

PROJETO DE PESQUISA - DOUTORADO

**Título: Determinação experimental de grandezas cinéticas nos sistemas
Al-Ta, Al-Mo, Al-Nb e Al-Ta-Ti e modelagem de mobilidade na região CCC do
sistema Al-Ta-Ti**

Aluna: Vitória de Melo Silveira (n° USP 9359542)

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Coorientador: Dr. Nabil Chaia

Departamento de Engenharia de Materiais – DEMAR

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Universidade de São Paulo – USP

Área II – Pólo-Urbo Industrial, Gleba AI-6, s/n°

Lorena – SP

2024

1. Introdução e justificativa

Ligas de alta entropia (*High Entropy Alloys* – HEAs) têm atraído especial interesse, nos últimos anos, como materiais para aplicações estruturais em ambientes sob elevadas temperaturas. Também chamadas de ligas com elementos multi-principais, as HEAs diferem das ligas convencionais por não apresentarem um elemento principal, mas sim cinco ou mais elementos com composições próximas da equiatomicidade, variando de 5 a 35 at.% (YEH *et al.*, 2004). Dentro de sua gama de aplicações, tem-se a indústria aeroespacial, na qual os materiais devem possuir baixa massa específica e equilíbrio adequado de propriedades, como resistência mecânica, tenacidade e resistência à oxidação (GORJI-BANDPY e ALY, 2021).

Dentro do desenvolvimento de HEAs refratárias (SENKOV *et al.*, 2010; MÜLLER *et al.*, 2020), a adição de Al contribui para o que é chamado de HEAs refratárias de baixa massa específica (SENKOV, SENKOVA e WOODWARD, 2014). O grupo *Phase* da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP), do qual a candidata faz parte, tem concentrado esforços nos estudos a respeito dos equilíbrios termodinâmicos e fenômenos cinéticos que envolvem essas ligas. Alguns desses estudos estão relacionados aos sistemas de dois ou três componentes que contêm Al e metais refratários, a exemplo das publicações de Chaia *et al.* (2019), Santos *et al.* (2020), Chaia *et al.* (2020), Abreu *et al.* (2020) e Barros *et al.* (2022). Um exemplo de sistema multicomponentes que foi estudado nesse contexto é o Al-Nb-Ti-V-Z (MORAES JUNIOR, 2018; PARRISH *et al.*, 2019). Os esforços do grupo buscam contribuir com a comunidade científica no desenvolvimento de materiais destinados para aplicações em altas temperaturas. Dentro desse contexto, a difusão é um dos fenômenos que regem os equilíbrios e as transformações de fases nessas condições de aplicação. Dito isso, o estudo de fenômenos cinéticos de difusão se torna essencial para o desenvolvimento desses materiais.

As HEAs de interesse no grupo *Phase* são aquelas monofásicas ou quase monofásicas CCC. Dentre os sistemas ternários envolvendo Al-MR-MR, (MR=Nb, Mo, Ti ou Ta), o sistema Al-Ta-Ti é um dos mais importantes e para o qual não existem estudos de grandezas cinéticas publicados na literatura. Tendo tudo isso em vista, torna-se importante e justificável a determinação de dados cinéticos e a modelagem de mobilidade em sistemas binários e ternários compostos por Al e metais refratários. O presente projeto objetiva o estudo experimental da cinética de difusão nos sistemas Al-Nb, Al-Mo e Al-Ta, assim como a investigação dos fluxos e dos coeficientes de interdifusão na fase CCC do sistema Al-Ta-Ti a 1100 e 1200 °C para a posterior

modelagem de mobilidade nessa região do ternário. As informações que serão obtidas nos sistemas Al-Nb e Al-Mo serão usadas futuramente para compor estudos cinéticos em sistemas ternários de interesse do grupo *Phase* em que esses binários participam. Para os sistemas Al-Ti e Ta-Ti, limítrofes do ternário Al-Ta-Ti, existem informações cinéticas suficientes disponíveis na literatura que não justificam seus estudos no presente projeto.

Para o estudo nos sistemas binários, a técnica de *pack cementation* (já utilizada pela candidata no seu mestrado) será usada para a produção de pares de difusão, em temperaturas de 800 a 1000 °C. Para o sistema ternário, serão construídos pares de difusão convencionais tratados a 1100 e 1200 °C. Os dados obtidos a partir disso serão utilizados para a modelagem de mobilidade na região CCC do ternário, visando contribuir para a construção de bases de dados cinéticos. Essas bases de dados permitem a simulação computacional de processos difusionais, a qual é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de novas ligas multicomponentes se afastando do empirismo.

2. Síntese bibliográfica

2.1 Sistemas binários

Para investigar a cinética de crescimento de camadas nos sistemas binários Al-MR (MR=Nb, Mo, Ti ou Ta), é imprescindível compreender os seus diagramas de fases porque as fases nos pares de difusão se formam em conformidade com os diagramas de equilíbrio.

O diagrama de fases do sistema Al-Nb é mostrado na Figura 1.a), construído com dados experimentais publicados por Kattner (1990). Há três fases intermetálicas estáveis no sistema, das quais apenas NbAl₃ se forma congruentemente a partir da fase líquida, e os outros aluminetos estáveis (Nb₂Al e Nb₃Al) são compostos intermetálicos formados periteticamente. Pode-se ver também a existência de uma transformação peritética do tipo NbAl₃ + L → (Al). A fase (Nb), com estrutura CCC, possui solubilidade máxima de Al por volta de 20 at.% Al, a 2060 °C.

O diagrama de fases do sistema Al-Mo é apresentado na Figura 1.b), construído a partir de dados experimentais publicados por Eumann, Sauthoff e Palm (2006). De acordo com os autores, o sistema possui onze fases intermetálicas. Nas concentrações mais ricas em Al, há uma cascata de peritéticos que formam as fases MoAl₁₂, MoAl₅ ht1, Mo₅Al₂₂ ht, Mo₄Al₁₇, MoAl₄ ht e MoAl₃ ht. MoAl₅ rt foi observada como uma possível transformação polimórfica de MoAl₅ ht1. A fase Mo₃Al₈ apresenta formação congruente

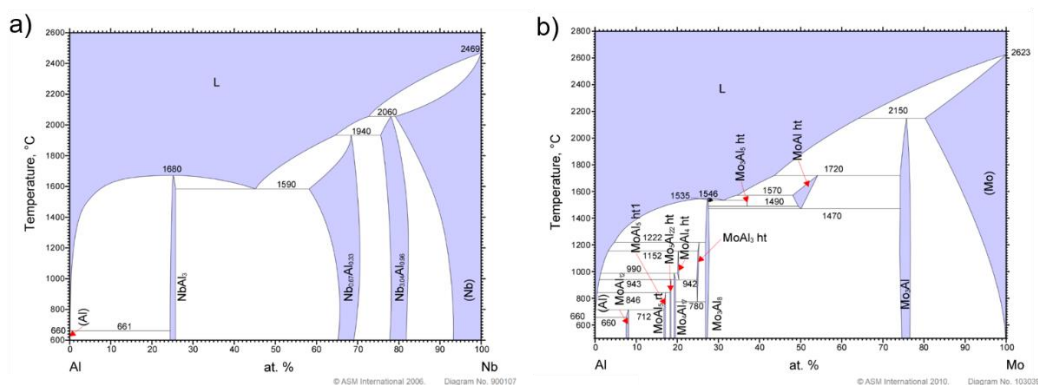
a partir do líquido. As fases Mo_3Al_5 ht, Mo_3Al e MoAl ht também se formam periteticamente. (Mo) possui estrutura CCC e a solubilidade máxima de Al nessa fase se dá em 2150 °C, como aproximadamente 20 at.% Al.

O diagrama de fases do sistema Al-Ti é apresentado na Figura 1.c), construído por Schuster e Palm (2006) a partir de dados experimentais. O sistema apresenta seis compostos intermetálicos, dos quais TiAl_3 , $\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{2.8}$ ht e TiAl têm formação peritética. A fase $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ (Si) rt é estabilizada por Si a expensas de TiAl_3 . TiAl_2 rt possui formação congruente e Ti_3Al rt tem formação peritetóide. A fase (Ti) ht, com estrutura CCC, solubiliza até aproximadamente 45 at.% Al a 1491 °C, e possui transformação alotrópica a 882 °C para (Ti) rt, de estrutura HC.

O diagrama de fases do sistema Al-Ta é apresentado na Figura 1.d), construído com dados experimentais de Subramanian, Miracle e Mazdiasni (1990). Há quatro fases intermediárias presentes no sistema, TaAl_3 , $\text{Ta}_{39}\text{Al}_{69}$ ht, TaAl e $\text{Ta}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$, todas com formação peritética. Os três compostos intermetálicos mais ricos em Al possuem composição estequiométrica, enquanto $\text{Ta}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ possui um intervalo de estabilidade composicional de cerca de 20 at.%. Ademais, a máxima solubilidade de Al na fase CCC (Ta) se dá a 2100 °C, dissolvendo por volta de 5 at.% Al.

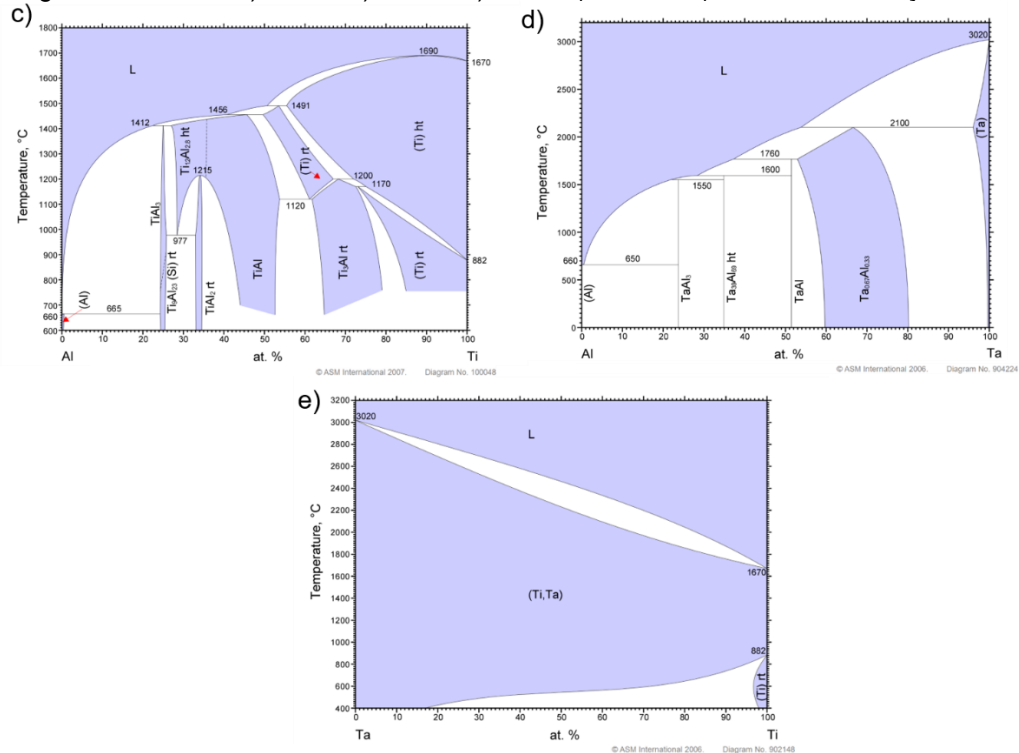
Com o intuito de investigar grandezas cinéticas no sistema ternário Al-Ta-Ti, é apresentado o binário limítrofe Ta-Ti na Figura 1.e), construído a partir de dados experimentais publicados por Murray (1990). O sistema é isomorfo, com completa solubilidade dos dois metais com estrutura CCC. Vê-se, novamente, a transformação alotrópica de (Ti) ht para (Ti) rt.

Figura 1 - Diagramas binários a) Al-Nb, b) Al-Mo, c) Al-Ti, d) Al-Ta e e) Ta-Ti – continua.



Fonte: a) (KATTNER, 1990); b) (EUMANN, SAUTHOFF E PALM, 2006). Adaptados por ASM.

Figura 2 - Diagramas binários a) Al-Nb, b) Al-Mo, c) Al-Ti, d) Al-Ta e e) Ta-Ti - continuação.



Fonte: c) (SCHUSTER E PALM, 2006); d) (SUBRAMANIAN, MIRACLE E MAZDIYASNI, 1990); e) (MURRAY, 1990). Adaptados por ASM.

Estudos cinéticos nos sistemas Al-Nb e Al-Mo foram realizados por Tunca e Smith (1989), que investigaram a interdifusão entre Mo e Nb sólidos e Al fundido por meio da técnica de *hot dipping*. Fizeram uso da análise de Wagner (1969) para calcular os coeficientes de interdifusão de NbAl₃, Mo₃Al₈, MoAl₄, Mo₄Al₁₇, Mo₅Al₂₂ e MoAl₅, em diferentes temperaturas dentro do intervalo de 700 a 1100 °C. Na técnica utilizada por eles, a cinética de dissolução dos metais no Al líquido até atingir seu limite de solubilidade gera um atraso no estabelecimento do par de difusão, aumentando a complexidade da análise e podendo gerar erros nos valores obtidos quando não for considerada. Na técnica de *pack cementation*, os haletos de Al na fase gasosa estabelecem imediatamente o equilíbrio termodinâmico com o substrato, pois têm potencial químico equivalente ao do Al saturado, formando, assim, um par de difusão “ideal” desde os instantes iniciais de processamento. Isso justifica a realização dos novos estudos cinéticos no presente projeto usando essa técnica.

Estudos de grandezas cinéticas no binário Al-Ti são abundantes na literatura, como por exemplo os estudos de Van Loo e Rieck (1973-a); Van Loo e Rieck (1973-b), Král' *et al.* (1991), Xu *et al.* (2006) e Mirjalili *et al.* (2013). Grandezas cinéticas no binário Ta-Ti também foram estudadas na literatura (ANSEL *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 2010). Dessa forma, não se propõe a conduzir uma nova investigação nesses sistemas no presente projeto. A respeito do sistema Al-Ta, não há estudos cinéticos publicados na literatura,

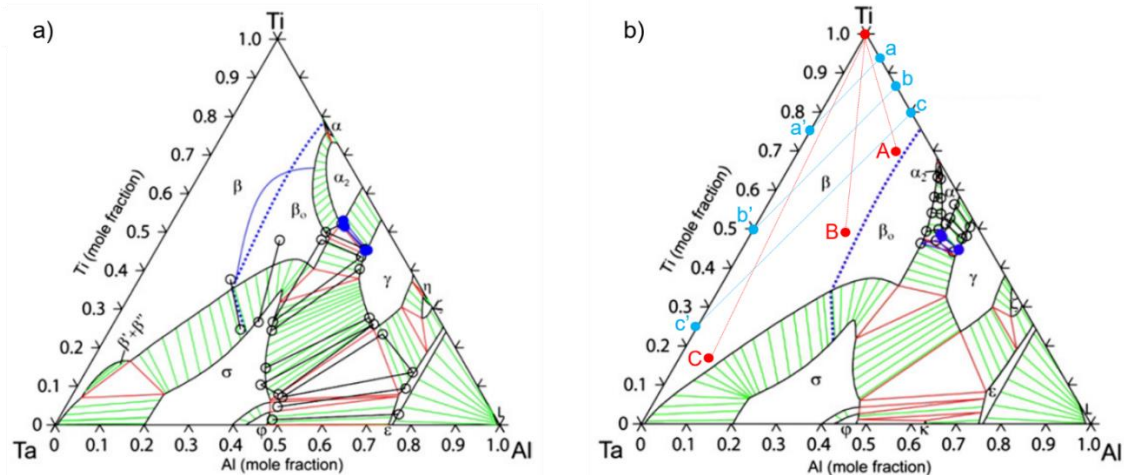
sendo sua investigação no presente projeto uma contribuição inédita para a comunidade científica.

2.2 Sistema ternário Al-Ta-Ti

Como dito anteriormente, as HEAs de interesse no grupo *Phase* são aquelas monofásicas ou quase monofásicas CCC. Dentre os sistemas ternários envolvendo Al-MR-MR, (MR= Nb, Mo, Ti ou Ta), o sistema Al-Ta-Ti é um dos mais importantes e para o qual não existem estudos de grandezas cinéticas publicados na literatura. Esse ternário possui uma extensa região de estabilidade da fase CCC nas proximidades do binário Ta-Ti, como pode ser observado nas seções isotérmicas da Figura 2 (2.a) a 1100 °C e 2.b) a 1200 °C).

Os pares de difusão nessa região do ternário serão construídos de forma convencional, ou seja, placas de fases terminais com faces polidas colocadas em contato físico uma com a outra. As composições químicas das fases terminais serão projetadas de forma que os caminhos de difusão associados aos diferentes pares se cruzem em posições diferentes na região de estabilidade da fase CCC. Dayananda e Kim (1979) mostraram que se a atividade termodinâmica de um elemento é fixada nas ligas terminais do par de difusão, fortes interações de difusão se manifestam na forma de difusão ascendente (em inglês: *uphill diffusion*) e surgem planos de fluxo zero (PFZ). Estes planos (PFZ) podem se desenvolver na composição da interseção do caminho de difusão com a linha de isoatividade de qualquer um dos elementos que junta as duas fases terminais. Assim, ligas binárias Ta-Ti e Al-Ti serão preparadas para construir pares de difusão de isoatividade de Ti, formando pares de difusão equivalentes aos a/a', b/b' e c/c' ilustrados em azul na Figura 2.b). Outras três ligas (A, B e C), posicionadas na região monofásica CCC do ternário, serão preparadas e montados pares de difusão com o Ti puro equivalentes aos pares A/Ti, B/Ti e C/Ti, ilustrados em vermelho na Figura 2.b), para poder mapear a região CCC através de uma série de cruzamentos com os pares de isoatividade.

Figura 3 - Seções isotérmicas a a) 1100 °C e b) 1200 °C.



Fonte: Adaptado de (WITUSIEWICZ *et al.*, 2011).

2.3 Difusão no estado sólido

Adolf Fick (1855) foi o primeiro a propor relações para descrever os fenômenos de difusão através de duas leis que podem ser escritas, para uma condição unidirecional, como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde J é o fluxo de difusão, D o coeficiente de difusão, C a concentração de uma espécie, x a distância percorrida e t o tempo. A primeira lei de Fick se aplica para condições de estado estacionário, as quais não representam a realidade na maioria das vezes, e por isso a segunda lei de Fick foi derivada. Além disso, de acordo com as leis de Fick, a força motriz para a difusão é o gradiente de concentração. Entretanto, fenomenologicamente o gradiente de potencial químico (ou de atividade) é a verdadeira força motriz para que a difusão ocorra (PAUL *et al.*, 2014). O coeficiente de difusão das leis de Fick, D , se relaciona com o deslocamento médio dos átomos de um elemento em particular. Durante o processo de interdifusão entre espécies diferentes, faz-se apropriado o uso de um coeficiente de interdifusão, \tilde{D}_{ij} , ou \tilde{D} para sistemas binários. Esse coeficiente relaciona os fluxos de difusão dos vários elementos que compõe um sistema.

Quando dois metais são colocados em contato sob uma temperatura suficientemente alta, uma região de interdifusão se desenvolve entre os elementos. Nesse sentido, o fenômeno da interdifusão é amplamente estudado por meio de pares de difusão, que consistem na junção física de duas espécies diferentes seguida de um tratamento térmico no qual ocorra difusão atômica. A partir da interação entre as

espécies, surgem uma ou mais camadas com composições intermediárias entre as composições dos elementos/fases terminais. O surgimento das camadas se dá de acordo com os diagramas de equilíbrio de fases correspondentes.

Além disso, o crescimento das camadas é controlado por difusão no estado sólido. Sendo assim, suas taxas de crescimento são inversamente proporcionais às suas espessuras. Isso se deve ao fato de que, quanto mais espessa uma camada é, maior é a distância que os átomos deverão percorrer para que essa camada continue a crescer. Em outras palavras, o crescimento das camadas obedece a um comportamento parabólico (PAUL *et al.*, 2014). Assim, pode-se expressar a variação da espessura com o tempo como seguindo a seguinte equação, onde x denota a espessura da camada, t o tempo de difusão e k_p a constante parabólica de crescimento:

$$\Delta x^2 = 2k_p t \quad \text{Equação 3}$$

Quando o coeficiente de interdifusão é uma função da composição, que é o que se vê na maioria dos casos práticos em sistemas que envolvem interdifusão, a solução analítica para a segunda lei de Fick não é possível. Então Boltzmann (1894) introduziu uma variável (λ), que foi utilizada por Matano (1933) para desenvolver uma solução gráfica para a segunda lei de Fick. Porém, a análise de Boltzmann-Matano requer a determinação do plano de Matano (plano de contato inicial) cuja posição não pode ser determinada com precisão em sistemas apresentando um desvio em relação a idealidade em termo de volume molar de mistura. A análise pode ser aplicada apenas para fases com larga faixa de homogeneidade e necessita considerar variação ideal do volume molar do sistema. Posteriormente, Sauer e Freise (1962) introduziram uma variável (Y) para compor um perfil de composição normalizado e dispensar a necessidade de determinar o plano de Matano. O método desses autores considera o desvio dos volumes molares em relação à idealidade. Entretanto, traz uma dificuldade matemática alta e é aplicável apenas para fases com uma faixa de solubilidade no qual a derivada composicional é diferente de zero.

A partir das análises de Boltzmann-Matano e Sauer e Freise, Wagner (1969) desenvolveu um método, baseado em uma abordagem difusional, para determinar coeficientes binários de interdifusão em fases de um sistema multicamadas composto por um sólido semi-infinito. Seu método é aplicável tanto para soluções sólidas quanto para fases com faixa de solubilidade estreita. As próximas equações descritas consistem em um resumo das deduções matemáticas de Wagner (1969).

2.3.1 Interdifusão em sistemas binários multicamadas

Em uma difusão unidirecional em um sistema binário isomorfo A-B, as velocidades médias do elemento i (sendo i A ou B) podem ser expressas como uma função de seus fluxos:

$$v_i = \frac{J_i}{N_i/V_m} \quad \text{Equação 4}$$

Onde as proporções N_i/V_m são as concentrações em mols por unidade de volume e J_i denota o fluxo do elemento i . Em um sistema envolvendo uma mudança de volume molar depois da mistura, a interface de contato inicial do par se move em relação à sua posição inicial. Por consequência, os fluxos e as velocidades individuais dos elementos dependem da posição de um plano de referência na seção transversal do par de difusão. Stark (1966) mostrou que a diferença de velocidade dos elementos (a velocidade de A em relação a de B) é constante durante o crescimento de uma determinada fase, independentemente do plano de referência escolhido. A partir disso, o coeficiente de interdifusão, \tilde{D} , pode ser definido levando em consideração suas características nas equações de Fick, da seguinte forma:

$$\tilde{D} = \frac{N_A N_B (v_A - v_B)}{\partial N_B / \partial x} = \frac{V_m (N_B J_A - N_A J_B)}{\partial N_B / \partial x} \quad \text{Equação 5}$$

Essa equação é algebricamente igual à equação de Darken (1951) ($\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A$). Para o cálculo de \tilde{D} , Wagner introduziu ambas as variáveis definidas por Boltzman e Matano e por Sauer e Freise, respectivamente:

$$\lambda = \frac{x - x_M}{\sqrt{t}} \quad \text{Equação 6}$$

$$Y = \frac{N_B - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \quad \text{Equação 7}$$

Onde N_B^- e N_B^+ são as frações molares do elemento B nas extremidades do par no tempo $t = 0$, N_B é a fração molar em relação à uma abscissa x variável e x_M denota o plano de Matano. As duas variáveis são introduzidas na segunda lei de Fick, que pode ser escrita como:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Equação 8}$$

A solução para o coeficiente de interdifusão para uma composição N_B^* correspondente à uma posição $x = x^*$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$\tilde{D}(N_B^*) = \frac{(N_B^+ - N_B^-) V_m (N_B^*)}{2t \cdot (\partial N_B / \partial x)_{x=x^*}} \left[(1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V_m} dx + Y^* \int_{x^*}^{\infty} \frac{1 - Y}{V_m} dx \right] \quad \text{Equação 9}$$

Como essa equação envolve apenas o diferencial dx , é possível obter um valor de $\tilde{D}(N_B^*)$ para toda a faixa de composição a partir de um plano de referência arbitrário.

Portanto, não é necessário definir a posição do plano de Matano x_M . O uso da relação expressa na Equação 9 tem como objetivo, primeiramente, transformar por meio da Equação 7 os perfis de composição ($N_B = f(x)$) determinados experimentalmente, para calcular as duas integrais $\int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V_m} dx$ e $\int_{x^*}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx$ e calcular a derivada parcial $(\partial N_B / \partial x)_{x=x^*}$ na posição de interesse x^* . Isso supõe que essa curva é diferenciável em todos os pontos.

No caso de um sistema binário com fases intermediárias i de domínio de homogeneidade estreito, a solução para o coeficiente de interdifusão se apresenta como:

$$\tilde{D}(N_B^i) = \frac{1}{2t \left(\frac{\partial N_B}{\partial x} \right)} \left[\frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1;i}} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \Delta x_i + \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \int_{x_{i;i+1}}^{\infty} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B^+ - N_B) dx \right] \quad \text{Equação 10}$$

Esta relação envolve novamente a derivada $N_B = f(x)$ e ainda não está adaptada para avaliar o coeficiente de interdifusão de um composto estequiométrico (para $\frac{\partial N_B}{\partial x} \rightarrow 0$, o valor do coeficiente de interdifusão \tilde{D} diverge). Por outro lado, se a Equação 10 for multiplicada por dN_B e o coeficiente de interdifusão estiver integrado em todo o domínio de composição da fase i , é possível dispensar o cálculo da quantidade $\partial N_B / \partial x$, que é igual à 0 para compostos estequiométricos, e a solução, nesse caso, é definida por:

$$\int_{N_B''}^{N_B'} \tilde{D}(N_B^i) dN_B = \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1;i}} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \int_{x_{i;i+1}}^{\infty} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B^+ - N_B) dx \quad \text{Equação 11}$$

Esta relação expressa um coeficiente integrado, denotado \tilde{D}_{int} , e virtualmente calculado ao longo de todo o domínio de estabilidade da fase considerada. Considerando que as fases intermediárias formadas entre A e B crescem com uma composição estequiométrica, tem-se:

$$\tilde{D}_{int}(N_B^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{v=2}^{v=i-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} (N_B^v - N_B^-) \Delta x_v + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{v=i+1}^{v=n-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} (N_B^+ - N_B^v) \Delta x_v \quad \text{Equação 12}$$

Com v denotando o número de camada na sequência formada no par de difusão, à esquerda e à direita da fase de interesse i , t denominando o tempo e Δx a espessura de camada. Considerando um par de difusão cujas fases terminais A e B são corpos puros sem solubilidade na região binária, com frações N_B^- e N_B^+ de 0 e 1, respectivamente, a expressão se torna:

$$\tilde{D}_{int}(N_B^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} N_A^i \sum_{v=2}^{v=i-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} N_B^v \Delta x_v + N_A^i N_B^i \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} N_B^i \sum_{v=i+1}^{v=n-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} N_A^v \Delta x_v \quad \text{Equação 13}$$

Esses formalismos, que relacionam as espessuras das camadas formadas (x_i, x_v) com o coeficiente de interdifusão \tilde{D}_{int} , podem ser utilizados diretamente para determinar essa grandeza cinética das camadas de aluminetos formadas nos pares Al-MR. A constante K_p , definida na Equação 3, pode ser utilizada na Equação 13 para modelar os dados de variação de espessura, minimizando assim os erros relacionados ao uso de dados pontuais de espessura.

2.3.2 Interdifusão em sistemas multicomponentes

Em sistemas multicomponentes, o coeficiente de interdifusão \tilde{D}_{ij} é definido em relação a um referencial fixo, onde a somatória dos fluxos elementares dos elementos é igual a zero:

$$\sum_{i=0}^n \tilde{J}_i = 0 \quad \text{Equação 14}$$

Em um sistema com n componentes no qual $n > 1$ e considerando um volume molar (V_m) constante, o fluxo de interdifusão de um componente i (\tilde{J}_i) e os coeficientes de interdifusão (\tilde{D}_{ij}) são correlacionados de acordo com o formalismo de Lars Onsager (1931):

$$\tilde{J}_i = -\frac{1}{V_m} \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \frac{\partial N_j}{\partial x} \quad \text{Equação 15}$$

Onde N_j denota a fração molar do elemento j , x a distância de difusão e $\partial N_j / \partial x$ a derivada do perfil de concentração de cada elemento j no par de difusão.

A partir dessa relação, dois tipos de coeficientes de interdifusão são definidos: i) o coeficiente de interdifusão principal, \tilde{D}_{ii} , que é o coeficiente de interdifusão do elemento i em relação ao gradiente de concentração do mesmo elemento e ii) o coeficiente de interdifusão cruzado, \tilde{D}_{ij} , que é o coeficiente de interdifusão do elemento i em relação ao gradiente de concentração do elemento j .

A Equação 15 relaciona o fluxo do elemento de interesse i a n coeficientes de interdifusão \tilde{D}_{ij} . Assim, em um sistema ternário há nove coeficientes. Para um sistema de n componentes o número de incógnitas é expresso por n^2 e as composições dos diferentes elementos são relacionadas por $\sum_{i=1}^n N_i = 1$. Logo, considerando o $n^{\text{ésimo}}$ componente como variável dependente, os fluxos de interdifusão podem ser definidos com $n - 1$ componentes independentes. Então, os experimentos de pares de difusão em sistemas multicomponentes permitem obter diretamente o coeficiente de interdifusão \tilde{D}_{ij}^n em relação ao elemento dependente n de forma que $\tilde{D}_{ij}^n = \tilde{D}_{ij} - \tilde{D}_{in}$. Isso implica que

$(n - 1)^2$ coeficientes de interdifusão são necessários para expressar os fluxos de interdifusão dos $n - 1$ componentes independentes. Assim, pode-se expressar o fluxo de interdifusão como:

$$\tilde{J}_l = -\frac{1}{V_m} \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{lj}^n \frac{\partial N_j}{\partial x} \quad \text{Equação 16}$$

Para expressar o formalismo de Lars Onsager em um sistema ternário ($n = 3$), considerando a composição do terceiro elemento como variável dependente, os fluxos de interdifusão dos elementos independentes, \tilde{J}_1 e \tilde{J}_2 , podem ser expressos como:

$$\tilde{J}_1 = -\frac{1}{V_m} \tilde{D}_{11}^3 \frac{\partial N_1}{\partial x} - \frac{1}{V_m} \tilde{D}_{12}^3 \frac{\partial N_2}{\partial x} \quad \text{Equação 17}$$

$$\tilde{J}_2 = -\frac{1}{V_m} \tilde{D}_{21}^3 \frac{\partial N_1}{\partial x} - \frac{1}{V_m} \tilde{D}_{22}^3 \frac{\partial N_2}{\partial x} \quad \text{Equação 18}$$

E o fluxo de interdifusão do terceiro elemento é expresso como:

$$\tilde{J}_3 = -\tilde{J}_1 - \tilde{J}_2 \quad \text{Equação 19}$$

A segunda parte das relações acima é verdadeira somente para um volume molar constante. Na maioria dos sistemas ternários, a variação dos parâmetros de rede em função da composição química é desconhecida devido à falta de trabalhos experimentais. Então, adota-se um volume molar médio para as estimativas das grandezas de mistura, considerando uma solução sólida ideal. O fluxo de interdifusão dos componentes pode ser determinado a partir do perfil de composição experimental, conforme é descrito amplamente na literatura (DEN BOEDER, 1969; VAN LOO, 1970; PAUL *et al.*, 2014; PAUL E DIVINSKI, 2017):

$$\tilde{J}_l = -\frac{N_i^+ - N_i^-}{2tV_m} \left[(1 - Y_i) \int_{-\infty}^{x^*} Y_i dx + (Y_i) \int_{x^*}^{+\infty} (1 - Y_i) dx \right] \quad \text{Equação 20}$$

A determinação dos coeficientes de interdifusão a partir dos perfis de concentração é possível pela combinação das equações 16 e 20:

$$\sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{lj}^n \frac{\partial N_j}{\partial x} = \frac{V_m(N_i^+ - N_i^-)}{2t} \left[(1 - Y_i) \int_{-\infty}^{x^*} Y_i dx + (Y_i) \int_{x^*}^{+\infty} (1 - Y_i) dx \right] \quad \text{Equação 21}$$

De modo geral, para um sistema de n componentes são necessários $n - 1$ pares de difusão que interceptem, em seus caminhos de difusão, uma composição em comum, para que sejam calculados os seus coeficientes de interdifusão. No caso de um sistema ternário, há quatro coeficientes de interdifusão independentes, dois principais (\tilde{D}_{11}^3 e \tilde{D}_{22}^3) e dois cruzados (\tilde{D}_{12}^3 e \tilde{D}_{21}^3). Seus valores são obtidos resolvendo simultaneamente um conjunto de quatro equações resultantes de dois pares de difusão, cujos caminhos de difusão se cruzam numa composição comum, como proposto por Kirkaldy *et al.* (1963). Para cada par de difusão, os fluxos dos elementos 1 e 2 conduzem a duas equações que podem ser escritas como:

$$\frac{(N_1^+ - N_1^-)}{2t} \left[(1 - Y_1) \int_{-\infty}^{x^*} Y_1 dx + (Y_1) \int_{x^*}^{+\infty} (1 - Y_1) dx \right] = \tilde{D}_{11}^3 \frac{\partial N_1}{\partial x} + \tilde{D}_{12}^3 \frac{\partial N_2}{\partial x} \quad \text{Equação 22}$$

$$\frac{(N_2^+ - N_2^-)}{2t} \left[(1 - Y_2) \int_{-\infty}^{x^*} Y_2 dx + (Y_2) \int_{x^*}^{+\infty} (1 - Y_2) dx \right] = \tilde{D}_{21}^3 \frac{\partial N_1}{\partial x} + \tilde{D}_{22}^3 \frac{\partial N_2}{\partial x} \quad \text{Equação 23}$$

A confiabilidade dos coeficientes é sensível ao elemento dependente e sua escolha deve ser guiada pela verificação das restrições termodinâmicas propostas por Kirkaldy *et al.* (1963):

$$\tilde{D}_{11}^3 + \tilde{D}_{22}^3 > 0 \quad \text{Equação 24}$$

$$\tilde{D}_{11}^3 \tilde{D}_{22}^3 - \tilde{D}_{12}^3 \tilde{D}_{21}^3 \geq 0 \quad \text{Equação 25}$$

$$(\tilde{D}_{11}^3 + \tilde{D}_{22}^3)^2 \geq 4(\tilde{D}_{11}^3 \tilde{D}_{22}^3 - \tilde{D}_{12}^3 \tilde{D}_{21}^3) \quad \text{Equação 26}$$

2.4 Modelagem de mobilidade

É prevista a investigação experimental dos fluxos e dos coeficientes de interdifusão na região CCC do sistema ternário Al-Ta-Ti a 1100 e 1200 °C. Como dito anteriormente, essa etapa será realizada por meio da produção de pares de difusão semi-infinitos ternários, cujos caminhos de difusão se cruzem dentro da região de estabilidade da fase CCC, e seguindo os formalismos matemáticos descritos no tópico 2.3.2. Com isso, uma descrição completa da difusão na região CCC do sistema ternário deve ser feita a partir do modelo desenvolvido por Zhong e Zhao (2022). Os perfis de concentração obtidos a partir das análises de EDS/WDS serão tratados por meio do *Pydiffusion* desenvolvido por Chen, Zhang e Zhao (2019).

Os dados cinéticos na região CCC dos sistemas binários limítrofes serão coletados da literatura e/ou determinados no presente projeto. Todos os dados relativos aos três binários serão utilizados para a modelagem de coeficientes de difusão binários conforme o método proposto por Zhong, Zhang e Zhao (2021). Dados termodinâmicos necessários para a otimização dos dados de mobilidade serão extraídos da descrição realizada por Witusiewicz *et al.*, 2011.

Todos os dados compilados serão introduzidos nas rotinas de cálculo do programa DICTRA, desenvolvido por Andersson e Ågren (1992). Os parâmetros de mobilidade, obtidos com o uso de todos os dados cinéticos descritos acima, serão usados para a obtenção das mobilidades atômicas.

2.5 Pack cementation

A técnica de *pack cementation*, também conhecida por *Halide Activated Pack Cementation* (HAPC), será utilizada para a preparação dos pares de difusão binários referentes à investigação dos três sistemas binários. Seu princípio se baseia na interação de um gás, que é gerado a partir de uma mistura de pós (cimento), com a superfície de

um material a ser tratado (substrato). É, desse modo, uma técnica pertencente à família das técnicas de deposição química via fase vapor (ou *Chemical Vapor Deposition* - CVD). Esta técnica é classificada como um CVD-in situ, pois une o cimento e a peça a ser tratada no mesmo reator isotérmico.

O cimento, de modo geral, inclui três componentes (BIANCO e RAPP, 1996):

- Elemento ou liga doadora (*Master alloy*): um elemento puro (ou liga) com o(s) qual(is) se quer enriquecer a superfície da peça a ser revestida;
- Agente ativador: um haleto que, por reação termoquímica, gera uma fase gasosa que assegura o transporte do elemento doador até o substrato na temperatura do processamento;
- Diluente: uma carga inerte introduzida na mistura para evitar a sinterização da liga doadora durante o processo de revestimento. Os diluentes mais comumente usados são SiO_2 e Al_2O_3 .

Nesse tipo de processo, a força motriz para o transporte das espécies e formação das fases é o gradiente de potencial químico entre a fase gasosa e o substrato. Cinco etapas de reação podem ser definidas, uma vez que condições próximas do equilíbrio termodinâmico são atingidas e o regime quase estacionário é estabelecido na interface sólido/gás:

- O agente ativador se decompõe, liberando halogênios que formam espécies voláteis a partir da reação com o elemento ou liga doadora;
- As espécies voláteis de metal com pressões parciais altas se difundem para o substrato devido ao gradiente de atividade, sendo adsorvidas em sua superfície;
- Os haletos de metal se decompõem e liberam o elemento doador na superfície do substrato;
- As espécies liberadas se difundem na fase sólida, o que leva à formação de compostos intermediários previstos em diagramas de fases;
- O halogênio é liberado na interface gás/revestimento e se difunde na fase gasosa na direção do cimento, para gerar, novamente, a espécie volátil.

Dadas as condições anteriores, as etapas que podem limitar a cinética de formação dos compostos podem ser a difusão na fase gasosa e/ou a difusão no estado sólido. A primeira pode ser minimizada adotando uma configuração, chamada *in-pack*, onde a peça a ser revestida é completamente imersa na mistura de pós. Desse modo, a única limitação cinética é a difusão no estado sólido (LEVINE e CAVES, 1974), e nesse

sentido o processo de *pack cementation* pode ser considerado semelhante a um par de difusão clássico semi-infinito.

3. Objetivos

- a) Determinar experimentalmente grandezas cinéticas de fases dos sistemas binários Al-Nb, Al-Mo e Al-Ta, por meio da construção de pares de difusão utilizando a técnica de *pack cementation* em temperaturas de 800 a 1000 °C;
- b) Determinar experimentalmente grandezas cinéticas da região CCC do sistema ternário Al-Ta-Ti, a 1100 e 1200 °C;
- c) Fazer a modelagem de mobilidade na região CCC do sistema Al-Ta-Ti.

Cada um desses objetivos tem potencial de gerar resultados suficientes para publicação de, no mínimo, um artigo em periódicos de seletiva política editorial.

4. Plano de trabalho e cronograma de sua execução

Planeja-se que a realização do trabalho seja dividida, de maneira geral, em sete tipos de atividades, descritas na Tabela 1. A preparação e análise dos pares de difusão binários Al-Mo, Al-Nb e Al-Ta serão feitas nos dois primeiros anos do projeto, e aquelas do ternário Al-Ta-Ti serão feitas nos dois últimos anos, incluindo a modelagem usando o *software* DICTRA.

Pretende-se, em um período de doze meses nestes últimos dois anos, realizar um Estágio de Pesquisa no Exterior. Durante esse estágio, objetiva-se conduzir a modelagem de mobilidade na região CCC do sistema Al-Ta-Ti. Essa etapa deve ser realizada no *Department of Materials Science and Engineering* (MSE) da *University of Maryland* (UMD), uma das vinte melhores universidades públicas dos EUA. O chefe do MSE, Prof. Dr. J.C. Zhao, é um pesquisador amplamente conhecido na comunidade de Ciência e Engenharia de Materiais e com reconhecida excelência nas áreas de cinética experimental e computacional, além de pioneiro no desenvolvimento da abordagem de múltiplos de difusão para determinação de diagramas de fases ternários e de ordem superior. O Prof. J.C. Zhao deve ser o supervisor da candidata na instituição estrangeira. Na UMD, a candidata terá todo o apoio da equipe do Prof. J.C. Zhao e das instalações da UMD tanto para a parte experimental quanto para a modelagem de mobilidade na fase CCC do sistema ternário Al-Ta-Ti.

Tabela 1 - Cronograma de atividades do presente projeto.

	Período (anos e trimestres)															
	2024				2025				2026				2027			
Atividade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Disciplinas																
Revisão bibliográfica																
Preparação dos pares de difusão																
Caracterização Microestrutural																
Cálculos cinéticos																
Modelagem de mobilidade																
Tese, relatório e publicações																

Fonte: autoria própria.

5. Materiais e métodos

Para a determinação experimental dos coeficientes de interdifusão de fases nos sistemas Al-Nb, Al-Mo, Al-Ta e Al-Ta-Ti, serão preparados e analisados pares de difusão não convencionais via *pack cementation* (para os sistemas binários) e pares de difusão convencionais (para o sistema ternário). Durante seu mestrado, a candidata vem utilizando da mesma técnica de *pack cementation* para a preparação de pares de difusão Al-V, tendo, portanto, experiência nessas práticas experimentais. Todos os materiais e equipamentos pertinentes a essas etapas estão disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (DEMAR-EEL/USP).

5.1 Preparação dos pares de difusão binários

As amostras a serem revestidas serão de Mo, Nb e Ta de alta pureza em formato de discos de 2 mm de espessura, cortados em uma cortadeira de precisão e lixados com lixas de SiC de até P2400, a fim de torná-los lisos e de remover óxidos superficiais. O cimento será constituído por uma mistura de Al como ativador, de CrCl_3 como ativador e de Al_2O_3 como diluente. O processo de deposição por HAPC será conduzido em tubos de sílica selados sob vácuo primário ($\sim 10^{-2}$ mbar), para evitar a oxidação tanto do substrato quanto do elemento doador. Nos tubos, as amostras a serem revestidas serão mergulhadas no cimento (configuração *in pack*) para evitar limitações cinéticas que podem surgir na fase gasosa em grandes distâncias. Os pares de difusão serão tratados em forno mufla, em temperaturas entre 800 e 1000 °C por tempos de 4 a 25 horas.

As temperaturas foram escolhidas de forma a executar com sucesso o processo de *pack cementation* com tubos de sílica. A definição de temperaturas e tempos de tratamento térmico será feita individualmente para cada sistema binário, por meio de

experimentos preliminares. Para cada sistema binário serão selecionadas três temperaturas igualmente intervaladas entre 800 e 1000 °C.

5.2 Preparação dos pares de difusão ternários

Para a determinação de coeficientes de difusão ternários na fase CCC do sistema Al-Ta-Ti, serão produzidos pares de difusão ternários cujos caminhos de difusão devem se intersectar em diferentes composições dentro da região de estabilidade da fase CCC. As composições das ligas terminais dos pares serão determinadas com base nisso.

Essas ligas terminais serão preparadas a partir dos metais Al, Ta e Ti de alta pureza, fundidos em forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio. A fusão será realizada em cadinho de cobre refrigerado à água, após procedimento de evacuação e purga repetido quatro vezes com Ar de alta pureza a fim de obter uma atmosfera com baixo teor de O₂ e N₂ no interior do forno. As ligas serão fundidas em atmosfera de Ar. Será utilizado um *getter* de Ti com o intuito de minimizar o teor residual de impurezas gasosas no interior do forno. As ligas serão fundidas cinco vezes, sendo virados entre cada fusão para assegurar sua homogeneidade química.

As amostras serão cortadas em formato de discos com 2 mm de espessura, que passarão por preparação metalográfica com a finalidade de obter bom contato superficial na junção física. Os pares de difusão serão montados e fixados com suportes de aço inoxidável. Para evitar o contato entre as amostras e o suporte, elas serão envoltas em folhas de Ta. Para os tratamentos térmicos, os pares de difusão serão colocados em tubos de sílica sob atmosfera de Ar, com *getter* de Zr-Ti no formato de cavaco para maior proteção contra a oxidação. Os tratamentos térmicos serão realizados em forno mufla por tempos de 4 a 25 horas, a 1100 e 1200 °C, que estão dentro do range de temperaturas de aplicação de HEAs. Em seguida, as amostras serão resfriadas ao ar a fim de evitar descolamentos nos pares de difusão por contrações bruscas.

5.3 Caracterização dos produtos de interdifusão binários e ternários

Todos os pares de difusão tratados serão embutidos em resina epóxi e analisados na seção transversal. Os cupons serão preparados metalograficamente de maneira convencional até o polimento com suspensão de sílica coloidal. Os pares de difusão serão analisados, nas regiões de interdifusão, por MEV e microanálise eletrônica (EDS/WDS). As análises de EDS serão realizadas na EEL-USP em equipamento acoplado ao MEV. Análises de WDS poderão ser realizadas no estágio de pesquisa no exterior nos pares de difusão ternários.

A análise dos resultados será realizada a partir da complementação entre os resultados de imagens das seções transversais das amostras, obtidos por MEV, e os composicionais de microanálise eletrônica. Com isso, será possível obter os perfis de concentração associados e analisar o crescimento, morfologia e composição das camadas resultantes de interdifusão referentes a cada tratamento térmico. Considerando que a cinética de crescimento dos compostos obedecerá a uma lei parabólica, serão calculados os coeficientes de interdifusão para cada fase em cada temperatura, de acordo com os formalismos apresentados nos tópicos 2.3.1 (para os pares de difusão binários) e 2.3.2 (para os pares de difusão ternários). Os resultados referentes aos sistemas Al-Ta e Al-Ta-Ti serão compilados com dados termodinâmicos (do sistema Al-Ta-Ti) e cinéticos (dos sistemas Ta-Ti e Al-Ti) já disponíveis na literatura, para o processo de modelagem de mobilidade que se pretende fazer em estágio de pesquisa no exterior.

6. Referências

- ABREU, D. A.; SILVA, A. A. A. P.; SANTOS, J. C. P.; BARROS, D. F. D.; BARROS, C. S. D.; CHAIA, N.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Liquidus projection of the Al–Ti–Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 849, p. 156463, 2020.
- ANDERSSON, J. O.; ÅGREN, J. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases. **Journal of applied physics**, v. 72, n. 4, p. 1350-1355, 1992.
- ANSEL, D.; THIBON, I.; BOLIVEAU, M.; DEBUIGNE, J. Interdiffusion in the body cubic centered β -phase of Ta–Ti alloys. **Acta materialia**, v. 46, n. 2, p. 423-430, 1998.
- BARROS, D. F.; CHAIA, N.; SANTOS, J. C. P.; ABREU, D. A.; BARROS, C. S.; SILVEIRA, V.M.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Liquidus Projection of the Al-V-Zr System. **Calphad**, 2023 (no prelo).
- BARROS, D.F. Investigação experimental da seção isotérmica a 1200 °C do sistema ternário Al-V-Zr. Lorena: Universidade de São Paulo, 2018-a.
- BARROS, D. F.; SANTOS, J. C. P.; ABREU, D. A.; SILVA, A. A. A. P.; BOROWSKI, K. E.; CHAIA, N.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Liquidus projection of the Al-Cr-V system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 899, p. 163258, 2022.
- BARROS, D.F.; SILVEIRA, V.M.; SANTOS, J.C.P.; CHAIA, N.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; PARRISH, C.J.; COTTON, J.D. Experimental investigation of the isothermal section in the Al-V-Zr ternary system at 1200 °C. In: CALPHAD XLVII - Conference Program. Querétaro, México, May 27th - June 1st. p. 48, 2018-b.
- BARROS, D.F.; SILVEIRA, V.M.; SANTOS, J.C.P.; CHAIA, N.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; PARRISH, C.J.; COTTON, J.D. Experimental investigation of the isothermal section in the Al-V-Zr ternary system at 1200 °C. In: Program Book XVI Brazil MRS Meeting. Gramado - RS: SBPMat. p. A.P1.38, 2017.
- BIANCO, R.; RAPP, R.A. Pack cementation diffusion coatings. In: STERN, Kurt H. **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**. London: Chapman & Hall. p. 236-260, 1996.
- BOLTZMANN, L. Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusionskoeffizienten, **Annalen der Physik und Chemie**, v. 53, p. 959-964, 1894.

- BOROWSKI, K. E.; SILVEIRA, V.M.; CHAIA, N.; CHUANGYE, W.; ZHAO, J. C.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C. On the Diffusion in BCC phase of the Al-Nb-V system (em fase de revisão).
- CHAIA, N.; COSSU, C. M. F. A.; FERREIRA, L. M.; PARRISCH, C. J.; COTTON, J. D.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A. Protective aluminide coating by pack cementation for Beta 21-S titanium alloy. **Corrosion Science**, v. 160, p. 108165, 2019.
- CHAIA, N.; CURY, P. L.; RODRIGUES, G.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A. Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 389, p. 125675, 2020.
- CHEN, Z.; ZHANG, Q.; ZHAO, J.C. pydiffusion: a Python library for diffusion simulation and data analysis. **Journal of Open Research Software**, v. 7, n. 1, 2019.
- DARKEN, L. Atom movements, **American Society for Metals**, p. 17, 1951.
- DAYANANDA, C.N.; KIM, C.W. Zero-Flux Planes and Flux Reversals in Cu-Ni-Zn Diffusion Couples, **Metallurgical transactions A**, v. 10, n. 9, 1333–1339, 1979.
- DEN BOEDER, F.J.A. A general simplification and improvement of the matano-boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficients in binary systems, **Scripta Met.**, v. 3, p 321, 1969.
- EUMANN, M.; SAUTHOFF, G.; PALM, M. Re-evaluation of phase equilibria in the Al–Mo system. **International journal of materials research**, v. 97, n. 11, p. 1502-1511, 2006.
- FICK, A. V. On liquid diffusion. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 10, n. 63, p. 30-39, 1855.
- GORJI-BANDPY, M.; ALY, A.M. (Ed.). **Aerodynamics**. BoD–Books on Demand, 2021.
- KATTNER, U. R. Al-Nb (Aluminum-Niobium). **Binary Alloy Phase Diagrams**, v. 1, p. 179-181, 1990.
- KIRKALDY, J.S.; LANE, J.E.; MASON, G.R. Diffusion in Multicomponent Metallic Systems: VII. Solutions of the Multicomponent Diffusion Equations with Variable Coefficients. **Can. J. Phys.**, v. 41, n. 12, p. 2174-2186, 1963.
- KRÁL', J.; FERDINANDY, M.; LIŠKA, D.; DIKO, P. Formation of TiAl_3 layer on titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 140, p. 479-485, 1991.
- LEVINE, S.R.; CAVES, R.M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100. **Journal Of the Electrochemical Society**. p. 1051-1064, 1974.
- LIU, Y.; ZHANG, L.; DU, Y.; WANG, J.; LIANG, D. Study of atomic mobilities and diffusion characteristics in bcc Ti–Ta and Ta–W alloys. **Calphad**, v. 34, n. 3, p. 310-316, 2010.
- MATANO, C. On the Relation between Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals, **Japanese Journal of Physics**, v. 8, n. 8, p. 109-113, 1933.
- MIRJALILI, M.; SOLTANIEH, M.; MATSUURA, K.; OHNO, M. On the kinetics of TiAl_3 intermetallic layer formation in the titanium and aluminum diffusion couple. **Intermetallics**, v. 32, p. 297-302, 2013.
- MORAES JUNIOR, J.M. Processamento e caracterizações de ligas Al-Ti-V-Zr-Nb e Al-Ti-V-Cr-Nb (ligas com elementos multiprincipais) para aplicação aeroespacial. 2018. Doctoral Thesis (PhD in Science) - Lorena School of Engineering, University of São Paulo, Lorena, 2018.
- MÜLLER, F.; GORR, B.; CHRIST, H. J.; CHEN, H.; KAUFFMANN, A.; LAUBE, S.; HEILMAIER, M. Formation of complex intermetallic phases in novel refractory high-entropy alloys NbMoCrTiAl and TaMoCrTiAl: Thermodynamic assessment and experimental validation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 842, p. 155726, 2020.

MURRAY, J. L. Ta-Ti (Tantalum-Titanium). **Binary Alloy Phase Diagrams**, Second Edition, Ed. TB Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio, v. 3, p. 3430-3433, 1990.

ONSAGER, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I & II, **Physical Review**, v. 37, p. 405-426 & v. 38, p. 2265-2279, 1931.

PARRISH, C.J.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; COTTON, J.D.; CHAIA, N.; MORAES, J. M. Aluminum-Titanium-Vanadium-Zirconium-Niobium Alloy Composition for High Temperature Applications. U.S. Patent Application n. 16/376,112. Depósito: 5 abr. 2019. Concessão: 1 ago. 2019.

PAUL, A., DIVINSKI, S. V. (Eds.), Handbook of Solids State of Diffusion: Diffusion Fundamentals and Techniques, v. 1, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017.

PAUL, A., LAURILA, T., VUORINEN, V., DIVINSKI, S.V. Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids, Springer International Publishing, Switzerland, 2014.

SANTOS, J. C. P.; CHAIA, N.; BOROWSKI, K. E.; SILVA, A. A. A. P.; BARROS, D. F.; ABREU, D. A.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. Experimental investigation of phase equilibria at 1200 °C in the Al-Nb-V system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 41, p. 172-180, 2020.

SAUER, F.; FREISE, V. Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung, **Z Elektrochem Angew Phys Chem**. v. 66, p. 353–363, 1962.

SCHUSTER, J. C.; PALM, M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram. **Journal of phase equilibria and diffusion**, v. 27, p. 255-277, 2006.

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

SENKOV, O.N.; WILKS, G.B.; MIRACLE, D.B.; CHUANG, C.P.; LIAW, P.K. Refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 18, n. 9, p. 1758–1765, 2010.

SILVEIRA, V.M.; CHAIA, N.; BOROWSKI, K. E.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C. Interdiffusion in the Al-V system in the temperature range 1073-1273K. (em fase de elaboração).

SILVEIRA, V.M.; BARROS, D.F.; CHAIA, N.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; PARRISH, C.J.; COTTON, J.D. Experimental investigation of the ZrAl₂-ZrV₂ isopleth. In: Program Book XVII Brazil MRS Meeting. Natal – RN: SBPMat, 2018.

SILVEIRA, V.M.; CHAIA, N.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C. Interdiffusion in the aluminides of the V-Al system. In: CALPHAD L - Conference Program. Boston, EUA. June 25th - June 30th. p. 196, 2023-a.

SILVEIRA, V.M.; CHAIA, N.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C. Advances in the investigation of kinetic parameters of the Al-V system. In: Proceedings XXI B-MRS Meeting. Maceió - AL. p. 1066, 2023-b.

STARK, J.P. An invariant of diffusion in binary systems, **Acta Metallurgica**, v. 14, p. 228-229, 1966.

SUBRAMANIAN, P. R.; MIRACLE, D. B.; MAZDIYASNI, S. Phase relationships in the Al-Ta system. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, p. 539-545, 1990.

TUNCA, N.; SMITH, R. W. Intermetallic compound layer growth at the interface of solid refractory metals molybdenum and niobium with molten aluminum. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, p. 825-836, 1989.

VAN LOO, F.J.J. On the determination of diffusion coefficients in a binary metal system, **Acta Metallurgica**, v. 18, p. 1107-11, 1970.

VAN LOO, F. J. J.; RIECK, G. D. Diffusion in the titanium-aluminium system—I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys. **Acta Metallurgica**, v. 21, n. 1, p. 61-71, 1973-a.

VAN LOO, F. J. J.; RIECK, G. D. Diffusion in the titanium-aluminium system—II. Interdiffusion in the composition range between 25 and 100 at.% Ti. **Acta Metallurgica**, v. 21, n. 1, p. 73-84, 1973-b.

XU, L.; CUI, Y. Y.; HAO, Y. L.; YANG, R. Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples. **Materials Science and Engineering: A**, v. 435, p. 638-647, 2006.

ZHONG, W.; ZHANG, Q.; ZHAO, J.C. A simple yet general model of binary diffusion coefficients emerged from a comprehensive assessment of 18 binary systems. **Acta Materialia**, v. 215, p. 117077, 2021.

ZHONG, W.; ZHAO, J.C. Recommendations for simplified yet robust assessments of atomic mobilities and diffusion coefficients of ternary and multicomponent solid solutions. **Scripta Materialia**, v. 207, p. 114227, 2022.

WAGNER, C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. **Acta Metallurgica**, p. 99-107, 1969.

WITUSIEWICZ, V. T.; BONDAR, A. A.; HECHT, U.; VOBLIKOV, V. M.; FOMICHOV, O. S.; PETYUKH, V. M.; REX, S. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al-Ta-Ti system. **Intermetallics**, v. 19, n. 3, p. 234-259, 2011.

YEH, J.; CHEN, S.; LIN, S.; GAN, J.Y.; CHIN, T.S.; SHUN, T.T.; TSAU, C.H.; CHANG, S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 5, p. 299–303, 2004.