

Projeto de Pesquisa de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PPGEM
Departamento de Engenharia de Materiais – DEMAR
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo – EEL/USP

Título

Estudo experimental e modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-Ta

Caio Simão de Barros

Orientador: Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Lorena – SP

2024

RESUMO

Ligas de alta entropia (*High Entropy Alloys*) contendo Al e metais refratários são promissores materiais estruturais para aplicações aeronáuticas, complementares às superligas à base de Ni, tanto pelo desempenho em altas temperaturas, quanto pela baixa massa específica e, portanto, propriedades específicas interessantes. O desenvolvimento desse tipo de ligas depende, dentre outros aspectos, da construção e manutenção de bases de dados termodinâmicos e, portanto, do estudo experimental de sistemas de ordens mais simples – como binários e ternários – e da extrapolação destes para sistemas de ordens superiores, com 5 ou mais elementos. Uma das subclasses das *HEAs* de interesse são aquelas contendo Al e metais de alto ponto de fusão. Neste escopo, nosso grupo de pesquisa tem estudado sistemas binários e ternários do sistema multicomponente Al-Cr-Nb-Ta-Ti-V-Zr. Dentre estes sistemas, um dos quais poucas informações estão disponíveis na literatura é o ternário Al-Nb-Ta. Assim, o conhecimento acerca das relações de fases deste sistema corresponde a uma importante contribuição para o desenvolvimento de *HEAs*, especialmente para trabalhos ligados ao desenvolvimento de bases de dados. O presente projeto pretende adicionar novas informações na literatura acerca da projeção *liquidus*, seção isotérmica a 1000 e 1200 °C e modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-Ta. A investigação experimental será realizada através da fusão de amostras em forno a arco, tratamentos térmicos de equilíbrio a 1000 e 1200 °C, caracterização microestrutural usando microscopia eletrônica (MEV), microanálise eletrônica (EDS) e difratometria de raios X (DRX). Os resultados permitirão o conhecimento mais preciso das relações de fases neste sistema, bem como serão utilizados para alimentar o processo de modelagem termodinâmica, seguindo o protocolo *Calphad*.

Palavras-chave: Ligas de alta entropia. Al-Nb-Ta. Diagrama de fases. *Calphad*.

1. Introdução e Justificativa

Ligas convencionais são essencialmente desenvolvidas usando um elemento principal e adicionando outros elementos em menor quantidade para atingir valores de propriedades desejadas, conforme necessidade e aplicação. Estudos relativamente recentes têm introduzido um novo conceito de ligas metálicas com vários elementos em sua composição, conhecidas como ligas de alta entropia (*High Entropy Alloys, HEAs*), ou ligas com elementos multi-principais (*Multiprincipal Element Alloys, MEAs*). Conceitualmente, altas entropias de mistura contribuem para a estabilização de soluções sólidas desordenadas, em detrimento de fases intermetálicas, que geralmente têm caráter fragilizante. A entropia de mistura ideal de uma liga é máxima quando os elementos estão em proporções equiatômicas e, por isso, estas ligas são preferencialmente compostas por, pelo menos, cinco elementos metálicos com concentração entre 5-35 %at. (BHATTACHARJEE et al., 2014; LIU et al., 2013; YEH et al., 2004).

Uma possível aplicação das *HEAs* é como material estrutural na indústria aeroespacial, onde é necessária a utilização de ligas com baixa densidade e com equilíbrio adequado de propriedades, tais como resistência mecânica, ductilidade, tenacidade, resistência à fadiga e à oxidação, principalmente em condições de altas temperaturas. Com o intuito de aumentar a resistência à fluência de *HEAs*, Senkov et al. (2010) investigaram ligas contendo elementos com alto ponto de fusão. Senkov, Senkova e Woodward (2014) investigaram ligas contendo também Al em sua composição, resultando em melhores propriedades, como maior resistência à corrosão e menor massa específica. Para tornar a liga mais resistente à corrosão e à fluência, têm sido estudados sistemas com base em metais de alto ponto de fusão, tais como Nb e Ta, que são eficazes nessas condições de aplicação (CHEN et al., 2014; ZHOU et al., 2019).

O estudo de sistemas binários e ternários específicos é importante para o desenvolvimento de *HEAs*, pois indicam possíveis composições onde há menor probabilidade de formação de fases intermetálicas e maior possibilidade de obter uma estrutura monofásica desordenada. De forma a otimizar essa predição e facilitar investigações, principalmente para sistemas de ordens superiores (*HEAs*), a termodinâmica computacional pode ser utilizada para modelagem e extrapolações, a partir de bases de dados construídas com resultados experimentais, utilizando, por exemplo, o protocolo *Calphad*. Estudos com *HEAs* contendo Al-Ti-V-M1-M2 (M = Metal de transição com alto ponto de fusão) foram iniciados pelo Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do Demar-EEL-USP (Grupo *Phase*) e, atualmente, sistemas ternários com escassez de informação na literatura têm sido investigados experimentalmente (ABREU et al., 2020, 2023; BARROS et al., 2022, 2023; SANTOS et al., 2020) e modelados termodinamicamente (SANTOS et al., 2021), como será o caso do sistema Al-Nb-Ta, foco do presente projeto. Acerca deste sistema, existem duas seções isotérmicas experimentais a 925°C reportadas (HANSEN; RAMAN, 1970; HOCH, 1993). Já em outras temperaturas, Kaufman (1991) reportou seções calculadas a 627°C, 927°C, 1727°C, 1827°C, 1927°C e 2327°C, considerando apenas dados experimentais de Hansen e Raman (1970). Nesse trabalho, Kaufman (1991) faz uso de considerações acerca de fases intermetálicas nos binários Al-Nb e Al-Ta – exceto para a fase σ -Me₂Al – que divergem das informações atualmente aceitas na literatura, o que levaria a uma descrição inadequada das relações de fases no ternário Al-Nb-Ta. Não há informações sobre a projeção *liquidus* deste sistema, tampouco sobre seções isotérmicas experimentais em temperaturas acima de 925°C. Dessa forma, é importante e justificável seu estudo para a complementação de informações disponíveis na literatura, bem como para o desenvolvimento das bases de dados em que este sistema esteja envolvido.

2. Síntese da bibliografia fundamental

2.1. Protocolo *Calphad*

O protocolo *Calphad* (*Calculation of Phase Diagrams*) pode ser conceituado como um conjunto de métodos e modelos para a descrição termodinâmica de sistemas multifásicos e multicomponentes. Ele é conhecido como a metodologia mais bem sucedida para o cálculo do equilíbrio termodinâmico de diagrama de fases em diversas aplicações e materiais. Pode-se dizer que estudos como o de Kaufman e Bernstein (1970) deram início ao que hoje se conhece como termodinâmica computacional e ao protocolo *Calphad* atual. Em síntese, seu objetivo é descrever e modelar matematicamente a energia livre de Gibbs das fases de um sistema, considerando-as como soluções, em função de variáveis de controle como temperatura, pressão e composição (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

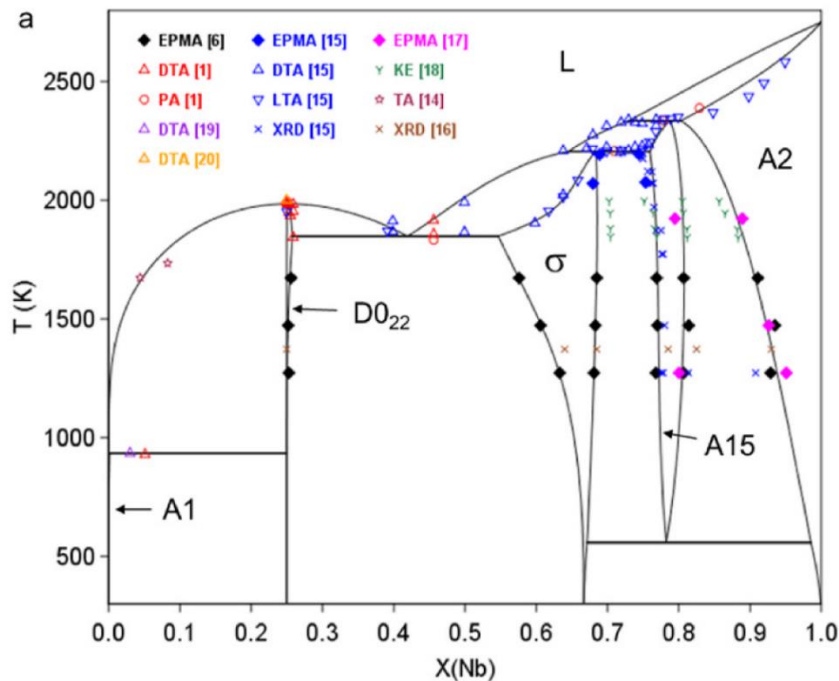
2.2. Sistema binário Al-Nb

Estudos experimentais de equilíbrio de fases acerca do sistema Al-Nb foram realizados por Baron e Savitskii (1961), English (1963), Richards (1964), Lundin e Yamamoto (1966), Svechnikov, Pan e Latysheva (1968), Kokot, Horyn e Iliew (1976), Jorda, Flukiger e Muller (1980), Elliot e Shunk (1981), Kattner (1990), Zhu et al. (2008), Witusiewicz et al. (2009) e Silva et al. (2019). Por outro lado, estudos envolvendo cálculos e modelagem termodinâmica foram reportados por Colinet et al (1997), Shao (2004), Zhu et al. (2008), Witusiewicz et al. (2009), He, Stein e Palm (2015) e Fiorani et al. (2023).

O diagrama Al-Nb mais recente aceito possui cinco fases sólidas, sendo elas: (Al), NbAl_3 , Nb_2Al , Nb_3Al e (Nb), como pode ser observado na Figura 1. Nesse diagrama, Fiorani et al. (2023) compararam o resultado do cálculo do sistema – realizado através do que os autores denominaram de *NACEF* (*New Approach to the Compound Energy Formalism*), em referência ao *CEF* (*Compound Energy Formalism*), proposto por Hillert (2001) – aos

resultados já reportados na literatura, e obtiveram boa descrição. Na Tabela 1, estão compilados os dados cristalográficos das fases sólidas estáveis do sistema.

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Al-Nb



Fonte: Fiorani et al. (2023).

Tabela 1 - Dados cristalográficos das fases sólidas estáveis do sistema Al-Nb

Fase	Símbolo	Grupo espacial	Protótipo	Strukturbericht
(Al)	cF4	<i>Fm3m</i>	Cu	A1
NbAl ₃	tI8	<i>I4/mmm</i>	TiAl ₃	D0 ₂₂
σ -Nb ₂ Al	tP30	<i>P4₂/mnm</i>	CrFe	D8 _b
Nb ₃ Al	cP8	<i>Pm3n</i>	Cr ₃ Si	A15
(Nb)	cI2	<i>Im3m</i>	W	A2

Fonte: adaptado de Fiorani et al. (2023).

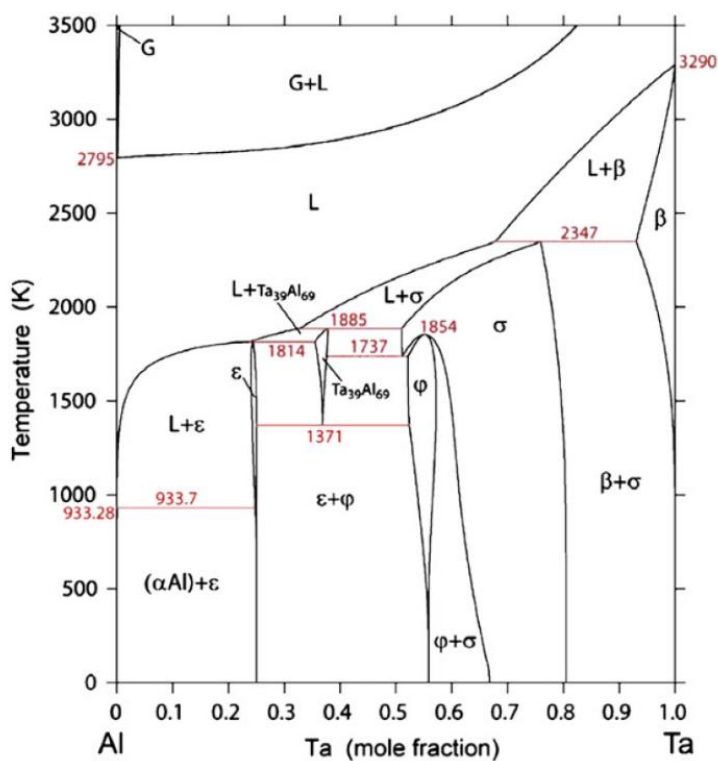
2.3. Sistema binário Al-Ta

O primeiro diagrama completo reportado para o sistema Al-Ta foi produzido por Kimura, Nakano e Ohkoshi (1973). Mais adiante, Schuster (1985), Subramanian, Miracle e Mazdiasni (1990), Mahne, Krumeich e Harbrecht (1993), Mahne e Harbrecht (1994), Mahne, Harbrecht e Krumeich (1995), Boulineau, Joubert e Cerny (2006) e Witusiewicz et al. (2010) também investigaram experimentalmente o equilíbrio de fases no sistema, a fim

de testar hipóteses divergentes acerca da estabilidade das fases intermetálicas no sistema. Modelagens termodinâmicas acerca do sistema foram feitas por Kaufman (1991), Du e Schmid-Fetzer (1996) e Witusiewicz et al. (2010).

Assim, o diagrama mais recente aceito foi investigado e modelado por Witusiewicz et al. (2010), e está mostrado na Figura 2. Nesse estudo, os autores compararam a descrição termodinâmica obtida com resultados experimentais tanto da literatura quanto do próprio trabalho. O sistema apresenta seis fases sólidas estáveis: (Al), ϵ -TaAl₃, Ta₃₉Al₆₉, ϕ -Ta₄₈Al₃₈, σ -Ta₂Al e (Ta), cujos dados cristalográficos estão mostrados na Tabela 2.

Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Al-Ta



Fonte: Witusiewicz et al. (2010).

Tabela 2 - Dados cristalográficos das fases sólidas estáveis do sistema Al-Ta

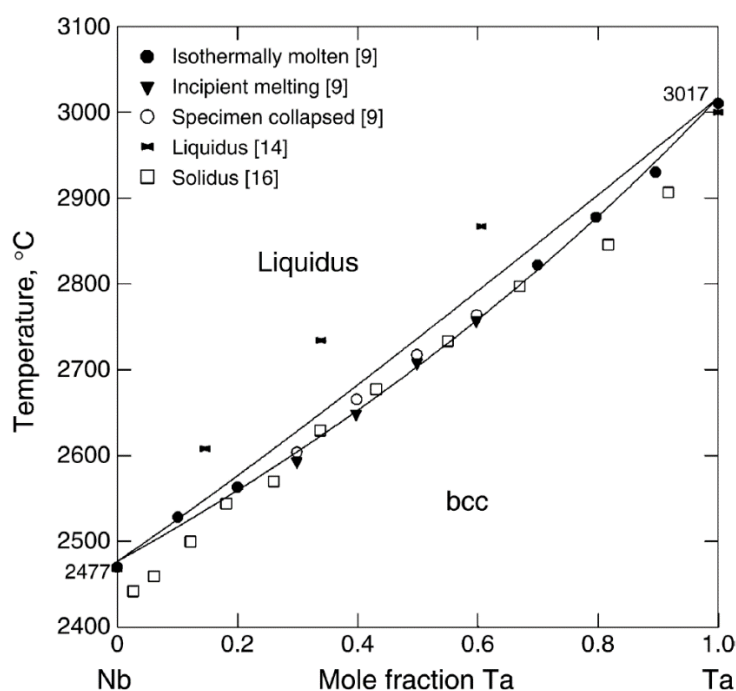
Fase	Símbolo	Grupo espacial	Protótipo	<i>Strukturbericht</i>
(Al)	cF4	<i>Fm3m</i>	Cu	A1
ϵ -TaAl ₃	tI8	<i>I4/mmm</i>	TiAl ₃	D0 ₂₂
Ta ₃₉ Al ₆₉	cF432	<i>F43m</i>	Ta ₃₉ Al ₆₉	-
ϕ -Ta ₄₈ Al ₃₈	mP86	<i>P2₁/c</i>	-	-
σ -Ta ₂ Al	tP30	<i>P4₂/mnm</i>	CrFe	D8 _b
(Ta)	cI2	<i>Im3m</i>	W	A2

Fonte: adaptado de Witusiewicz et al. (2010).

2.4. Sistema binário Nb-Ta

O sistema Nb-Ta é isomorfo, como pode ser observado na Figura 3, e o mais simples dos sistemas envolvidos no presente trabalho, muito por conta do compartilhamento de características semelhantes entre os elementos, já que ambos são metais de transição com alto ponto de fusão e pertencentes ao grupo cinco da tabela periódica. Esse sistema foi investigado experimentalmente por Williams e Pechin (1958), English (1961), Rudy (1969), Krishnan et al. (1987) e Krishnan, Garg e Krishnamurthy (1990). Estudos envolvendo modelagem termodinâmica para esse sistema foram realizados por Kumar, Rompacy e Wollants (2002) e Xiong et al (2004), seguidos por confirmações de Ravi et al (2012) com cálculos de primeiros princípios. A Tabela 3 reúne informações cristalográficas da única fase sólida estável para este sistema: solução sólida com estrutura cúbica de corpo centrado (BCC).

Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Nb-Ta



Fonte: Xiong et al (2004).

Tabela 3 - Dados cristalográficos da fase sólida estável do sistema Nb-Ta

Fase	Símbolo	Grupo espacial	Protótipo	Strukturbericht
(Nb,Ta)	cl2	<i>Im3m</i>	W	A2

Fonte: adaptado de Xiong et al (2004).

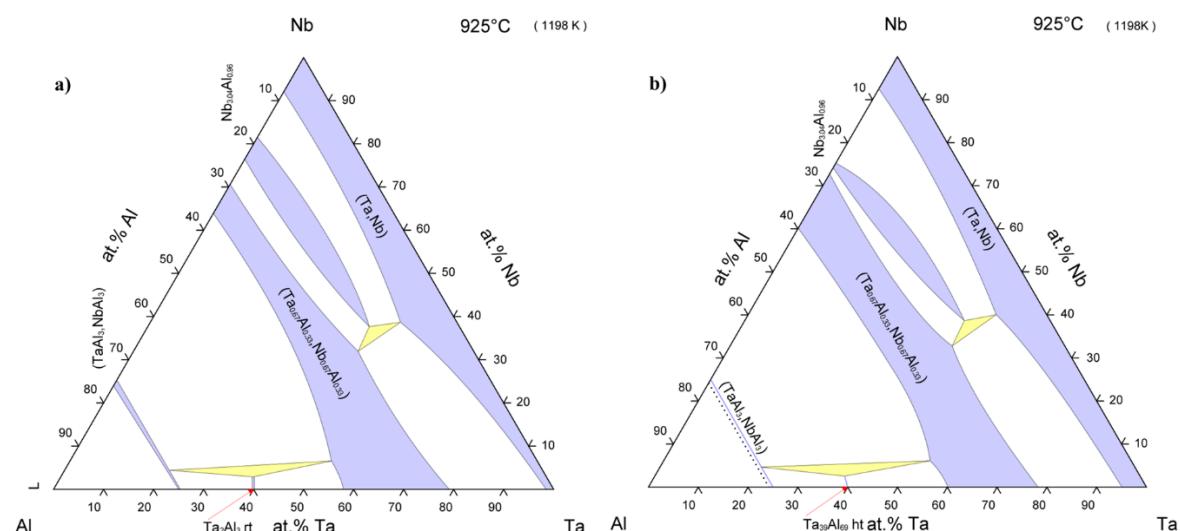
2.5. Sistema ternário Al-Nb-Ta

O sistema ternário Al-Nb-Ta, então, tem como binários limítrofes os sistemas apresentados acima: Nb-Ta, Al-Nb e Al-Ta, sendo o primeiro um diagrama isomorfo e, portanto, o mais simples, e os outros dois relativamente mais complexos, com três e quatro compostos intermetálicos reportados, respectivamente. Como comentado anteriormente, o sistema Al-Nb-Ta foi estudado inicialmente por Hansen e Raman (1970), que propuseram uma seção isotérmica a 925°C, determinada experimentalmente. Da mesma maneira, Hoch (1993) o fez – com a diferença de que a região rica em Al não foi investigada –, reportando as mesmas fases, porém com alterações no intervalo de solubilidade de todos os campos monofásicos e na substituição de Ta_2Al_3 por $Ta_{39}Al_{69}$. A Figura 4 reúne as seções isotérmicas comentadas acima. Kaufman (1991), por sua vez, realizou modelagem do

sistema utilizando dados experimentais de Hansen e Raman (1970), propondo seções isotérmicas, mostradas na Figura 5, em seis temperaturas: 627°C, 927°C, 1727°C, 1827°C, 1927°C e 2327°C. Para efeito de comparação, notam-se claras divergências entre as seções experimentais, de Hansen e Raman (1970) e Hoch (1993), a 925 °C, e a seção calculada de Kaufman (1991) a 927°C, principalmente quanto à presença da fase ϕ (denominada TaAl por Kaufman (1991)) no binário Al-Ta, desconsiderada por Hansen e Raman (1970) e Hoch (1993), resultando nos campos (i) monofásico de TaAl e (ii) trifásico entre TaAl, MeAl_3 e $\text{Me}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (Me = Nb, Ta). É importante ressaltar que não há informações na literatura acerca da projeção *liquidus* deste sistema.

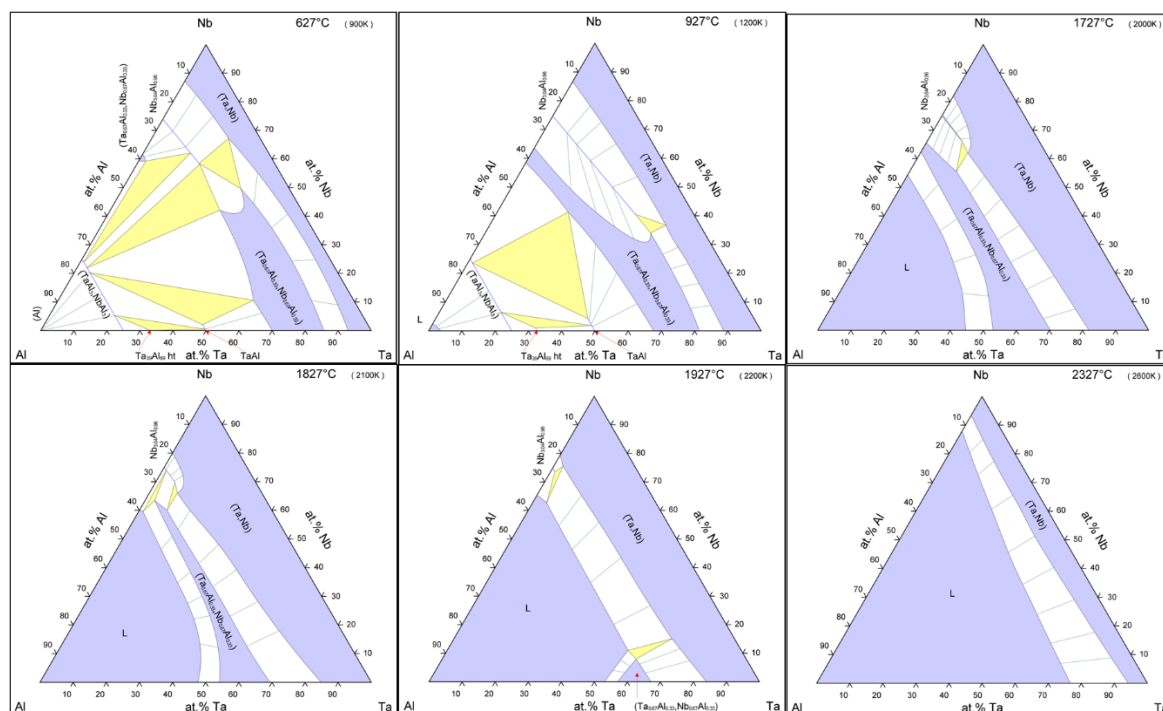
Acerca da modelagem termodinâmica do sistema, Kaufman (1991) utilizou descrições dos binários onde, exceto a fase $\sigma\text{-Ta}_2\text{Al}$, todas as fases intermetálicas foram consideradas estequiométricas, tanto as do binário Al-Nb quanto as do binário Al-Ta. Além disso, seus cálculos não consideram conclusões importantes acerca das fases Ta_2Al_3 e TaAl, que atualmente são reportadas como $\text{Ta}_{39}\text{Al}_{69}$ e $\phi\text{-Ta}_{48}\text{Al}_{38}$, respectivamente, em faixas de temperaturas e intervalos de composições específicos. Dessa forma, o uso destas considerações pode levar a uma descrição inadequada das relações de fases no ternário Al-Nb-Ta e em sistemas de ordens superiores.

Figura 4 - Seções isotérmicas a 925°C do sistema Al-Nb-Ta obtidas experimentalmente



Fonte: a) Hansen e Raman (1970). b) Hoch (1993).

Figura 5 - Seções isotérmicas calculadas por Kaufman (1991) do sistema Al-Nb-Ta



Fonte: Kaufman (1991).

3. Objetivos e originalidade

- Determinar a projeção *liquidus* do sistema Al-Nb-Ta;
- Determinar experimentalmente a seção isotérmica do sistema ternário Al-Nb-Ta a 1000 e 1200 °C;
- Realizar a modelagem termodinâmica do sistema Al-Nb-Ta com base nas informações já reportadas acerca dos binários limítrofes, bem como nos resultados experimentais a serem obtidos neste trabalho.

As temperaturas de 1000 e 1200 °C foram escolhidas para complementar os resultados encontrados na literatura e, particularmente, posicionadas imediatamente abaixo e acima, respectivamente, da decomposição da fase $Ta_{39}Al_{69}$ do sistema Al-Ta.

Vale ressaltar que os objetivos sustentam a originalidade do presente projeto, uma vez que todas as informações a serem determinadas são inexistentes atualmente na literatura.

4. Metodologia experimental

A metodologia experimental, bem como as etapas que a compõem, estão descritas e detalhadas ao longo dos cinco tópicos subsequentes, que tratam dos processos de fusão a arco, tratamento térmico, preparação metalográfica, caracterização microestrutural e modelagem termodinâmica. Todas as ligas pertinentes ao estudo serão confeccionadas e caracterizadas no Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade de São Paulo (DEMAR-EEL-USP).

4.1. Fusão a arco

Os metais Al, Nb e Ta com alto grau de pureza são pesados em balança de precisão de 0,1 mg. Posteriormente, as matérias-primas são fundidas em forno a arco com eletrodo não-consumível de tungstênio em cadinho de cobre refrigerado à água, sob atmosfera inerte de argônio. Antes da fusão de cada amostra, será realizado o procedimento de purga (vácuo e injeção de argônio) por três vezes com o intuito de minimizar o teor de oxigênio/nitrogênio no interior do forno. As amostras serão, então, fundidas por cinco vezes, sendo viradas (alternância entre as superfícies do lingote que ficam em contato com o cadinho) entre cada etapa de fusão, de maneira a maximizar sua homogeneidade composicional. Para minimizar contaminações residuais no interior do forno, será fundido um *getter* de titânio antes de cada etapa de fusão.

4.2. Tratamento térmico

As amostras fundidas, após cortadas utilizando-se máquina de corte ISOMET HIGH SPEED PRO – BUEHLER, serão encapsuladas a vácuo em tubos de sílica e, para proteção contra a reação da amostra em contato com a sílica em alta temperatura, são envolvidas em folhas finas de tântalo. Os tratamentos térmicos serão realizados por tempos diferentes, em função da temperatura necessária para se obter o equilíbrio termodinâmico, com

subsequente resfriamento em água. Experiências anteriores no grupo de pesquisa sugerem que a duração de 10 a 30 dias para temperaturas da ordem de 1100°C é suficiente para alcançar a condição de equilíbrio (SILVA et al., 2019).

4.3. Preparação metalográfica

A preparação metalográfica das amostras tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamento térmico seguirão os procedimentos usuais, ou seja, embutimento a quente, seguido de desbaste com lixas de granulação progressiva (500 a 2400 *mesh*) e polimento utilizando suspensão de sílica coloidal (0,5 μm).

4.4. Caracterização microestrutural

Após a preparação metalográfica, as amostras serão caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), através do equipamento TM3000, da marca HITACHI, disponível no DEMAR-EEL-USP. As imagens serão obtidas através do modo elétrons retroespalhados. No mesmo equipamento, são realizadas medições de composição química das fases utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo que análises de campo serão utilizadas para a medição da composição química global da liga, enquanto análises pontuais serão usadas para a medição da composição química de fases presentes na microestrutura.

De forma complementar às análises via MEV, as fases presentes nas microestruturas das ligas serão identificadas por difratometria de raios X, a partir das amostras na forma de pó ou *in bulk*, utilizando o difratômetro EMPYREAN – PANALYTICAL, disponível no DEMAR-EEL-USP. Os ensaios serão realizados com radiação de Cu- α , com ângulo de varredura de 10 a 90°, passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 200 segundos. Os difratogramas obtidos serão analisados através do *software PowderCell* (KRAUS; NOLZE, 1998), com as informações cristalográficas compiladas por Villars e Calvert (1997).

4.5. Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica será realizada através do protocolo *Calphad*, utilizando o software *Thermo-Calc*. Em síntese, essa metodologia consiste em ajustar coeficientes de funções que descrevem as energias livres de Gibbs das fases de modo a reproduzir, da melhor forma, o significado físico dos dados experimentais disponíveis. O ajuste dos coeficientes é executado através do método de mínimos quadrados, onde as diferenças entre os dados experimentais e os resultados calculados vão diminuindo a cada passo, e o processo termina quando o erro atinge o mínimo, com os dados experimentais sendo bem descritos pelos calculados.

5. Recursos necessários e órgão financiador

Pretende-se ter como órgão financiador da bolsa para a realização do presente trabalho a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Como alternativa, pretende-se ter auxílio da Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Além disso, os recursos necessários são financiados pelo grupo de pesquisa do qual o aluno faz parte, bem como os equipamentos, materiais e infraestrutura necessários estão presentes no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da EEL-USP.

6. Cronograma de atividades

A realização do presente trabalho será dividida, basicamente, em oito tipos de atividades ao longo do período de estudo: disciplinas, revisão bibliográfica, confecção das ligas, tratamentos térmicos, preparação das amostras, caracterização microestrutural, modelagem termodinâmica, e relatórios, tese e publicações, como ilustra a Tabela 4. Ao longo dos 48 meses (16 trimestres), planejam-se três principais momentos, onde (i) o primeiro ano tem como foco a participação em disciplinas, revisão bibliográfica e obtenção

de resultados iniciais, (ii) o segundo ano tem como foco a investigação experimental da projeção *liquidus*, com a publicação desses resultados e início da investigação das seções isotérmicas, (iii) o terceiro ano tem como foco a finalização da investigação das seções isotérmicas e publicação desses resultados, assim como o início da modelagem termodinâmica, e (iv) o último ano tem como foco a consolidação dos resultados através da modelagem termodinâmica e sua publicação, assim como a confecção de relatórios e tese. Pretende-se, entre o terceiro e quarto anos, realizar um Estágio de Pesquisa no Exterior (com bolsa BEPE – FAPESP), na *Université de Lorraine (Institut Jean-Lamour)* a fim de desenvolver a modelagem termodinâmica usando a abordagem *NACEF*, em colaboração com o Prof. Jean-Marc Fiorani. Vale ressaltar que o presente projeto poderá se transformar em uma formação doutoral em cotutela (em negociação), tendo como coorientadores o Prof. Gilberto Carvalho Coelho, pelo lado brasileiro, e o Prof. Nicolas David, pelo lado francês.

Tabela 4 - Cronograma de atividades do presente projeto

	Período (trimestres)															
	1º ano				2º ano				3º ano				4º ano			
Atividade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Disciplinas																
Revisão bibliográfica																
Confecção das ligas																
Tratamento térmico																
Preparação metalográfica																
Caracterização microestrutural																
Modelagem termodinâmica																
Relatórios, tese e publicações																

Fonte: autoria própria.

7. Informações relevantes do projeto e candidato

O presente projeto é considerado adequado a um trabalho de doutorado, uma vez que objetiva trazer novidades à comunidade científica e, dessa maneira, publicar artigos em periódicos importantes na área. É importante ressaltar que o aluno candidato possui experiência na execução e análise dos tipos de resultados citados, tendo em vista a realização de iniciação científica e mestrado na área de diagrama de fases.

O aluno iniciou suas atividades em pesquisa no estudo experimental da projeção *liquidus* do sistema Al-Ti-Zr, em seu primeiro estágio de iniciação científica, com suporte financeiro da USP (bolsa PUB) e do CNPq. Em seguida, já no segundo estágio de iniciação científica, estudou a estabilidade da fase ternária $Zr_{13}V_2Al_5$ no sistema Al-V-Zr – com suporte financeiro da FAPESP (2018/20442-1) – para apoiar as investigações na região rica em Zr do ternário, cuja seção isotérmica a 1200°C, a projeção *liquidus* e a modelagem termodinâmica estavam sendo determinadas por outro membro do grupo de pesquisa em seu trabalho de doutorado. No âmbito desse segundo projeto de iniciação científica, realizou um intercâmbio de pesquisa no *Institut Jean Lamour* da *Université de Lorraine*, com atividades relacionadas ao ternário Al-V-Zr, financiado por Bolsa Mérito Acadêmico da AUCANI-USP. Durante um semestre da graduação, o aluno teve também a oportunidade de participar como monitor da disciplina de Diagrama de Fases, ministrada por seu orientador, o Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho. Em seu trabalho de conclusão de curso, o aluno realizou investigações experimentais vinculadas ao mapeamento de dureza de amostras na região monofásica (Zr)-ht estável a 1100°C do ternário Al-V-Zr. Mais recentemente, em seu trabalho de mestrado, investigou questões pendentes acerca do equilíbrio e transformação de fases na região rica em Zr do sistema Al-V-Zr e de determinadas fases nos binários Al-Zr e V-Zr, com auxílio financeiro da CAPES (88887.663714/2022-00) e da FAPESP (2022/06244-8). Todas essas experiências

permitiram ao aluno adquirir habilidades necessárias em investigação de equilíbrio de fases em sistemas binários e ternários.

Em geral, os resultados obtidos durante todo o período de iniciação científica e mestrado, além de terem sido apresentados em simpósios (SIICUSPs) e congressos internacionais (*B-MRS Meetings* – SBPMat), contribuíram para a publicação de dois artigos, dos quais o aluno é coautor, relacionados às projeções *liquidus* dos sistemas Al-Ti-Zr (ABREU et al., 2020) e Al-V-Zr (BARROS et al., 2023).

Por fim, vale salientar que o candidato se formou, sem reprovações, como o melhor aluno dentre os formados no curso de Engenharia de Materiais da EEL no segundo semestre de 2021, além de ter uma classificação de 1º lugar dentre os 44 ingressantes em sua turma, o que lhe conferiu direito ao certificado de Honra ao Mérito emitido pela EEL-USP. O aluno ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena em março de 2022, tendo sido aprovado em primeiro lugar no processo seletivo para o mestrado, que atualmente está em processo de finalização. Durante o mestrado, obteve nota máxima (A) em todas as disciplinas cursadas.

8. Referências bibliográficas

ABREU, D. A. et al. Liquidus projection of the Al–Ti–Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 849, 30 dez. 2020.

ABREU, D. A. et al. Liquidus Projection of the Al-Ta-V System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 44, n. 1, p. 137–149, 9 fev. 2023.

BARON, V. V.; SAVITSKII, E. M. Structure and properties of niobium-aluminium alloys. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 6, p. 90–92, 1961.

BARROS, D. F. et al. Liquidus projection of the Al-Cr-V system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 899, 5 abr. 2022.

BARROS, D. F. et al. Liquidus Projection of the Al-V-Zr System. 2023.

BHATTACHARJEE, P. P. et al. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 544–552, fev. 2014.

BOULINEAU, A.; JOUBERT, J.-M.; ČERNÝ, R. Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta–Al system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 11, p. 3385–3393, nov. 2006.

CHEN, S. et al. Microstructures and Crackling Noise of AlxNbTiMoV High Entropy Alloys. **Entropy**, v. 16, n. 2, p. 870–884, 13 fev. 2014.

COLINET, C. et al. **Phase-stability study of the Al-Nb system**. [s.l: s.n.].

DU, Y.; SCHMID-FETZER, R. Thermodynamic modeling of the Al-Ta system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 17, n. 4, p. 311–324, 1 ago. 1996.

ELLIOTT, R. P.; SHUNK, F. A. The Al–Nb system (Aluminum-Niobium). **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 2, n. 1, p. 75–81, jun. 1981.

ENGLISH, J. J. Columbium-Tantalum System, Binary and Ternary Phase Diagrams of Nb, Mo, Ta, and W. **DMIC Rep.** **152**, p. 22, 1961.

ENGLISH, J. J. Binary and ternary phase diagrams of columbium, molybdenum, tantalum, and tungsten. **Battelle Meml. Inst., Def. Met. Inf. Cent., DMIC Rep.**, v. 152, p. 1–127, 1963.

FIORANI, J. M. et al. New approach to the compound energy formalism (NACEF) Part II. Thermodynamic modelling of the Al–Nb system supported by first-principles calculations. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 80, 1 mar. 2023.

HANSEN, R. C.; RAMAN, A. Alloy Chemistry of σ (β -U)-Related Phases III. σ -Phases with Non-Transition Elements. **International Journal of Materials Research**, v. 61, n. 2, p. 115–120, 1 fev. 1970.

HARI KUMAR, K. C.; VAN ROMPAEY, T.; WOLLANTS, P. Thermodynamic calculation of the phase diagram of the Co-Nb-Ta system. **Z. Metallkd.**, v. 93, p. 1146–1153, 2002.

HE, C.; STEIN, F.; PALM, M. Thermodynamic description of the systems Co-Nb, Al-Nb and Co-Al-Nb. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 361–375, 15 jul. 2015.

HILLERT, M. **The compound energy formalism** **Journal of Alloys and Compounds**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jallcom>.

HOCH, M. Aluminium-Niobium-Tantalum. **Ternary Alloys, VCH**, v. 7, p. 377–379, 1993.

JORDA, J. L.; FLÜKIGER, R.; MULLER, J. A New metallurgical investigation of the niobium-aluminium system. **Journal of the Less Common Metals**, v. 75, n. 2, p. 227–239, nov. 1980.

KATTNER, U. R. Al-Nb (Aluminum-Niobium). Em: MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Binary Alloy Phase Diagrams**. II ed. [s.l: s.n.]. v. 1p. 179–181.

KAUFMAN, L. Calculation of multicomponent tantalum based phase diagrams. **Calphad**, v. 15, n. 3, p. 261–282, jul. 1991a.

KAUFMAN, L. Coupled thermochemical and phase diagram data for tantalum based binary alloys. **Calphad**, v. 15, n. 3, p. 243–259, jul. 1991b.

- KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals. **Refractory Materials. A Series of Monographs.**, v. 4, p. 344, 1970.
- KIMURA, H.; NAKANO, O.; OHKOSHI, T. On the aluminum-tantalum system. **Keikhzzoku**, v. 23, p. 106, 1973.
- KOKOT, L.; HORYN, R.; ILIEW, N. The niobium-aluminium binary system phase equilibria at 1100 °C and superconductivity of alloys. **Journal of the Less Common Metals**, v. 44, p. 215–219, jan. 1976.
- KRAUS, W.; NOLZE, G. **PowderCell for Windows.** , 1998.
- KRISHNAN, R. et al. The niobium-tantalum system. **J. Alloy Phase Diagrams**, v. 3, p. 28–30, 1987.
- KRISHNAN, R.; GARG, S. P.; KRISHNAMURTHY, N. Nb-Ta (Niobium-Tantalum). Em: MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Binary Alloy Phase Diagrams**. II ed. [s.l: s.n.]. v. 3p. 2772–2773.
- LIU, W. H. et al. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 7, p. 526–529, abr. 2013.
- LUKAS, H.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. **Computational Thermodynamics**. [s.l.] Cambridge University Press, 2007.
- LUNDIN, C. E. JR.; YAMAMOTO, A. S. The Equilibrium Phase Diagram, Niobium (Columbium)-Aluminum. **Trans. Metall. Soc. AIME**, v. 236, p. 863–872, 1966.
- MAHNE, S.; HARBRECHT, B. Al₆₉Ta₃₉ - a new variant of a face-centred cubic giant cell structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 203, p. 271–279, jan. 1994.
- MAHNE, S.; HARBRECHT, B.; KRUMEICH, F. Phase relations in the Al–Ta system: on the translational symmetries of a triclinic structure and a new hexagonal giant cell structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 218, n. 2, p. 177–182, mar. 1995.
- MAHNE, S.; KRUMEICH, F.; HARBRECHT, B. Phase relations in the Al–Ta system: on the translational symmetries of Al₃Ta₂ and AlTa. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 201, n. 1–2, p. 167–174, nov. 1993.
- RAVI, C. et al. First-principles calculation of phase equilibrium of V-Nb, V-Ta, and Nb-Ta alloys. **Physical Review B**, v. 85, n. 5, p. 054202, 7 fev. 2012.
- RICHARDS, M. J. Contribution a l'étude du système niobium-aluminium. **Mem. Sci. Rev. Metall.**, v. 61, p. 265–270, 1964.
- RUDY E. Nb-Ta System. **Comp. Phase Diagram Data, Ternary Phase Equil. TM-B-C-Si, AFML-Tr-65-2, Part V**, p. 124–126, 1969.
- SANTOS, J. C. P. DOS et al. Thermodynamic modeling of the Al–Nb–V system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 74, 1 set. 2021.
- SANTOS, J. C. P. et al. Liquidus projection of the Al–Nb–V system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 71, 1 dez. 2020.
- SCHUSTER, J. C. Phases and Phase Relations in the System Ta-Al. **Z. Metallkd.**, v. 76, p. 724–727, 1985.

- SENKOV, O. N. et al. Refractory high-entropy alloys. **Intermetallics**, v. 18, n. 9, p. 1758–1765, set. 2010.
- SENKOV, O. N.; SENKOVA, S. V.; WOODWARD, C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. **Acta Materialia**, v. 68, p. 214–228, abr. 2014.
- SHAO, G. Thermodynamic assessment of the Nb-Si-Al system. **Intermetallics**, v. 12, n. 6, p. 655–664, jun. 2004.
- SILVA, A. A. A. P. DA et al. Nb-Al Binary System: Reevaluation of the Solubility Limits of the (Nb), Nb₃Al, Nb₂Al and NbAl₃ Phases at High Temperatures. **Materials Research**, v. 22, n. 5, 2019.
- SUBRAMANIAN, P. R.; MIRACLE, D. B.; MAZDIYASNI, S. Phase relationships in the Al-Ta system. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. 2, p. 539–545, fev. 1990.
- SVECHNIKOV, V. N.; PAN, V. M.; LATYSHEVA, V. I. Phase diagram of the system niobium-aluminum. **Metallofizika (Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Metallofiz.)**, v. 22, p. 54–61, 1968.
- VILLARS, P.; CALVERT, L. D. Pearson's Handbook Desk Edition Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Em: **Materials Park**. [s.l.] ASM International, 1997. p. 2886.
- WILLIAMS, D. E.; PECHIN, W. H. The tantalum-columbium alloy system. **Trans. Am. Soc. Met.**, v. 50, p. 1081–1089, 1958.
- WITUSIEWICZ, V. T. et al. The Al-B-Nb-Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1–2, p. 133–161, mar. 2009.
- WITUSIEWICZ, V. T. et al. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Al-Ta system. **Intermetallics**, v. 18, n. 1, p. 92–106, jan. 2010.
- XIONG, W. et al. Thermodynamic assessment of the Mo-Nb-Ta system. **Calphad**, v. 28, n. 2, p. 133–140, jun. 2004.
- 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, 24 maio 2004.
- ZHOU, Q. et al. Corrosion behavior of Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr refractory high-entropy in aqueous chloride solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 98, p. 63–68, jan. 2019.
- ZHU, Z. et al. Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al-Nb system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 632–638, jul. 2008.