nb alloys produced by laser surface alloying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 303, n. 1–2, p. 273–280, maio 2001.
- ⁸⁶ YAO, Jie-Yi *et al.* Microstructure and corrosion behavior of the Ti-V-Cr-Nb hightentropy alloys in 3.5 wt% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 218, p. 111149, jul. 2023.
- ⁸⁷ NIEH, T. G. *et al.* High strain rate superplasticity in a continuously recrystallized Al–6%Mg–0.3%Sc alloy. **Acta Materialia**, v. 46, n. 8, p. 2789–2800, maio 1998.
- ⁸⁸ FALLAH, Vahid; CORBIN, Stephen F.; KHAJEPOUR, Amir. Solidification behaviour and phase formation during pre-placed laser cladding of Ti45Nb on mild steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 15, p. 2400–2409, abr. 2010.
- ⁸⁹ GUPTA, Aman *et al.* Microstructural stability and mechanical properties of the as-cast and heat-treated newly developed TiNbCrTa refractory complex concentrated alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 136, n. 5, p. 054901, 7 ago. 2024.
- ⁹⁰ JEONG, Ho-In; LEE, Choon-Man; KIM, Dong-Hyeon. Manufacturing of Ti-Nb-CrV-Ni-Al Refractory High-Entropy Alloys Using Direct Energy Deposition. **Materials**, v. 15, n. 19, p. 6570, 22 set. 2022.
- ⁹¹ LEE, Seongi; LEE, Kwangmin. Microstructure and Mechanical Properties of Equiatomic and Non-Equiatomic TiMoTa NbV High Entropy Alloys Prepared Using Vacuum Arc Remelting. **Archives of Metallurgy and Materials**, p. 1311–1315, 18 jun. 2020.
- ⁹² GU, Lei *et al.* Novel as-cast NiAlCoFeNb dual-phase high-entropy alloys with high hardness. **Materials Letters**, v. 324, p. 132676, out. 2022.

- ⁹³ MÜLLER, Franz *et al.* Effect of microalloying with silicon on high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloy Ta-Mo-Cr-Ti-Al. **Materials at High Temperatures**, v. 35, n. 1–3, p. 168–176, 4 maio 2018.
- ⁹⁴ GAO, Michael C. *et al.* (ORGS.). **High-Entropy Alloys**. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- ⁹⁵ PANINA, E. *et al.* Aging behavior of two refractory Ti-Nb-(Hf, Zr)-Al high entropy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, p. 161586, dez. 2021.
- ⁹⁶ SHEN, Qiang *et al.* Effects of Annealing on the Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladding CrFeMoNbTiW High-Entropy Alloy Coating. **Crystals**, v. 11, n. 9, p. 1096, 9 set. 2021.
- ⁹⁷ BROITMAN, Esteban. Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview. **Tribology Letters**, v. 65, n. 1, p. 23, mar. 2017.
- ⁹⁸ QVARNSTRÖM, Hans. Technical Note: A mathematical formula for transformation between the steel hardness scales of Rockwell C and Vickers. **Journal of Heat Treating**, v. 7, n. 1, p. 65–67, mar. 1989.
- ⁹⁹ ZHANG, Yiting *et al.* Dissolution Behavior of Laves Phase and Hardness Evolution for Direct Energy Deposited Inconel 718 Alloy with δ Aging and Solution Treatment. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 55, n. 12, p. 5051–5069, dez. 2024.
- ¹⁰⁰ CORDERO, Z. C.; KNIGHT, B. E.; SCHUH, C. A. Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. **International Materials Reviews**, v. 61, n. 8, p. 495–512, nov. 2016.
- ¹⁰¹ NAIK, Sneha N.; WALLEY, Stephen M. The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 7, p. 2661–2681, mar. 2020.

ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E EVENTOS CIENTÍFICOS:

1. EFEITO DA ADIÇÃO DE SILÍCIO NA RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DA LIGA DE ALTA ENTROPIA $2\text{Nb}2\text{Ti}2\text{Al}1\text{Cr}$, apresentado na forma de pôster no X Simpósio Integrado UNIFAL-MG, Alfenas, MG, Brasil, de 21 a 25 de outubro de 2024.
2. LIGAS DE ALTA ENTROPIA PARA APLICAÇÕES EM BIOMATERIAIS, apresentado na forma de pôster no X Simpósio Integrado UNIFAL-MG, Alfenas, MG, Brasil, de 21 a 25 de outubro de 2024.
3. SIMULAÇÃO POR THERMO-CALC DA PRECIPITAÇÃO DE FASES DA LIGA $3\text{Nb}-3\text{Ti}-1\text{Cr}-1\text{Al}$, apresentado na forma de pôster no X Simpósio Integrado UNIFAL-MG, Alfenas, MG, Brasil, de 21 a 25 de outubro de 2024.
4. EFEITOS DA ADIÇÃO DE CROMO E ALUMÍNIO EM LIGAS DE ALTA ENTROPIA DO SISTEMA NbTiCrAl : DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO, apresentado na forma de pôster no 25º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (25 CBECIMAT), Fortaleza, CE, Brasil, de 24 a 28 de novembro de 2024.
5. INFLUENCE OF HEAT TREATMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF THE HIGH ENTROPY ALLOY $3\text{Nb}-3\text{Ti}-1\text{Cr}-1\text{Al}$, apresentado na forma de pôster durante a 48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
6. EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E NA DUREZA DA LIGA DE ALUMÍNIO 6351, apresentado na forma oral no XI Simpósio Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão da UNIFAL-MG (SIEPE 2025), Poços de Caldas, MG, Brasil, de 10 a 14 de novembro de 2025.
7. DESVENDANDO A CIÊNCIA DOS METAIS, apresentado na forma de painel no XI Simpósio Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão da UNIFAL-MG (SIEPE 2025), Poços de Caldas, MG, Brasil, de 10 a 14 de novembro de 2025.

8. INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA, DUREZA E MICRODUREZA DA LIGA DE ALTA ENTROPIA 3Nb-3Ti-1Cr-1Al, apresentado na forma de painel no XI Simpósio Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão da UNIFAL-MG (SIEPE 2025), Poços de Caldas, MG, Brasil, de 10 a 14 de novembro de 2025.

ARTIGOS Publicados:

BORGES, S. H. ; PASINI, W. M. ; DAINEZI, I. ; VILELA, V. L. ; POLKOWSKI, W. ; CHAIA, N. ; MARIANO, N.A. Effects of Chromium and Aluminum Additions on High-Entropy Alloys of the NbTiCrAl System: Development and Characterization. *Materials Research*, v. 28, n. suppl 1, p. e20250105, 2025.