Luiz Tadeu Fernandes Eleno

***Dados empíricos e ab initio no método CALPHAD:
os sistemas Fe–Cr–Mo–C e Nb–Ni–Si***

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

São Paulo

2012

Luiz Tadeu Fernandes Eleno

***Dados empíricos e ab initio no método CALPHAD:
os sistemas Fe–Cr–Mo–C e Nb–Ni–Si***

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Sub-área:
Metalurgia Física

Orientador:
Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo

2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de junho de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Eleno, Luiz Tadeu Fernandes

Dados empíricos e *ab initio* no método CALPHAD: os sistemas Fe-Cr-Mo-C e Nb-Ni-Si / L.T.F. Eleno. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

225 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Termodinâmica 2.Ligas metálicas 3.Física do estado sólido 4.Físico-química metalúrgica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*Iamque opus exegi quod nec Iovis ira, nec ignis,
Nec poterit ferrum, nec edax abolere vetustas.*

(E agora completei a obra que nem a ira de Júpter, nem o fogo, nem a espada, nem o tempo voraz poderão destruir.)

Ovídio, *Metamorfoses*, Livro XV, verso 871.

*I don't want to achieve immortality through my
work... I want to achieve it through not dying.*

Woody Allen *apud* Eric Lax, *Woody Allen and his
Comedy* (1975), ch. 12.

Agradecimentos

É costume, entre muitos candidatos a mestre ou doutor, agradecer primeiramente, ou acima de qualquer outro fator, a uma entidade chamada deus. Não é o que se verá aqui; fico com a resposta de Laplace a Napoleão: para este trabalho, não precisamos desta hipótese.

A quem, de fato, tenho de levantar louvores é a uma série de pessoas, gente real, idas e vindas ao longo da vida, que, sem, às vezes, nem mesmo o saber, contribuíram para esta Tese que, em diversos momentos ao longo dos últimos anos, ameaçou singrar os oceanos para sempre, sem nunca ancorar em porto algum, como o Holandês Voador.

Então, se alguém merece os maiores agradecimentos pelo meu trabalho, este é o senhor Odmur Simões de Oliveira. Este senhor, de paciência e dedicação típicas de avô, ensinou-me a assoviar, a andar de rolimã e a plantar corretamente uma muda, transferindo a terra fértil da superfície para baixo, junto à raiz da futura planta. Mas também mostrou-me o que eram outras raízes: as raízes quadradas. E também as frações, e as regras de três, e os livros de Monteiro Lobato, e como funcionam circuitos elétricos, e como desenhar escadas. Não sei se eu teria a mesma paixão pela ciência e pela cultura sem o velho avô, sentado em sua poltrona, as sandálias confortáveis, os óculos apoiados no nariz aquilino, lapiseira e caderneta nas mãos... Isto quando não estava atento a seus jogos de futebol — estes sim, sagrados! —, assistindo-os pela TV, ou ouvindo-os através da amplitude modulada e acalorada dos locutores no velho radinho de pilha.

Os anos passaram, trazendo, entre outros, a barba, a faculdade e uma pergunta: como demonstrar que, no máximo da curva tensão vs. deformação de engenharia, a igualdade $d\sigma/d\varepsilon = \sigma$ é satisfeita (σ , tensão real, e ε , deformação real)? Com uma questão dessas em sala de aula, nos meus tempos de graduação, o Prof. Hélio Goldenstein me fisionomizou para a pesquisa e o mundo acadêmico. Algumas derivadas e aplicações da regra da cadeia à Teoria da Elasticidade levaram-me à iniciação científica e à Termodinâmica Computacional. Coincidências, sem dúvida? Sem dúvida o Prof. Hélio merece meus agradecimentos.

Foi assim, apresentado pelo Prof. Hélio, que comecei a trabalhar com o Prof. Cláudio G. Schön, que, à época, era ainda um pós graduando, recém-chegado da Alemanha. Se a intervenção do Prof. Hélio levou-me à pesquisa científica, a orientação precisa e livre do Prof. Schön tornou-me o pesquisador que sou hoje. Seu estilo de trabalho, de liberdade extrema ao

orientado, foi um dos fatores decisivos na minha formação. Nossa relação profissional de vários anos foi sempre produtiva, sem deixar de lado eventuais desvios e discussões sobre os problemas mais diversos, como a entropia de Tsallis e cervejas durante congressos e churrascos. Mais que um orientador, um amigo.

Mesmo assim, *Herr* Prof. Gerhard Inden deveria receber as honras (ou as culpas) por este Doutorado. Na Alemanha, eu já sabia até o que usar como dedicatória à tese: uma paródia de Juó Bananère ao poema de Gonçalves Dias, ao estilo de Oswald de Andrade, mas bem mais sarcástico. Infelizmente, as coisas correram de outro modo, a vida aconteceu enquanto eu fazia outros planos — e não sou Dr. rer. nat. ou Dr.-Ing. por conta disso. Mesmo sem participação direta, O Prof. Inden merece boa parte dos créditos deste trabalho.

Mas peçamos passagem à História para mais agradecimentos.

Inicialmente, alguns impessoais, e nem por isso menos calorosos.

Em primeiro lugar, àqueles, não graças a, mas apesar de quem, este trabalho finalmente se completou. Ainda assim merecem meus obrigados, por me ajudar a focar no que e em quem importa.

Tenho de agradecer, e bastante, à toda a comunidade do *software* livre, principalmente os responsáveis pelo Ubuntu Linux, pelo L^AT_EX e A^BN^TE_X, pelo L_XX, gnuplot, xcrysden e xfig. Graças a estas pessoas, que nem sei quem são exatamente, não passei pela tortura de utilizar programas comerciais e penar para conseguir encaixar uma referência ou uma figura no lugar certo. A seguir, agradeço aos desenvolvedores e mantenedores dos códigos computacionais Wien2k e Thermo-Calc, que possibilitaram os cálculos e modelamentos realizados nesta Tese.

Agora vêm aqueles que me ajudaram diretamente, em um ponto ou outro, a completar este trabalho.

Aos professores Bo Sundman e Jacques Lacaze, da Universidade de Toulouse, que me forneceram auxílio técnico quando precisei de ajuda com o Thermo-Calc.

À Prof.^a Helena M. Petrilli, do IFUSP, de grande auxílio para a realização deste trabalho. Tenho de agradecer também ao Ney Sodré, à Prof.^a Lucy Vitoria Credidio Assali e a todo o pessoal do Morro da Coruja.

Ao Prof. Leonardo Errico, da Universidade Nacional de La Plata, Argentina, que foi crucial para esta Tese. Sem ele, eu ainda estaria empacado calculando o silício e a fase μ . Com seu auxílio, consegui me embrenhar pelos cálculos ab initio e chegar até aqui.

À Dr.^a Paula R. Alonso, do Departamento de Materiales do CNEA, em Buenos Aires, a quem conheço desde que eu fazia graduação. Obrigado pelos arquivos struct e pelas discussões.

Ao Prof. Márcio Gustavo de Vernieri Cuppari, da UFABC, por fornecer dados, figuras, bancos de dados e amostras para o trabalho. E também ao Dr. Aleš Kroupa, do IFM em Brno, Rep. Tcheca, pelas discussões esclarecedoras.

Ainda em tempo: agradeço também aos bibliotecários do departamento, Clélia e Gilberto, pelo grande auxílio em localizar e trazer artigos até então escondidos em prateleiras empoeiradas de universidades espalhadas pelo país.

Tenho de agradecer também a todo o pessoal da Escola de Engenharia de Lorena, sempre simpáticos e dispostos a ajudar. Aos professores Gilberto Coelho e Carlos Nunes (mais conhecido como “Jacaré”), por fornecerem auxílio aos poucos experimentos realizados que, se não fazem parte desta Tese, foram muito importantes para o trabalho como um todo.

Ainda em Lorena, tenho de agradecer ao maior técnico em metalurgia do país, o melhor que conheci, um senhor cujo nome é quase o de uma celebridade da MPB, dispensando até sobrenomes: o Senhor Geraldo. Seja para fundir amostras no forno a arco, ou preparar um grande churrasco (como fiquei sabendo!), o Senhor Geraldo é imbatível.

E alguns agradecimentos pessoais.

Gostaria de agradecer a todos os meus amigos, mas em especial ao Srdjan Milenković, ao Pedro Silva e à Juliana Lachini, que, às vezes, precisaram esperar dias até receberem uma resposta. Estes foram os que mais me incentivaram a terminar o Doutorado, com seu exemplo de afinho e paixão. Aos não mencionados, minhas desculpas, mas saibam que vocês também foram lembrados.

À minha mãe, dona Zeni, filha do Sr. Odmur S. de Oliveira, por seus deliciosos doces que me ajudaram a manter a forma (de melancia). E também por seus cuidados e carinhos, ao longo de todos os meus já geriátricos trinta e cinco anos. Sem este esteio, não haveria nada.

E também ao meu sobrinho Enzo que, com seus cinco anos e pouco, já se afigura como o Novo Esopo e um humorista dos mais espetaculares. Um garoto que veio em paz alegrar o cotidiano da família.

“Enfim, de vez em quando um homem precisa escutar sua mulher, certo?”, pergunta o leiteiro Tevye a Sholem Aleichem. Demorou, mas enfim escutei a Patricia Llorente e vim terminar, de uma vez por todas, o Doutorado. Ela me forneceu dois suportes fundamentais para

este trabalho. O primeiro, técnico: o notebook em que escrevo estas linhas, e que sofreu para fazer quase todos os cálculos ab initio. O segundo, principal: seu apoio e amor nos principais momentos destes últimos cinco anos. Se eu fui injusto e pouco solícito com ela em algumas horas, a culpa foi toda minha, do meu mau-humor e da minha incapacidade de dividir melhor o tempo entre ela e a Tese. Dizem que isso acontece, que é normal em fins de Tese. Mas não é desculpa. *Ich liebe dich*.

Antes de terminar, por fim, os agradecimentos monetários. O dinheiro desempenha o grande papel na determinação do curso da história, constatará Marx ao observar seus tempos. Ao curso desta Tese também foi essencial.

A Pró-Reitoria de Pós-graduação me auxiliou a apresentar resultados no EUROMAT 2011 em Montpellier. Agradecimentos também ao Prof. André Costa e Silva e ao CALPHAD, Inc., por me ajudarem a fazer a Ponte Aérea ao Rio de Janeiro para o Calphad XL. E também à Fundação para Termodinâmica Aplicada (STT — *Stiftelsen för Tillämpad Termodynamik*), em Estocolmo, Suécia, personificada pelos Profs. Mats Hillert e Malin Selleby. Graças à STT, singrei os céus em meia volta ao mundo para o Calphad XXXIX na Coreia do Sul.

Por fim, este trabalho somente foi possível devido à inestimável ajuda financeira da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. nº 2009/14532-9), da qual recebi uma bolsa de doutorado e uma generosa reserva técnica, e à qual sou imensamente grato.

Resumo

O objetivo do presente projeto é a combinação de abordagens experimentais e teóricas para o desenvolvimento de bancos de dados termodinâmicos, visando o modelamento de aços e ligas de alto desempenho. Entre esses materiais estão as superligas fundidas por centrifugação para aplicações em fornos de reforma e pirólise, bem como aços-ferramenta reforçados por fases intermetálicas. Os métodos teóricos mencionados correspondem à combinação de cálculos de estrutura eletrônica e modelamento termodinâmico em temperaturas finitas, através do protocolo Calphad. Esta metodologia vem sendo aplicada com sucesso por vários grupos de pesquisa brasileiros e internacionais.

Utilizando-nos de dados experimentais para o sistema Fe–Cr–Mo–C, obtidos recentemente em nosso laboratório, e cálculos de primeiros princípios para o sistema Ni–Nb–Si, aliados a outros resultados experimentais da literatura, aperfeiçoamos os bancos de dados termodinâmicos existentes para estes dois sistemas, minimizando as inconsistências quanto às evidências experimentais em relação aos campos de estabilidade e equilíbrio entre fases.

No sistema Fe–Cr–Mo–C, utilizamo-nos de dados experimentais para uma reotimização da descrição termodinâmica. Adotamos novas descrições para os binários Cr–Fe, C–Cr e C–Fe, com novos modelos para as fases cementsita (Fe_3C) no sistema C–Fe e σ no sistema Cr–Fe. Com essas alterações, fomos levados a reavaliar todas as descrições dos ternários, reotimizando-os quando necessário (C–Cr–Fe) ou apenas revalidando os modelamentos pré-existentes (C–Cr–Mo). Por fim, reotimizamos o quaternário como um todo, chegando a resultados satisfatórios quando comparados a resultados experimentais.

As propriedades termodinâmicas do sistema Nb–Ni–Si são pouquíssimo conhecidas. Por este motivo, não há dados suficientes na literatura para realizar um *assessment* completo deste sistema. Por isto, decidimos realizar cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica, para a determinação de energias de formação dos compostos ternários presentes neste sistema. Os sistemas binários Nb–Ni, Nb–Si e Ni–Si, por outro lado, são bem conhecidos, cada um deles contando com diversas descrições termodinâmicas publicadas ao longo dos últimos anos. Por esta razão, adotamos as mais recentes descrições termodinâmicas dos binários como ponto de partida para o modelamento do sistema ternário. O resultado do modelamento, quando comparado aos poucos dados experimentais disponíveis, é bastante satisfatório.

Abstract

The aim of this project is the combination of advanced experimental and theoretical approaches for the development of thermodynamic databases dedicated to modelling steels and high performance alloys. Examples of materials are centrifugally-cast superalloys designed for use in reforming and pyrolysis furnaces, as well as intermetallic-reinforced tool steels. The theoretical methods are the combination of electronic structure calculations and thermodynamic modeling at finite temperatures using the CALPHAD method. This methodology has been used by different scientific groups, both in Brazil and around the world.

Using experimental data in the Fe–Cr–Mo–C system, recently determined in our laboratory, and first principles calculations in the Nb–Ni–Si system, together with other experimental results from the literature, we improved the existing thermodynamic databases for these two systems, minimizing discrepancies regarding the experimental evidence about phase stability fields and phase equilibria.

In the Fe–Cr–Mo–C system, we employed experimental data for a reoptimization of the thermodynamic description. We adopted new descriptions for the binary Cr–Fe, C–Cr, and C–Fe systems, with new models for cementite (Fe_3C) in the C–Fe system, and σ in the Cr–Fe system. Because of these alterations, a reevaluation of the ternary descriptions was necessary, reassessing them when required (C–Cr–Fe) or just revalidating existing models (C–Cr–Mo). After that, we reoptimized the quaternary system, arriving at satisfactory results, in comparison with experimental data.

The thermodynamic properties of the Ni–Nb–Si system is almost completely unknown. For that reason, there are not enough data in the literature to perform a complete assessment of the system. With that in mind, we decided to perform first-principles electronic structure calculations, in order to determine the formation energies of the ternary compounds. The binary systems, on the other hand, are very well-known, each one of them with several published thermodynamic assessments during the last few years. For this reason, we adopted the most recent thermodynamic descriptions of the binaries as a starting point for the modelling of the ternary system. The result of the modelling is very satisfactory, in comparison with the few experimental information available.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário	viii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Símbolos	xx
 I Introdução e objetivos	 1
1 Introdução	2
1.1 O protocolo CALPHAD	2
1.2 O impacto dos primeiros princípios	6
1.3 Objetivos	7
1.4 Estrutura do trabalho	8
 II Introdução teórica	 10
2 Modelos para a energia livre molar de excesso	11
2.1 Introdução	11
2.2 Coeficientes de atividade como séries de potências	13

2.2.1	Soluções binárias	14
2.2.2	Soluções ternárias	17
2.2.2.1	Modelo de solução regular	18
2.2.2.2	Modelo de solução sub-regular	19
2.3	Métodos de extrapolação — a aproximação de Muggianu	21
2.4	Uma situação patológica	24
2.5	Discussão e conclusões	27
3	CEF — <i>Compound Energy Formalism</i>	29
3.1	Introdução	29
3.2	Compostos terminais e probabilidades de ocupação	29
3.2.1	Probabilidades de compostos	31
3.3	Energia livre de Gibbs	31
3.4	Compostos terminais e parâmetros otimizáveis	32
3.4.1	Aproximação de Wagner	33
3.4.2	Parâmetros recíprocos	35
3.5	Domo de imiscibilidade recíproco	36
4	Modelos físicos no CALPHAD	39
4.1	Magnetismo no CALPHAD	39
4.2	Modelos alternativos para a entropia configuracional	44
4.2.1	O modelo de Kikuchi, ou CVM	45
4.2.1.1	A energia livre no CVM	46
4.2.2	O modelo de Bragg-Williams (BW)	48
4.2.3	O modelo de Bethe-Peierls	52
4.2.4	Comentários	56
4.2.5	CSA — <i>Cluster/Site approximation</i>	57

4.3	Entropia vibracional	58
4.3.1	Limite para altas temperaturas	61
5	Equilíbrio termodinâmico em sistemas multifásicos	63
5.1	Introdução	63
5.2	Sistemas multifásicos e multicomponentes	63
5.3	Equilíbrio entre fases — a regra das fases de Gibbs	64
5.4	Minimização da energia livre	65
5.4.1	Minimização local: igualdade de potenciais químicos	68
5.4.2	Minimização global: o envoltório convexo	69
6	Cálculos <i>ab initio</i>	71
6.1	Introdução	71
6.2	Equação de Schrödinger	71
6.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	73
6.3.1	Hartree-Fock	73
6.3.2	Equações de Kohn-Sham	75
6.3.3	Parametrizações para o funcional de correlação e troca	76
6.3.3.1	<i>Local Density Approximation</i> (LDA)	76
6.3.3.2	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (GGA)	76
6.3.4	Base para os orbitais	76
6.3.5	O método FP-LAPW	77
III	Resultados e discussão	79
7	O sistema Fe–Cr–Mo–C	80
7.1	Introdução	80

7.2	Sistemas binários	81
7.2.1	C–Cr	81
7.2.2	C–Fe	83
7.2.3	C–Mo	86
7.2.4	Cr–Fe	87
7.2.5	Cr–Mo	88
7.2.6	Fe–Mo	89
7.3	Sistemas ternários	90
7.3.1	C–Cr–Fe	90
7.3.2	C–Cr–Mo	93
7.3.3	C–Fe–Mo	93
7.3.4	Cr–Fe–Mo	93
7.4	O quaternário C–Cr–Fe–Mo	94
8	Descrição termodinâmica do sistema Fe–Cr–Mo–C	97
8.1	Introdução	97
8.2	Modelos termodinâmicos	97
8.2.1	Líquido e soluções sólidas	97
8.2.2	Fases intermetálicas	99
8.2.3	Carbonetos	100
8.2.3.1	Cementita (Fe_3C)	100
8.2.3.2	Carbonetos quasi-estequiométricos	101
8.2.3.3	Carbonetos com solubilidade de carbono	101
8.3	Otimização termodinâmica	101
8.3.1	C–Cr–Fe	102
8.3.2	C–Cr–Mo	104

8.3.3	C–Cr–Fe–Mo	104
8.4	Considerações finais	107
9	O sistema Ni–Nb–Si	113
9.1	Introdução	113
9.2	Sistemas binários	114
9.2.1	Nb–Ni	114
9.2.2	Nb–Si	114
9.2.3	Ni–Si	115
9.3	O ternário Nb–Ni–Si	116
9.3.1	A fase G	118
10	Descrição termodinâmica do sistema Nb–Ni–Si	120
10.1	Introdução	120
10.2	Cálculos <i>ab initio</i>	121
10.2.1	Elementos puros (estados de referência)	123
10.2.2	Compostos intermetálicos	124
10.2.2.1	Fase de Laves C14–Nb(Ni, Si) ₂	124
10.2.2.2	Fase E–NbNiSi	125
10.2.2.3	Fase V	125
10.2.2.3.1	V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	127
10.2.2.3.2	V–Nb ₄ Si ₆ (Ni, Si) ₄	127
10.2.2.4	Fase G–Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	130
10.2.2.5	Fase T–Nb ₄ NiSi	130
10.2.2.6	Fase μ –(Nb, Ni) ₁ (Nb) ₂ (Nb) ₂ (Nb, Ni, Si) ₂ (Nb, Ni, Si) ₆	131
10.2.3	Energias de formação a 0 K	137
10.2.3.1	Energias de formação para a fase μ	137

10.2.4	Entropias vibracionais	140
10.3	Modelamento termodinâmico	142
10.3.1	Modelos adotados e parâmetros iniciais	143
10.3.1.1	Compostos estequiométricos	143
10.3.1.1.1	Fase E	143
10.3.1.1.2	Fases G e T	144
10.3.1.1.3	Fase V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	144
10.3.1.2	Compostos de linha e soluções sólidas	144
10.3.1.2.1	Fase CFC	144
10.3.1.2.2	Fase de Laves	145
10.3.1.2.3	Fase V–Nb ₄ Si ₆ (Ni, Si) ₄	147
10.3.1.2.4	Fase μ	147
10.3.2	Resultado preliminar da descrição termodinâmica	149
10.3.3	Refinamento da descrição termodinâmica	149
10.4	Considerações finais	154
IV	Conclusões e comentários finais	155
11	Sumário e conclusões	156
11.1	Introdução teórica	156
11.2	O sistema Fe–Cr–Mo–C	157
11.3	O sistema Nb–Ni–Si	157
	Apêndices	159
	Apêndice A – Equação de Gibbs-Duhem aplicada a um sistema binário A–B	160

Apêndice B – A entropia configuracional no CVM	162
Apêndice C – Transformações espinodais	166
Apêndice D – Envoltório convexo do sistema Fe–Cr	171
D.1 Introdução	171
D.2 Entrada dos dados termodinâmicos	171
D.3 Funções termodinâmicas	173
D.4 O envoltório convexo	174
D.5 Definições adicionais	176
D.6 Programas executáveis	176
D.6.1 Curvas de energia livre a $T = \text{const.}$	176
D.6.2 Cálculo de diagramas de fases binários	179
D.7 Makefile sugerido para compilação	181
Apêndice E – Arquivos TDB	183
E.1 Fe–Cr–Mo–C	184
E.2 Nb–Ni–Si	199
Referências Bibliográficas	208

Lista de Figuras

2.1	Representação gráfica da aproximação de Muggianu.	22
2.2	Domo de imiscibilidade em um sistema binário fictício	24
2.3	Seção isotérmica a $T = 673\text{ K}$ de um diagrama de fases ternário fictício	25
3.1	Superfície de referência para um modelo CEF de dois sub-reticulados.	37
4.1	Comparação entre as aproximações de Inden e Hillert-Jarl para a transição ferro-paramagnética do ferro	42
4.2	Diagrama de fases paramagnético do sistema Cr-Fe, obtido desconsiderando todas as contribuições oriundas da energia livre molar magnética.	44
4.3	O tetraedro irregular (IT) no reticulado CCC	47
4.4	(a) Parâmetro de ordem de longo alcance e diagrama de fases meta-estável do sistema binário A-B para (b) $\omega < 0$ e (c) $\omega > 0$, segundo o modelo de Bragg-Williams.	50
4.5	(a) Parâmetros de ordem de curto e longo alcance ($\omega < 0$); diagrama de fases meta-estável do sistema binário A-B, segundo o modelo de Bethe-Peierls, para (b) $\omega < 0$ e (c) $\omega > 0$	55
5.1	Minimização da energia livre para duas fases hipotéticas, α e β , em um sistema binário A-B	67
5.2	Minimização da energia livre para um domo de imiscibilidade um sistema binário A-B	69
6.1	Subdivisão do espaço em regiões intersticiais (I) e atômicas (II), dadas pelos raios de <i>muffin tin</i> , R_{MT}	77
7.1	Diagrama de fases Cr-C	82
7.2	Diagrama de fases Fe-C	83
7.3	Diagrama de fases metaestável Fe-C	84

7.4	Comparação entre os calores específicos para a cementita (Fe_3C) segundo diferentes modelos	85
7.5	Diagrama de fases Mo–C	87
7.6	Diagrama de fases Fe–Cr	89
7.7	Diagrama de fases Cr–Mo	90
7.8	Diagrama de fases Fe–Mo	91
7.9	Comparação entre diferentes modelamentos para a seção isotérmica a 1273 K do sistema ternário C–Cr–Fe.	92
7.10	Seção isotérmica a 1173 K (900 °C) e 5 w% Cr do sistema C–Cr–Fe–Mo	96
8.1	Resultado da otimização para a seção isotérmica a 1273 K do sistema ternário C–Cr–Fe.	103
8.2	Isopleta do sistema C–Cr–Mo com 33 at% de carbono, calculada segundo diversos autores	105
8.3	Seção isotérmica do quaternário Fe–Cr–Mo–C a 1323 K (1050 °C) e 2 w% Mo .	109
8.4	Seção isotérmica do quaternário Fe–Cr–Mo–C a 1173 K (900 °C) e 5 w% Cr . .	110
8.5	Seções isotérmicas do quaternário Fe–Cr–Mo–C com 5 w% Cr e (a) 973 K (700 °C) e (b) 873 K (600 °C)	111
8.6	Seção isotérmica do sistema Fe–Cr–Mo–C a 973 K (700 °C) e 1.5 w% C	112
9.1	Diagrama de fases do sistema Nb–Ni	115
9.2	Diagrama de fases do sistema Nb–Si	116
9.3	Diagrama de fases do sistema Ni–Si	117
9.4	Seção isotérmica a 1073 K (800 °C) do sistema ternário Nb–Ni–Si (experimental)	118
10.1	Estrutura das fases utilizadas como estados de referência para os elementos puros (a) Nb CCC (A2), (b) Ni CFC (A1) e (c) Si diamante (A4).	123
10.2	Estados de referência para os cálculos <i>ab initio</i>	124
10.3	Estrutura da fase de Laves hexagonal $\text{C}_{14}\text{Nb}_2\text{Ni}_3\text{Si}$	125
10.4	Estrutura da fase ortorrômbica E-NbNiSi	127

10.5	Estrutura da fase tetragonal V-Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	128
10.6	Estrutura da fase tetragonal V-Nb ₄ Ni ₄ Si ₆	129
10.7	Estrutura da fase cúbica G-Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	130
10.8	Estrutura da fase tetragonal T-Nb ₄ NiSi	131
10.9	Estrutura da fase romboédrica μ	133
10.10	Energias de formação e volumes das estruturas calculadas para a fase μ em função da ocupação da posição cristalográfica 18h.	139
10.11	Energias livres vibracionais relativas à mistura mecânica dos elementos puros a mesma temperatura.	142
10.12	Otimização do volume das estruturas (a) E-NbNiSi e (b) E-NiNbSi.	144
10.13	Linhas espinodais da fase CFC no sistema Nb–Ni–Si.	146
10.14	Isotermas a 1073 K (800 °C) calculada usando os parâmetros iniciais.	150
10.15	Isoterma a 1073 K (800 °C) calculada usando os parâmetros corrigidos.	151
C.1	Energia livre molar em função da composição para a fase CCC do sistema Fe– Cr a 673 K, indicando o domo de imiscibilidade e os pontos espinodais	169
D.1	Energia livre molar de Gibbs em função da composição, para o sistema Fe–Cr a 883 K.	177
D.2	Precisão do algoritmo para diferentes valores de MESH e dT.	180

Lista de Tabelas

2.1	Composições das ligas N, O e P (ver a Figura 2.1).	22
4.1	Propriedades magnéticas das fases CCC e CFC no sistema Cr-Fe	43
7.1	Fases do sistema binário C-Cr	81
7.2	Fases do sistema binário C-Fe	83
7.3	Fases do sistema binário C-Mo	86
7.4	Fases do sistema binário Cr-Fe	87
7.5	Fases do sistema binário Fe-Mo	89
7.6	Composição das ligas quaternárias no sistema C-Cr-Fe-Mo	95
8.1	Referências utilizadas como ponto de partida ao modelamento do sistema quaternário Fe-Cr-Mo-C.	98
8.2	Novos parâmetros para os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 no ternário Fe-Cr-C . . .	102
8.3	Parâmetros termodinâmicos para o carboneto $M_{23}C_6$ no quaternário Fe-Cr-Mo-C	106
9.1	Fases do sistema binário Nb-Ni	114
9.2	Fases do sistema binário Nb-Si	115
9.3	Fases do sistema binário Ni-Si	116
9.4	Fases ternárias do sistema Nb-Ni-Si	118
9.5	Dados cristalográficos para a fase $G-Nb_6Ni_{16}Si_7$	119
10.1	Ajuste à equação de Murnaghan das energias em função do volume para as estruturas no sistema ternário Nb-Ni-Si.	122
10.2	Resultados dos cálculos <i>ab initio</i> no sistema Nb-Ni-Si para os elementos puros no estado padrão de referência	124

10.3	Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para as fases de Laves. . . .	126
10.4	Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase E–NbNiSi. . . .	127
10.5	Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₇ . .	128
10.6	Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para as estruturas V–Nb ₄ Si ₆ (Ni, Si) ₄	129
10.7	Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase G–Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇ . .	130
10.8	Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase T–Nb ₄ NiSi. . .	131
10.9	Parâmetros de rede calculados para a fase μ	132
10.10	Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase μ	134
10.11	(<i>cont.</i>) Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase μ	135
10.12	(<i>cont.</i>) Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase μ	136
10.13	Energias totais e de formação das estruturas calculadas para o sistema ternário Nb–Ni–Si.	138
10.14	Temperaturas de Debye e Entropias vibracionais das estruturas calculadas para o sistema ternário Nb–Ni–Si.	141
10.15	Parâmetros de interação para a fase μ	148
10.16	Correções aos parâmetros das fases ternárias no sistema Nb–Ni–Si	152

Lista de Símbolos

Obs.: os números indicam a página em que os símbolos, constantes e unidades aparecem pela primeira vez. Estão listadas apenas as grandezas mais importantes, ou que recorrem ao longo da Tese.

Alfabeto latino

- a_i atividade da espécie i . 13
- B módulo de volume adiabático. 60
- B_0 módulo de volume correspondente ao ponto de mínimo em uma curva E vs. V . 121
- B'_0 derivada isotérmica do módulo de volume em relação à pressão, calculada no ponto de mínimo em uma curva E vs. V . 121
- c_p calor específico molar a pressão constante. 39
- $D(x)$ função de Debye. 60
- $\mathcal{E}$ autovalores do operador hamiltoniano. 72
- E energia de uma configuração a 0 K. 121
- E_0 energia correspondente ao ponto de mínimo em uma curva E vs. V . 121
- E_{total} energia total calculada para um composto, em relação a um estado de referência arbitrário, estabelecido pelo *software* utilizado. 121
- f fração da entalpia acima de T_c em relação à entalpia total de ordenamento magnético. 40
- G energia livre de Gibbs. 11
- ${}^\circ G_{i:j:k:\dots}$ energia livre molar do composto terminal $i : j : k : \dots$ no CEF. 31
- $\Delta^h G_m$ parâmetro energético usado no modelamento termodinâmico, $\Delta^h G_m = \Delta^f U_m - T \Delta^{vib} S_m$. 140
- $\hat{H}$ operador Hamiltoniano. 72
- H entalpia. 40
- K_{fm} parâmetro para descrever o calor específico molar magnético nos modelos de Inden e de Hillert-Jarl abaixo da temperatura de ordenamento. 39
- K_{pm} parâmetro para descrever o calor específico molar magnético nos modelos de Inden e de Hillert-Jarl acima da temperatura de ordenamento. 39
- K_{max} Máximo número de funções utilizadas como base para a descrição dos orbitais ψ_i . 76

- L_V coeficiente de Redlich-Kister de ordem v . 15
- M_j massa atômica do elemento j . 72
- $\hat{p}$ operador momento. 72
- p pressão. 11
- $\vec{r}$ vetor posição. 72
- R_{MT} raio de *muffin tin*. 78
- S entropia. 31
- s variável de spin. 40
- $\hat{T}$ operador energia cinética. 72
- T temperatura absoluta. 11
- T_c temperatura crítica de ordenamento, ou temperatura de Curie, no caso de ordenamento magnético. 39
- T_h temperatura hipotética, $T_h = \Delta^f U_m / \Delta^{vib} S_m$. 140
- U energia interna. 46
- $\hat{V}$ operador energia potencial. 72
- V volume. 123
- V_0 volume para o qual $E = E_0$ em uma curva E vs. V . 121
- Va lacuna (vacância). 30
- x_i fração molar da espécie i . 11
- $y_i^{(s)}$ probabilidade de ocupação do sub-reticulado s pela espécie i , no CEF. 30
- Z_j número atômico do elemento j . 72

Alfabeto grego

- β parâmetro nos modelos de Inden e Hillert-Jarl, $\beta = 2s$. 40
- Γ_ϕ correção aos parâmetros do modelamento da fase ϕ . 149
- γ_i coeficiente de atividade da espécie i . 13
- λ primeiro parâmetro de Lamé. 60
- μ segundo parâmetro de Lamé. 60
- μ_i potencial químico da espécie i . 13
- v_i coeficiente estequiométrico. 30
- $\Omega_{i,\eta}$ parâmetros ajustáveis na expansão do coeficiente de atividade γ_i em série de potências da composição, para pressão e temperatura constantes. 14
- Ψ função de onda, autofunção do operador $\hat{H}$ correspondente ao autovalor $\mathcal{E}$. 72
- ψ_i orbitais atômicos, funções matemáticas utilizadas na resolução da equação de Schrödinger para um elétron. 74
- $\rho(\vec{r})$ densidade eletrônica calculada na posição $\vec{r}$. 73

σ coeficiente de Poisson. 60

θ temperatura de Debye. 59

Constantes e unidades

e unidade de carga elementar, $e = 1.602177 \times 10^{-19}$ C. 72

ϵ_0 permissividade do vácuo, $\epsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-12}$ Fm⁻¹. 72

eV elétron-volt, unidade de energia. 1 eV = 1.602177×10^{-19} J $\approx$ 96485 J/mol. 121

h constante de Planck, $h = 6.626075 \times 10^{-34}$ Js. 59

$\hbar = h/2\pi = 1.054572 \times 10^{-34}$ Js. 72

k constante de Boltzmann, $k = 1.380658 \times 10^{-23}$ JK⁻¹mol⁻¹. 40

m_e massa eletrônica, $m_e = 9.109389 \times 10^{-31}$ kg. 72

μ_B magneton de Bohr, $1\mu_B = e\hbar/(2m_e) = 9.274015 \times 10^{-24}$ JT⁻¹. 40

N_A número de Avogadro, $N_A = 6.022136 \times 10^{23}$ mol⁻¹. 40

R constante universal dos gases, $R = kN_A = 8.31451$ J/(molK). 13

r_B raio de Bohr, unidade atômica de distância. $1 r_B = 2m_e e^2 / (4\pi\epsilon_0 \hbar^2) = 0.529177\text{\AA}$. 121

Ry Rydberg, unidade atômica de energia. $1 \text{ Ry} = m_e e^4 / (8\epsilon_0^2 h^2) = 13.605698$ eV. 121

Notação

$^{\circ}\square_i$ grandeza extensiva molar parcial da espécie i . 13

$\square_m$ grandeza extensiva molar. 11

$^{ex}\square_m$ grandeza extensiva molar de excesso. 11

$\Delta^f\square_m$ grandeza extensiva molar de formação. 137

$^{fis}\square_m$ grandeza extensiva molar, contribuição de propriedades físicas. 11

$^{id}\square_m$ grandeza extensiva molar de uma solução ou composto ideal. 11

$^{ref}\square_m$ grandeza extensiva molar no estado de referência. 11

Parte I

Introdução e objetivos

1 *Introdução*

O presente projeto objetiva o aperfeiçoamento das descrições termodinâmicas de sistemas metálicos de importância tecnológica, nomeadamente, o sistema quaternário Fe–Cr–Mo–C, de grande interesse à indústria de aços-ferramenta, e o sistema ternário Ni–Nb–Si, que contém fases deletérias às propriedades de aços utilizados na construção de fornos petroquímicos, ou de interesse para pesquisadores na área de metais amorfos.

Materiais de alto desempenho, como aços e superligas, são caracterizados por composições complexas, frequentemente com mais de dez componentes, entre elementos de liga e impurezas. O tratamento teórico desta complexidade somente se tornou viável a partir do desenvolvimento dos métodos de modelamento que hoje conhecemos como “Termodinâmica Computacional” e, em particular, após o surgimento do protocolo CALPHAD. Além disso, métodos computacionais poderosos, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), podem hoje em dia ser utilizados com grande proveito, aliados a dados experimentais, para o modelamento de diagramas de fases de equilíbrio. O título da presente Tese de Doutorado foi escolhido com esta ideia em mente.

Neste capítulo introdutório, descrevemos sucintamente a história do protocolo CALPHAD, que se firmou como o método mais utilizado para o modelamento de diagramas de fases e para a manutenção de bancos de dados contendo tais modelamentos. Discutimos também como a possibilidade de utilização de cálculos de primeiros princípios é capaz de fornecer respostas a muitas questões. A seguir, enumeramos os objetivos da presente Tese de Doutorado, incluindo uma visão geral sobre os tópicos tratados.

1.1 O protocolo CALPHAD

O protocolo CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) é um conjunto de métodos e modelos para a descrição termodinâmica de sistemas multifásicos e multicomponentes. O termo *protocolo* é bastante apropriado, já que, desde os seus primórdios, na década de 1970,

o CALPHAD buscou padronizar os modelos termodinâmicos e os bancos de dados [1–3]. A metodologia de trabalho dos pesquisadores da área foi sempre assinalar um grande valor às evidências experimentais, relativas ao equilíbrio entre fases. Os modelos, portanto, sempre procuraram ser definidos de forma mais abrangente possível, mesmo que, com isso, o significado físico de alguns deles tenha sido sacrificado.

A visão predominante, até o momento, é de que os modelos são totalmente adequados para a descrição dos dados experimentais.¹ Essa confiança é justificada pelo enorme sucesso em descrever uma grande variedade de sistemas binários e ternários, além de alguns quaternários ou mesmo sistemas com maior número de componentes [5, 6, por exemplo]. No entanto, existem severas restrições quanto à relevância física de certos aspectos dos modelos, principalmente no que se refere à forma como a entropia configuracional é calculada nos modelos de solução e de sub-reticulados. O quão importante é o impacto desse problema, e se um novo modelo para a entropia configuracional, mais coerente, deverá ser em breve introduzido, é um ponto em aberto. Esta discussão sobre a entropia será feita na seção 4.2.4.

Os modelos termodinâmicos que atualmente formam os alicerces dos métodos CALPHAD (alguns dos quais a serem descritos detalhadamente mais adiante, no capítulo 2) são, obviamente, frutos de uma evolução histórica, como o são, enfim, todos os ramos da Ciência e, ainda mais geralmente, toda atividade humana [7]. Portanto, o protocolo CALPHAD, como o observamos e aplicamos no presente, não poderia deixar de ser o resultado de diversos fatores, alguns dos quais, até certo ponto, alheios à Termodinâmica ou mesmo à Ciência. Podemos citar três destes fatores: o impacto dos computadores, a ânsia de rápida aplicação tecnológica e a crescente tendência à confidencialidade de bancos de dados.

Hoje em dia, a ênfase do protocolo CALPHAD está na velocidade de processamento computacional, já que os desenvolvimentos de memória, capacidade e velocidade de computadores possibilitaram a migração de códigos computacionais para máquinas pessoais e — quem sabe, brevemente? — organizadores eletrônicos e celulares. A Termodinâmica Computacional, classificada e reconhecida como tal, nasceu oficialmente em 1970 com Larry Kaufman [8] que, por sua vez, baseou-se no trabalho do pioneiro J. J. van Laar (1860–1938) [9–11]. Os cálculos realizados pelo “pai” do CALPHAD foram feitos em um IBM 1130, utilizando códigos escritos em Fortran IV. Devido a suas dimensões reduzidas, muitos consideram o IBM 1130 como

¹Para o presente trabalho, estamos interessados em sistemas metálicos de importância tecnológica, mais precisamente soluções sólidas, fases intermetálicas e carbonitreto. Portanto, os comentários que faremos a seguir e no restante deste capítulo dizem respeito aos modelos específicos para esses materiais. O protocolo CALPHAD é muito mais abrangente, contando com modelos específicos para, entre outros, soluções aquosas, escórias de siderurgia e sais fundidos [4, por exemplo]. Para esses modelos diferentes, nossas observações não têm porque serem necessariamente válidas.

o primeiro computador pessoal, já que podia ser acomodado inteiramente sobre uma mesa de escritório (*desktop*). O preço de tais máquinas, no entanto, continuava proibitivo para o uso doméstico, e apenas instituições científicas e industriais tinham a possibilidade de adquirir um modelo para uso de seus pesquisadores e engenheiros. O crescimento praticamente exponencial da capacidade de computação fez com que, como em outras áreas do conhecimento, os cálculos termodinâmicos utilizassem esses recursos, proliferando então, em meados da década de 1980, o número de pesquisadores envolvidos nesta área.

O rápido crescimento da quantidade e da qualidade dos bancos de dados termodinâmicos, tornado possível graças, naturalmente, ao afinco dos pesquisadores, mas também, em grande parte, devido aos avanços digitais, fez com que a indústria visse com bons olhos as tentativas de aplicação dos cálculos em sistemas multicomponentes. A promessa de prognosticar e extrapolar resultados calculados para a prática industrial, com a possibilidade de eliminar experimentos repetitivos no chão de fábrica, interessou os administradores industriais. Houve alguns investimentos nesta direção. Também houve, e continua havendo, sem dúvida, o interesse, por parte da indústria, em cálculos termodinâmicos, sobretudo em sistemas multicomponentes. No entanto, uma ala significativa dos pesquisadores em Termodinâmica experimental continua cética quanto à aplicação direta dos modelos à prática industrial. Esta é uma questão delicada e polêmica que, estando fora dos objetivos do presente trabalho, deixaremos em aberto.

O terceiro e mais recente fator que gostaríamos de discutir aqui diz respeito à confidencialidade dos bancos de dados termodinâmicos. Algumas empresas especializaram-se em desenvolver algoritmos e pacotes computacionais bastante completos e complexos para cálculos termodinâmicos. As bases de dados mais abrangentes, no entanto, costumavam ser abertas e de uso público, uma vez que o modelamento de muitos sistemas sempre foi financiado por órgãos governamentais (que, em última análise, utilizam recursos do contribuinte) e publicado em revistas especializadas, a forma mais usual de divulgação no campo científico. Recentemente, no entanto, o sigilo em bancos de dados começou a alastrar-se, e novas versões de bases populares, como a SSOL ou a TCFE, vêm criptografadas. Este é um comportamento incompreensível por parte de algumas companhias, pois praticamente todos os dados utilizados na elaboração destes bancos de dados foram publicados abertamente. Desde os dados experimentais, utilizados para a otimização termodinâmica, até a otimização em si, tudo encontra-se publicado em revistas como *Calphad*, *Intermetallics* ou *Materials Transactions*. Colocando de forma grosseira, é como se, ao comprar uma licença de uso de códigos computacionais como Thermo-Calc ou Pandat, estivéssemos pagando um preço exorbitante por um reles serviço de digitação. Tal procedimento é ainda mais questionável ao percebermos que muitos dos algoritmos de minimi-

zação de energia livre, que formam a alma de certos pacotes termodinâmicos comerciais, foram também desenvolvidos e publicados abertamente por pioneiros da Termodinâmica Computacional, como Hans Leo Lukas [12–14], Mats Hillert [15–22], Ibrahim “Himo” Ansara [21, 23] e outros. Novamente, esses aspectos sociológicos da Termodinâmica Computacional não serão desenvolvidos no presente trabalho, já que também fogem ao nosso real escopo.

Podemos agora, mesmo assim, retomar o problema do significado físico dos modelos utilizados pelo protocolo CALPHAD, discutido no começo desta introdução, à luz dos três fatores discutidos acima. A ânsia pela rapidez de aplicação tecnológica faz com que privilegiem-se algoritmos e modelos que venham a proporcionar uma maior velocidade de cálculo. A eficiência dos métodos, portanto, é mensurada sobretudo do ponto de vista do usuário final dos bancos de dados, que geralmente está pouco interessado nas aproximações utilizadas. Na realidade, o usuário dos *softwares* comerciais não tem nem mesmo acesso aos dados, pois estes são encriptados. A não ser que acompanhe a literatura científica em Termodinâmica Computacional, algo extremamente implausível, o usuário é levado a encarar o pacote de cálculos termodinâmicos como uma caixa-preta, que fornece resultados imediatos em função das condições de seu interesse, sem se importar com os métodos com que esse dados são obtidos. Esta é uma abordagem bem pouco científica, mas que parece ser o norte para o qual aponta a bússola de muitos pesquisadores e empresários do setor. Com isso, modelos alternativos de soluções sólidas, com maior interesse acadêmico e científico por serem mais coerentes e condizentes com a realidade física, são relegados a um segundo plano, porque, geralmente, ainda requerem maior poder computacional e não apresentam, no momento, grande interesse tecnológico.

Para maiores detalhes sobre a história da metodologia CALPHAD, deve-se consultar Chang et al. (2004) [24], Spencer (2008) [25], Saunders e Miodownik (1998) [2] ou Lukas, Fries e Sundman (2007) [3]. De todas as maneiras, o protocolo CALPHAD firma-se hoje como a metodologia mais bem-sucedida para o cálculo de diagrama de fases em diversas aplicações e materiais. Ele serve de base também a modelos cinéticos de difusão e precipitação, que aproveitam-se das bases de dados consolidadas para extrapolações a condições de não-equilíbrio. Coeficientes de difusão (ou, mais apropriadamente, mobilidades atômicas) chegam a ser descritos usando o mesmo formalismo matemático (e.g., polinômios de Redlich-Kister e o *compound energy formalism*) que propriedades termodinâmicas como a energia livre molar. Inúmeros códigos computacionais termodinâmicos e bancos de dados, específicos e generalistas, estão disponíveis por preços dos mais variados, desde códigos abertos e livres até licenças de uso absurdamente caras para códigos de acesso restrito. O cardápio é variado e cabe a cada um fazer a escolha que mais lhe aprouver.

1.2 O impacto dos primeiros princípios

Métodos de cálculo de estrutura eletrônica dentro da Mecânica Quântica (métodos de primeiros princípios ou *ab initio*) fornecem informações confiáveis, necessárias ao modelamento de materiais complexos. Existem diversos trabalhos publicados, combinando dados experimentais e de primeiros princípios ao cálculo de diagramas de fases, como exemplificado pelas referências 26–40. Como as referências citadas neste parágrafo deixam claro, dados *ab initio* são cada vez mais aceitos e utilizados em trabalhos na área de Termodinâmica Computacional.

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) é o formalismo mais difundido para a execução de cálculos de primeiros princípios [41–43]. É extremamente útil para determinar propriedades de materiais, dentre os quais ligas (soluções) metálicas e compostos intermetálicos. Dentro do esquema proposto por Kohn e Sham (1965) [44] para a solução da equação de Schrödinger para um sistema composto por muitos núcleos e elétrons, encontram-se vários métodos com diferentes implementações computacionais. Dentre os métodos DFT, utilizaremos o *Full Potential–Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW), implementado pelo código computacional Wien2k [45–47].

Os métodos *ab initio* são usualmente bastante precisos, sendo capazes de determinar o estado fundamental (a 0 K) de metais e compostos metálicos. Com o aumento do número de átomos na célula cristalina, o custo computacional torna-se cada vez maior. Por este motivo, a utilização de cálculos *ab initio* requer razoáveis recursos computacionais. Isto ocorre, sobretudo, quando se utiliza métodos “estado-da-arte” do tipo *Full Potential*, isto é, que tratam de maneira correta todas as regiões do espaço (inclusive a região próxima ao núcleo) e que incluem toda a característica nodal das funções de onda.

Segundo Turchi et al. (2007) [48], dados *ab initio* sempre foram alvo do interesse de pesquisadores em Termodinâmica Computacional, desde praticamente a sua inserção, na década de 1970. No entanto, como discutido no parágrafo anterior, os necessários recursos computacionais somente surgiram mais recentemente. Mesmo assim, alguns pesquisadores à frente de seu tempo, como Gerhard Inden [49, 50], já sugeriam o uso de métodos de primeiros princípios para o cálculo de momentos magnéticos, dados necessários à descrição termo-magnética dentro dos métodos CALPHAD (ver seção 4.1).

Para o cálculo de energias de formação, considerando contribuições vibracionais, magnéticas, eletrônicas etc., cálculos *ab initio* são bastante confiáveis. Pode-se dizer que, hoje em dia, a acurácia e precisão dos modelos de primeiros princípios são superiores às dos modelos CALPHAD. Tanto que, na prática, não há necessidade de elaborar demasiadamente os modelos

ab initio, já que muitos dos detalhes serão perdidos ao serem aplicados aos modelos CALPHAD, que desconsideram, por exemplo, a ordem de curto alcance, ou as corretas entropias configuracional e magnética. Veremos isto com maior clareza ao descrevermos o sistema Nb–Ni–Si (cap. 10).

1.3 Objetivos

O objetivo da presente Tese de Doutorado é combinar abordagens experimentais e teóricas avançadas, para o desenvolvimento de bancos de dados termodinâmicos destinados ao modelamento de ligas de alto desempenho. Mais especificamente, superligas fundidas por centrifugação para aplicações em fornos de reforma e pirólise, bem como aços-ferramenta reforçados por fases intermetálicas. As abordagens mencionadas correspondem à combinação de cálculos de estrutura eletrônica (cálculos de primeiros princípios ou ab initio) e modelamento termodinâmico através do protocolo CALPHAD.

Pretendemos reavaliar os bancos de dados do sistema Fe–Cr–Mo–C, de forma a melhor reproduzir as evidências experimentais disponíveis. Quanto ao sistema Nb–Ni–Si, pretendemos fornecer um modelamento termodinâmico, desenvolvendo modelos para a fase G e demais fases ternárias, usando os dados cristalográficos e termodinâmicos disponíveis na literatura e realizando cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica.

Portanto, de forma esquemática, os objetivos práticos da presente Tese de Doutorado são:

1. Incorporar os dados experimentais anteriormente obtidos pelo presente grupo de pesquisa no sistema Fe–Cr–Mo–C, para o ajuste dos modelos propostos em bases de dados termodinâmicos pré-existent.
2. Obter uma descrição termodinâmica do sistema Ni–Nb–Si, utilizando dados experimentais da literatura e resultados de cálculos ab initio obtidos no presente trabalho de Doutorado.

Para cada um destes objetivos, uma abordagem diferente é utilizada. Dados empíricos no sistema Fe–Cr–Mo–C são utilizados em um modelamento termodinâmico “tradicional”, atribuindo diferentes pesos a diferentes valores experimentais, obtendo um ajuste de mínimos quadrados de forma a descrevê-los da melhor maneira possível. O tratamento do sistema Nb–Ni–Si, por outro lado, parte de um conjunto limitadíssimo de valores experimentais e procura determinar o diagrama de fases de equilíbrio, de forma totalmente teórica, mas utilizando e justificando

diversas aproximações. O resultado do modelo apresenta um caráter misto, em virtude das aproximações feitas e também devido à utilização de modelos empíricos para os elementos puros e para os sistemas binários, adotados a partir de diferentes autores.

Além dos objetivos enumerados anteriormente, faremos, na introdução teórica, uma discussão abrangente e detalhada dos modelos de solução adotados no CALPHAD, demonstrando como os parâmetros de interação relacionam-se com as atividades químicas dos compostos. Este tipo de introdução teórica difere do modelo padrão de Teses em nosso departamento, à medida em que apresenta não só material introdutório, mas também conteúdo original.

Para concluir esta seção, alguns comentários sobre a ideologia a que este trabalho se engaja. Como o título do trabalho deixa claro, o tema recorrente da presente Tese de Doutorado — nosso *Leitmotif* — é a relação entre experimentos e cálculos, e de que maneira as duas abordagens podem se ajudar mutuamente. Há bastante tempo circula pela Escola Politécnica uma anedota interessante, que pode ser utilizada aqui para clarificar o ponto a que queremos chegar. Segundo uma das versões, cada engenharia tem uma mínima unidade de trabalho. Para os engenheiros civis, esta seria um tijolo; para os mecânicos, a menor unidade é o parafuso. Já para o engenheiro metalúrgico e de materiais, até o momento, os átomos são esse limite, muitas vezes na forma de esferas rígidas. Mesmo que não tenha nenhum outro mérito, talvez o presente trabalho colabore para a quebra do átomo em nosso departamento. Para percebermos que, em Engenharia e Ciência dos Materiais, os tijolos e parafusos são os núcleos e elétrons.

1.4 Estrutura do trabalho

A presente Tese de Doutorado está subdividida em quatro grandes partes, a primeira delas sendo este capítulo introdutório, no qual apresentamos a importância dos métodos de modelamento termodinâmico segundo o protocolo CALPHAD, (não nos furtando a criticá-lo em certos aspectos), discutindo também o impacto de métodos *ab initio* sobre modelamentos termodinâmicos.

A parte II traz informações detalhadas sobre os modelos termodinâmicos empregados. O capítulo 2 avança na descrição dos modelos para a energia livre de excesso, a partir de uma expansão do coeficiente de atividade em série de potências da composição para, progressivamente, atingir os polinômios de Redlich-Kister. Fornecemos também uma descrição pormenorizada da extrapolação de Muggianu para sistemas de ordem maior (ternários, quaternários etc.) a partir de modelos para sistemas binários, e encerramos com o capítulo 3, que trata do *Compound Energy Formalism* (CEF). O capítulo 4 versa sobre os modelos de propriedades físicas como o

magnetismo e a entropia configuracional. Neste ponto, fazemos uma descrição avançada sobre os modelos de Bragg-Williams e de Bethe-Peierls, que são casos particulares do modelo de Kirkuchi, ou *Cluster Variation Method* (CVM), também descrito neste capítulo. A intenção deste aparente desvio é contextualizar a entropia configuracional como empregada no CEF e discutir a adequação de modelos mais avançados para esta grandeza, dentro do espírito do protocolo CALPHAD. A seção 4.3 trata da aproximação de Debye para a energia livre vibracional. A aproximação de altas temperaturas para a entropia vibracional será utilizada no modelamento termodinâmico realizado no presente trabalho. O capítulo 5 é uma sucinta introdução à Termodinâmica de sistemas multicomponentes e multifásicos, incluindo um breve apanhado sobre os algoritmos de minimização de energia livre utilizados pelos códigos computacionais termodinâmicos. Por fim, o capítulo 6 descreve os métodos de estrutura eletrônica a serem utilizados no cálculo do sistema Nb–Ni–Si. Deve-se ter em conta que podemos apenas fornecer uma descrição superficial destes métodos de primeiros princípios, já que o enfoque deste trabalho é aplicado. Portanto, não entraremos em riqueza de detalhes sobre a Mecânica Quântica (e nem adquirimos ainda a formação adequada para tanto).

Nossos resultados encontram-se apresentados e discutidos na parte III. No capítulo 7 trazemos informações sobre os sub-sistemas binários e ternários do quaternário Fe–Cr–Mo–C, com ênfase nas otimizações termodinâmicas já realizadas até o momento. Na seção 7.4, apresentamos os dados experimentais utilizados no modelamento realizado neste trabalho. Os detalhes do modelamento termodinâmico do sistema Fe–Cr–Mo–C estão no capítulo 8, no qual fornecemos todos os parâmetros termodinâmicos necessários à reprodução dos cálculos realizados. No capítulo 9 fornecemos as informações relativas ao sistema ternário Ni–Nb–Si, seguindo uma metodologia semelhante àquela adotada no capítulo 7. Por fim, Os resultados obtidos no sistema Nb–Ni–Si, tanto os cálculos quanto-mecânicos quanto a descrição termodinâmica, estão descritos no capítulo 10.

A parte IV traz nossas conclusões e observações finais sobre o trabalho. Por fim, fornecemos, em forma de apêndices, material complementar ao trabalho da Tese, cujo conteúdo faz-se necessário apresentar, ainda que não seja adequado ao bojo do texto. Assim, listagens de bancos de dados e arquivos de macros para uso por códigos computacionais termodinâmicos, bem como discussões de certos aspectos teóricos, encontram-se como apêndices à partir da página 159.

Parte II

Introdução teórica

2 *Modelos para a energia livre molar de excesso*

2.1 Introdução

Dentro do formalismo CALPHAD [3], cujo objetivo é lidar com sistemas multicomponentes, há a necessidade de descrever as propriedades de fases do tipo solução (sólida, líquida ou gasosa) em função de variáveis de controle como temperatura, pressão e composição. Os polinômios de Redlich-Kister [51] vêm sendo utilizados com este objetivo há mais de sessenta anos, demonstrando ser uma ferramenta matemática confiável para a expansão de quantidades termodinâmicas integrais como a energia livre de Gibbs.

Digamos que estamos interessados em descrever nosso sistema de interesse como uma fase do tipo solução, que designaremos por ϕ , em um sistema multicomponente. Usualmente, seguindo os padrões do protocolo CALPHAD [2, 3], escreveríamos a energia livre molar de Gibbs desta fase como uma soma de diversas contribuições, cada uma das quais sendo (ou podendo ser) uma função da temperatura T , da pressão p e da fração molar dos componentes ($x_i, x_j, \dots$):

$$G_m(p, T, x_i, x_j, \dots) = {}^{ref}G_m + {}^{id}G_m + {}^{fis}G_m + {}^{ex}G_m \quad (2.1)$$

O primeiro termo, ${}^{ref}G_m$, é a energia livre molar de Gibbs do estado padrão de referência, isto é, a mistura mecânica dos componentes puros em seu estado de agregação mais estável a 298 K e pressão de 1 atm. O termo ${}^{id}G_m$ é a energia livre molar de Gibbs de uma solução ideal. No formalismo CALPHAD, este é o único termo que leva explicitamente em conta a parte configuracional da energia livre e equivale a um tratamento do tipo Bragg-Williams [24], não podendo lidar com efeitos de ordenamento de curto alcance. Em outras palavras, os modelos de solução no CALPHAD sempre pressupõem que o sistema comporta-se como uma solução diluída, na qual as interações entre dois ou mais átomos são desprezadas. Estritamente falando, os modelos de solução no CALPHAD são válidos apenas nesta situação, mesmo quando aplicados

a qualquer limite de composição¹. O termo $^{fis}G_m$ indica todas as contribuições devidas a propriedades físicas como o magnetismo, a capacidade térmica eletrônica, a entropia vibracional etc. Veremos duas possíveis contribuições ao termo $^{fis}G_m$ no capítulo 4.

Resta-nos portanto o último termo na equação (2.1), chamado de energia livre de Gibbs molar de excesso da fase ϕ , ou $^{ex}G_m$. Este termo é nada mais que uma medida da inadequação dos termos anteriores em descrever a realidade física. Até que métodos e modelos mais fisicamente aceitáveis sejam criados, não há como evitar a utilização de quantidades de excesso, que devem incluir uma parametrização de todas as incertezas relativas ao modelo dado pela equação (2.1). É possível escrever matematicamente a parametrização do termo de excesso como, por exemplo, um ajuste polinomial, de tal modo a desenvolver uma dependência completa da energia livre molar de Gibbs com o trinômio temperatura–pressão–composição, mesmo que exista pouca ou nenhuma justificativa ou entendimento físico envolvido nesta estratégia.

O objetivo principal deste capítulo é mostrar que, contrário à visão corrente dentro da comunidade CALPHAD, existe na verdade uma justificativa física, ainda que fraca, para a introdução dos polinômios de Redlich-Kister (RK) e parâmetros ternários na descrição de termos de excesso para a energia livre molar de Gibbs. Como descreveremos nas próximas seções, utilizando sistemas binários e ternários como exemplos, a hipótese básica para expansões polinomiais como os polinômios de Redlich-Kister é que os constituintes de uma fase do tipo solução não interagem entre si ou, mais precisamente, que os componentes distribuem-se aleatória e homogeneamente por toda a solução. Para uma solução diluída esta condição é sempre cumprida, por definição. Para o caso geral de soluções concentradas esta ressalva nem sempre é satisfeita, e a condição de aleatoriedade na distribuição dos constituintes deve ser imposta e aceita, gerando os alertas — justificáveis e saudáveis — que acompanham qualquer *assessment* termodinâmico segundo o protocolo CALPHAD.

Este capítulo está organizado como se segue. A seção 2.2 traz uma visão breve e geral sobre aspectos selecionados da Termodinâmica de Soluções, que será necessária aos desenvolvimentos posteriores. A seguir, deduzimos uma expansão dos coeficientes de atividade em série de potências da composição e a comparamos aos modelos de solução padronizados do CALPHAD, para sistemas binários na seção 2.2.1 e para ternários na seção 2.2.2. A seção 2.3 é um breve interlúdio, no qual descrevemos brevemente modelos alternativos para a energia livre de excesso em sistemas ternários, as chamadas extrapolações “geométricas”. Um exemplo de aplicação do método descrito neste capítulo é descrito na seção 2.4, em que tomamos um caso “famoso” da

¹ com algumas exceções, como a aproximação quasi-química, que considera corretamente as correlações entre pares de átomos [52].

literatura e aplicamos nossa metodologia. Finalmente, a seção 2.5 nos leva às nossas discussões e conclusões finais.

2.2 Coeficientes de atividade como séries de potências

Consideremos, por simplicidade, que todas as contribuições de propriedades físicas, dadas pelo termo $^{fis}G_m$ na equação (2.1), podem ser desprezadas. De qualquer maneira, a energia livre molar de Gibbs para esta fase pode sempre ser escrita na forma

$$G_m = \sum_i x_i \mu_i \quad (2.2)$$

na qual o índice i inclui todas as espécies presentes em solução, x_i é a fração atômica da espécie i e os potenciais químicos μ_i podem ser escritos em termos das atividades a_i

$$\mu_i = {}^{\circ}\bar{G}_i + RT \ln a_i \quad (2.3)$$

Os termos ${}^{\circ}\bar{G}_i$ são as energias livres molares parciais dos componentes puros no estado de referência adotado [53] e R é a constante universal dos gases ($R = 8.31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). A atividade a_i do componente i pode ser ainda colocada em função dos coeficientes de atividade γ_i , de tal forma que $a_i = \gamma_i x_i$. Podemos então reescrever a equação (2.2), o que resulta em

$$G_m = \sum_i x_i {}^{\circ}\bar{G}_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.4)$$

Uma comparação entre as equações (2.1) e (2.4) permite identificar $^{ref}G_m$ com o primeiro termo no lado direito da equação (2.4), $^{id}G_m$ com o segundo, e o terceiro termo é uma nova expressão para a energia livre molar de Gibbs de excesso para uma fase do tipo solução:

$$^{ex}G_m = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.5)$$

Nem todos os coeficientes de atividade γ_i são independentes; eles estão correlacionados através da equação (diferencial) de Gibbs-Duhem [54], que pode ser escrita na forma

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.6)$$

Para uma solução completamente aleatória, é possível expandir o coeficiente de atividade γ_i em termos da composição, pressão e temperatura, sem a necessidade de considerar interações

entre grupos de átomos. É mais conveniente expandir $\ln \gamma_i$, ao invés de γ_i propriamente dito, pois neste caso podemos empregar a conhecida série de Taylor da função logaritmo [55] em torno de $z \rightarrow 1$:

$$\ln z \approx -(1-z) - \frac{1}{2}(1-z)^2 - \frac{1}{3}(1-z)^3 - \dots \quad (2.7)$$

É conveniente expandir $\ln \gamma_i$ para $x_i \rightarrow 1$ pois esta é a condição de diluição de todos os outros componentes, considerando o componente i como o solvente. Ou seja, vamos supor que $x_i \rightarrow 1$ e $x_{j \neq i} \rightarrow 0$ para a dedução de uma expressão para $\ln \gamma_i$. Para clarificar nosso tratamento, consideremos primeiramente o caso de uma solução binária.

2.2.1 Soluções binárias

No caso de uma solução de duas espécies A e B , é possível expandir o logaritmo dos coeficientes de atividade em termos de x_A e x_B , de modo que podemos escrever, em analogia à equação (2.7),

$$\ln \gamma_i = \Omega_{i,1}(1-x_i) + \frac{\Omega_{i,2}}{2}(1-x_i)^2 + \frac{\Omega_{i,3}}{3}(1-x_i)^3 + \dots \quad (i = A, B) \quad (2.8)$$

Na equação (2.8), supomos que os parâmetros desconhecidos $\Omega_{i,\eta}$ ($\eta = 1, 2, 3, \dots$) sejam funções da pressão e da temperatura, ainda que eles sejam grandezas adimensionais. Deste modo, a expressão proposta para $\ln \gamma_A$ depende apenas de p , T e $1-x_A = x_B$. Analogamente, $\ln \gamma_B$ será uma função exclusiva de p , T e $1-x_B = x_A$. As incógnitas $\Omega_{i,\eta}$ aparecem devido ao fato de que a relação entre a composição e as outras duas variáveis, p e T , é desconhecida *a priori*.

É provável que uma combinação correta dos parâmetros $\Omega_{i,\eta}$ descreva adequadamente dados experimentais. Portanto, os coeficientes $\Omega_{i,\eta}$ devem ser considerados parâmetros ajustáveis, no sentido empregado no protocolo CALPHAD. Deve ficar também evidente que a expansão de $\ln \gamma_i$ é estritamente válida apenas no caso em que $x_i \rightarrow 1$, isto é, no caso de infinita diluição. De qualquer maneira, pode-se extrapolar o tratamento matemático e ajustar os coeficientes $\Omega_{i,\eta}$ a dados oriundos de soluções concentradas. Neste caso, no entanto, obtém-se valores efetivos para estas variáveis, já que não é possível realizar o modelamento de soluções concentradas sem considerar interações entre grupos de átomos, a não ser que se faça a aproximação inicial de mistura totalmente aleatória dos componentes da solução.

Por outro lado, nem todos os coeficientes $\Omega_{i,\eta}$ são independentes, uma vez que a equação de Gibbs-Duhem, dada pela relação (2.6), deve continuar sendo obedecida pelas séries de potências da equação (2.8). Se adotarmos $\Omega_{A,\eta}$ como nossos parâmetros ajustáveis, os parâme-

tros relativos ao segundo componente, isto é, $\Omega_{B,\eta}$, devem ser escritos em termos de $\Omega_{A,\eta}$. A álgebra é longa e tediosa, mas ao final é possível demonstrar que temos necessariamente

$$\Omega_{B,\eta} = \sum_{\lambda=\eta}^{\eta_{\max}} \binom{\lambda-2}{\eta-2} (-1)^\eta \Omega_{A,\lambda} \quad (\eta \geq 2) \quad (2.9)$$

na qual $\eta_{\max}$ é o expoente máximo dos polinômios truncados em $(1-x_i)$ utilizados na equação (2.8). Assumiu-se que o mesmo valor de $\eta_{\max}$ é usado para as expansões de $\ln \gamma_A$ e de $\ln \gamma_B$. Como um corolário, pode-se também mostrar que $\Omega_{A,1} = \Omega_{B,1} = 0$. A demonstração da equação (2.9) encontra-se no apêndice A.

Podemos agora reescrever a energia livre molar de Gibbs de excesso usando a equação (2.5) e as séries de potências, o que resulta em

$$\frac{{}^{ex}G_m}{RT} = x_A x_B \sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \frac{\Omega_{A,\eta} x_B^{\eta-1} + \Omega_{B,\eta} x_A^{\eta-1}}{\eta} \quad (2.10)$$

Para produzir uma expressão mais simétrica, podemos introduzir as transformações abaixo:

$$x_A = \frac{1}{2} + \frac{x_A - x_B}{2} \quad (2.11a)$$

$$x_B = \frac{1}{2} - \frac{x_A - x_B}{2} \quad (2.11b)$$

que são válidas desde que $x_A + x_B = 1$. Com estas substituições, e novamente após longas manipulações algébricas, obtemos

$$\frac{{}^{ex}G_m}{RT} = x_A x_B \sum_{v=0}^{\eta_{\max}-2} (x_A - x_B)^v \left\{ \sum_{\eta=g(v)}^{\eta_{\max}} \frac{1}{\eta \cdot 2^{\eta-1}} \binom{\eta-1}{v} [\Omega_{A,\eta} (-1)^v + \Omega_{B,\eta}] \right\} \quad (2.12)$$

sendo que a função $g(v)$ é definida como

$$g(v) = 1 + \frac{v+1+|v-1|}{2} \quad (2.13)$$

O termo dentro das chaves (“{ }”) na equação (2.12) é uma combinação linear dos coeficientes $\Omega_{A,\eta}$, e é único para cada valor do índice v . Então podemos batizá-lo simplesmente de L_v/RT (de forma a fazer com que L_v tenha unidades de energia) e reescrever a equação (2.12) como

$${}^{ex}G_m = x_A x_B \sum_{v=0}^{v_{\max}} L_v (x_A - x_B)^v \quad (2.14)$$

com $v_{\max} = \eta_{\max} - 2$. Os polinômios em $(x_A - x_B)$ na Eq. (2.14) são idênticos aos assim chamados polinômios de Redlich-Kister [51]. Assim como os parâmetros $\Omega_{i,\eta}$, os termos L_v também

devem ser encarados como funções de p e T . Estes termos são chamados de coeficientes de Redlich-Kister.

Desta maneira, demonstramos a equivalência entre uma expansão dos coeficientes de atividade em séries de potências da composição e uma expansão da energia livre molar de Gibbs em polinômios de Redlich-Kister. Isto não deve ser motivo de surpresa, já que a suposição para os dois métodos, qual seja, solução completamente aleatória e diluída, é a mesma para os dois casos, e também devido à forma da equação (2.5) e a expansão em série na equação (2.8). A verdadeira surpresa vem do fato de que, pelo menos dentro dos limites do nosso conhecimento, nenhuma tentativa de relacionar explicitamente os dois métodos foi jamais publicada, pelo menos não dentro do escopo da comunidade CALPHAD, ainda que a equivalência entre as duas metodologias já tivesse sido notada pelos próprios Redlich e Kister (1948) [51].

Um breve apanhado histórico pode ser proveitoso neste ponto. Margules (1895) [56] foi o primeiro a utilizar uma expansão dos coeficientes de atividade em termos da composição para descrever a termodinâmica de um sistema genérico, uma ideia a ser posteriormente explorada por Wagner (1952) [57]. A metodologia foi também desenvolvida por Wohl (1946) [58], que deduziu expressões até a quinta potência de variáveis envolvendo a composição. Redlich e Kister (1948) [51] introduziram independentemente suas séries de potências, seguindo uma ideia previamente utilizada por Guggenheim (1937) [59]. Ainda que Redlich e Kister (1948) [51] citem o trabalho de Margules (1895) [56], a demonstração explícita da equivalência entre os dois métodos nunca foi levada a cabo, já que ela lhes era provavelmente evidente. Redlich e Kister (1948) [51] preferiam trabalhar diretamente com as grandezas integrais de excesso ao invés dos coeficientes de atividade, uma metodologia ainda empregada hoje em dia.

Obviamente, se os parâmetros de Redlich-Kister, L_v , são conhecidos, é também possível deduzir valores para os coeficientes $\Omega_{i,\eta}$, considerando-os como variáveis dependentes. Isto tem uma importância secundária dentro de nossos objetivos aqui, mas o leitor interessado pode referir-se aos trabalhos de Hillert (1980) [15] e Tomiska (1984) [60] para pistas sobre como isto pode ser feito. Por outro lado, a tarefa é facilmente realizada se nos limitarmos aos casos em que η_{max} é igual a 2 ou 3. Se $\eta_{max} = 2$, obtemos o modelo de solução regular, com $L_0/RT = \Omega_{A,2}/2$ e $\Omega_{B,2} = \Omega_{A,2}$. Se no entanto $\eta_{max} = 3$, teremos um modelo de solução sub-regular e, neste caso, os parâmetros de Redlich-Kister serão dados por

$$\frac{L_0}{RT} = \frac{2\Omega_{A,2} + \Omega_{A,3}}{4} \quad (2.15a)$$

$$\frac{L_1}{RT} = -\frac{\Omega_{A,3}}{12} \quad (2.15b)$$

com $\Omega_{B,2} = \Omega_{A,2} + \Omega_{A,3}$ e $\Omega_{B,3} = -\Omega_{A,3}$. Estas equações podem ser facilmente invertidas de forma a obter os Ω 's em função dos L 's.

2.2.2 Soluções ternárias

Um caso mais interessante é obtido ao nos deslocarmos para um ternário $A-B-C$. Podemos expandir os coeficientes de atividade de A , B e C como séries de potências da composição, em analogia com o caso binário. Uma vez que fazemos as mesmas hipóteses neste caso (solução aleatória diluída), podemos escrever, digamos, $\ln \gamma_A$ em termos das concentrações dos dois outros componentes, x_B e x_C , na forma

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A = & \frac{1}{2} \left(\Omega_{BB}^A x_B^2 + 2\Omega_{BC}^A x_B x_C + \Omega_{CC}^A x_C^2 \right) + \\ & \frac{1}{3} \left(\Omega_{BBB}^A x_B^3 + 3\Omega_{BBC}^A x_B^2 x_C + 3\Omega_{BCC}^A x_B x_C^2 + \Omega_{CCC}^A x_C^3 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.16a)$$

Esta é apenas uma generalização da equação (2.8) para um sistema ternário. Os coeficientes Ω têm a mesma interpretação que para o caso binário, isto é, eles são simplesmente parâmetros de interação matemáticos a ser ajustados a dados experimentais. Existem equações similares para as duas outras espécies:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_B = & \frac{1}{2} \left(\Omega_{AA}^B x_A^2 + 2\Omega_{AC}^B x_A x_C + \Omega_{CC}^B x_C^2 \right) + \\ & \frac{1}{3} \left(\Omega_{AAA}^B x_A^3 + 3\Omega_{AAC}^B x_A^2 x_C + 3\Omega_{ACC}^B x_A x_C^2 + \Omega_{CCC}^B x_C^3 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.16b)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_C = & \frac{1}{2} \left(\Omega_{AA}^C x_A^2 + 2\Omega_{AB}^C x_A x_B + \Omega_{BB}^C x_B^2 \right) + \\ & \frac{1}{3} \left(\Omega_{AAA}^C x_A^3 + 3\Omega_{AAB}^C x_A^2 x_B + 3\Omega_{ABB}^C x_A x_B^2 + \Omega_{BBB}^C x_B^3 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.16c)$$

Nas equações (2.16)a-c, já fizemos os termos lineares Ω_i^j ($i, j = A, B, C$) iguais a zero, uma vez que eles devem se anular assim que a equação de Gibbs-Duhem for empregada para determinar as variáveis dependentes. Com o uso da equação (2.6), é possível derivar duas equações envolvendo os coeficientes das equações (2.16)a-c, quais sejam,

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_B} \right)_{x_C} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_B} \right)_{x_C} + x_C \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial x_B} \right)_{x_C} = 0 \quad (2.17a)$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_C} \right)_{x_B} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_C} \right)_{x_B} + x_C \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial x_C} \right)_{x_B} = 0 \quad (2.17b)$$

As três composições não são independentes. Esta é a razão pela qual, na equações (2.17)a-b, consideramos x_A como dependente de x_B e x_C através da expressão $x_A + x_B + x_C = 1$. É evidente que esta escolha não é única mas completamente arbitrária. O resultado final, no entanto, não depende desta opção.

2.2.2.1 Modelo de solução regular

Consideremos inicialmente o caso mais simples, em que os coeficientes de potência maior ou igual a três são ignorados, ou seja, começaremos assumindo que $\Omega_{ijk\dots}^l = 0$ e apenas os termos Ω_{ij}^k são não-nulos ($i, j, k, l, \dots = A, B, C$). Neste caso, as equações (2.17)a-b fornecem

$$\Omega_{ii}^j = \Omega_{jk}^i + \Omega_{ik}^j \quad (i, j, k = A, B, C) \quad (2.18)$$

Portanto, dos nove coeficientes Ω_{ij}^k , apenas três são independentes, que escolhemos como sendo Ω_{BC}^A , Ω_{AC}^B , e Ω_{AB}^C . Usando a equação (2.5), podemos reescrever a energia livre molar de Gibbs de excesso para um sistema ternário A – B – C como

$$\frac{{}^{ex}G_m}{RT} = \left(\frac{\Omega_{BC}^A + \Omega_{AC}^B}{2} \right) x_A x_B + \left(\frac{\Omega_{BC}^A + \Omega_{AB}^C}{2} \right) x_A x_C + \left(\frac{\Omega_{AC}^B + \Omega_{AB}^C}{2} \right) x_B x_C \quad (2.19)$$

que pode ainda ser colocada na forma

$${}^{ex}G_m = L_0^{AB} x_A x_B + L_0^{AC} x_A x_C + L_0^{BC} x_B x_C \quad (2.20)$$

Da equação (2.19), fica evidente que não devem surgir termos envolvendo o produto $x_A x_B x_C$. Em outras palavras, quando os coeficientes de atividade dependem apenas das segundas potências das variáveis de composição, não há o surgimento de termos ternários. Poderíamos interpretar este resultado de outra maneira. Vamos supor que os três binários A – B , A – C e B – C foram descritos como soluções regulares. Se quisermos agora modelar o sistema ternário A – B – C , poderíamos adicionar um termo na forma $L_{ABC} x_A x_B x_C$ à equação (2.20), e ajustar o parâmetro L_{ABC} a informações experimentais ternárias. Por outro lado, se os dados experimentais claramente demonstram a necessidade de tal parâmetro, é muito provável que pelo menos um dos sistemas binários não está adequadamente descrito. Ou seja, é primeiramente necessário introduzir uma melhor descrição dos binários com, digamos, um termo sub-regular L_1 em pelo menos um deles, antes de nos aventurarmos a introduzir termos espúrios na descrição do sis-

tema ternário. A equação (2.19) também deixa claro que o uso de informações experimentais sobre o ternário são importantes por ajudar na determinação de parâmetros L binários, uma vez que, por exemplo, L_0^{AB} depende, entre outros fatores, da influência de um componente C sobre os coeficientes de atividade de A e B .

2.2.2.2 Modelo de solução sub-regular

A situação é drasticamente diferente quando mantemos termos até a terceira potência nas equações (2.16)a-c. A álgebra é novamente complicada, mas ainda relativamente controlável. Existem agora 21 parâmetros Ω , mas duas expressões correlacionando-os são fornecidas pela equação de Gibbs-Duhem (Eqs. 2.17a-b). Além disso, devido à nossa hipótese de mistura aleatória ao escrevermos as séries de potências, os coeficientes de atividade são relativamente simétricos, reduzindo o número de parâmetros independentes. De fato, de todos os 21 parâmetros Ω , podemos escolher no mínimo sete como independentes, incluindo pelo menos um de ordem 3. Este é um problema bem conhecido em Termodinâmica das Soluções, nomeadamente: sabendo como a atividade de um componente varia com a composição, determinar as atividades de todos os demais [61–64]. Escolhemos manter os parâmetros Ω^A como independentes e escrever os demais em função deles. O resultado é a lista de equações abaixo:

$$\Omega_{AA}^B = \Omega_{BB}^A + \Omega_{BBB}^A \quad (2.21a)$$

$$\Omega_{AC}^B = \Omega_{BB}^A - \Omega_{BC}^A + \Omega_{BBB}^A - \Omega_{BBC}^A \quad (2.21b)$$

$$\Omega_{CC}^B = \Omega_{BB}^A + \Omega_{CC}^A - 2\Omega_{BC}^A + \Omega_{BBB}^A - 2\Omega_{BBC}^A + \Omega_{BCC}^A \quad (2.21c)$$

$$\Omega_{AAA}^B = -\Omega_{BBB}^A \quad (2.21d)$$

$$\Omega_{AAC}^B = -\Omega_{BBB}^A + \Omega_{BBC}^A \quad (2.21e)$$

$$\Omega_{ACC}^B = -\Omega_{BBB}^A + 2\Omega_{BBC}^A - \Omega_{BCC}^A \quad (2.21f)$$

$$\Omega_{CCC}^B = -\Omega_{BBB}^A + 3\Omega_{BBC}^A - 3\Omega_{BCC}^A + \Omega_{CCC}^A \quad (2.21g)$$

$$\Omega_{AA}^C = \Omega_{CC}^A + \Omega_{CCC}^A \quad (2.21h)$$

$$\Omega_{AB}^C = -\Omega_{BC}^A + \Omega_{CC}^A - \Omega_{BCC}^A + \Omega_{CCC}^A \quad (2.21i)$$

$$\Omega_{BB}^C = \Omega_{BB}^A + \Omega_{CC}^A - 2\Omega_{BC}^A + \Omega_{BBC}^A - 2\Omega_{BCC}^A + \Omega_{CCC}^A \quad (2.21j)$$

$$\Omega_{AAA}^C = -\Omega_{CCC}^A \quad (2.21k)$$

$$\Omega_{AAB}^C = \Omega_{BCC}^A - \Omega_{CCC}^A \quad (2.21l)$$

$$\Omega_{ABB}^C = -\Omega_{BBC}^A + 2\Omega_{BCC}^A - \Omega_{CCC}^A \quad (2.21m)$$

$$\Omega_{BBB}^C = \Omega_{BBB}^A - 3\Omega_{BBC}^A + 3\Omega_{BCC}^A - \Omega_{CCC}^A \quad (2.21n)$$

Com o uso das relações de redução dadas pelas equações (2.21)a-n, podemos reescrever a energia livre molar de Gibbs de excesso, definida pela equação (2.5), de tal forma que após mais alguma álgebra, teremos

$$\begin{aligned} {}^{ex}G_m = & x_A x_B \left[L_0^{AB} + L_1^{AB}(x_A - x_B) \right] + x_A x_C \left[L_0^{AC} + L_1^{AC}(x_A - x_C) \right] + \\ & + x_B x_C \left[L_0^{BC} + L_1^{BC}(x_B - x_C) \right] + x_A x_B x_C L_{ABC} \end{aligned} \quad (2.22)$$

com os parâmetros L na equação (2.22) escritos em termos dos coeficientes Ω^A como se segue:

$$L_0^{AB}/RT = (2\Omega_{BB}^A + \Omega_{BBB}^A)/4 \quad (2.23a)$$

$$L_1^{AB}/RT = -\Omega_{BBB}^A/12 \quad (2.23b)$$

$$L_0^{AC}/RT = (2\Omega_{CC}^A + \Omega_{CCC}^A)/4 \quad (2.23c)$$

$$L_1^{AC}/RT = -\Omega_{CCC}^A/12 \quad (2.23d)$$

$$L_0^{BC}/RT = (2\Omega_{BB}^A + 2\Omega_{CC}^A - 4\Omega_{BC}^A + \Omega_{BBB}^A - \Omega_{BBC}^A - \Omega_{BCC}^A + \Omega_{CCC}^A)/4 \quad (2.23e)$$

$$L_1^{BC}/RT = (\Omega_{BBB}^A - 3\Omega_{BBC}^A + 3\Omega_{BCC}^A - \Omega_{CCC}^A)/12 \quad (2.23f)$$

$$L_{ABC}/RT = (-2\Omega_{BBB}^A + 3\Omega_{BBC}^A + 3\Omega_{BCC}^A - 2\Omega_{CCC}^A)/12 \quad (2.23g)$$

Também é possível, se desejado, escrever os coeficientes Ω^A em termos dos parâmetros L :

$$\Omega_{BB}^A = 2(L_0^{AB} + 3L_1^{AB})/RT \quad (2.24a)$$

$$\Omega_{BC}^A = (L_0^{AB} + L_0^{AC} - L_0^{BC} + 2L_1^{AB} + 2L_1^{AC} - L_{ABC})/RT \quad (2.24b)$$

$$\Omega_{CC}^A = 2(L_0^{AC} + 3L_1^{AC})/RT \quad (2.24c)$$

$$\Omega_{BBB}^A = -12L_1^{AB}/RT \quad (2.24d)$$

$$\Omega_{BBC}^A = -2(3L_1^{AB} + L_1^{AC} + L_1^{BC} - L_{ABC})/RT \quad (2.24e)$$

$$\Omega_{BCC}^A = -2(L_1^{AB} + 3L_1^{AC} - L_1^{BC} - L_{ABC})/RT \quad (2.24f)$$

$$\Omega_{CCC}^A = -12L_1^{AC}/RT \quad (2.24g)$$

e então prosseguir e escrever também os coeficientes Ω^B e Ω^C em termos dos parâmetros L usando as equações (2.21)a-n.

Agora, da equação (2.22), concluímos que se, na expansão dos coeficientes de atividade em séries de potências da composição, mantivermos termos até ordem 3, o resultado será binários descritos como soluções sub-regulares e, mais importante, um termo ternário $x_A x_B x_C L_{ABC}$ deve aparecer naturalmente do equacionamento. Com isto em mente, podemos dizer que o parâmetro de interação ternário é parte do modelo de solução sub-regular, quando aplicado a um sistema ternário. Em outras palavras, se todos os binários são descritos como soluções sub-

regulares, a extrapolação “geométrica” de Muggianu [65] não é suficiente para a descrição do sistema ternário. O seu uso apenas faria sentido no caso particular em que espera-se que L_{ABC} seja negligenciável ($L_{ABC} \approx 0$), situação que não representa o caso mais geral possível. Podemos então encerrar esta seção com uma possível interpretação para o parâmetro ternário: ele é simplesmente um termo ternário sub-regular.

2.3 Métodos de extrapolação para sistemas de ordem superior — a aproximação de Muggianu

Como vimos, a energia livre molar de excesso de uma solução binária no sistema i – j pode ser escrita, usando-se polinômios de Redlich-Kister e ignorando termos de excesso ternários, segundo a equação

$${}^{ex}G_m^{ij} = x_i x_j \sum_v L_v^{ij} (x_i - x_j)^v \quad (2.25)$$

Consideremos uma liga ternária A – B – C , de composição dada pelo ponto M na Figura 2.1. Se conhecemos a energia livre molar de excesso para qualquer composição em qualquer um dos três binários, como podemos extrapolar esses dados para composições ternárias? Existem diversas propostas [65–69], mas a mais comum é a extrapolação de Muggianu [65], porque coincide com a aproximação por polinômios de Redlich-Kister, eq. (2.25), de maneira generalizada:

$${}^{ex}G_m^{ABC} = \sum_{i=A,B,C} \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v L_v^{ij} (x_i - x_j)^v \quad (2.26)$$

A equação (2.26) é uma primeira aproximação, que pode ser aprimorada com a introdução de parâmetros ternários (ver seção 2.2.2). Uma alternativa a este procedimento é a adoção de métodos de extrapolação. Estes métodos têm por característica a obtenção de valores de energia livre de um sistema ternário usando apenas dados dos três binários que o constituem.

Antes da adoção dos polinômios de Redlich-Kister, diversos pesquisadores propuseram diferentes métodos de extrapolação, usando geralmente considerações geométricas dentro do triângulo de Gibbs [65–73]. O modelo de Muggianu, além de utilizar considerações geométricas, foi desenvolvido de forma a reduzir-se ao modelo de solução regular nos sistemas binários. No entanto, a mesma formulação, como será visto adiante, pode ser usada quando deseja-se que os binários sejam descritos por polinômios de Redlich-Kister, sem que alterações no modelo original sejam necessárias e sem a introdução de parâmetros ternários.

Geometricamente, a aproximação de Muggianu consiste em fazer uma espécie de regra das

Figura 2.1: Representação gráfica da aproximação de Muggianu. A energia livre de excesso da liga, de composição dada pelo ponto M, é extrapolada a partir das energias livres das ligas binárias de composição dada pelos pontos N, O e P.

Tabela 2.1: Composições das ligas N, O e P (ver a Figura 2.1).

liga L	x_A^L	x_B^L	x_C^L
N	$\frac{1 + x_A - x_B}{2}$	$\frac{1 - x_A + x_B}{2}$	0
O	$\frac{1 + x_A - x_C}{2}$	0	$\frac{1 - x_A + x_C}{2}$
P	0	$\frac{1 + x_B - x_C}{2}$	$\frac{1 - x_B + x_C}{2}$

alavancas de tal forma que

$${}^{ex}G_m^{ABC} = \alpha_{AB} \frac{MQ}{NQ} {}^{ex}G_m^{AB} + \alpha_{AC} \frac{MR}{OR} {}^{ex}G_m^{AC} + \alpha_{BC} \frac{MS}{PS} {}^{ex}G_m^{BC} \quad (2.27)$$

Os segmentos NM, OM e PM são perpendiculares aos lados (“binários”) AB, AC e BC, respectivamente (ver a Figura 2.1). Por este motivo, o modelo de Muggianu é também conhecido como método de projeção ortogonal [74]. Os pontos Q, R e S são obtidos prolongando os segmentos NM, OM e PM, respectivamente, até encontrar um dos binários opostos. As energias livres molares de excesso ${}^{ex}G_m^{ij}$ a serem usadas na equação (2.27) são calculadas para composições dadas pelos pés das perpendiculares, ou seja, pelos pontos N, O e P. Estas composições são facilmente obtidas geometricamente a partir da Figura 2.1 e encontram-se fornecidas na Tabela 2.1.

Os parâmetros α_{ij} são ajustados de forma a fornecer a equação (2.26), igualando membro a

membro as equações (2.27) e (2.26). Por exemplo, o parâmetro α_{AB} é obtido através da equação

$$\alpha_{AB} \frac{MQ}{NQ} x_A^N x_B^N \sum_v L_v (x_A^N - x_B^N)^v = x_A x_B \sum_v L_v (x_A - x_B)^v . \quad (2.28)$$

As somas cancelam-se na equação (2.28), pois

$$x_A^N - x_B^N = x_A - x_B , \quad (2.29)$$

como pode ser facilmente conferido com os dados da Tabela 2.1. Efetuando os cálculos, chegamos ao seguinte valor:

$$\alpha_{AB} = \frac{x_A}{2x_A^N} \quad (2.30)$$

O mesmo raciocínio vale para os dois outros parâmetros, α_{AC} e α_{BC} . Substituindo todos os valores na equação (2.27), chegamos à seguinte expressão para a energia livre molar de excesso, na extrapolação de Muggianu:

$${}^{ex}G_m^{ABC} = \sum_{i=A,B,C} \sum_{j>i} \frac{4x_i x_j}{(1-x_i+x_j)(1+x_i-x_j)} {}^{ex}G_m^{ij} \quad (2.31)$$

Na equação (2.31), os valores de ${}^{ex}G_m^{ij}$ são calculados para as composições dadas pela Tabela 2.1. Para o caso particular em que as energias livres molares de excesso dos binários são descritas por polinômios de Redlich-Kister (Eq. 2.25), a equação (2.31) reduz-se imediatamente à equação (2.26).

Em conclusão, a extrapolação de Muggianu é equivalente à aproximação por polinômios de Redlich-Kister, quando todos os binários também são descritos por polinômios de Redlich-Kister e não é desejável a introdução de parâmetros ternários. Podemos considerar, neste caso, o método de Muggianu como um modo mais complicado de se fazer a mesma extrapolação. No entanto, existem outras maneiras de se descrever a energia livre molar de excesso dos binários, sem fazer o uso de polinômios de Redlich-Kister [60, 75]. Nestas condições o método de Muggianu pode ainda ser empregado como uma extrapolação dos dados binários ao sistema ternário, e por este motivo ainda demonstra-se útil como uma aproximação. No entanto, como vimos na seção 2.2.2, parâmetros ternários são geralmente necessários para uma correta descrição de sistemas ternários. Deste modo, concluímos que, quase sempre, a introdução de mais parâmetros à descrição de sistemas ternários, em adição aos parâmetros binários, é de grande importância. Apenas em casos particulares pode-se afirmar que $L_{ABC} = 0$. Com alternativa, pode-se utilizar outras extrapolações “geométricas”; esta metodologia, no entanto, não é comumente aplicada a ligas metálicas, razão pela qual não desenvolveremos mais profundamente este tema, que já foi

Figura 2.2: Para uma fase num sistema binário $A-B$ com $L_0^{AB} = -25 \text{ kJ/mol}$ e $L_1^{AB} = +25 \text{ kJ/mol}$, há o surgimento de um domo de imiscibilidade no lado rico em A , devido à influência desestabilizadora do termo sub-regular.

tratado exhaustivamente na literatura [15, 73–75].

2.4 Uma situação patológica

Chartrand e Pelton (2000) [71] introduziram um caso para o qual há uma frustração intensa do modelo de solução sub-regular. Vamos supor que uma fase qualquer, em um sistema ternário $A-B-C$, seja descrita nos binários $A-B$ e $A-C$ como uma solução sub-regular, usando $L_0^{AB} = L_0^{AC} = -25 \text{ kJ/mol}$ e $L_1^{AB} = L_1^{AC} = +25 \text{ kJ/mol}$. No binário $B-C$, a fase comporta-se como um sistema ideal, ou seja, $L_0^{BC} = L_1^{BC} = 0$. Fica claro que em nenhum dos binários deve haver um domo de imiscibilidade em altas temperaturas, já que $L_0^{ij} + L_1^{ij}(x_i - x_j) \leq 0$ para qualquer combinação $i-j$, como pode ser facilmente verificado. Por outro lado, os valores positivos de L_1^{AB} e L_1^{AC} introduzem um domo de imiscibilidade em temperaturas mais baixas e menores concentrações de B e C nos binários $A-B$ e $A-C$, respectivamente, até um máximo de $T = 843 \text{ K}$. Este fato está indicado na Figura 2.2, que apresenta o diagramas de fases do sistema $A-B$, também aplicável ao binário $A-C$.

Se, para a descrição do sistema ternário, empregarmos a extrapolação de Muggianu, ou seja, se fixarmos $L_{ABC} = 0$, um domo de imiscibilidade deve aparecer no centro do ternário, abaixo de uma temperatura crítica de $T = 752 \text{ K}$ em $x_B = x_C = 0.25$. A Figura 2.3a mostra uma seção isotérmica do ternário a 673 K , na qual os campos de duas fases e as linhas espinodais estão

Figura 2.3: Seção isotérmica a $T = 673 \text{ K}$ de um diagrama de fases $A-B-C$ para o qual $L_0^{AB} = L_0^{AC} = -25 \text{ kJ/mol}$, $L_1^{AB} = L_1^{AC} = +25 \text{ kJ/mol}$, e o binário $B-C$ comporta-se de modo ideal. As linhas espessas indicam as espinodais, calculadas usando a equação (2.32), enquanto os pontos indicam regiões bifásicas. Em (a), nenhum parâmetro ternário foi incluído, o que origina um domo de imiscibilidade dentro do ternário. Para o caso indicado em (b), por outro lado, foi introduzido um parâmetro ternário $L_{ABC} = -50 \text{ kJ/mol}$, o que suprime a formação do domo de imiscibilidade ternário.

indicadas. Os pontos na Figura 2.3a representam as regiões bifásicas, calculadas através de um algoritmo de envoltório convexo [76–78]. As linhas espessas representam as linhas espinodais para a mesma temperatura (673 K). Elas foram calculadas fazendo com que o determinante da matriz hessiana se anulasse para aquela temperatura, ou seja, calculando as composições para as quais

$$\left| \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{(T=673 \text{ K})} = 0 \quad (2.32)$$

na qual $i, j = B, C$ (fazendo $x_A = 1 - x_B - x_C$) e G_m é dada pela equação (2.4), com ${}^\circ \bar{G}_i = 0$. Diagramas como o mostrado na Figura 2.3a são exemplos particulares de diagramas de Rose, comuns em sistema de interesse geológico, por exemplo, mas não em sistemas metálicos. Matematicamente, eles aparecem sempre que há binários muito parecidos e não são feitas correções para esta alta simetria [79, 80].

De qualquer modo, podemos ainda calcular $\ln \gamma_A$ para este sistema para qualquer valor de L_{ABC} . Usando a equação (2.16)a com uma potência máxima de 3 e substituindo os valores acima, chegamos a

$$RT \ln \gamma_A = -(2x_B + 2x_C - 1) \left[50(x_B + x_C)^2 - (L_{ABC} + 50)x_B x_C \right] \quad (\text{kJ/mol}) \quad (2.33)$$

Vamos agora considerar a situação próximo ao binário $B-C$, para uma solução bem pobre em A . Neste caso, podemos fazer a aproximação $x_B + x_C \approx 1$, de modo que podemos aproximar $\ln \gamma_A$ através da expressão

$$RT \ln \gamma_A \approx RT \ln \gamma_A^0 = -50 + (L_{ABC} + 50)x_B x_C \quad (\text{kJ/mol}) \quad (2.34)$$

onde γ_A^0 é o coeficiente de atividade para diluição infinita de A , de acordo com a Lei de Henry [53]. Poderíamos impor a condição $\gamma_A^0 \rightarrow \text{constante}$ para $x_A \rightarrow 0$, não importando a concentração de B e C próximo ao binário $B-C$. Isto só é possível se o termo envolvendo $x_B x_C$ se anular identicamente, isto é, se $L_{ABC} = -50 \text{ kJ/mol}$.

A justificativa para considerar γ_A^0 como independente do produto $x_B x_C$ é a seguinte. Como o binário $B-C$ é supostamente ideal e A encontra-se infinitamente diluído na região próxima a este binário, não importa se A interage com B ou C , pois as interações entre A e B e entre A e C têm a mesma ordem de grandeza. Em outras palavras, A “percebe” B e C como a mesma espécie na região próxima ao binário $B-C$. Ou seja, poderíamos considerar B e C como equivalentes dentro do ternário próximo ao binário definido por estes dois elementos. Na verdade, é uma aproximação muito forte fazer γ_A^0 totalmente independente da composição. Em uma situação mais geral para o caso de um sistema binário ideal ($L_0^{BC} = L_0^{BC} = 0$) e dois outros sub-regulares, a mesma aproximação ($x_A \rightarrow 0$, $x_B + x_C \approx 1$) levaria a

$$\begin{aligned} 2RT \ln \gamma_A^0 = & \left(L_0^{AB} + L_0^{AC} - L_1^{AB} - L_1^{AC} \right) + \\ & + \left(L_0^{AB} - L_0^{AC} - L_1^{AB} + L_1^{AC} \right) (x_B - x_C) + \\ & + \left(L_1^{AB} + L_1^{AC} + L_{ABC} \right) x_B x_C \end{aligned} \quad (2.35)$$

e, para evitar diferenciar interações AB de interações AC próximo ao binário $B-C$, deveríamos exigir que o termo em $x_B x_C$ se anulasse fazendo $L_{ABC} = -L_1^{AB} - L_1^{AC}$. O coeficiente γ_A^0 , neste caso, seria ainda função de x_B e x_C , o que é mais fisicamente razoável. Apenas para casos muito particulares, como este que estamos considerando, a dependência com a composição pode ser totalmente removida. Deve-se ter em mente que não é de modo algum necessário impor a equivalência de interações AB e AC próximo ao binário $B-C$. Esta é apenas uma primeira aproximação, mas somente dados experimentais reais no ternário poderiam elucidar este ponto e permitir outras conclusões sobre o melhor valor para o parâmetro ternário L_{ABC} .

Podemos ainda completar a discussão citando a extrapolação de Toop [68], continuando com o mesmo exemplo (dois binários sub-regulares e um ideal). Neste caso, supondo que o

binário B – C seja ideal, a aproximação de Toop fornece [2]

$${}^{ex}G_m = x_A x_B \left[L_0^{AB} + L_1^{AB} (x_A - x_B - x_C) \right] + x_A x_C \left[L_0^{AC} + L_1^{AC} (x_A - x_C - x_B) \right] \quad (2.36)$$

que é idêntica à equação (2.22) quando $L_0^{BC} = L_0^{BC} = 0$ e fazendo $L_{ABC} = -L_1^{AB} - L_1^{AC}$. Em outras palavras, a aproximação que nos levou à equação (2.35) é equivalente a um caso especial da extrapolação de Toop, quando o binário supostamente diferente dos demais — no caso, o binário B – C — apresenta comportamento ideal.

Deve-se ainda mencionar que o mesmo valor de L_{ABC} foi encontrado através de um modelo físico-estatístico devido a Saulov (2006) [75]. Na presente Tese, demonstramos que, usando apenas considerações de Termodinâmica Clássica, é possível chegar às mesmas conclusões. O problema com o domo de imiscibilidade espúrio, como indicado na Figura 2.3a para o caso em que $L_{ABC} = 0$, é resolvido satisfatoriamente quando fazemos $L_{ABC} = -50 \text{ kJ/mol}$, como pode ser demonstrado recalculando o determinante da matriz hessiana, dada pela equação (2.32), usando este novo valor para o parâmetro ternário. Este fato encontra-se ilustrado na Figura 2.3b. Nota-se que um parâmetro ternário, longe de ser negligenciável, é necessário para a correta descrição deste sistema particular. O método aqui apresentado, baseado na aplicação da Lei de Henry, é bastante similar ao proposto por Cheng e Ganguly (1994) [81].

Obviamente, o sistema proposto é um exemplo bastante simplificado, em que consideramos as descrições dos binários como completamente precisos, um dos quais sendo ideal. Em sistema reais deveria-se, em primeiro lugar, reavaliar o modelamento de todos os binários, incluindo para tanto até mesmo informações sobre o ternário, antes de introduzir um parâmetro ternário. Idealmente, ao final da otimização, os três binários deveriam ser otimizados concomitantemente ao sistema ternário.

Teremos a oportunidade de utilizar a aproximação desenvolvida nesta seção para a determinação de um parâmetro ternário para a fase CFC do sistema Nb–Ni–Si (seção 10.3.1.2.1).

2.5 Discussão e conclusões

Para o caso de um sistema binário, demonstramos matematicamente a equivalência entre a expansão dos coeficientes de atividade em série de potências em termos da composição e a expansão da energia livre molar de Gibbs de excesso em polinômios de Redlich-Kister. Para um sistema ternário, a situação é ainda mais interessante. Conseguimos demonstrar que, se mantivermos termos de ordem menor ou igual a três nas expansões dos coeficientes de atividade,

um termo de interação ternário surge naturalmente do equacionamento. Este termo pode ser interpretado como um termo sub-regular ternário, já que sua origem é a mesma que a dos parâmetros L_1 de uma solução sub-regular binária.

Como vimos, parâmetros ternários têm uma clara razão matemática (se não física) para serem utilizados em *assessments* termodinâmicos. Portanto, não podemos concordar com Chartrand e Pelton (2000) [71], para os quais não existem motivos físicos ou matemáticos para a sua inclusão. Na mesma vertente, contrariamente às opiniões de Janz e Schmid-Fetzer (2005) [82], não é necessário evitar o uso de parâmetros ternários, uma vez que eles são fisicamente razoáveis, pelo menos no mesmo sentido que os parâmetros L binários. A este respeito, somos levados a concordar com as análises de Helffrich e Wood (1989) [83] e Saulov (2006) [75], que chegaram às mesmas conclusões que as nossas, usando abordagens diferentes.

Uma das vantagens do nosso formalismo é que ele fornece uma justificativa clara para o uso de dados experimentais ternários em (re)otimizações binárias, já que o coeficiente de atividade de um terceiro componente diluído deixa-nos pistas sobre o comportamento do binário. O método é também capaz de, pelo menos para algumas situações simples, determinar o valor do parâmetro ternário a partir de hipóteses baseadas na Termodinâmica Clássica, como a Lei de Henry.

É claro que, falando de forma geral, não é possível extrapolar dados binários para um sistema ternário sem fazer o uso de outras hipóteses para a derivação de parâmetros ternários. Nós propusemos o uso da Lei de Henry, eliminando termos de ordem superior como os que envolvem $x_i x_j$, como primeira aproximação. Mas há outros métodos, no entanto, como as extrapolações “geométricas” que abundam na literatura (para uma revisão, ver Malakhov (2011) [73] e a seção 2.3 da presente Tese). A partir do nosso ponto de vista, estas extrapolações deveriam ser usadas também como primeiras aproximações, já que parece ser mais coerente, matemática e termodinamicamente falando, introduzir parâmetros de interação ternários. De fato, com uma extrapolação como a de Kohler (1960) [67] ou a de Toop (1965) [68], é possível calcular uma aproximação para a energia livre molar de Gibbs de excesso em qualquer composição desejada dentro do sistema ternário, baseado apenas nos modelos dos binários (assumindo que as descrições dos binários sejam suficientemente precisas). O valor dado pela extrapolação de, digamos, Kohler poderia ser então utilizado para a determinação de um valor inicial para o parâmetro de interação ternário.

3 *CEF* — Compound Energy Formalism

3.1 Introdução

A subdivisão do modelo termodinâmico em sub-reticulados, para uma fase ordenada ou desordenada, foi inicialmente proposta por Bragg e Williams (1934) [84], que se inspiraram em informações oriundas de experimentos de difração de raios X [85, 86]. Uma descrição detalhada do modelo de Bragg-Williams, entre outras propostas para modelos termodinâmicos levando em conta expressões mais precisas para a energia livre configuracional, pode ser encontrada na seção 4.2.

De outra parte, a análise termodinâmica de defeitos pontuais (lacunas, intersticiais, anti-sítios etc) em soluções sólidas gerou o interesse em se expandir o modelo de sub-reticulados também para o tratamento de desordem. Aproveitando a recente definição de estabilidade de reticulado [8], Hillert e Staffansson (1970) [87] propuseram um modelo que permitia a ocupação de diferentes sub-redes por diferentes espécies ou lacunas, posteriormente adaptado e estendido por diversos autores [17, 18, 88–91]. Este método recebeu o nome de *Compound Energy Formalism* (CEF) e, desde então, foi adotado como padrão para a descrição de diversas fases como, por exemplo, ligas metálicas e soluções iônicas.

Nossa intenção aqui é descrever algumas das características do CEF que serão úteis para o modelamento termodinâmico que faremos nos dois sistemas abordados por esta Tese de Doutorado.

3.2 Compostos terminais e probabilidades de ocupação

Uma fase ϕ qualquer, dividida em sub-reticulados, pode ser definida como

$$(A_{11}, A_{12}, A_{13}, A_{14}, \dots)_{v_1} : (A_{21}, A_{22}, A_{23}, A_{24}, \dots)_{v_2} : (A_{31}, A_{32}, A_{33}, A_{34}, \dots)_{v_3} : \dots \quad (3.1)$$

em que os A_{ij} indicam espécies químicas (átomos, moléculas, íons etc., ou até mesmo lacunas) que podem ocupar cada um dos sub-reticulados e os coeficientes v_s representam a proporção relativa de cada sub-reticulado. É interessante fazer $\sum_s v_s = 1$, mas isto não é necessário.¹ É também adequado fazer com que A_{i1} seja o elemento majoritário no sub-reticulado i , tal que o composto $(A_{11})_{v_1}(A_{21})_{v_2}(A_{31})_{v_3} \cdots$ represente um composto próximo à composição média, ou uma ocupação observada experimentalmente; mas isto, novamente, não é necessário. O significado físico dos sub-reticulados pode ser, por exemplo, para uma fase metálica, as diferentes posições não-equivalentes de uma estrutura cristalina. Para fases líquidas, por outro lado, os sub-reticulados podem conter íons de diferentes valências.

Definimos os compostos terminais (*end-compounds*, ou *end-members*) como os compostos

$$(A_{1i})_{v_1}(A_{2j})_{v_2}(A_{3k})_{v_3} \cdots \quad (3.2)$$

ou seja, todos as configurações geradas pelo modelo quando os sub-reticulados encontram-se ocupados por um de seus possíveis constituintes.

A probabilidade de ocupação do sub-reticulado s pelo componente i é definida como

$$y_i^{(s)} = \frac{N_i^{(s)}}{N^{(s)}} \quad (3.3)$$

em que $N_i^{(s)}$ indica o número total de sítios do sub-reticulado s ocupado por constituintes do tipo i e $N^{(s)}$ é o número total de sítios no sub-reticulado s . Se o sub-reticulado s pode também encontrar-se desocupado (“ocupado” por lacunas), podemos também escrever

$$N^{(s)} = \sum_{i \neq Va} N_i^{(s)} + N^{(s)} y_{Va}^{(s)}, \quad (3.4)$$

expressão que define a probabilidade de ocupação de um sub-reticulado por lacunas (Va), $y_{Va}^{(s)}$. Deve-se notar que, em alguns casos, a presença de sítios vazios no reticulado é extremamente importante. Por exemplo, no modelamento de sub-reticulados intersticiais em aços, lacunas são o “componente” majoritário ocupando estes sítios. Elementos como C, N, S e P são, nestes sub-reticulados, os componentes minoritários.

As probabilidades de ocupação de sub-reticulado não são todas independentes, mas estão relacionadas pelas relações de normalização

$$\sum_i y_i^{(s)} = 1 \quad (3.5)$$

¹por outro lado, Lukas, Fries e Sundman (2007) [3] sugerem o uso dos menores números inteiros primos entre si, para evitar erros de arredondamento.

e pelas relações de redução (“balanços de massa”)

$$x_i = \frac{\sum_s v_s y_i^{(s)}}{\sum_s v_s} \quad (3.6)$$

sendo x_j a fração molar do componente j em solução.

3.2.1 Probabilidades de compostos

Em completa analogia à relação entre o CVM e o modelo de Bragg-Williams (ver seção 4.2), podemos definir a probabilidade de um composto terminal como as variáveis

$$y_{i:j:k:\dots}^{(s_1 s_2 s_3 \dots)} \quad (3.7)$$

ou seja, a variável acima é a probabilidade de formação do composto $(i)_{v_1}(j)_{v_2}(k)_{v_3} \dots$, uma probabilidade que leva em conta, como no CVM, interações entre átomos em diferentes sub-reticulados. Exatamente como feito por Bragg e Williams, o CEF aproxima o valor desta grandeza por

$$y_{i:j:k:\dots}^{(s_1 s_2 s_3 \dots)} \approx y_i^{(s_1)} \times y_j^{(s_2)} \times y_k^{(s_3)} \dots \quad (3.8)$$

Ou seja, qualquer interação entre grupos de átomos em diferentes sub-reticulados é desprezada, o que torna o método incapaz de descrever ordem de curto alcance, ou de fazê-lo apenas de maneira precária [92]. É interessante notar que, como sugerido por Malakhov (2010) [93], a aproximação dada pela equação (3.8) não é única.

3.3 Energia livre de Gibbs

As probabilidades de compostos, dadas aproximadamente pela equação (3.8), compõem o espaço em que a energia livre deve ser minimizada, para valores constantes de p , T e x_i (ver o capítulo 5). Para cada composto $(i)_{v_1}(j)_{v_2}(k)_{v_3} \dots$, podemos definir uma energia livre dada por ${}^\circ G_{i:j:k:\dots}$. Deste modo, a energia livre para uma fase será escrita, no modelo CALPHAD, segundo a equação (2.1), ou seja,

$$G_m = {}^{ref}G_m - T {}^{id}S_m + {}^{fis}G_m + {}^{ex}G_m \quad (3.9)$$

A energia livre do estado de referência é dada por

$${}^{ref}G_m = \sum_{i:j:k:\dots} y_i^{(s_1)} y_j^{(s_2)} y_k^{(s_3)} \dots \times {}^{\circ}G_{i:j:k:\dots} \quad (3.10)$$

na qual o somatório estende-se por todos os compostos terminais definidos pelo modelo CEF adotado. As contribuições devidas a propriedades físicas como o magnetismo, indicadas por ${}^{fis}G_m$ estão descritas no capítulo 4. A entropia configuracional ideal, ${}^{id}S$, é escrita, em analogia ao modelo de Bragg-Williams, como

$${}^{id}S_m = -R \sum_s v_s \sum_i y_i^{(s)} \ln y_i^{(s)} \quad (3.11)$$

na qual a soma sobre i deve incluir também as lacunas, caso presentes. A equação (3.11) também pode ser obtida diretamente a partir do formalismo do CVM, tal qual descrito no capítulo 4.2 e no apêndice B, considerando o ponto como único *cluster* na aproximação para a entropia.

A inovação do modelo CEF está na descrição da energia livre de excesso, ${}^{ex}G_m$, que é escrita como uma expansão em termos das probabilidades de ocupação de sub-reticulados. A expressão é complicada e exigiria definições de outras grandezas que não são de interesse aqui. A este respeito, consultar a literatura específica [3, 92]. Como ilustração da parametrização do termo de excesso, apresentamos um modelo CEF de dois sub-reticulados na forma $(A, B)_{v_1} : (C, D)_{v_2}$, de modo que o termo de excesso pode ser escrito como

$$\begin{aligned} {}^{ex}G_m = & y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_C^{(2)} L_{A,B:C} + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_D^{(2)} L_{A,B:D} + y_A^{(1)} y_C^{(2)} y_D^{(2)} L_{A:C,D} + \\ & + y_B^{(1)} y_C^{(2)} y_D^{(2)} L_{B:C,D} + y_1^{(1)} y_B^{(1)} y_C^{(2)} y_D^{(2)} L_{A,B:C,D} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Os parâmetros L na equação (3.12) são polinômios de Redlich-Kister. Ao contrário do modelo de soluções apresentado no capítulo 2, o uso destas expansões para o termo de excesso do CEF é de difícil interpretação física, e os parâmetros L , neste caso, devem ser considerados como puramente matemáticos. Os termos $L_{i,j:k}$ e $L_{i,j:k}$ são chamados simplesmente de parâmetros de excesso (ternários), ao passo que o termo $L_{i,j:k,l}$ é chamado de parâmetro de excesso recíproco (ver a seção 3.5).

3.4 Compostos terminais e parâmetros otimizáveis

Imaginemos uma fase multicomponente descrita pelo modelo de subreticulados, ao estilo CEF, dada por

$$(A, B, C)_j : (D, E, F)_k : (G, H, I)_l \quad (3.13)$$

em que A, B, C, ..., I representam os elementos constituintes e j, k, l indicam a estequiometria relativa de cada subreticulado. Para este modelo, deve-se determinar a superfície de referência para a energia livre molar de Gibbs a partir de $3 \times 3 \times 3 = 27$ compostos terminais. Em princípio, portanto, existem 27 parâmetros otimizáveis, agindo diretamente sobre a superfície de referência, além dos parâmetros ajustáveis para a energia livre de excesso. Este excesso de parâmetros não causaria maiores problemas se, para a sua determinação, fossem empregados métodos *ab initio*, já que estes podem servir como informação “experimental” para os modelos CALPHAD. No entanto, antes da difusão destes métodos teóricos, era necessário determinar valores de energia de formação para fases meta-estáveis ou mesmo instáveis, como Fe puro na estrutura de uma fase de Laves. Foi este fator, mais do que qualquer outro, que levou ao surgimento de “números mágicos” para a entalpia e para a entropia de formação de certas fases instáveis de elementos puros, como $+5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-0.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. Mesmo que obsoleta, esta estratégia continua aparecendo em modelamentos termodinâmicos no presente.

A maior dificuldade, no entanto, reside realmente no número extremamente alto de parâmetros ajustáveis gerado por um modelo relativamente simples como o indicado pela expressão (3.13). I. Ansara, no entanto, identificou uma semelhança entre o CEF e a aproximação idealizada por Wagner (1952) [57] para a descrição de compostos (intersticiais ou substitucionais) levemente desordenados. Esta aproximação, brevemente descrita por Ansara et al. (1997) [94], será discutida em maiores detalhes a seguir.

3.4.1 Aproximação de Wagner

Para começar, tomemos como exemplo um composto intermetálico de composição ideal A_pB_q . Para simplificar, faremos $p + q = 1$. Por “composição ideal” queremos dizer a composição mais comumente encontrada, como, por exemplo, a composição Nb_7Ni_6 da fase μ no binário Nb–Ni, que apresenta uma faixa de solubilidade de Nb e Ni relativamente ampla (ver Figura 9.1 na página 115).

No modelo de Wagner (1952) [57] a fase A_pB_q apresenta dois sub-reticulados, cada um deles ocupado exclusivamente por átomos de A ou de B. No entanto, Wagner permite a existência de defeitos substitucionais pontuais (defeitos de anti-sítio) tal que alguns (poucos) átomos A encontram-se dispersos no sub-reticulado de B e alguns (poucos) átomos B encontram-se dispersos no sub-reticulado de A. Isto faz com que a energia livre da fase seja alterada, de forma

que

$$G_m = G_m^* + \frac{N_{B'}}{N} G_{B'} + \frac{N_{A''}}{N} G_{A''} \quad (3.14)$$

sendo G_m^* a energia livre para o composto de composição ideal e N o número total de posições do reticulado (igual ao número total de átomos, desconsiderando a presença de lacunas). As energias livres de formação de defeitos de anti-sítio são indicadas por $G_{B'}$, para átomos B imersos na rede A, e $G_{A''}$, para átomos A imersos na rede B. $N_{B'}$ e $N_{A''}$ são os números totais destes defeitos².

É importante notar, como já salientara Wagner, que a equação (3.14) é uma aproximação válida apenas para concentrações bastante diluídas de defeitos, já que desconsidera a formação de pares e outros *clusters* adicionais através dos quais átomos diferentes interagem. Em outras palavras, a aproximação de Wagner é válida apenas para valores do parâmetro de ordenamento próximos da unidade ($s \approx 1$).

Por outro lado, no modelo de sub-reticulados, esta fase poderia ser descrita como

$$(A, B)_p : (A, B)_q \quad (3.15)$$

e a superfície de referência para a energia livre seria dada por

$$^{ref}G_m = y_A^{(1)} y_A^{(2)} G_{A:A} + y_A^{(1)} y_B^{(2)} G_{A:B} + y_B^{(1)} y_A^{(2)} G_{B:A} + y_B^{(1)} y_B^{(2)} G_{B:B} \quad (3.16)$$

Em relação ao número de defeitos $N_{B'}$ e $N_{A''}$, as probabilidades de ocupação de sub-reticulados são dadas por

$$y_A^{(1)} = 1 - \frac{N_{B'}}{pN} \quad (3.17a)$$

$$y_B^{(1)} = \frac{N_{B'}}{pN} \quad (3.17b)$$

$$y_A^{(2)} = \frac{N_{A''}}{qN} \quad (3.17c)$$

$$y_B^{(2)} = 1 - \frac{N_{A''}}{qN} \quad (3.17d)$$

e a equação (3.16) é reescrita como

$$\begin{aligned} ^{ref}G_m = & G_{A:B} + \frac{N_{B'}}{pN} (G_{B:B} - G_{A:B}) + \frac{N_{A''}}{qN} (G_{A:A} - G_{A:B}) + \\ & + \frac{N_{B'}}{pN} \frac{N_{A''}}{qN} (G_{A:B} + G_{B:A} - G_{A:A} - G_{B:B}) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Agora, identificamos a relação $G_{B:B} - G_{A:B} = pG_{B'}$, já que equivale à energia livre de formação

²à esta expressão deveriam ainda ser adicionadas uma entropia configuracional e, possivelmente, um termo de excesso. Wagner supõe que $N_{B'}$ e $N_{A''}$ são suficientemente pequenos para poder ignorar estas correções.

de p mols de defeitos do tipo B' . Pelo mesmo motivo, $G_{A:A} - G_{A:B} = qG_{A''}$. Portanto, a comparação entre as equações (3.14) e (3.18) leva a uma identificação dos termos, tal que

$$G_{A:B} = G_m^* \quad (3.19a)$$

$$G_{A:A} = G_m^* + qG_{A''} \quad (3.19b)$$

$$G_{B:B} = G_m^* + pG_{B'} \quad (3.19c)$$

$$G_{B:A} = G_m^* + pG_{B'} + qG_{A''} = G_{A:A} + G_{B:B} - G_{A:B} \quad (3.19d)$$

A comparação entre as fases, deste modo, leva à identificação da energia do composto B_pA_q , que não precisaria ser usada como parâmetro ajustável durante a otimização termodinâmica, mas poderia ser calculada a partir da equação (3.19d). Assim, com base nesta aproximação, é possível reduzir o número de parâmetros ajustáveis. O parâmetro $G_{B:A}$ é chamado de parâmetro recíproco no modelo dado pela expressão (3.15). A equação (3.19d) pode ainda ser entendida como a energia resultante de uma “reação química” entre os compostos terminais:

$$A:A + B:B \rightleftharpoons A:B + B:A, \quad (3.20)$$

uma reação cuja energia livre, no equilíbrio, deve se anular. Nunca é demais repetir que esta é uma aproximação, muitas vezes grosseira, mas indispensável na falta de informações experimentais ou *ab initio* sobre a energia de formação de um composto instável.

3.4.2 Parâmetros recíprocos

Podemos agora retornar ao modelo de três sub-reticulados dado pela expressão (3.13). Como discutido anteriormente, o número de compostos terminais é de 27, gerando assim 27 parâmetros para a superfície de referência da energia livre. Alguns destes, no entanto, podem ser considerados como parâmetros recíprocos, reduzindo drasticamente o número de parâmetros otimizáveis. Hillert (2001) [92] sugeriu um algoritmo para determinar quais parâmetros adotar como independentes, e quais deveriam ser seus recíprocos.

Vamos continuar considerando o modelo dado pela expressão (3.13), em que cada um dos três subreticulados é ocupado por um entre três componentes. Primeiramente, consideramos que A, D e G sejam os elementos majoritários na fase, o que identifica o composto A:D:G como a “composição ideal”, no sentido atribuído por Wagner (1952) [57]. Este é o primeiro parâmetro independente. Os demais parâmetros independentes são aqueles para os quais um dos elementos principais é substituído, um por vez. Assim, para o caso do modelo considerado,

as energias dos compostos A:D:H, A:D:I, A:E:G, A:F:G, B:D:G e C:D:G são os parâmetros ajustáveis (independentes), ou seja, formam uma base para o espaço definido pela superfície de referência na aproximação de Wagner. Todos os demais parâmetros podem ser escritos usando relações de reciprocidade, semelhantes àquela dada pela equação (3.19d), começando pelos compostos nos quais dois dos elementos principais são substituídos. Assim, teremos, por exemplo,

$$G_{A:E:H} = G_{A:D:H} + G_{A:E:G} - G_{A:D:G} \quad (3.21a)$$

$$G_{B:D:H} = G_{A:D:H} + G_{B:D:G} - G_{A:D:G} \quad (3.21b)$$

$$G_{C:F:G} = G_{A:F:G} + G_{C:D:G} - G_{A:D:G} \quad (3.21c)$$

⋮

Por fim, os compostos em que todos os três elementos majoritários são substituídos podem ser escritos em função dos anteriormente definidos, por exemplo,

$$G_{B:F:H} = G_{A:F:H} + G_{B:D:H} - G_{A:D:H} \quad (3.22)$$

Desta forma, de todos os 27 compostos terminais, podemos considerar que, dentro da aproximação de Wagner, apenas 7 deles são independentes. Salientamos que a escolha de quais deles serão independentes durante a otimização não é única. Dependendo de quais sejam adotados, as relações de reciprocidade devem acompanhar tal escolha.

Obviamente, a adoção das relações de reciprocidade não elimina a necessidade de ajustar parâmetros para a energia livre de excesso. Ao contrário, torna-os ainda mais necessários na maior parte dos casos, pois a aproximação de Wagner eliminar vários graus de liberdade que devem ser considerados de alguma forma. Assim, a eliminação de parâmetros ajustáveis para a superfície de referência exige, em contrapartida, uma maior relevância para os parâmetros relativos ao termo de excesso.

3.5 Domo de imiscibilidade recíproco

A Figura 3.1 é um gráfico da superfície de referência para a energia livre de um modelo CEF dado por $(A, B)_{v_1}(A, B)_{v_2}$, para o qual $G_{A:A} = 1$, $G_{B:B} = 1$, $G_{A:B} = -1$ e $G_{B:A} = -0.5$ (unidades arbitrárias). Nesta superfície, não estão incluídas as contribuições da entropia configuracional nem dos termos de excesso. Mesmo assim, a energia livre apresenta claramente uma curvatura

Figura 3.1: Superfície de referência para um modelo CEF dado por $(A, B)_{v_1}(A, B)_{v_2}$, para o qual $G_{A:A} = 1$, $G_{B:B} = 1$, $G_{A:B} = -1$ e $G_{B:A} = -0.5$ (unidades arbitrárias).

negativa ao longo de uma das diagonais (no caso da Figura 3.1, a diagonal A:B–B:A), de forma que deve-se esperar um domo de imiscibilidade (separação de fases) ao longo desta diagonal, dependendo dos valores relativos das energias de formação dos compostos terminais. Este domo de imiscibilidade é geralmente chamado de recíproco.

Um ponto interessante é calcular o determinante da matriz Hessiana (definida inicialmente pela equação 2.32) da fase em questão. Neste caso, a matriz Hessiana é dada por (fazendo $y_A^{(s)} = 1 - y_B^{(s)}$, $s = 1, 2$)

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \text{ref } G_m}{\partial y_B^{(1)} \partial y_B^{(1)}} & \frac{\partial^2 \text{ref } G_m}{\partial y_B^{(1)} \partial y_B^{(2)}} \\ \frac{\partial^2 \text{ref } G_m}{\partial y_B^{(2)} \partial y_B^{(1)}} & \frac{\partial^2 \text{ref } G_m}{\partial y_B^{(2)} \partial y_B^{(2)}} \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

e, usando a equação (3.16), chegamos a

$$H = \begin{bmatrix} 0 & G_{A:A} + G_{B:B} - G_{A:B} - G_{B:A} \\ G_{A:A} + G_{B:B} - G_{A:B} - G_{B:A} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

cujo determinante anula-se para

$$G_{A:A} + G_{B:B} - G_{A:B} - G_{B:A} = 0 \quad (3.25)$$

Ou seja, o domo de imiscibilidade torna-se degenerado para a condição dada pela equação (3.25) (isto é, o domo estende-se para todas as composições), pois a curvatura da superfície

de referência é nula para quaisquer valores das probabilidades de sub-reticulado (a superfície transforma-se em um plano). No entanto, a equação (3.25) é idêntica à aproximação de Wagner, dada pela equação (3.19d). Assim, com a utilização da aproximação de Wagner, a tendência à separação de fases torna-se ainda mais forte. A utilização de parâmetros ternários de excesso é o modo mais eficiente de tornar positiva a curvatura da superfície de energia livre. Este é, portanto, outro argumento a favor da utilização de parâmetros de excesso, seja em modelos de solução, seja em modelos CEF, uma estratégia de modelamento termodinâmico que defendemos ao longo dos últimos dois capítulos.

Deve-se ter claro, contudo, que, no CEF, à medida em que a superfície de referência é descrita de maneira mais e mais precisa, a importância dos parâmetros de excesso é cada vez menor. Esta é uma das grandes vantagens da utilização de dados *ab initio* no cálculo de energias de formação de compostos terminais. Sempre que possível, é preferível deixar de lado a aproximação de Wagner, e trabalhar com números mais confiáveis. Esta será a abordagem adotada para o modelamento do sistema ternário Nb–Ni–Si (cap. 10).

4 Modelos físicos no CALPHAD

4.1 Magnetismo no CALPHAD

O modelo para o ferro- ou antiferro-magnetismo mais comumente utilizado é devido a Inden (1981) [49]¹. O modelo foi posteriormente simplificado numericamente por Hillert e Jarl (1978) [95].

Como sabido, uma transição ferro-paramagnética, assim como qualquer transição de segunda ordem, apresenta uma divergência das funções que caracterizam a estabilidade (calor específico e compressibilidade, por exemplo), relacionadas à segunda derivada da energia livre para p e T como variáveis independentes. Por exemplo, na temperatura de Curie (T_c), ou seja, na temperatura em que a transição ferro-paramagnética ocorre, o calor específico molar a pressão constante (c_p^{mag}) tende ao infinito. Para descrever este fenômeno, Inden (1981) [49] propôs uma expressão fenomenológica para c_p^{mag} :

$$c_p^{mag}(T) = \begin{cases} RK_{fm} \ln \frac{1 + \tau^3}{1 - \tau^3}, & \tau < 1 \\ RK_{pm} \ln \frac{\tau^5 + 1}{\tau^5 - 1}, & \tau > 1 \end{cases} \quad (4.1)$$

sendo que o parâmetro τ é dado por

$$\tau = \frac{T}{T_c} \quad (4.2)$$

e os termos K_{fm} e K_{pm} são parâmetros ajustáveis aos dados experimentais. Estritamente, o modelo é válido apenas para elementos puros ou compostos estequiométricos, mas uma forma de estendê-lo ao caso de ligas ou compostos com solubilidade de outras espécies químicas será visto mais adiante.

Todas as funções termodinâmicas relativas ao magnetismo podem ser obtidas a partir da expressão para o calor específico, através de uma integração. A entalpia, a entropia e a energia

¹o modelo foi inicialmente proposto em 1975. O trabalho de 1981 é uma descrição mais detalhada do método.

livre de Gibbs molares magnéticas serão dadas, respectivamente, por

$$\Delta H_m^{mag}(T) = \int_{\infty}^T c_p^{mag}(t) dt \quad (4.3)$$

$$\Delta S_m^{mag}(T) = \int_{\infty}^T \frac{c_p^{mag}(t)}{t} dt \quad (4.4)$$

$$\Delta G_m^{mag}(T) = H_m^{mag}(T) - T S_m^{mag}(T) = \int_{\infty}^T \left(1 - \frac{T}{t}\right) c_p^{mag}(t) dt \quad (4.5)$$

Nas equações (4.3)–(4.5), t representa apenas a variável de integração, utilizada para evitar confusão com T ou τ . Deve-se reparar também que, nas mesmas equações, o estado de referência adotado é o material totalmente paramagnético, sem nenhum ordenamento de spins, nem mesmo de curto alcance. Isto acontece para $T \rightarrow \infty$.

Para a determinação das constantes K_{fm} e K_{pm} , deve-se utilizar dados experimentais e algumas considerações teóricas. Para simplificar as equações, Inden (1981) [49] introduziu ainda um parâmetro f , definido por

$$f = \frac{\Delta H_m^{mag}(T_c)}{\Delta H_m^{mag}(0)} \quad (4.6)$$

Este parâmetro pode ser encarado como a fração da entalpia, devida à ordenação de curto alcance, acima de T_c , em relação à entalpia total para o ordenamento completo a 0 K, a partir do material totalmente paramagnético ($T \rightarrow \infty$).

Uma segunda equação relaciona a entropia total de ordenamento de spins com os momentos magnéticos. De acordo com a mecânica quântica [96], o momento magnético médio, β , de um elemento puro em uma estrutura cristalina qualquer é função do número de elétrons desemparelhados na banda de valência. Quando o material encontra-se totalmente desmagnetizado ($T \rightarrow \infty$), todos os $2s + 1 = \beta + 1$ estados são igualmente prováveis (s é o spin associado ao átomo e β é medido em magnetons de Bohr, $1 \mu_B = 9.27401 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$). Considerando um mol de átomos, com spins independentes entre si, o número total de configurações será

$$\Omega = (\beta + 1)^{N_A} \quad (4.7)$$

sendo N_A o número de Avogadro. A entropia molar para este estado será, portanto,

$$S_m^{mag}(T \rightarrow \infty) = k \ln \Omega = R \ln (1 + \beta) \quad (4.8)$$

onde $k = R/N_A$ é a constante de Boltzmann.

Para o estado totalmente ordenado ($T \rightarrow 0$), apenas um número quântico é possível. Neste caso, a entropia é nula, ou seja, $S_m^{mag}(T \rightarrow 0) = 0$, resultado que também poderia ser invocado imediatamente utilizando a Terceira Lei da Termodinâmica [54]². Portanto, utilizando o estado desordenado como referência, teremos

$$\Delta S_m^{mag}(0) = S_m^{mag}(T \rightarrow 0) - S_m^{mag}(T \rightarrow \infty) = -R \ln(1 + \beta). \quad (4.9)$$

$\Delta S_m^{mag}(0)$ é a entropia total de magnetização, mensurando a variação total da entropia molar desde o estado totalmente desordenado de spins até a completa ordem ferromagnética.³

Usando as equações (4.6) e (4.9), pode-se escrever K_{fm} e K_{pm} em termos de f , sendo que f torna-se assim o único parâmetro ajustável experimentalmente, além de T_c e β . Inden determinou os valores de f para ferro, níquel (reticulado CCC) e cobalto (reticulado CFC), chegando a $f = 0.4$, para os metais CCC, e $f = 0.28$, para o CFC. A hipótese levantada por Inden neste ponto é que estes valores de f , determinados para materiais particulares, são mantidos para outros materiais. Em outras palavras, f é um parâmetro dependente exclusivamente da estrutura cristalina e de como os spins estão nela distribuídos, independentemente da espécie atômica pela qual a rede está ocupada.

Deste modo, os parâmetros K_{fm} e K_{pm} serão dados por

$$K_{fm} = \frac{3.44991(1-f)}{2.83744-f} \ln(1+\beta) \quad (4.10a)$$

$$K_{pm} = \frac{3.72343f}{2.83744-f} \ln(1+\beta) \quad (4.10b)$$

O modelo de Inden, infelizmente, apresenta algumas dificuldades numéricas, já que as integrais acima não são facilmente escritas em termos de T de uma forma direta. Hillert e Jarl (1978) [95], por este motivo, preferiram expandir $c_p^{mag}(T)$, dado pela equação (4.1), em séries de potências de T , mantendo apenas três termos. Com isso, as novas expressões para o calor específico magnético molar são:

$$c_p^{mag}(T) = \begin{cases} 2RK_{fm} \left(\tau^3 + \frac{\tau^9}{3} + \frac{\tau^{15}}{5} \right), & \tau < 1 \\ 2RK_{pm} \left(\tau^{-5} + \frac{\tau^{-15}}{3} + \frac{\tau^{-25}}{5} \right), & \tau > 1 \end{cases} \quad (4.11)$$

²isto é verdade considerando que o material tenha apenas uma forma cristalina alotrópica de mínima energia a 0 K. Casos patológicos, como o hidrogênio cristalino, que apresenta dois estado quânticos degenerados(orto- e para-), mesmo a 0 K, não obedecem à Terceira Lei da Termodinâmica [97]. Os metais, por outro lado, são geralmente bem comportados neste sentido.

³encontra-se na literatura, às vezes, o valor $+R \ln(1 + \beta)$. Neste caso, a referência é o estado completamente ordenado, o que ocorre a $T = 0$ K.

Figura 4.1: Comparação entre as aproximações de Inden (1981) [49] e Hillert e Jarl (1978) [95] para a transição ferro-paramagnética. Para os cálculos, foram utilizados dados relativos ao Fe CCC: $T_c = 1043$ K, $\beta = 2.22 \mu_B$ e $f = 0.4$.

Para $\tau < 1$, a expansão é feita a partir de $\tau = 0$ e, para $\tau > 1$, desde $\tau \rightarrow \infty$. Obviamente, a equação (4.11) não pode reproduzir a divergência de c_p^{mag} na temperatura de Curie ($\tau = 1$), conforme pode ser visto na Figura 4.1, obtida usando os dados relativos ao Fe CCC, ou seja, $T_c = 1043$ K, $\beta = 2.22 \mu_B$ e $f = 0.4$.

Neste caso, as constantes K_{fm} e K_{pm} serão ligeiramente diferentes:

$$K_{fm} = \frac{266625(1-f)}{259(790-293f)} \ln(1+\beta) = \frac{3.51345(1-f)}{2.69625-f} \ln(1+\beta) \quad (4.12a)$$

$$K_{pm} = \frac{79875f}{74(790-293f)} \ln(1+\beta) = \frac{3.68393f}{2.69625-f} \ln(1+\beta) \quad (4.12b)$$

Por fim, com base nas expansões em series de potências (Eq. 4.11) e utilizando a equação (4.5), determina-se facilmente, apesar do razoável trabalho algébrico, a energia livre de Gibbs molar magnética:

$$\Delta G_m^{mag}(T) = RT \phi(\tau) \ln(1+\beta), \quad (4.13)$$

Tabela 4.1: Propriedades magnéticas das fases CCC e CFC no sistema Cr-Fe [98, 99].

Cr-Fe CCC
$T_c = 1043x_{\text{Fe}} - 311.5x_{\text{Cr}} + x_{\text{Cr}}x_{\text{Fe}}[1650 + 550(x_{\text{Cr}} - x_{\text{Fe}})]$
$\beta = 2.22x_{\text{Fe}} - 0.008x_{\text{Cr}} - 0.85x_{\text{Cr}}x_{\text{Fe}}$
$f = 0.4$
Cr-Fe CFC
$T_c = -201x_{\text{Fe}} - 1109x_{\text{Cr}}$
$\beta = -2.1x_{\text{Fe}} - 2.46x_{\text{Cr}}$
$f = 0.28$

sendo que a função $\phi(\tau)$ é dada por

$$\phi(\tau) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{A} \left[\frac{79\tau^{-1}}{140f} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{f} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right], & \tau < 1 \\ -\frac{1}{A} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), & \tau > 1 \end{cases} \quad (4.14)$$

com A obtido através da expressão

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f} - 1 \right) \quad (4.15)$$

As equações acima são válidas apenas para elementos puros ou compostos estequiométricos. No entanto, o modelo pode ser prontamente estendido para soluções sólidas. Para isso, basta incluir a dependência de T_c e β com a composição e a temperatura, seguindo a mesma formulação da energia livre molar de excesso, tal qual visto nos capítulos anteriores. Cada uma das espécies ou compostos terminais *end-members* terá seus respectivos valores variáveis de T_c e β , assim como sua energia livre molar magnética dada pela equação (4.13), que podem ser combinadas normalmente, dentro dos modelos CALPHAD, usando polinômios de Redlich-Kister. Para cada fase, a energia livre molar magnética é adicionada à descrição da energia livre molar de excesso, dada pela equação (2.1).

Como exemplo, podemos analisar a contribuição magnética à energia livre das fases CCC e CFC do sistema Cr-Fe [98, 99]. Neste caso, teremos os dados apresentados na Tabela 4.1. O modelo utiliza temperaturas negativas para modelar a temperatura de Néel de uma transição antiferromagnética, como encontrado no cromo puro [2].

Para mensurar o impacto do magnetismo sobre o diagrama de fases do sistema Cr-Fe, podemos realizar um cálculo desconsiderando qualquer contribuição magnética, ou seja, fazendo $\Delta G_m^{mag} = 0$ para ambas as fases, mas mantendo todos os demais parâmetros inalterados. O resul-

Figura 4.2: Diagrama de fases paramagnético do sistema Cr-Fe, obtido desconsiderando todas as contribuições oriundas da energia livre molar magnética.

tado encontra-se na Figura 4.2. Comparando-a com o diagrama de fases completo (Figura 7.6 na página 89), vemos que a fase CCC é fortemente desestabilizada, favorecendo a formação da fase CFC no lado rico em ferro. Portanto, não é aceitável desconsiderar as contribuições magnéticas do ferro, dentro da precisão do protocolo CALPHAD. A propósito, é o ferromagnetismo, no modelamento adotado, que torna o Fe CCC mais estável que o Fe CFC em temperaturas baixas [100].

Obviamente que, ao fazermos $\Delta G_m^{mag} = 0$, deveríamos reotimizar os demais parâmetros do sistema, de forma a descrever o diagrama experimental. Apesar de sempre ser possível obter um melhor ajuste (matematicamente falando), o modelo de Inden-Hillert-Jarl, tendo uma justificativa eminentemente física, é mais confiável e robusto, proporcionando um melhor ponto de partida para possíveis extrapolações para sistemas multicomponentes.

4.2 Modelos alternativos para a entropia configuracional

Antes de abordarmos o problema da entropia configuracional nos modelos de solução sólida e compostos intermetálicos, tal qual geralmente adotados nos modelos CALPHAD, julgamos proveitoso fornecer um breve histórico dos modelos introduzidos no passado. Não pretendemos fornecer uma visão muito abrangente do tópico. Por isso, vamos nos limitar a apresentar as

linhas gerais dos modelos de Bragg-Williams [84], Bethe-Peierls [101, 102] e Kikuchi [103], este último mais conhecido como CVM (*Cluster Variation Method*). Na verdade, os modelos de Bragg-Williams e de Bethe-Peierls podem ser encarados como casos particulares do modelo de Kikuchi, conforme veremos adiante. Por este motivo, começaremos a apresentação com uma discussão sobre a entropia configuracional no CVM.

A comparação entre modelos, inclusive o CEF, é mais facilmente levada a cabo se adotarmos uma metodologia e uma nomenclatura específica para este capítulo, que, por motivos práticos, é ligeiramente diferente daquela do restante do presente trabalho, principalmente da do capítulo 3. Desta maneira, seguiremos a notação de Schön (1998) [104], usada também em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa [39, 40, 79, 105–109].

4.2.1 O modelo de Kikuchi, ou CVM

Consideremos um sistema multicomponente $i - j - k - l - \dots$, em uma rede cristalina com N posições, subdividida em n diferentes sub-reticulados. Cada posição (ponto) da estrutura estará ocupada por uma das espécies (átomos, moléculas, íons, ...) i, j, k , etc. Assim, as probabilidades de ocupação de ponto são definidas por

$$\rho_i^r = \frac{N_i^r}{N^r} \quad (4.16)$$

sendo N_i^r o número de átomos da espécie i no sub-reticulado r e N^r o número total de posições do sub-reticulado r , com

$$\sum_r N^r = N \quad (4.17)$$

As probabilidades de ponto, ρ_i^r , são equivalentes às probabilidades de sub-reticulado do capítulo 3.

A composição química da liga, em frações atômicas, desprezando a presença de lacunas na rede, é dada por

$$x_i = \frac{1}{n} \sum_r \rho_i^r \quad (4.18)$$

em que a soma dá-se por todos os n sub-reticulados ($r = \alpha, \beta, \dots$) em que a rede se divide. Obviamente, temos

$$\sum_i x_i = 1 \quad (4.19)$$

É importante discernir aqui o que estamos chamando por “lacuna”. Algumas fases ordenadas, fora da estequiometria ideal, apresentam grande concentração de sítios não ocupados, que chamaremos de lacunas estruturais, de modo a compensar o desvio estequiométrico. Assim

acontece, por exemplo, com a fase B2 (encontrada, entre outros, nos sistemas Ni–Al, Fe–Al, Co–Al e Fe–Si) em composições com excesso de um ou outro elemento em relação à composição equiatômica [110–112]. No presente trabalho, desconsideraremos tal fenômeno, de modo a simplificar o equacionamento. Portanto, no presente capítulo, todos os sítios da rede estão ocupados por um átomo.

Indicamos ainda a probabilidade de ocupação de pares como $\rho_{ij}^{\alpha\beta}$, que é a probabilidade de encontrarmos um par $\alpha\beta$ com a espécie i na posição α e j na posição β . Generalizando, representamos por ρ_{ξ}^{λ} uma configuração de n átomos $ijk\dots = \xi$ formando uma figura λ (um *cluster*) qualquer no reticulado, cada vértice representando um sub-reticulado, com um átomo da espécie i no primeiro, j no segundo etc.

Em se tratando de probabilidades, elas estão obviamente normalizadas:

$$\sum_{\xi} \rho_{\xi}^{\lambda} = 1 \quad (4.20)$$

Além disso, existem as chamadas *relações de redução*, que contabilizam a probabilidade de uma configuração ξ do cluster λ em termos das probabilidades de um cluster Λ , sendo que $\Lambda \supset \lambda$ (Λ contém λ):

$$\rho_{\xi}^{\lambda} = \sum_{\Xi \supset \xi} \rho_{\Xi}^{\Lambda} \quad (4.21)$$

A notação ρ_{Ξ}^{Λ} indica que uma configuração Ξ de átomos ocupa o cluster Λ . Além disso, os termos do somatório são apenas aqueles que contem a configuração ξ do (sub)cluster λ .

4.2.1.1 A energia livre no CVM

A cada configuração ξ de um subcluster λ pode-se associar uma energia $\varepsilon_{\xi}^{\lambda}$, que é o autovalor do Hamiltoniano correspondente à configuração ξ do subcluster λ [104], que são funções ainda dos parâmetros de rede do cristal (i.e., do volume). Vamos considerar ainda que as correlações relevantes acontecem apenas para clusters de ordem inferior ou igual a Λ , que é o cluster básico da aproximação CVM utilizada. Assim, a energia interna molar no CVM será então a média do Hamiltoniano sobre todas as possíveis configurações de todos os clusters Λ contidos no cristal, ou seja,

$$U_m = q_{\Lambda} \sum_{\xi} \rho_{\xi}^{\Lambda} \varepsilon_{\xi}^{\Lambda} \quad (4.22)$$

sendo q_{Λ} o número de coordenação do cluster Λ , isto é, o número de clusters Λ por posição do cristal.

Figura 4.3: O tetraedro irregular (IT) no reticulado CCC. São mostradas duas células unitárias para maior clareza. O tetraedro é indicado pelas posições atômicas α , β , γ e δ . Os pares $\alpha\gamma$, $\alpha\delta$, $\beta\gamma$ e $\beta\delta$ são primeiros vizinhos, ao passo que $\alpha\beta$ e $\gamma\delta$ são pares de segundos vizinhos

Na prática, Λ é restrito a figuras simples no reticulado, com poucos átomos, de forma a considerar, pelo menos, a primeira e segunda vizinhanças, além de correlações entre grupos de três ou mais espécies. Por exemplo, uma aproximação bastante utilizada, para o reticulado CCC, é o tetraedro irregular (IT), mostrado na figura 4.3. O IT tem a vantagem de levar em conta interações entre pares de primeiros ($\alpha\gamma$, $\alpha\delta$, $\beta\gamma$ e $\beta\delta$) e de segundos ($\alpha\beta$ e $\gamma\delta$) vizinhos.

A entropia molar no CVM é calculada considerando todas as possíveis configurações do cristal, dentro da aproximação Λ utilizada. Assim, a expressão usual para a entropia molar é escrita na forma

$$S_m = -R \sum_{\lambda}^{\Lambda} a_{\lambda} q_{\lambda} \sum_{\xi} \rho_{\xi}^{\lambda} \ln \rho_{\xi}^{\lambda} \quad (4.23)$$

sendo q_{λ} os números de coordenação dos subclusters λ e os coeficientes a_{λ} são constantes, diferentes para cada combinação λ/Λ e para cada possível estrutura cristalina, batizados de coeficientes de Kikuchi-Barker. O apêndice B fornece uma possível demonstração da expressão para a entropia fornecida na equação (4.23).

Para os nossos propósitos aqui, esta introdução ao CVM é suficiente. Maiores detalhes podem ser obtidos consultando, por exemplo, um dos trabalhos do presente autor [79, 105–107, 109, 113]. Como estamos interessados em modelos alternativos para a entropia configuracional, veremos a seguir duas diferentes aproximações CVM. A primeira delas é o modelo de Bragg-Williams, em que considera-se o cluster Λ como o ponto, ou seja, desconsidera-se qualquer correlação entre mais de um átomo. A seguir, descrevemos o modelo de Bethe-Peierls, que subdivide o cristal em duas sub-redes interpenetrantes e considera Λ como o par de primeiros vizinhos, com cada extremidade (ponto) em uma das sub-redes.

4.2.2 O modelo de Bragg-Williams (BW)

O primeiro modelo de ordenamento em ligas foi proposto por Bragg e Williams (1934) [84]. Os autores desconsideraram qualquer correlação entre os átomos, ou seja, o cluster básico é o ponto. No entanto, a rede original de N pontos é subdividida em dois sub-reticulados interpenetrantes α e β , geralmente com $N/2$ pontos cada, de forma que todos os primeiros vizinhos do sub-reticulado α pertencem a β .

Como não há correlação entre os sub-reticulados, as probabilidades de ocupação de pares de primeiros vizinhos são dadas por

$$\rho_{ij}^{\alpha\beta} \approx \rho_i^\alpha \times \rho_j^\beta \quad (4.24)$$

Obviamente, as relações de redução permanecem válidas:

$$\rho_i^\alpha = \sum_j \rho_{ij}^{\alpha\beta} \quad (4.25a)$$

$$\rho_j^\beta = \sum_i \rho_{ij}^{\alpha\beta} \quad (4.25b)$$

A energia interna molar é então escrita em termos das energias de interação entre pares de primeiros vizinhos:

$$U_m = \frac{z}{2} \sum_{ij} \rho_{ij}^{\alpha\beta} \varepsilon_{ij}^{\alpha\beta} \quad (4.26)$$

sendo z o número de coordenação da rede cristalina ($z = 8$ para CCC e $z = 12$ para CFC, por exemplo). É comum, além disso, considerar que $\varepsilon_{ij}^{\alpha\beta} = \varepsilon_{ji}^{\alpha\beta}$.

Para um sistema binário A–B, usando as relações de redução e a equação (4.24), podemos reescrever a energia interna molar como

$$U_m = U_m^0 + z\omega x_A x_B + \frac{1}{4} z \omega s^2, \quad (4.27)$$

sendo que U_m^0 , ω e s são dados por

$$U_m^0 = \frac{z}{2} (x_A \varepsilon_{AA} + x_B \varepsilon_{BB}) \quad (4.28)$$

$$\omega = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \quad (4.29)$$

$$s = \rho_A^\alpha - \rho_B^\beta = \rho_B^\beta - \rho_B^\alpha = \rho_{AB}^{\alpha\beta} - \rho_{BA}^{\alpha\beta} \quad (4.30)$$

Na definição de s , convencionou-se que α é o sub-reticulado “natural” para os átomos A, enquanto os átomos B “preferem” o sub-reticulado β . O parâmetro s é chamado de *parâmetro*

de ordem de longo alcance, pois, quando a liga está totalmente desordenada, seu valor é nulo. De fato, da sua definição (Eq. 4.30), vemos que, quando a liga encontra-se desordenada, $\rho_A^\alpha = \rho_A^\beta$. Por outro lado, quando a liga está totalmente ordenada, $s = 2x_B$, para $x_A > x_B$, ou $s = 2x_A$, quando $x_A < x_B$. Em particular, para a composição equiatômica teremos $s = 1$, em caso de ordenamento completo.

Reparamos, na equação (4.27), que o primeiro termo, U_m^0 , é função apenas das energias dos elementos puros, que pode ser considerado o estado de referência. O segundo termo, $z\omega x_A x_B$, é o termo de excesso de uma solução regular, com uma energia de intercâmbio (*exchange energy*) igual a $L = 2z\omega$ (ver Guggenheim (1952) [53]). Portanto, o que diferencia o modelo de Bragg-Williams do modelo de solução regular é o terceiro termo, função do parâmetro de ordem de longo alcance, s . Além disso, há uma tendência ao ordenamento apenas para valores negativos de L [53]. Quando $\omega > 0$, não espera-se encontrar ordenamento para $T > 0$. Neste caso, $s = 0$ para qualquer temperatura, e há a tendência à separação de fases, com a formação de um domo de imiscibilidade.

A entropia molar, já que não há correlação entre posições atômicas, é escrita simplesmente como

$$S_m = -\frac{1}{2}R \sum_{ij} \left(\rho_i^\alpha \ln \rho_i^\alpha + \rho_j^\beta \ln \rho_j^\beta \right) \quad (4.31)$$

sendo que as probabilidades de ocupação de pontos, para um sistema binário A–B, são escritas em termos das frações atômicas x_A e x_B e do parâmetro de ordem s de forma trivial:

$$\rho_A^\alpha = x_A + \frac{s}{2} \quad (4.32a)$$

$$\rho_B^\alpha = x_B - \frac{s}{2} \quad (4.32b)$$

$$\rho_A^\beta = x_A - \frac{s}{2} \quad (4.32c)$$

$$\rho_B^\beta = x_B + \frac{s}{2} \quad (4.32d)$$

A energia livre molar de Helmholtz será, portanto, como esperado,

$$F_m = U_m - TS_m \quad (4.33)$$

Para encontrar o estado de equilíbrio, fazemos

$$\left(\frac{\partial F_m}{\partial s} \right)_{T,V} = 0 \quad (4.34)$$

Figura 4.4: (a) Parâmetro de ordem de longo alcance s , segundo o modelo de Bragg-Williams [84], para uma liga binária de composição equiatômica. (b) Diagrama de fases meta-estável do sistema binário A-B para (b) $\omega < 0$ e (c) $\omega > 0$, segundo o modelo de Bragg-Williams [84]. Na Figura (b), para temperaturas abaixo de $T_c = x_A x_B 2z\omega/R$, a liga encontra-se ordenada, com o grau de ordenamento dado pelo valor de s indicado em (a) ou a partir da equação (4.35). Em (c), há a formação de um domo de imiscibilidade entre duas fases, ricas em A ou B.

o que nos deixa com, após alguma manipulação algébrica,

$$s = \frac{RT}{z|\omega|} \ln \gamma_s \quad (4.35)$$

sendo que γ_s é igual a

$$\gamma_s = \sqrt{\frac{(2x_A + s)(2x_B + s)}{(2x_A - s)(2x_B - s)}} \quad (4.36)$$

A equação (4.35), portanto, fornece o valor de s para valores dados de temperatura T e composição x_A e x_B . Para o caso particular em que $x_A = x_B = 1/2$, chegamos à famosa expressão

$$s = \tanh \left(\frac{z|\omega|}{2RT} s \right) \quad (4.37)$$

A Figura 4.4a traz o parâmetro de ordem de uma liga equiatômica A–B, calculado para diversas temperaturas, considerando $w < 0$. O modelo de Bragg-Williams, como se percebe, é bem-sucedido ao prever a ocorrência de uma temperatura crítica de ordenamento T_c , acima da qual a liga encontra-se desordenada ($s = 0$ para $T > T_c$). Para temperaturas mais baixas, existe um certo grau de ordem atômica que, devido aos efeitos da temperatura, não é completa. O ordenamento completo ocorre apenas a 0 K, quando $s = 1$.

Podemos ir um pouco mais além e calcular essa temperatura crítica de ordenamento, T_c , para qualquer composição. Ela é determinada pela segunda derivada da energia livre molar em relação a s , que deve anular-se para $s = 0$, ou seja,

$$\left(\frac{\partial^2 F_m}{\partial s^2} \right) \bigg|_{\substack{s=0 \\ T=T_c}} = 0. \quad (4.38)$$

O resultado é simplesmente

$$T_c = \frac{2z|\omega|}{R} x_A x_B \quad (4.39)$$

Por fim, o diagrama de fases do sistema binário A-B, segundo o modelo de Bragg-Williams, é fornecido na figura 4.4b, para $\omega < 0$. O modelo prevê ordenamento para qualquer composição, com temperatura crítica variável apresentando um máximo na composição equiatômica. O ordenamento ocorre até mesmo para ligas diluídas em um dos elementos, o que não pode ser fisicamente justificado.

Quando $\omega > 0$, a derivada segunda da energia livre, dada pela equação (4.38), é negativa para os valores de s dado pela equação (4.35). Isto indica que as soluções são instáveis. No entanto, para $s = 0$ (que sempre é solução da equação 4.35), a derivada segunda é, neste caso, positiva. Em conclusão, para $w > 0$, a única solução estável é $s = 0$, em qualquer temperatura. Com isso, o modelo prevê a formação de um domo de imiscibilidade entre soluções sólidas ricas em um dos elementos, como representado na Figura 4.4c. As composições de equilíbrio, para cada temperatura, são obtidas resolvendo-se a equação

$$\frac{2RT}{z\omega} = \frac{\xi}{\operatorname{arctgh}\xi} \quad (4.40)$$

sendo que o parâmetro ξ pode assumir os valores

$$\xi = \begin{cases} 1 - 2x_A = 2x_B - 1, & x_A < 1/2 \\ 2x_A - 1 = 1 - 2x_B, & x_A > 1/2 \end{cases} \quad (4.41)$$

correspondendo a cada uma das composições em equilíbrio (ou seja, cada extremidade da *tie-*

line). Todo o equacionamento utilizado para $\omega < 0$ continua válido para $\omega > 0$. A interpretação da curva na Figura 4.4b, neste caso, é a linha limite de decomposição espínodal.

4.2.3 O modelo de Bethe-Peierls

O próximo modelo a ser discutido foi inicialmente proposto por Bethe (1935) [101] como uma extensão do modelo de Bragg-Williams, mas apenas para uma liga de composição equiatômica. Um ano mais tarde, Peierls (1936) [102] generalizou o modelo para uma liga binária de composição qualquer.

Na formulação de Bethe-Peierls, existe interação entre átomos na primeira vizinhança. Ou seja, não podemos fazer a aproximação dada pela equação (4.24). Portanto, as probabilidades de ocupação de par, e não de ponto, serão agora as variáveis independentes. Mesmo assim, é conveniente manter o parâmetro de ordem de longo alcance s , uma vez que ele é útil para mensurar o grau de ordenamento. Em particular, sabemos que o seu valor é nulo acima da temperatura crítica T_c .

Para um sistema binário A–B, teremos quatro probabilidades de ocupação de pares de primeiros vizinhos, quais sejam, $\rho_{AA}^{\alpha\beta}$, $\rho_{AB}^{\alpha\beta}$, $\rho_{BA}^{\alpha\beta}$ e $\rho_{BB}^{\alpha\beta}$. No entanto, as condições de normalização fornecem uma relação entre essas quatro variáveis:

$$\rho_{AA}^{\alpha\beta} + \rho_{AB}^{\alpha\beta} + \rho_{BA}^{\alpha\beta} + \rho_{BB}^{\alpha\beta} = 1 \quad (4.42)$$

Além disso, como estamos considerando um sistema fechado para a determinação do equilíbrio, a composição do sistema é constante, o que nos fornece uma segunda equação:

$$x_A = \frac{\rho_A^\alpha + \rho_A^\beta}{2} = \frac{2\rho_{AA}^{\alpha\beta} + \rho_{AB}^{\alpha\beta} + \rho_{BA}^{\alpha\beta}}{2} \quad (4.43)$$

Portanto, a descrição completa do modelo de Bethe-Peierls requer duas variáveis. Desejamos manter s como uma delas; só precisamos escolher uma segunda variável. Considerando que a definição de s , dada pela equação (4.30), é $s = \rho_{AB}^{\alpha\beta} - \rho_{BA}^{\alpha\beta}$, podemos fazer uma analogia e definir um segundo parâmetro σ , dado pela equação

$$\frac{1 + \sigma}{2} = \rho_{AB}^{\alpha\beta} + \rho_{BA}^{\alpha\beta} \quad (4.44)$$

Deste modo, quando a liga estiver completamente desordenada, teremos $\rho_{AB}^{\alpha\beta} = \rho_{BA}^{\alpha\beta} = x_A x_B$, o que fornece $\sigma = 4x_A x_B - 1$. Para composição equiatômica, e apenas neste caso, teremos $\sigma = 0$ em caso de desordem completa. Aparentemente, esta não é a definição mais cômoda

para esse parâmetro, uma vez que ele não se anula para desordem completa. Em particular, se definíssemos, ao invés de σ , um outro parâmetro σ' dado por

$$1 + \sigma' = \frac{\rho_{AB}^{\alpha\beta} + \rho_{BA}^{\alpha\beta}}{2x_A x_B} \quad (4.45)$$

teríamos $\sigma' = 0$ em caso de completa desordem, para quaisquer valores de x_A e x_B (desde que, obviamente, $x_A + x_B = 1$, $x_A > 0$ e $x_B > 0$). No entanto, decidimos manter a variável σ , já que ela foi adotada por Bethe e Peierls nos trabalhos originais [101, 102]. Qualquer outra variável, combinação linear das probabilidades de pares, seria igualmente válida.

Devemos escrever as probabilidades de pares e de ponto em função de s e σ , o que é feito facilmente:

$$\rho_{AA}^{\alpha\beta} = x_A - \frac{1 + \sigma}{4} \quad (4.46a)$$

$$\rho_{AB}^{\alpha\beta} = \frac{1 + \sigma}{4} + \frac{s}{2} \quad (4.46b)$$

$$\rho_{BA}^{\alpha\beta} = \frac{1 + \sigma}{4} - \frac{s}{2} \quad (4.46c)$$

$$\rho_{BB}^{\alpha\beta} = x_B - \frac{1 + \sigma}{4} \quad (4.46d)$$

As probabilidades de ponto continuam dadas pelas equações (4.32), como pode ser facilmente verificado. A energia interna ainda é expressa pela equação (4.26), usando as probabilidades de par dadas pelas equações (4.46). Realizando esta substituição, teremos

$$U_m = U_m^0 + \frac{1}{4} z \omega (1 + \sigma) \quad (4.47)$$

sendo que U_m^0 e ω continuam sendo definidos através das equações (4.28) e (4.29), respectivamente.

A entropia molar é calculada definindo-se o par de primeiros vizinhos como o cluster básico do CVM (ver seção 4.2.1). Deste modo, teremos

$$S_m = -R \frac{z}{2} \left[\sum_{ij} \rho_{ij}^{\alpha\beta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} - \eta \sum_{ij} \left(\rho_i^{\alpha} \ln \rho_i^{\alpha} + \rho_j^{\beta} \ln \rho_j^{\beta} \right) \right] \quad (4.48)$$

com η dado por

$$\eta = \frac{z-1}{z} \quad (4.49)$$

e as probabilidades de ponto e de par são escritas em função de s , σ e da composição da liga, de acordo com as equações (4.32) e (4.46), respectivamente.

A condição de equilíbrio será dada pela minimização da energia livre molar $F_m = U_m - T S_m$,

como anteriormente. Agora, no entanto, são duas as equações a serem resolvidas:

$$\left(\frac{\partial F_m}{\partial s} \right)_{T,V,\sigma} = 0 \quad (4.50a)$$

$$\left(\frac{\partial F_m}{\partial \sigma} \right)_{T,V,s} = 0 \quad (4.50b)$$

A resolução dessas equações é feita de modo direto, apesar de algum trabalho algébrico. Ao final, os valores de s e σ no equilíbrio termodinâmico são determinados pelas equações

$$s = \frac{\gamma_\sigma}{2K} \sinh(\eta \ln \gamma_s) \quad (4.51a)$$

$$\sigma = \frac{2s}{\tanh(\eta \ln \gamma_s)} - 1 \quad (4.51b)$$

sendo que γ_s é dado pela equação (4.36) e γ_σ e K são definidos como

$$\gamma_\sigma = \sqrt{(4x_A - 1 - \sigma)(4x_B - 1 - \sigma)} \quad (4.52)$$

e

$$K = \exp\left(\frac{|\omega|}{RT}\right) \quad (4.53)$$

Quando $s = 0$, as equações (4.51) divergem; neste caso, podemos usar

$$\sigma = K\gamma_\sigma - 1 \quad (4.54)$$

Ao utilizarmos a equação (4.50b), obtemos a seguinte expressão, envolvendo as probabilidades de par:

$$\ln \frac{\rho_{AB}^{\alpha\beta} \rho_{BA}^{\alpha\beta}}{\rho_{AA}^{\alpha\beta} \rho_{BB}^{\alpha\beta}} = \frac{2|\omega|}{RT} \quad (4.55)$$

Considerando formalmente AA, AB, BA e BB como compostos químicos, a equação (4.55) pode ser encarada como a definição da constante de equilíbrio para a reação

Por este motivo, a aproximação de Bethe-Peierls também é conhecida como *modelo quasi-químico* [53].

As equações (4.51) e (4.54) devem ser resolvidas numericamente, para temperatura e composição constante. A figura 4.5a mostra o resultado do cálculo em diversas temperaturas, supondo $\omega < 0$ e adotando $z = 8$ e $x_A = x_B = 1/2$. Na mesma figura, calculamos também o valor

(a) s e σ , $\omega < 0$ (b) $\omega < 0$ (c) $\omega > 0$

Figura 4.5: (a) Parâmetros de ordenamento de acordo com o modelo de Bethe-Peierls para uma liga binária de composição equiatômica ($x_A = x_B = 1/2$), tomando $\omega < 0$. A curva meta-estável para $s = 0$ e $T < T_c$ também é mostrada (linha pontilhada). (b) Diagrama de fases para $\omega < 0$, calculado pelo modelo de Bethe-Peierls (linha contínua), indicando a transição ordem-desordem. O diagrama calculado pelo modelo de Bragg-Williams (linha tracejada) está sobreposto, para comparação. (c) Diagrama de fases para $\omega > 0$, resultando em um domo de imiscibilidade entre duas soluções sólidas ricas em um dos elementos. O domo de imiscibilidade previsto pelo modelo de Bragg-Williams está sobreposto, para comparação. Em todas as figuras, adotou-se um número de coordenação $z = 8$, o que equivale ao reticulado CCC.

do parâmetro σ , para $s = 0$. Para $T < T_c$, esta curva é meta-estável.

A temperatura crítica T_c é obtida usando-se novamente a equação (4.38). O cálculo fornece

$$\frac{2|\omega|}{RT_c} = \ln \frac{x_A x_B}{(\eta - x_A)(\eta - x_B)} \quad (4.57)$$

Em particular, para a composição equiatômica, teremos

$$\frac{|\omega|}{RT_c} = \ln \frac{z}{z-2} \quad (4.58)$$

Um resultado importante do modelo é que ele prevê um certo grau de ordenamento mesmo acima da temperatura crítica T_c . Da figura 4.5a, vemos que σ continua diferente de zero acima de T_c , enquanto $s = 0$ nesse caso. O parâmetro σ recebe o nome de *parâmetro de ordem de curto alcance*.

Outra conclusão interessante do modelo de Bethe-Peierls é que ele prevê a existência de certas composições, mesmo a 0 K, as quais estarão sempre desordenadas. De fato, da equação (4.57), de modo a manter os argumentos do logaritmo sempre positivos, devemos ter, necessariamente,

$$1 - \eta < x_A < \eta \quad (4.59)$$

ou, equivalentemente,

$$\frac{1}{z} < x_A < 1 - \frac{1}{z} \quad (4.60)$$

Esta característica pode ser vista graficamente na Figura 4.5b, em marcado contraste com o modelo de Bragg-Williams, que prevê o ordenamento para todas as composições não-nulas (ver a Figura 4.4b).

Assim como para o modelo de Bragg-Williams, o modelo de Bethe-Peierls também prevê a separação de fases para $w > 0$, caso em que $s = 0$ para qualquer temperatura. O equacionamento é complicado algebricamente, mas pode ser resolvido lançando mão de métodos numéricos. O diagrama de fases correspondente está representado na Figura 4.5c. A curva da Figura 4.5b, quando $\omega > 0$, representa a linha limite para a transição espínodal do sistema representado na Figura 4.5c.

4.2.4 Comentários

Como já mencionamos, o protocolo CALPHAD adota a entropia ideal de mistura, no caso de soluções desordenadas, e a entropia de Bragg-Williams, na forma do CEF, para soluções ordenadas. Portanto, como esta é a aproximação mais grosseira possível, qualquer contribuição física à entropia configuracional deve ser modelada indiretamente através de polinômios de Redlich-Kister. Há claramente uma motivação para a adoção de formas mais coerentes, fisicamente, de se descrever as configurações atômicas em redes cristalinas. Por exemplo, o modelo de Bethe-Peierls, em sua versão mais conhecida como aproximação quasi-química [52], vem sendo aplicado com êxito ao cálculo de diagramas de fases em sistemas iônicos. Infelizmente, o modelo é de difícil implementação e resolução no caso de múltiplos sub-reticulados em sistemas multicomponentes.

A entropia configuracional do CVM, por outro lado, fornece resultados bastante precisos, mesmo considerando um *cluster* com poucos pontos, como o tetraedro irregular no reticulado CCC (Fig. 4.3). No entanto, o número de variáveis independentes do CVM (as probabilidades de *cluster*) cresce com a potência do tamanho do cluster. Para um sistema de C componentes, modelado com um cluster de n pontos, o número de variáveis é C^n . Para determinar a condição de equilíbrio, deve-se resolver um sistema de equações não-lineares envolvendo todas estas grandezas. O esforço computacional, dentro da filosofia CALPHAD (ver seção 1.1), já é proibitivo para sistemas binários. Esta é a principal explicação para os modelos tão primitivos utilizados na maior parte dos cálculos CALPHAD.

Um compromisso entre estas duas abordagens para a entropia configuracional, quais sejam, a entropia no CALPHAD e no CVM, será descrita (em linhas gerais) a seguir. Ressaltamos no entanto que, no presente trabalho, o modelo utilizado para a entropia configuracional é o padrão do CALPHAD, pois não dispúnhamos de um *software* termodinâmico capaz de levar em conta outras aproximações.

4.2.5 CSA — *Cluster/Site approximation*

Um modelo alternativo ao CVM (e portanto, também ao de Bethe-Peierls) foi inicialmente proposto por Fowler (1936) [114] e generalizado por Yang (1945) [115] e Li [116, 117]. Recentemente, o método foi retomado por Oates e Wenzl (1996) [118], que o batizaram de aproximação *cluster/site* (CSA). Trata-se de uma maneira simplificada de escrever a entropia, considerando *clusters* maiores que o par de primeiros vizinhos, mas corrigindo a entropia configuracional apenas para a correta contagem dos pontos (*sites*) no reticulado. Além disso, o número de coordenação q_Λ utilizado para o *cluster* é um número diferente do usual, levando em conta o correto número de pares de primeiros vizinhos na rede cristalina. O método foi posteriormente aplicado com sucesso a cálculos de diagramas de fases binários e ternários, envolvendo fases CCC e CFC [118–128].

Se o número de coordenação de um reticulado com N pontos é $z/2$ (CCC, $z = 8$; CFC, $z = 12$; etc.), existem então $Nz/2$ pares de primeiros vizinhos. Consideremos agora um cluster Λ com n pontos. Este cluster terá um total de $n(n-1)/2$ pares. Digamos que um número p destes pares seja de primeiros vizinhos. Fica claro então que a grandeza $Nz/2p$ representa o número médio de *clusters* Λ na rede que geram $Nz/2$ pares de primeiros vizinhos. Seguindo a nomenclatura de Oates e Wenzl (1996) [118], este valor é chamado de número efetivo de

clusters. A entropia no CSA consiste em fazer

$$q_{\Lambda} = \frac{z}{2p} \quad (4.61)$$

Este número será em geral diferente do valor usual desta grandeza. Por exemplo, para o tetraedro irregular no reticulado CCC (Figura 4.3 na página 47), cujo número de coordenação verdadeiro é seis, teremos, pela equação (4.61), com $p = 4$ e $z = 8$, um valor unitário para q_{Λ} .

A expressão para a entropia completa-se com o cálculo do coeficiente de Kikuchi-Barker que fornece a correção para os pontos da rede (cf. Eq. (B.19)):

$$a_{pt.} = 1 - 1 \times \frac{z/2p}{1} \times n = 1 - \frac{nz}{2p} \quad (4.62)$$

No CSA, não há correção para os demais *subclusters*, o que equivale a fazer $a_{\lambda} = 0$ para $\lambda \neq pt.$ A equação para a entropia molar, por fim, é escrita de maneira trivial com o uso da equação (B.13). Tantas simplificações, no entanto, levaram a péssimos resultados em aplicações práticas, como notaram Oates et al. (1999) [120]. Estes autores decidiram então introduzir um novo parâmetro ajustável, γ , de forma a escrever

$$q_{\Lambda} = \gamma, \quad a_{pt.} = 1 - n\gamma \quad (4.63)$$

e γ varia com o sistema modelado e deve ser ajustado a dados experimentais ou *ab initio* (e.g., para o diagrama CFC do sistema Cu–Au, $\gamma = 1.42$, com um cluster tetraédrico). Assim, nesta versão modificada do CSA, o termo q_{Λ} perde o significado físico, mas apenas com este ajuste adicional é possível reproduzir resultados de cálculos CVM equivalentes.

Ainda assim, a grande vantagem do CSA sobre o CVM é a possibilidade de escrever as probabilidades de cluster (em número de C^n , sendo C o número de componentes) em função das probabilidades de ponto (em total de $C \times n$), como demonstraram Li e Yang [115, 116]. Com isto, a dimensionalidade do sistema é reduzida drasticamente, o que torna o método um candidato como alternativa mais viável, no presente momento, para a substituição da entropia ideal no protocolo CALPHAD.

4.3 Entropia vibracional

Existem, na literatura, diversas maneiras, algumas delas bastante precisas, de introduzir as contribuições dos fônons a um modelo termodinâmico macroscópico [129–135]. Dentre as inúmeras abordagens possíveis para a entropia vibracional, adotaremos um modelo harmônico

na aproximação de Debye, que é condizente com o grau de precisão esperado para um modelo CALPHAD. O modelo de Debye é descrito em detalhes em um grande número de referências (96, 114, 130, 134–143, por exemplo), entre elas a dissertação de Mestrado do presente autor [113]. Aqui, limitar-nos-emos a descrever as principais equações que levam à determinação da temperatura de Debye e, a partir dela, à energia livre vibracional. Esta aproximação foi recentemente utilizada por Lejaeghere et al. (2011) [144] para o cálculo da entalpia de mistura na fase CCC e entalpias de formação dos compostos μ (Fe_7Mo_6) e λ (Laves, C14) no sistema Fe–Mo.

Inicialmente, pelo menos duas suposições devem ser feitas sobre o material a ser modelado segundo a teoria de Debye. Em primeiro lugar, o sólido é formado por um conjunto de $3N$ osciladores harmônicos, sendo N o número de átomos na estrutura cristalina. O material é então tratado aproximadamente como sendo um meio elástico contínuo. Para simplificar ainda mais o procedimento, uma hipótese adicional é a de que o material é também isotrópico. Se a temperatura de Debye é determinada a partir de constantes elásticas, esta hipótese pode ser eliminada. A segunda hipótese é a de que o módulo de volume adiabático, determinado a 0 K, pode ser extrapolado a temperaturas finitas e não é muito diferente do módulo de volume isotérmico.

Com as hipóteses do parágrafo anterior, a temperatura de Debye, θ , é escrita na forma

$$\theta = \frac{h}{k} \left(\frac{3N_A}{4\pi V_m} \right)^{1/3} C_D \quad (4.64)$$

sendo h a constante de Planck ($h = 6.626075 \times 10^{-34} \text{Js}$), k a constante de Boltzmann, N_A o número de Avogadro, V_m o volume molar do material e C_D uma velocidade efetiva de propagação de ondas elásticas no material, dada por

$$\frac{3}{C_D^3} = \frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \quad (4.65)$$

sendo C_l a velocidade de propagação longitudinal e C_t a velocidade de propagação transversal, dadas respectivamente por

$$C_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (4.66)$$

e

$$C_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (4.67)$$

onde ρ é a densidade do material,

$$\rho = \frac{M_m}{V_m} \quad (4.68)$$

com M_m a massa molar, e λ e μ os parâmetros de Lamé [145–149], dados por

$$\lambda = 3B \frac{\sigma}{1 + \sigma} \quad (4.69)$$

e

$$\mu = \frac{3}{2}B \frac{1 - 2\sigma}{1 + \sigma} \quad (4.70)$$

sendo B o módulo de volume isotérmico e σ o coeficiente de Poisson. Os parâmetros de Lamé podem ser identificados com o uso de grandezas mais usuais em engenharia, como o módulo de Young E e o módulo de cisalhamento G , o que fornece um método de determinar uma aproximação para a temperatura de Debye a partir de experimentos elastomecânicos. Por outro lado, valores para o módulo de volume isotérmico B podem ser aproximados, em baixas temperaturas, pelo módulo de volume adiabático [130], obtidos diretamente a partir de cálculos de primeiros princípios, realizando um ajuste da energia total em função do volume, como será visto no capítulo 10.

Resta, no entanto, determinar valores para o coeficiente de Poisson, σ . Em princípio, isto seria possível, através do conhecimento das constantes elásticas do material. No entanto, podemos adotar a hipótese simplificadora de Moruzzi-Janak-Schwarz [150], que, a partir de um ajuste a diversos elementos, chegaram a um valor médio para o coeficiente de Poisson de $\sigma = 0.364$. Deve-se ressaltar que, como indicado por Chen e Sundman (2001) [151], este valor é muitas vezes bastante impreciso. Por outro lado, sem o cálculo das constantes elásticas, o valor de 0.364 é a aproximação mais razoável a ser adotada.

Por fim, de posse da temperatura de Debye, a energia interna e a entropia molares vibracionais são dadas, respectivamente, por

$${}^{vib}U_m = \frac{9}{8}R\theta + 3RTD\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (4.71)$$

e

$${}^{vib}S_m = 4RD\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3R \ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right) \quad (4.72)$$

sendo $D(x)$ a expressão

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt \quad (4.73)$$

e $R = kN_A$ a constante universal dos gases. A energia livre molar vibracional é então expressa como (ignorando o termo pV)

$${}^{vib}G_m = {}^{vib}U_m - T {}^{vib}S_m = \frac{9}{8}R\theta - RTD\left(\frac{\theta}{T}\right) + 3RT \ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right) \quad (4.74)$$

4.3.1 Limite para altas temperaturas

Como vimos nos capítulos 2, 3 e 4.2, os modelos CALPHAD, ao considerar apenas a entropia configuracional ideal ou na aproximação de Bragg-Williams, equivalem a uma aproximação de altas temperaturas. Apesar de uma crescente preocupação com uma melhor descrição em baixas temperaturas, evidenciado em alguns recentes modelamentos [152, por exemplo], apenas a adoção de um modelo mais coerente para a entropia configuracional justificaria o uso de modelos mais precisos, também para a entropia vibracional, em baixas temperaturas. Assim, nesta Tese, continuaremos utilizando o limite de altas temperaturas para a entropia vibracional. Para esta situação, que equivale a fazer $T \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$) nas equações (4.71)–(4.74), uma expansão em série leva a

$$D(x) \approx 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \dots \quad (4.75)$$

e

$$\ln(1 - e^{-x}) \approx \ln x - \frac{1}{2}x + \frac{1}{24}x^2 - \dots \quad (4.76)$$

o que por sua vez, mantendo apenas termos lineares, leva ao resultado de Dulong-Petit [142] para o calor específico a volume constante, na forma

$${}^{vib}U_m \approx 3RT \quad (4.77)$$

e a uma entropia vibracional dependente da temperatura como sendo

$${}^{vib}S_m \approx 4R - 3R \ln \frac{\theta}{T} \quad (4.78)$$

Assim, a energia livre vibracional, no limite de altas temperaturas, é dada por

$${}^{vib}G_m = {}^{vib}U_m - T {}^{vib}S_m \approx -RT + 3RT \ln \frac{\theta}{T} \quad (4.79)$$

Por outro lado, no método CALPHAD, é preferível trabalhar com termos de excesso e escrever a energia livre em relação à mistura mecânica dos componentes (elementos puros). Assim, se uma fase ϕ é composta por diversos componentes i , a diferença entre a energia livre vibracional da fase ϕ e a da mistura mecânica dos componentes puros a mesma temperatura é obtida através da expressão

$$\Delta {}^{vib}G_m^\phi = {}^{vib}G_m^\phi - \sum_i v_i {}^{vib}G_m^i \quad (4.80)$$

sendo que os v_i são os coeficientes estequiométricos de cada componente i na fase ϕ , com

$$\sum_i v_i = 1, \quad 0 \leq v_i \leq 1 \quad (4.81)$$

Desta maneira, no limite de altas temperaturas, a energia livre vibracional é dada por

$$\Delta^{vib} G_m^\phi = 3RT \left(\ln \theta_\phi - \sum_i v_i \ln \theta_i \right) \quad (4.82)$$

na qual θ_ϕ e θ_i são as temperaturas de Debye da fase ϕ e do elemento puro i , respectivamente. Podemos reescrever a equação (4.82) na forma

$$\Delta^{vib} G_m^\phi = 3RT \ln \frac{\theta_\phi}{\prod_i \theta_i^{v_i}} \quad (4.83)$$

expressão computacionalmente mais adequada, pois requer o cálculo de um único logaritmo.

Deste modo, todo o equacionamento das vibrações em sólidos nos métodos CALPHAD, tal qual desenvolvido nesta seção, leva a um termo linearmente dependente da temperatura, sendo que a constante de proporcionalidade é a entropia molar vibracional,

$$\Delta^{vib} S_m^\phi = -3R \ln \frac{\theta_\phi}{\prod_i \theta_i^{v_i}} \quad (4.84)$$

Além disso, devido à aproximação de Dulong-Petit, dada pela equação (4.77), teremos

$$\Delta^{vib} U_m^\phi = 0 \quad (4.85)$$

Assim, o modelamento desenvolvido aqui equivale à adição de um termo na forma bT ($b = \text{constante}$) à energia livre de uma fase, dada pela equação básica do CALPHAD, ou seja, a Eq. (2.1). A estabilidade da fase para diferentes temperaturas, em virtude da adição deste termo, dependerá do sinal de b . Este ponto será posteriormente discutido na seção 10.2.4, onde aplicamos os métodos da presente seção às fases ternárias no sistema Nb–Ni–Si.

5 *Equilíbrio termodinâmico em sistemas multifásicos*

5.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, descrevemos modelos para a energia livre de cada uma das fases de um sistema. Resta agora determinar a estabilidade relativa de cada uma delas em função de variáveis de controle como temperatura, pressão e composição, ou seja, em função dos seus graus de liberdade. Obviamente, um diagrama de fases de equilíbrio T vs. x nada mais é do que um mapa de estabilidade das fases de um sistema.

Nossa intenção aqui é proporcionar uma visão geral sobre alguns dos métodos de determinação de equilíbrio em sistemas termodinâmicos. Inicialmente desenvolvemos, em linhas gerais, os fundamentos da Termodinâmica de sistemas multifásicos, derivando informalmente a regra das fases de Gibbs. A seguir, analisamos os princípios matemáticos para o cálculo de equilíbrio a partir de condições iniciais fornecidas, que serão aplicados, por fim, aos dois principais algoritmos de minimização da energia livre: minimização local, que calcula diretamente os potenciais químicos (e portanto, as derivadas da energia livre em relação à composição), e minimização global, que simplesmente calcula o envoltório convexo da função energia livre, sem a necessidade de cálculo de derivadas.

5.2 Sistemas multifásicos e multicomponentes

Para o caso particular em que a variação de volume (expansão/contração) é a única forma de trabalho, a energia livre de Gibbs é escrita de maneira diferencial como

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5.1)$$

Se tivermos agora um sistema constituído por P fases e C componentes, sendo que através das interfaces entre as fases pode haver troca de matéria e energia (calor e trabalho), devemos alterar a equação (5.1) para um sistema de P equações [153], tal que¹

$$dG^\phi = -S^\phi dT^\phi + V^\phi dp^\phi + \sum_{i=1}^C \mu_i^\phi dn_i^\phi \quad (5.2)$$

Na equação (5.2), ϕ representa qualquer uma das P fases de que o sistema é constituído, dn_i^ϕ é a variação do número de mols do componente i na fase ϕ e μ_i^ϕ é o potencial químico do componente i na fase ϕ , ou seja,

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{p, T, n_{j \neq i}^\phi} \quad (5.3)$$

A quantidade total de cada componente, n_i ($1 \leq i \leq C$), é dada por

$$n_i = \sum_{j=1}^P n_i^{\phi_j} (= \text{const.}) \quad (5.4)$$

o que garante que ainda temos um sistema fechado, quando consideramos uma fronteira que engloba fisicamente todas as fases. Por fim, a energia livre total do sistema será

$$G = \sum_{i=1}^P f_i G^{\phi_i} = \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^C f_i n_j^{\phi_i} \mu_j^{\phi_i} \quad (5.5)$$

na qual f_i é a fração (em número de mols, em peso etc.) da fase ϕ_i no sistema, tal que

$$\sum_{i=1}^P f_i = 1 \quad (5.6)$$

A equação (5.5) é válida pois a energia livre de Gibbs é uma função homogênea de grau 1 [155, 156].

5.3 Equilíbrio entre fases — a regra das fases de Gibbs

É possível demonstrar que no equilíbrio ($dG = 0$) deve-se necessariamente ter

$$T^{\phi_1} = T^{\phi_2} = \dots = T^{\phi_P} = T \quad (\text{equilíbrio térmico}) \quad (5.7)$$

$$p^{\phi_1} = p^{\phi_2} = \dots = p^{\phi_P} = p \quad (\text{equilíbrio mecânico}) \quad (5.8)$$

¹continuando a considerar variações de volume como única forma de trabalho, desprezando ainda o trabalho devido à criação/destruição de áreas interfaciais [154].

sendo p e T a pressão e a temperatura, respectivamente, a que o sistema encontra-se submetido. Além disso, é necessário que haja a igualdade de potenciais químicos por todo o sistema [136], ou seja,

$$\begin{cases} \mu_1^{\phi_1} = \mu_1^{\phi_2} = \dots = \mu_1^{\phi_P} = \mu_1 \\ \mu_2^{\phi_1} = \mu_2^{\phi_2} = \dots = \mu_2^{\phi_P} = \mu_2 \\ \vdots \\ \mu_C^{\phi_1} = \mu_C^{\phi_2} = \dots = \mu_C^{\phi_P} = \mu_C \end{cases} \quad (5.9)$$

em que μ_i são potenciais químicos impostos ao sistema, da mesma forma que impõe-se sua pressão e temperatura.

As equações (5.9) geram $C \times (P - 1)$ equações independentes. Por outro lado, o número total de variáveis do sistema é $(C - 1) \times P + 2$, pois existe um total de $C - 1$ composições independentes, dadas pela equação (5.4), distribuídas ao longo das P fases, além das duas outras variáveis, p e T . Deste modo, o número de graus de liberdade para este sistema será

$$L = (C - 1)P + 2 - C(P - 1) = C - P + 2 \quad (5.10)$$

Para que o sistema admita solução deve-se ter $L \geq 0$. Esta é a chamada regra das fases de Gibbs. Para um sistema formado por C componentes, o número de fases em equilíbrio é máximo para $L = 0$, ou seja, $P_{max} = C + 2$. Por outro lado, em sistemas em que a pressão mantém-se sempre constante, o número de variáveis independentes é reduzido, de forma que a regra das fases toma a forma

$$L = C - P + 1 \quad (5.11)$$

e, neste caso, $P_{max} = C + 1$. Esta condição ($p = \text{const.}$) é a imposta pela maioria dos diagramas de fases T vs x da literatura de metais e ligas. Em um sistema binário, por exemplo, para o qual $C = 2$, podem existir até três fases em equilíbrio simultâneo. Como $L = 0$ neste caso limite, este equilíbrio só pode acontecer a uma determinada temperatura, única e bem-definida.

5.4 Minimização da energia livre

Na seção anterior, vimos que a primeira das condições de equilíbrio, ou seja $dG = 0$, leva diretamente à regra das fases de Gibbs, com a igualdade de potenciais químicos para todos os componentes e ao longo de todas as fases do sistema. A condição de equilíbrio, no entanto, exige ainda que $d^2G > 0$, ou seja, que a energia livre de Gibbs é um ponto de mínimo no equilíbrio. Estas duas condições, no entanto, não são suficientes, pois elas garantem apenas um

mínimo local de G . A Segunda Lei da Termodinâmica, por outro lado, exige que o equilíbrio aconteça no *mínimo global* da função energia livre, que não coincide necessariamente com todos os pontos de mínimo local de G .

Qualquer método de minimização da energia livre deve, partindo de uma condição isotérmica e isobárica, encontrar os valores das frações f_i na equação (5.5) para os quais G apresente o menor valor possível. Além disso, deve-se determinar a composição de cada uma das fases ϕ_i , que não são necessariamente iguais. O problema é complexo, mas é simplificado se considerarmos a energia livre molar de Gibbs, G_m , ao invés de G . Neste caso, os potenciais químicos de uma fase ϕ qualquer serão dados por

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{n_{j \neq i}^\phi} = \left(\frac{\partial n^\phi G_m^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{n_{j \neq i}^\phi} = G_m^\phi + (1 - x_i^\phi) \left(\frac{\partial G_m^\phi}{\partial x_i^\phi} \right)_{x_{j \neq i}^\phi} - \sum_{j \neq i} x_j^\phi \left(\frac{\partial G_m^\phi}{\partial x_j^\phi} \right)_{x_{k \neq j}^\phi} \quad (5.12)$$

na qual n^ϕ é o número total de mols da fase ϕ ($n^{\phi_i} = n f_i$, sendo n o número total de mols do sistema). A equação (5.12) é obtida diretamente da definição de potencial químico, usando as regra usual (da cadeia) para a derivação de funções de diversas variáveis. Além disso, deve-se considerar todas as frações molares x_i^ϕ como formalmente independentes, mesmo sabendo que

$$\sum_{j=1}^C x_j^\phi = 1 \quad (5.13)$$

resultado que pode ser aplicado posteriormente, para a simplificação da expressão.

Por outro lado, um plano tangente à uma função Y no espaço $\mathbb{R}^C$ dado pelas variáveis $\mathbf{X} = \{x_1, x_2, \dots, x_C\}$ tem por equação [155, 156]

$$\pi[Y](\mathbf{X}) = Y(\mathbf{X}_0) + \nabla Y(\mathbf{X}_0) \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \quad (5.14)$$

em que $\mathbf{X}_0$ é o ponto de tangência e $\nabla Y(\mathbf{X}_0)$ é o gradiente de Y calculado em $\mathbf{X}_0$. Em particular, o ponto de intersecção deste plano tangente com o eixo x_i é dado por

$$\pi[Y](x_i = 1, x_{j \neq i} = 0) = Y(\mathbf{X}_0) + \left[(1 - x_i) \frac{\partial Y}{\partial x_i} \right]_{\mathbf{X}_0} - \left(\sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial Y}{\partial x_j} \right)_{\mathbf{X}_0} \quad (5.15)$$

Assim, comparando as equações (5.12) e (5.15), notamos que o potencial químico μ_i^ϕ é a intersecção do plano tangente à G_m^ϕ com o eixo x_i^ϕ para qualquer composição $\mathbf{X}_0^\phi$. Por outro lado, a condição de equilíbrio impõe a igualdade de potenciais químicos. Fica claro, portanto, que a igualdade de potencial químico de um mesmo elemento para duas ou mais fases é equivalente a essas fases possuírem algum plano tangente comum. Desta maneira, determina-se as

Figura 5.1: Minimização da energia livre para duas fases hipotéticas, α e β , em um sistema binário A–B. O equilíbrio é dado pelas linhas cheias, enquanto as linhas tracejadas indicam estados meta-estáveis. (a) Energia livre molar de Gibbs em função da composição, a temperatura e pressão constantes. Entre as composições dadas por x_B^α e x_B^β , o equilíbrio é dado por uma mistura de duas fases com as composições indicadas, segundo a tangente comum às duas curvas. (b) O mesmo equilíbrio, considerando a igualdade de potenciais químicos nas duas fases para os dois componentes. O equilíbrio entre as duas fases, correspondendo à tangente comum, é dado pelo ponto de intersecção entre as duas curvas.

composições das fases em equilíbrio para valores dados de p e T .

Resta, por fim, determinar a fração f_i de cada fase. De posse das composições de equilíbrio e da quantidade total de mols do sistema, basta fazer um simples balanço de massas para determiná-las. As equações gerais a serem resolvidas são

$$\sum_{j=1}^P f_j x_i^{\phi_j} = x_i \quad (5.16)$$

com

$$\sum_{i=1}^P f_i = 1 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^C x_i = 1 \quad (5.17)$$

Quando $C = 2$ e $P = 2$, por exemplo, a equação (5.16) se reduz a

$$\begin{cases} f_1 = \frac{x_i - x_i^{\phi_2}}{x_i^{\phi_1} - x_i^{\phi_2}} \\ f_2 = 1 - f_1 = \frac{x_i^{\phi_1} - x_i}{x_i^{\phi_1} - x_i^{\phi_2}} \end{cases} \quad (5.18)$$

que é a chamada *regra das alavancas* para um sistema binário.

A Figura 5.1 ilustra a situação para um sistema binário A–B, composto de duas fases hipotéticas α e β . Para uma composição x_B tal que $x_B^\alpha \leq x_B \leq x_B^\beta$, o equilíbrio, ou seja, a condição

de menor energia livre, é dado pela tangente comum (equivalente ao plano tangente para apenas duas dimensões) às duas curvas de energia livre. As composições das fases em equilíbrio são x_B^α e x_B^β , com f_α e f_β dados pela regra das alavancas, Eq. (5.18). Para determinar estas composições, no entanto, existem, pelo menos, dois algoritmos, que veremos a seguir. O primeiro deles é o cálculo direto dos potenciais químicos, de acordo com a definição de equilíbrio multifásico. Este é o chamado algoritmo de minimização local. O segundo método é o uso da geometria do equilíbrio, usando a tangente comum. Neste caso, o algoritmo é chamado de minimização global.

5.4.1 Minimização local: igualdade de potenciais químicos

Os algoritmos de minimização local trabalham diretamente com as equações (5.9), ou seja, a partir da imposição de um certo número de condições tal que $L = 0$. Usualmente, fixa-se p , T , a composição e as dimensões do sistema (número total de mols, massa total etc.). A partir deste ponto inicial, o algoritmo busca a condição de igualdade dos potenciais químicos para o máximo número de fases possível.

Estes algoritmos têm a vantagem do tempo de processamento ser usualmente pequeno, desde que as derivadas, necessárias ao cálculo de μ_i^ϕ , estejam embutidas na descrição das energias livres das fases. Isto é o que geralmente acontece nos bancos de dados usuais para sistemas de interesse, como metais e ligas, cuja descrição é baseada em expansões polinomiais de calores específicos, com derivadas eficientemente calculadas analiticamente pelos códigos computacionais termodinâmicos. Códigos que utilizam apenas algoritmos de minimização local, como o Thermo-Calc [4], são chamados de primeira geração.

Por outro lado, algoritmos de minimização local não garantem que o real equilíbrio seja de fato atingido. Podem surgir situações em que linhas metaestáveis sejam consideradas equilíbrios estáveis, dependendo das condições iniciais fornecidas. Outra situação problemática acontece quando espera-se domos de imiscibilidade, em que a descrição de uma única fase pode apresentar dois conjuntos de composição em equilíbrio, como representado na Figura 5.2a.² Neste caso, é necessário informar ao algoritmo que um domo de imiscibilidade é provável para determinada fase. Esta situação não é desejável, pois muitas vezes o usuário não espera encontrar, ou não está ciente, desta situação.

²Um domo de imiscibilidade gera ainda pontos espinais, como indicado nas Figuras 5.2a e b. O apêndice C traz uma análise mais aprofundada sobre o modelamento de pontos espinais dentro do nível de aproximação do protocolo CALPHAD.

Figura 5.2: Minimização da energia livre para um domo de imiscibilidade em um sistema binário A–B. O equilíbrio é dado pelas linhas cheias, enquanto as linhas tracejadas indicam estados meta-estáveis. (a) Energia livre molar de Gibbs em função da composição, a temperatura e pressão constantes. (b) O mesmo equilíbrio, considerando a igualdade de potenciais químicos para os dois componentes. O equilíbrio, correspondendo à tangente comum em (a), é dado pelo ponto de intersecção entre os dois ramos da curva em (b). As cúspides, indicadas por I e II, equivalem aos pontos espinodais.

5.4.2 Minimização global: o envoltório convexo

A energia livre molar de Gibbs do sistema, a partir da equação (5.5), é dada por

$$G = \sum_{i=1}^P f_i G^{\phi_i}, \quad \text{com} \quad \sum_{i=1}^P f_i = 1 \quad \text{e} \quad 0 \leq f_i \leq 1 \quad (5.19)$$

Portanto, a energia livre molar é uma *combinação convexa* de P valores [157]. O conjunto de todas as possíveis combinações convexas é o chamado envoltório convexo (*convex hull*) destes conjunto de pontos, que indicaremos por $\text{conv } G$.

Considerando o sistema binário da Figura 5.1(a), o envoltório convexo do sistema, composto de duas fases, equivale à substituição das curvas de energia livre, entre x_B^α e x_B^β , pelo segmento de reta indicado, o que torna a energia livre uma função convexa da composição. Em outras palavras, a minimização da energia livre de um sistema multifásico e multicomponente equivale a determinar o seu envoltório convexo que, por sua vez, equivale a determinar todos os planos tangentes comuns que minimizam a energia livre do sistema considerado.

A situação é interessante, do ponto de vista histórico, pois o método da tangente comum havia sido proposto por Gibbs já no século XIX [153, 158]. No entanto, sua aplicação como algoritmo de minimização só se tornou possível com o desenvolvimento da Geometria Compu-

tacional [157, 159, 160], a partir da década de 1970.

Lee, Choy e Lee (1992) [76] foram os primeiros a sugerir o uso de algoritmos de minimização global, através do cálculo direto de G_m , no contexto de determinação de diagramas de fases. A partir de então, houve o surgimento de diversos códigos computacionais, ditos de segunda geração, dentre os quais podemos citar o Pandat [161, 162]. Recentemente, Perevoshchikova et al. (2011) [78] sugeriram iniciar o cálculo de equilíbrio a partir da determinação do envoltório convexo, já que este garante o real estado de equilíbrio (estável). Este cálculo preliminar forneceria o ponto inicial, confiável, para um algoritmo de minimização local.

Algoritmos de otimização global apresentam a desvantagem de necessitar maiores tempos de computação. No entanto, são mais robustos, no sentido de nunca confundirem equilíbrios estáveis com metaestáveis (a não ser que expressamente solicitado pelo usuário). Portanto, cálculos de domos de imiscibilidade não apresentam maior dificuldade de cálculo que equilíbrios multifásicos.

Para ilustrar o cálculo de diagramas de fases segundo esta metodologia, o apêndice D apresenta um código em linguagem C para a determinação do binário Fe–Cr, usando os mesmos dados revisados na seção 7.2.4. O código faz uso do algoritmo Quickhull [77] para o cálculo do envoltório convexo. Obviamente, códigos como o Pandat apresentam maior sofisticação e número de opções, utilizando-se de pacotes muito mais detalhados para a otimização numérica, mas eles partem do mesmo princípio.

6 Cálculos *ab initio*

6.1 Introdução

Métodos quanto-mecânicos de cálculo de estrutura eletrônica, também chamados de métodos de primeiros princípios ou *ab initio*, são considerados atualmente confiáveis e robustos o suficiente para gerar informações necessárias ao modelamento de materiais complexos, principalmente nos casos e condições em que há uma carência de dados experimentais. Existe uma grande gama de trabalhos publicados, combinando dados experimentais e de primeiros princípios ao cálculo de diagramas de fases, obedecendo ao protocolo Calphad [30, 32–34, 163–165, por exemplo] ou outros tipos de modelamento termodinâmico [37–40, 108, 113, 166, por exemplo]. Uma revisão recente do primeiro tipo de acoplamento citado foi feita por Turchi et al. (2007) [48], no último *Ringberg Workshop* sobre Termodinâmica Computacional [31].

É o objetivo deste capítulo apresentar, de forma breve e esquemática, a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) para determinar as propriedades de materiais, especificamente aqueles cristalinos. Não temos a pretensão nem a capacidade de exaurir este assunto em poucas páginas. Portanto, neste capítulo, nos limitamos a delinear alguns dos fundamentos da DFT, a partir do ponto de vista e do interesse da Engenharia e Ciência dos Materiais. Assim, não entraremos em detalhes quanto à polarização de spins nem quanto às correções relativísticas, nem discutiremos muitos outros aspectos de importância.

6.2 Equação de Schrödinger

Os métodos *ab initio* utilizam aproximações para a solução do problema fundamental da mecânica quântica, ou seja, a interação entre vários elétrons e núcleos em uma estrutura formada por moléculas ou núcleos atômicos arranjados em uma rede cristalina [42, 43]. O problema consiste em encontrar maneiras de resolver a equação de Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi \quad (6.1)$$

sendo $\hat{H}$ o operador Hamiltoniano do sistema, $\mathcal{E}$ as suas possíveis energias totais (autovalores de $\hat{H}$) e Ψ a função de onda (autofunções de $\hat{H}$). De uma maneira abrangente, a Hamiltoniana do sistema é escrita na forma

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (6.2)$$

Na equação (6.2), $\hat{T}_e$ indica o operador energia cinética dos elétrons e $\hat{T}_n$ o operador energia cinética dos núcleos, dados respectivamente por

$$\hat{T}_e = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} \quad (6.3)$$

$$\hat{T}_n = \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} \quad (6.4)$$

onde, nos somatórios, os índices percorrem todos os elétrons (i) e todos os núcleos (j), m_e é a massa eletrônica ($m_e = 9.109389 \times 10^{-31}$ kg), M_j é a massa do j -ésimo núcleo e $\hat{p}_k$ ($k = i, j$) é o operador momento da k -ésima partícula, escrito como

$$\hat{p}_k = -i\hbar\nabla_k \quad (6.5)$$

sendo $i = \sqrt{-1}$, $\hbar = h/2\pi$ (h é a constante de Planck, $h = 6.626075 \times 10^{-34}$ J s) e ∇_k é o operador nabla em relação às coordenadas da k -ésima partícula. Na equação (6.2), $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{nn}$ e $\hat{V}_{en}$ são os operadores energia potencial da interação entre, respectivamente, pares de elétrons, pares de núcleos e entre elétron e núcleo, dados, nesta ordem, por

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i' > i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \quad (6.6)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{j' > j} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} \quad (6.7)$$

$$\hat{V}_{en} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (6.8)$$

em que e é a unidade de carga elementar ($e = 1.602177 \times 10^{-19}$ C), Z_j o número atômico do j -ésimo núcleo, ϵ_0 a permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-12}$ Fm⁻¹) e $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$ indicam, respectivamente, a posição do i -ésimo elétron e do j -ésimo núcleo.

Em teoria, portanto, os números atômicos e as massas atômicas, mais valores para as constantes físicas, seriam os únicos dados de entrada para um cálculo *ab initio*. Infelizmente, a so-

lução da equação (6.1), com a Hamiltoniana dada pela equação (6.2), é um problema intratável, do ponto de vista matemático. Para átomos com mais de um elétron, e para estruturas cristalinas, não existem métodos analíticos ou numéricos para se resolver o problema em tempos e precisão aceitáveis, usando a tecnologia atual. Portanto, deve-se lançar mão de aproximações, cada uma delas atacando um ou mais termos da equação (6.2).

Considerando que os elétrons apresentam uma energia cinética muito maior que a dos núcleos (a massa de um núcleo é muito maior que a de um elétron), pode-se desprezar $\hat{T}_n$ face à $\hat{T}_e$, ou seja, considera-se os núcleos estáticos. Esta aproximação reduz o sistema a um gás de elétrons movimentando-se — e interagindo consigo mesmo — sob a influência de um conjunto de cargas positivas oriundas de posições fixas (em cada instante), que podem ser consideradas como um campo externo agindo sobre os elétrons. Em outras palavras, a aproximação de Born–Oppenheimer consiste em fazer $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} = \hat{V}_{ext} = \text{constante}$. A equação (6.2) pode então ser reescrita como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (6.9)$$

sendo que $\hat{T} = \hat{T}_e$ e $\hat{V} = \hat{V}_{ee}$. Toda a informação sobre o sistema está agora contida no último termo da equação (6.9). Ainda mais, a aproximação agora exige mais um dado de entrada: a estrutura cristalina em que os núcleos estão arranajados, já que estes, fixos, não poderão encontrar suas posições de equilíbrio [48].

6.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

6.3.1 Hartree-Fock

A primeira aproximação em relação ao movimento dos elétrons considera que cada um deles possui uma função de onda independente da dos demais. Ou seja, desconsidera-se qualquer correlação entre os elétrons, dando origem ao modelo de elétrons livres (ou gás de Fermi), capaz de descrever, em certa medida, os elétrons de valência em metais alcalinos [167], já que, neste caso específico, o buraco de correlação e troca que acompanha o elétron praticamente anula a repulsão coulombiana que ele sofreria devido aos demais [168].

No entanto, o modelo de elétrons livres é incapaz de descrever situações mais realistas. Outra aproximação possível é considerar que cada elétron interage com um campo médio gerado por todos os elétrons (incluindo ele próprio). A ideia é substituir os elétrons por uma distribuição espacial de cargas, dada por $e \cdot \rho(\vec{r})$, sendo que $\vec{r}$ é o vetor posição e $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica, ou seja, o número de elétrons por unidade de volume. Assim, cada parcela do po-

tencial de interação entre elétrons, V_{ee} , dado pela equação (6.6), pode ser aproximada por V_H , o potencial de Hartree, usando a equação de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -\frac{e\rho(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (6.10)$$

o que leva a [169]

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (6.11)$$

Esta aproximação equivale a colocar a função de onda de todos os elétrons na forma [170]

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_i \psi_i(\vec{r}) \quad (6.12)$$

sendo que cada função (“orbital”) ψ_i é a solução da equação para um elétron

$$\hat{H}_{HF} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (6.13)$$

e $\hat{H}_{HF}$ é a Hamiltoniana de Hartree-Fock, que contém uma aproximação do potencial exato $\hat{V}$ na equação (6.9) pelo potencial de Hartree, *para um elétron*, ou seja,

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{ext} \quad (6.14)$$

Com isso, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (6.15)$$

sendo que a soma na equação (6.15) estende-se por todos os elétrons (o asterisco na equação 6.15 indica conjugação complexa). No entanto, deve-se notar que a equação (6.13) não fornece a solução real para um elétron. Ela fornece apenas uma função $\psi_i(\vec{r})$ que, introduzida na equação junto às demais funções para outros elétrons, fornece a densidade eletrônica. Em outras palavras, os orbitais ψ_i , por si sós, não têm significado físico.

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn (1964) [171] garante que a função $\rho(\vec{r})$ carrega as mesmas informações que a função de onda do cristal. Obviamente, como esta é uma aproximação, o princípio variacional garante que o valor obtido para a energia do cristal no estado fundamental, ϵ_H^0 , será maior ou igual que a energia real do cristal no estado fundamental, ϵ^0 [172].

Na solução da equação (6.13), os orbitais ψ_i dependerão da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ao passo que esta última é função dos orbitais ψ_i , de acordo com a equação (6.15). Assim, devido ao formato não-linear das equações, não é possível chegar a uma solução analítica. A maneira

mais difundida de se resolver o problema é através de um algoritmo iterativo auto-consistente [173].

6.3.2 Equações de Kohn-Sham

A aproximação de Hartree-Fock fornece resultados pouco coerentes para estruturas cristalinas, principalmente porque superestima a repulsão coulombiana entre os elétrons [168]. Assim, outros métodos foram desenvolvidos, dentre os quais a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) [44], pela qual W. Kohn recebeu o Nobel de Química em 1998.

A partir da aproximação de Hartree-Fock, Kohn e Sham (1965) [44] desenvolveram um formalismo capaz de fornecer a densidade eletrônica no estado fundamental, definindo uma *energia de correlação* que é a parte da energia total (que seria dada pela solução exata) não presente na aproximação anterior [43]. Deste modo, a hamiltoniana de Kohn-Sham, $\hat{H}_{KS}$, é dada por

$$\hat{H}_{KS} = \hat{H}_{HF} + \hat{V}_{xc} \quad (6.16)$$

em que $\hat{V}_{xc}$ é o potencial de correlação e troca. Um modo mais claro de apresentar a DFT é partindo da energia total como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e minimizá-la. Este procedimento equivale a descrever o problema de modo variacional, fazendo uso do segundo teorema de Hohenberg e Kohn (1964) [171]. Assim, para um dado potencial externo $\hat{V}_{ext}$, a energia total $E[\rho]$ (um funcional da densidade eletrônica) é dada por

$$E_{tot}[\rho] = T[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (6.17)$$

Se o funcional de correlação e troca $V_{xc}[\rho]$ fosse conhecido, poderíamos utilizar o mesmo algoritmo auto-consistente que aquele empregado para a aproximação de Hartree-Fock, resolvendo as equações (6.13) e (6.15), apenas com a substituição de $\hat{H}_{HF}$ por $\hat{H}_{KS}$.

A Teoria do Funcional da Densidade é uma teoria exata, a menos do funcional de correlação e troca, $V_{xc}[\rho]$. À parte a aproximação de Born-Oppenheimer, nenhuma outra aproximação foi feita. No entanto, a DFT não fornece o valor de $V_{xc}[\rho]$ sem que outras hipóteses sejam consideradas. Portanto, algumas outras observações devem ser feitas a respeito das possíveis parametrizações de $V_{xc}[\rho]$.

6.3.3 Parametrizações para o funcional de correlação e troca

Esboçamos aqui apenas duas das diversas aproximações possíveis para o potencial de correlação e troca. Para discussões mais aprofundadas, deve-se consultar a literatura recente da área [41, 174, por exemplo].

6.3.3.1 Local Density Approximation (LDA)

Na aproximação local da densidade (*Local Density Approximation*, LDA) [175–178], o funcional de correlação e troca é aproximado por

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (6.18)$$

na qual a função $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a chamada energia de correlação e troca, calculada numericamente, através de simulações de Monte Carlo (por exemplo) para diversas densidades eletrônicas de um gás homogêneo de elétrons (*jellium model*) [43].

A LDA é tanto mais precisa quanto mais suave é a densidade eletrônica, já que, neste caso, a energia média representada pela equação (6.18) aproxima-se mais da condição real.

6.3.3.2 Generalized Gradient Approximation (GGA)

As aproximações de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) [179–183] substituem a energia de correlação e troca, função apenas da densidade eletrônica, pela função

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (6.19)$$

ou seja, para a determinação numérica de ε_{xc} , a GGA considera também o gradiente da densidade eletrônica como informação a ser ajustada. Diferentemente da LDA, existe mais de uma versão possível para a GGA. Na presente Tese, trabalhamos com o potencial de correlação e troca proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996) [183].

6.3.4 Base para os orbitais

Para a resolução das equações de Kohn-Sham —ou de qualquer problema variacional segundo o método de Rayleigh-Ritz [170] — é necessário expandir os orbitais $\psi_i(\vec{r})$ em termos de uma base $\{\phi_k(\vec{r})\}$ de K_{max} funções, não necessariamente ortonormais, de forma que o orbital

Figura 6.1: Subdivisão do espaço em regiões intersticiais (I) e atômicas (II), dadas pelos raios de *muffin tin*, R_{MT} .

$\psi_i(\vec{r})$ é escrito linearmente como

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_k^{K_{max}} c_i^k \phi_k(\vec{r}) \quad (6.20)$$

Os coeficientes c_i^k são determinados pelos métodos usuais de resolução de problemas deste tipo [172], envolvendo a diagonalização de matrizes. Idealmente, $K_{max} \rightarrow \infty$ fornece o resultado preciso, pois significa que a função é expandida numa base completa. Na prática, deve-se adotar uma base finita.

6.3.5 O método FP-LAPW

Ondas planas são soluções da equação de Schrödinger de um elétron para potencial nulo. Assim, se considerarmos o espaço subdividido em regiões I (“intersticiais”) e II (esferas envolvendo os núcleos, ditas esferas de *muffin tin*¹), como na Figura (6.1), podemos considerar que a base $\{\phi_k\}$, na região I, longe dos centros dos núcleos, é formada por ondas planas, na forma

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{região I, intersticial}) \quad (6.21)$$

sendo $\vec{k}$ um número de onda comensurável com a célula recíproca e V o volume da célula cristalina. No entanto, para $\vec{r}$ dentro de uma esfera de *muffin tin*, onde o potencial é considera-

¹um *muffin tin*, em inglês, é uma fôrma metálica para a preparação de bolinhos do tipo *muffin*.

velmente diferente de zero, a equação (6.21) não é suficiente como base para a descrição dos orbitais $\psi(\vec{r})$. Nesta região, o método FP-LAPW descreve as funções de base $\phi_k(\vec{r})$ como

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[A_{l,m}(\vec{k}) u_l(E_c, \vec{r} - \vec{r}_c) + B_{l,m}(\vec{k}) \dot{u}_l(E_c, \vec{r} - \vec{r}_c) \right] Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{r}_c) \quad (\text{região II}) \quad (6.22)$$

onde $A_{l,m}$ e $B_{l,m}$ são coeficientes a serem determinados, u_l é uma função da energia total a partir no centro de uma esfera de *muffin tin* (energia E_c na posição $\vec{r}_c$), assim como sua derivada $\dot{u}_l$. As funções $Y_{l,m}$ são harmônicos esféricos, soluções da parte radial da equação de Schrödinger de uma partícula para um potencial do tipo coulombiano. Para a determinação de $A_{l,m}$ e $B_{l,m}$, deve haver continuidade entre as equações (6.21) e (6.22), e também entre as suas respectivas derivadas, nas interfaces entre as regiões I e II.

O raio da esfera de *muffin tin*, que chamaremos por R_{MT} , é um importante parâmetro para os cálculos ab initio realizados no presente trabalho. Quanto maior seu valor, mais informação é utilizada para a descrição dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$. No entanto, por uma série de motivos, é preferível evitar valores muito altos para R_{MT} , pois os harmônicos esféricos não são adequados para descrever a função de onda em regiões muito afastadas dos núcleos [43]. Um melhor parâmetro para avaliar a precisão dos cálculos é o produto $K_{max} \cdot R_{MT}$, que define a dimensão da base no método FP-LAPW. O produto $K_{max} \cdot R_{MT}$ é um adimensional e usualmente varia de 7 a 12.

Parte III

Resultados e discussão

7 *O sistema Fe–Cr–Mo–C*

7.1 Introdução

O sistema Fe–Cr–Mo–C é de fundamental importância para a produção e otimização de aços-ferramenta, utilizados em aplicações que requerem dureza, tenacidade e resistência ao desgaste, para temperaturas de até 600 °C. Estes aços são caracterizados pela presença de carbonetos de metais refratários, finamente dispersos em uma matriz martensítica [184, 185].

Normalmente, os carbonetos são formados pela adição de um ou mais dos elementos de liga Mo, V e W, tal que $Mo+V+W \lesssim 15 \text{ w\%}$. Além disso, em torno de 4 w% de Cr são adicionados ao material, principalmente para controlar a sua temperabilidade, mas também para evitar a presença de cementita, que afeta negativamente a resistência a corrosão em temperaturas mais altas. A fração volumétrica de carbonetos na estrutura final usualmente limita-se a algo em torno de 1%. Os carbonetos “desejáveis”, ou seja, aqueles que demonstram ser duros e estáveis e não induzem fragilização, são normalmente MC, M_6C e M_2C , sendo que, dentre estes três, o primeiro é o que apresenta maior estabilidade. O teor de carbono nominal destes aços varia entre aproximadamente 0.7 w% e 2.3 w%, dependendo, obviamente, da presença e quantidade dos elementos de liga e do método de fabricação do material (fundição ou metalurgia do pó) [184].

Além da presença dos carbonetos, para maior resistência ao desgaste torna-se necessária uma matriz dura e tenaz. Portanto, a matriz, inicialmente austenitizada, deve continuar com um teor de carbono relativamente alto após os ciclos de têmpera e revenimento. Por este motivo evita-se o uso de elementos de liga como Nb, Ta e Ti, cujos carbonetos MC são muito estáveis e removem muito do carbono da matriz, gerando uma martensita sem a dureza requerida.

Devido a sua importância, o sistema Fe–Cr–Mo–C tem, conseqüentemente, sua descrição termodinâmica bem consolidada nos bancos de dados atualmente disponíveis [22, 186–191]. Estas descrições bem estabelecidas, entretanto, excetuam algumas condições bem delimitadas, como a região da transformação eutetóide. Existem ainda outras discrepâncias no que se refere

Tabela 7.1: Fases do sistema binário C–Cr [198].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
(CCC)	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
M ₂₃ C ₆	<i>cF116</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	D8 ₄	Cr ₂₃ C ₆
M ₇ C ₃	<i>oP40</i>	<i>Pnma</i>	D10 ₁	Cr ₇ C ₃
M ₃ C ₂	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	D5 ₁₀	Cr ₃ C ₂

às seções isotérmicas calculadas para temperaturas entre 700 °C e 1000 °C. As diferenças entre os resultados experimentais e os calculados, neste caso, estão principalmente relacionadas à extensão dos campos de estabilidade dos carbonetos [192–194]. Em particular, a extensão do campo de estabilidade da austenita e a sequência de precipitação de carbonetos, para vários teores de carbono e demais elementos de liga, ainda não podem ser fielmente reproduzidos pelos bancos de dados existentes. Além disso, existem novos dados experimentais e modelamentos termodinâmicos para os subsistemas binários e ternários, que devem ser criticamente considerados e incorporados à descrição do sistema quaternário.

Assim, as discrepâncias remanescentes e as novas informações publicadas na literatura justificam a necessidade de realizar uma reavaliação crítica do sistema, conforme já mencionado por Cuppari (2005) [195].

Neste capítulo apresentamos a revisão bibliográfica referente a dados experimentais e modelamento termodinâmico no sistema Fe–Cr–Mo–C. Esmiuçamos cada um dos subsistemas binários e ternários separadamente, de modo a tornar mais clara a futura referência que a eles faremos, seguindo a linha de apresentação que adotamos para a descrição do sistema Fe–Al–Ni (Eleno, Frisk e Schneider (2006) [196]). Por fim, abordamos a descrição dos dados experimentais e otimização termodinâmica do sistema quaternário.

7.2 Sistemas binários

7.2.1 C–Cr

O binário C–Cr apresenta três carbonetos intermediários, Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ e Cr₃C₂, praticamente estequiométricos até temperaturas menores que ~ 1600 °C. As revisões publicadas para este sistema, e.g., Venkatraman e Neumann (1990) [197], costumam apresentar, em linhas tracejadas, uma certa solubilidade de carbono nestas fases, mas não há evidências experimentais para tanto. A tabela 7.1 lista as fases sólidas presentes no diagrama de equilíbrio [198].

Figura 7.1: Diagrama de fases calculado para o sistema binário Cr–C [201].

Recentemente, Mayr et al. (1999) [199] demonstraram que, para temperaturas abaixo de 1400°C , a solubilidade dos carbonetos de cromo não passa de 0.5 at%, o que justifica o modelamento destes carbonetos como compostos estequiométricos. Assim, Andersson (1987) [200] propôs modelos estequiométricos para os três carbonetos de cromo, em cada um deles empregando apenas dois sub-reticulados, um substitucional para o cromo e outro intersticial para o carbono, totalmente preenchidos. Posteriormente, Andersson (1988a) [188], ao tratar o sistema Fe–Cr–C, recomendou a adoção de um modelo de três sub-reticulados para o carboneto $M_{23}C_6$, sendo dois deles para os elementos substitucionais (Cr, Fe, V etc) e o terceiro para o carbono, totalmente preenchidos, tornando assim o carboneto um *line compound*. Lee (1992) [194] adotou o novo modelo de três sub-reticulados e realizou uma nova otimização do sistema C–Cr.

Mais recentemente, Teng et al. (2004) [201] investigaram experimentalmente o carboneto Cr_3C_2 e, com as novas informações obtidas, reotimizaram termodinamicamente todo o sistema binário. Os modelos empregados, contudo, são os mesmos já utilizados por Lee (1992) [194], e os valores dos parâmetros apresentam pouca variação em relação ao modelamento anterior. O diagrama apresentado na Figura 7.1 corresponde a esta mais recente avaliação [201], incorporando novos e antigos dados de energias de formação dos carbonetos [202–211], além de realizar novas medições.

Tabela 7.2: Fases do sistema binário C–Fe [213].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
α, δ (CCC)	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
γ (CFC)	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	A1	Cu
C (grafita)	<i>hP4</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>	A9	C (gr.)
Fe ₃ C (cementita)	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	D0 ₁₁	Fe ₃ C

Figura 7.2: Diagrama de fases calculado para o sistema binário Fe–C [212].

7.2.2 C–Fe

O diagrama de fases Fe–C, podemos sem dúvida afirmar, é um dos pilares da sociedade moderna. As primeiras propostas para a morfologia deste diagrama datam da última década do século XIX, devido a sua imensa importância tecnológica [184].

As fases esperadas para este sistema encontram-se na Tabela 7.2. Existem duas variantes para o diagrama de fases Fe–C. A primeira delas corresponde ao diagrama de equilíbrio, para o qual ocorre a precipitação de grafita a partir do líquido ou em reações no estado sólido a partir da austenita. O diagrama de fases de equilíbrio, calculado a partir do modelamento feito por Gustafson (1985) [212], é fornecido na Figura 7.2.

A segunda versão do diagrama ocorre quando, por motivos cinéticos, a precipitação de

Figura 7.3: Diagrama de fases metaestável, com a formação de cementita (Fe_3C) ao invés de grafita, calculado para o sistema binário Fe-C [152, 212].

grafita é suprimida, ocorrendo ao invés a formação de um carboneto de ferro, cementita, de composição dada por Fe_3C . Este diagrama é metaestável e, portanto, a solubilidade de carbono nas fases terminais (ferrita e austenita) é ligeiramente maior que para o equilíbrio com a grafita. Para este diagrama, adotamos novamente o modelamento realizado por Gustafson (1985) [212], com a nova descrição para a cementita feita por Hallstedt et al. (2010) [152]. O diagrama de fases resultante encontra-se na Figura 7.3.

Dada a grande importância deste principal carboneto de ferro para a indústria siderúrgica, é curioso notar que a cementita foi pouquíssimo estudada do ponto de vista termodinâmico. Em praticamente todas as bases de dados termodinâmicos contendo esta fase, ela é descrita segundo o modelo proposto por Gustafsson em 1985 [212]. O modelo em questão partia do pressuposto de que a capacidade térmica da cementita é constante com a temperatura. Além disso, Gustafson (1985) [212] desconsiderou a transição magnética da cementita, cuja temperatura de Curie havia sido observada experimentalmente já em 1934.¹

Os constantes apelos, por boa parte dos pesquisadores da área, para “introduzir mais Física no CALPHAD”, em repetidas edições do Ringberg Workshop [214] e nos encontros anuais da

¹G. Naeser (1934), *apud*. Hallstedt et al. (2010) [152].

Figura 7.4: Comparação entre os calores específicos para a cementita (Fe_3C) segundo Gustafson (1985) [212] (linha tracejada) e Hallstedt et al. (2010) [152] (linha contínua).

comunidade CALPHAD, são os grandes responsáveis pela busca de modelos mais realistas para a descrição termodinâmica de fases e compostos. É com base nessa filosofia de trabalho que Hallstedt et al. (2010) [152] propuseram uma descrição mais coerente da cementita. Os autores forneceram um modelo válido para todas as temperaturas, baseado em dados experimentais e em cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica.

Como forma de compromisso com o modelo anterior, para temperaturas acima da temperatura de Curie da cementita (485 K, ou 212 °C), o modelo proposto segue aproximadamente a descrição de Gustafson (1985) [212]. Este modelo, no entanto, não é válido abaixo de 485 K, mas dados experimentais existem há bastante tempo para esta faixa de temperaturas, e foram considerados por Hallstedt et al. (2010) [152] em seu modelo.

Para a descrição termodinâmica da cementita, Gustafson (1985) [212] assumiu um calor específico constante de $30.15 \text{ JK}^{-1}/\text{mol}$ (por mol de cementita, o que equivale a $120.6 \text{ JK}^{-1}/\text{mol}$ de C, que é o valor fornecido por Gustafson). Por outro lado, Hallstedt et al. (2010) [152] consideraram a descrição magnética da cementita desde 0 K, a partir de dados da literatura e cálculos *ab initio*, adotando uma temperatura de Curie (T_c) de 485 K e um momento magnético (β) de $1.008\mu_B$, assumindo ainda o valor $f = 0.28$ para a fração de ordenamento magnético de curto

Tabela 7.3: Fases do sistema binário C–Mo [215].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
(CCC)	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
Mo ₂ C (HCP)	<i>hP3</i>	<i>P6₃/mmc</i>	L'3	Fe ₂ N
η -MoC	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	B _i	AsTi
MoC (CFC) [Mo ₃ C ₂]	<i>oF8</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	B1	NaCl
MoC (HS)	<i>hP2</i>	<i>P$\bar{6}m2$</i>	B _h	WC
C (grafita)	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A9	C (gr.)

alcance (ver seção 4.1), ou seja, adotando o valor de f para uma estrutura CFC, mesmo considerando que a cementita apresenta uma estrutura ortorrômbica. A comparação entre os dois modelos encontra-se na Figura 7.4. Obviamente, a principal diferença entre os dois modelos acontece para temperaturas baixas (menores que 485 K). Acima da temperatura de Curie, os dois modelos são praticamente equivalentes.

7.2.3 C–Mo

Os carbonetos de molibdênio, contrariamente aos carbonetos de cromo, apresentam certa solubilidade de carbono. Os modelos termodinâmicos, conseqüentemente, contemplam esta característica, como indicado na Figura 7.5. A exceção acontece para o carboneto MoC, de estrutura hexagonal simples, tratado como um composto estequiométrico. As fases de equilíbrio do sistema encontram-se descritas na Tabela 7.3.

O modelamento de Andersson (1988) [216] baseou-se sobretudo na extensa investigação experimental de Rudy et al. (1967) [217]. O diagrama de fases resultante encontra-se na Figura 7.5. Existem quatro carbonetos estáveis. O primeiro deles é o carboneto Mo₂C, hexagonal compacto (HCP) com carbono ocupando apenas alguns dos interstícios octaédricos. Dependendo da temperatura, pode ocorrer ordenamento do carbono no reticulado intersticial. Esta característica, no entanto, não é contemplada pelo modelo termodinâmico. A seguir temos o carboneto η -MoC, também HCP, mas com possível ocupação total dos interstícios octaédricos por carbono. O carboneto MoC (CFC) é estável apenas em temperaturas altas. O último carboneto é o MoC, de estrutura hexagonal simples (HS), idêntico ao carboneto de tungstênio WC, um dos mais comumente empregados industrialmente para a produção de aços-ferramenta.

Figura 7.5: Diagrama de fases calculado para o sistema binário Mo-C [216].

Tabela 7.4: Fases do sistema binário Cr-Fe [218].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
(CCC)	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
(CFC)	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	A1	Cu
σ	<i>tP30</i>	<i>P4₂/mnm</i>	D8 _b	σ -CrFe

7.2.4 Cr-Fe

O sistema Cr-Fe é caracterizado principalmente pela presença da solução sólida substitucional CCC. O efeito ferritizante do cromo é notado pelo pequeno campo de estabilidade da solução sólida CFC (o γ -loop), para $x_{Cr} \lesssim 0.18$ e $1200\text{ K} \lesssim T \lesssim 1700\text{ K}$. Para temperaturas mais baixas, a fase intermetálica σ é estável em um pequeno intervalo de temperatura e composição no centro do diagrama de fases. Para temperaturas ainda mais baixas, a fase σ decompõe-se de maneira eutetóide, dando lugar a um domo de imiscibilidade entre duas soluções sólidas terminais CCC, ricas em ferro e cromo, respectivamente. As fases estáveis do sistema estão na Tabela 7.4.

A fase σ é uma fase tetragonal com 30 átomos distribuídos em cinco sub-redes (grupo espacial $P4_2/mnm$) [164]. Os modelamentos termodinâmicos iniciais, usualmente, agrupavam

algumas destas sub-redes e geravam modelos CEF de três sub-reticulados, com substituição de Fe por Cr em pelo menos um deles. Este tipo de formalismo ainda encontra-se presente para a fase σ nos bancos de dados comerciais.

Hertzman e Sundman (1982) [99] investigaram experimentalmente o sistema e forneceram um dos primeiros *assessments* completos. Os autores utilizaram para a fase σ um modelo de três sub-reticulados na proporção 10:4:16, com substituição de Fe e Cr apenas no último deles. Poucos anos mais tarde, Andersson e Sundman (1987) [90] reavaliaram o sistema, adotando um novo modelo para a fase σ na proporção 8:4:18, novamente com substituição de Fe e Cr apenas no terceiro. Este modelo é o atualmente utilizado na descrição das fases σ do sistema Cr–Fe e em diversos outros binários e ternários.

Mais recentemente, Houserová et al. (2002b) [164], utilizando dados ab initio para a energia de formação da fase σ , propuseram um novo modelo para este intermetálico. O modelo empregado, que adotamos aqui, é composto de dois sub-reticulados, com substituição total de Fe e Cr em ambos. A quantidade de parâmetros necessários é reduzida drasticamente, e o bom ajuste aos dados experimentais é ainda mais claro.

Lee (1993) [98] revisou alguns dos parâmetros da fase líquida, de modo a obter melhor concordância com dados experimentais nos ternários Cr–Fe–C e Cr–Fe–Ni. Os parâmetros termodinâmicos para os binários correspondentes foram inspecionados e revalidados.

Desta forma, a Figura 7.6 é o resultado da otimização termodinâmica de Andersson e Sundman (1987) [90], com as correções para a fase líquida propostas por Lee (1993) [98] e com o novo modelo para a fase σ de Houserová et al. (2002b) [164]. A recente revisão do sistema Cr–Fe, feita por Xiong et al. (2010) [219], proporcionou um modelamento termodinâmico totalmente reformulado para este binário [28], realizado pelos mesmos autores. Infelizmente não houve tempo hábil, durante a duração do projeto da presente Tese, para a análise e possível incorporação destas novas informações à base de dados do quaternário Fe–Cr–Mo–C.

7.2.5 Cr–Mo

A solução sólida CCC do sistema Cr–Mo apresenta um forte desvio positivo da idealidade, gerando um domo de imiscibilidade para temperaturas abaixo de ~ 1200 K. Acima desta temperatura, acontece a mistura completa de Cr e Mo, em uma fase CCC desordenada, até a temperatura *solidus*. Não há a formação de compostos intermediários estáveis neste sistema. Dados experimentais disponíveis para o sistema Cr–Mo foram revisados por Venkatraman e Neumann (1987) [198].

Figura 7.6: Diagrama de fases calculado para o sistema binário Fe-Cr [90, 98, 164].

Tabela 7.5: Fases do sistema binário Fe-Mo [221].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
(CCC)	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
(CFC)	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
λ -Fe ₂ Mo	<i>hP12</i>	<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	C14	MgZn ₂
R	<i>hR53</i>	...	...	R-(Co, Cr, Mo)
μ -Fe ₇ Mo ₆	<i>hR13</i>	<i>R</i> $\bar{3}m$	D8 ₅	Fe ₇ W ₆
σ	<i>tP30</i>	<i>P4</i> ₂ / <i>mnm</i>	D8 _b	σ -CrFe

O modelamento termodinâmico aqui adotado deve-se a Frisk (1991) [220], e o diagrama de fases resultante encontra-se na Figura 7.7.

7.2.6 Fe-Mo

Quatro fases intermetálicas são estáveis no binário Fe-Mo. A fase de Laves λ -Fe₂Mo (C14, na notação *Strukturbericht*) é estável para temperaturas abaixo de 1200 K. A fase μ -Fe₇Mo₆ é também estável até a temperatura ambiente. As duas fases de alta temperatura são a fase R (símbolo de Pearson *hR53*) e a fase σ , idêntica à fase homônima do sistema Cr-Fe. As fases estáveis deste sistema encontram-se na Tabela 7.5.

Figura 7.7: Diagrama de fases calculado para o sistema binário Cr–Mo [220].

O modelamento termodinâmico para este sistema foi feito inicialmente por Fernandez-Guillermet (1982) [222] e revisado por Andersson (1988b) [189]. Recentemente, Houserová, Vřešťál e Šob (2005) [33] usaram dados *ab initio* e o novo modelo para a fase σ descrito na seção 7.2.4 para reavaliar o sistema. O diagrama de fases para o sistema Fe–Mo, apresentado na Figura 7.8, é o resultado destes três modelamentos.

7.3 Sistemas ternários

7.3.1 C–Cr–Fe

O sistema C–Cr–Fe foi revisado algumas vezes recentemente, principalmente no que tange a precipitação dos carbonetos [99, 223–227]. A primeira descrição termodinâmica completa do sistema foi realizada por Andersson (1988a) [188]. Posteriormente, com a publicação de um novo *assessment* do binário C–Cr [228], a descrição termodinâmica do ternário C–Cr–Fe foi reotimizada por Lee (1992) [194]. Pouco depois, o mesmo autor modificou os parâmetros da fase líquida nos sistemas C–Fe e C–Cr–Fe [98], buscando melhor descrever dados experimentais relativos ao equilíbrio Liq + CCC e Liq + CFC. Por fim, Bratberg e Frisk (2004) [229] novamente modificaram a descrição do sistema ternário, buscando a otimização do quaternário

Figura 7.8: Diagrama de fases calculado para o sistema binário Fe–Mo [33, 189, 222].

C–Cr–Fe–V.²

As Figuras 7.9a-b demonstram a evolução do trabalho de otimização no sistema ternário C–Cr–Fe. As figuras apresentam parte da seção isotérmica a 1273 K (1000 °C) segundo Lee (1992) [194], na Figura 7.9a, e segundo Bratberg e Frisk (2004) [229], na Figura 7.9b. Da comparação das figuras, é imediatamente claro que o campo bifásico CFC + M_7C_3 é ampliado no modelo de Bratberg e Frisk (2004) [229], enquanto que o equilíbrio CFC + $M_{23}C_6$ tem seu campo reduzido. Com esta discrepância em vista, não adotamos, para a presente tese, o modelamento realizado por Bratberg e Frisk (2004) [229]. Ao invés disto, alteramos os parâmetros dos carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$, de forma a reequilibrar o seu equilíbrio com a fase CFC (ver seção 8.3.1). Um modelo alternativo para este ternário foi realizado por Kowalski et al. (1994) [227], que basearam-se em experimentos de solidificação na região da reação invariante envolvendo as fases líquida, CCC, M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Os dados destes autores foram incorporados à base de dados fornecida no apêndice E.1, mas apenas na forma de comentários, e não foram utilizados no modelamento realizado no presente trabalho.

²o trabalho de Bratberg e Frisk (2004) [229], como publicado, não traz os valores de alguns dos parâmetros, pelos motivos de confidencialidade descritos na seção 1.1 da presente tese. No entanto, por meio eletrônico, recebemos a base de dados daqueles autores, aos quais gentilmente agradecemos.

(a) Lee (1992) [194]

(b) Bratberg e Frisk (2004) [229]

Figura 7.9: Comparação entre diferentes modelamentos para a seção isotérmica a 1273 K (1000 °C) do sistema ternário C–Cr–Fe, segundo (a) Lee (1992) [194] e (b) Bratberg e Frisk (2004) [229]. Os dados experimentais são de Benz, Elliott e Chipman (1974) [223], Bungardt, Kunze e Horn (1958) [224] e Hertzman e Sundman (1982) [99].

7.3.2 C–Cr–Mo

O modelamento termodinâmico adotado para o sistema C–Cr–Mo foi aquele realizado por Qiu (1992) [230]. O modelamento deste ternário foi feito conjuntamente com o sistema quaternário C–Cr–Fe–Mo. O modelamento do sub-sistema ternário, no entanto, foi discutido em maiores detalhes posteriormente pelo mesmo autor [231].

Bratberg (2005) [232], buscando a criação de uma base de dados multicomponentes para aços ferramenta (Fe–C–Co–Cr–Mo–Si–V–W), realizou ainda alterações no ternário C–Cr–Mo sem, no entanto, reotimizar os parâmetros do ternário com dados experimentais também ternários. Assim, não vimos necessidade em adotar os valores de Bratberg (2005) [232], uma vez que estes valores não foram reotimizados para o nosso sistema de interesse e não apresentam, necessariamente, um melhor ajuste aos dados experimentais relativos ao sistema C–Cr–Mo.

Desta forma, decidimos não realizar alterações no modelamento deste ternário, assim como não adotar o novo modelamento de Bratberg (2005) [232], pois as alterações oriundas da nossa escolha de diferentes binários não parecem afetar de modo tão drástico o ternário C–Cr–Mo, conforme descreveremos na seção 8.3.2.

7.3.3 C–Fe–Mo

Para este sistema ternário, adotamos o trabalho de Andersson (1988b) [189], com o novo modelo para a fase σ de acordo com Houserová, Vřešťál e Šob (2005) [33]. Não há necessidade de alterações de parâmetros de fases estáveis no ternário. Por outro lado, decidimos alterar alguns valores para o carboneto $M_{23}C_6$, já que este apresenta solubilidade de molibdênio, mesmo sendo apenas metaestável no ternário C–Fe–Mo.

7.3.4 Cr–Fe–Mo

O modelamento termodinâmico adotado para o ternário Cr–Fe–Mo foi o realizado por Andersson e Lange (1988) [187], com apenas uma modificação, qual seja, o novo modelo para a fase σ , segundo Vřešťál, Kroupa e Šob (2006) [32]. As alterações não são tão drásticas a ponto de exigirem uma nova otimização do sistema completo. Assim, não fizemos nenhum outro ajuste a este sistema ternário.

7.4 O quaternário C–Cr–Fe–Mo

Os primeiros dados experimentais sobre o sistema quaternário C–Cr–Fe–Mo foram determinados por Cadek, Freiwillig e Hsien (1962) [233] e Bungardt, Kunze e Horn (1967) [234]. Estes dados formam, ainda hoje, a espinha dorsal para o modelamento deste sistema. Trabalhos posteriores incluem aqueles realizados por Jellinghaus (1971) [235] e por Waldenström (1977) [193].

Uma revisão completa do sistema foi realizada por Raghavan (1996) [236], reunindo toda a informação experimental disponível até então. Mais recentemente, o mesmo autor atualizou sua revisão [237], com a inclusão de informações sobre modelamentos experimentais, baseado no trabalho de Bratberg (2005) [232].

O modelamento termodinâmico deste quaternário foi iniciado por Andersson (1986) [186]. O modelamento atualmente mais aceito e utilizado nos bancos de dados comerciais é devido a Qiu (1992) [230], que partiu de uma nova otimização do binário C–Cr e do ternário C–Fe–Cr [194]. Em um trabalho anterior, Hillert e Qiu (1992) [22] haviam reotimizado o mesmo quaternário, mas, com a revisão dos binários e ternários com cromo e ferro por Lee (1992) [194], foram obrigados a revisar também o quaternário.

Mais recentemente, Kroupa et al. (2001) [238] modificaram alguns dos parâmetros relativos ao carboneto $M_{23}C_6$, visando melhorar a descrição do sistema Fe–Cr–Mo–V–C. Por motivos semelhantes, Bratberg (2005) [232] alterou os valores de parâmetros para o carboneto M_7C_3 .

No entanto, nenhum dos trabalhos citados no parágrafo anterior é capaz de descrever satisfatoriamente os dados experimentais de Cuppari (2005) [195], obtidos em nosso grupo de pesquisa. De acordo com aquele trabalho, o carboneto $M_{23}C_6$ apresenta uma estabilidade muito maior do que a prevista pelos bancos de dados.

As composições das ligas tratadas experimentalmente por Cuppari (2005) [195] estão apresentadas na Tabela 7.6. As ligas foram fundidas em forno de indução à vácuo e vazadas em coquilha de cobre sob uma atmosfera de argônio, resultando em lingotes de aproximadamente 500g de material. As amostras foram então encapsuladas a vácuo e homogeneizadas a uma temperatura de 1443 K (1170°C) por 72 horas.

As amostras foram subsequentemente submetidas a tratamentos térmicos a 1173, 1073 e 973 K (900, 700 e 600°C) por 1, 10 e 100 horas, respectivamente, seguidas de resfriamento em água. Após análises por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, não foram encontrados vestígios da presença de carbonetos, a não ser $M_{23}C_6$. Não se detectou a presença

Tabela 7.6: Composição das ligas quaternárias no sistema C–Cr–Fe–Mo, usadas no trabalho experimental de Cuppari (2005) [195].

Liga	w% C	w% Mo	w% Cr
0510	0.46±0.01	1.00±0.02	4.7±0.2
0515	0.49±0.01	1.49±0.04	4.8±0.2
0520	0.43±0.01	1.98±0.03	4.7±0.1
1010	0.86±0.01	1.00±0.04	4.9±0.2
1015	0.91±0.02	1.57±0.03	5.0±0.4
1020	0.96±0.01	2.01±0.01	4.9±0.01
1510	1.37±0.04	0.99±0.04	4.9±0.1
1515	1.46±0.01	1.51±0.04	4.9±0.2
1520	1.43±0.01	1.90±0.02	4.8±0.2

de M_7C_3 em nenhuma das amostras tratadas termicamente.

A Figura 7.10a mostra a isoterma a 1173 K, calculada usando o modelamento realizado por Qiu (1992) [230], à qual estão sobrepostas as composições das ligas de Cuppari (2005) [195]. Vemos que as ligas com ~ 0.5 w% C, para as quais não foi detectada a presença de $M_{23}C_6$, recaem, segundo o cálculo, no campo bifásico CFC + $M_{23}C_6$. Assim, o modelo de Qiu (1992) [230] prevê uma solubilidade de carbono na austenita menor do que o indicado experimentalmente, para ligas com 5 w% Cr e 1 – 2 w% Mo, de acordo com os resultados de Cuppari (2005) [195].

Por outro lado, o mesmo cálculo, realizado agora de acordo com o banco de dados de Kroupa et al. (2001) [238], revela um cenário totalmente diferente, como vemos na Figura 7.10b. De acordo com o modelamento realizado por aqueles autores, o campo bifásico CFC + $M_{23}C_6$ contrai-se, ao passo que o campo CFC + M_7C_3 domina esta região do diagrama de fases, ainda que apenas para teores de molibdênio abaixo de 2 w%.

Estas discrepâncias entre as novas revisões e o modelamento de Qiu (1992) [230], aceito e utilizado nos bancos de dados comerciais, indica a necessidade de uma atualização dos bancos de dados para este sistema quaternário. Isto é o que nos propomos a fazer no capítulo 8.

(a) Qiu (1992) [230]

(b) Kroupa et al. (2001) [238]

Figura 7.10: Seção isotérmica a 1173 K (900°C) e 5 w% Cr do sistema C–Cr–Fe–Mo, com os dados experimentais de Cuppari (2005) [195].

8 *Descrição termodinâmica do sistema Fe–Cr–Mo–C*

8.1 Introdução

A Tabela 8.1 apresenta uma visão geral das referências utilizadas como ponto de partida para o trabalho realizado no quaternário Fe–Cr–Mo–C. Todos os parâmetros relativos ao modelamento são fornecidos no apêndice E.1 na página 184, contendo todos os modelos adotados e todos os parâmetros não-nulos referentes a cada um destes modelos, na forma do arquivo .tdb resultante desta etapa do presente trabalho de doutoramento.

A seção 8.2 detalha alguns dos modelos adotados e empregados, quando foram modificados em relação ao trabalho de Qiu (1992) [230]. A seguir, na seção 8.3, detalhamos nosso trabalho de otimização termodinâmica, relatando o trabalho feito e o processo de obtenção dos resultados.

8.2 Modelos termodinâmicos

O sistema quaternário Fe–Cr–Mo–C contém três tipos de fases: líquido e soluções sólidas, intermetálicos e carbonetos. Não existem fases quaternárias, ou seja, todas as fases originam-se dos binários ou dos ternários, com solubilidade de um terceiro ou quarto elemento.

Todas as fases foram modeladas seguindo o modelo de sub-reticulados dentro do formalismo do CEF. Contribuições magnéticas à energia livre foram consideradas apenas para as soluções sólidas terminais CCC, CFC e HCP, além da cementita, Fe₃C.

8.2.1 Líquido e soluções sólidas

Para o líquido, adotamos, como de praxe, o modelo de solução substitucional, equivalente ao CEF com apenas um sub-reticulado.

Tabela 8.1: Referências utilizadas como ponto de partida ao modelamento do sistema quaternário Fe–Cr–Mo–C.

Sistema	Referência base	Revisões
Elementos puros (C, Cr, Fe, Mo)	Dinsdale (1991) [239]	
Binários		
C–Cr	Teng et al. (2004) [201]	Hallstedt et al. (2010) [152]
C–Fe	Gustafson (1985) [212]	
C–Mo	Andersson (1988) [216]	
Cr–Fe	Lee (1992) [194]	Lee (1993) [98], Houserová et al. (2002b) [164]
Cr–Mo	Frisk (1991) [220]	
Fe–Mo	Fernandez-Guillermet (1982) [222]	Andersson (1988b) [189], Houserová, Vřešťál e Šob (2005) [33]
Ternários		
C–Cr–Fe ^a	Lee (1992) [194]	Lee (1993) [98]
C–Cr–Mo	Qiu (1992) [230]	
C–Fe–Mo	Andersson (1988b) [189]	Vřešťál, Kroupa e Šob (2006) [32]
Cr–Fe–Mo	Andersson e Lange (1988) [187]	
Quaternário Fe–Cr–Mo–C ^a	Qiu (1992) [230]	

^a estes sistemas tiveram ainda parâmetros alterados na presente tese.

As fases CCC, CFC e HCP foram modeladas com dois sub-reticulados. O primeiro deles equivale ao reticulado substitucional, ocupado aleatoriamente por Fe, Cr e Mo. O segundo sub-reticulado é ocupado por carbono e por vacâncias (lacunas) constitucionais, de forma a descrever quantitativamente a proporção de sítios intersticiais/substitucionais. Por vacâncias ou lacunas, nos referimos ao sentido adotado pelo CEF, ou seja, de sítios do (sub-)reticulado não ocupados (ver a Eq. 3.4 e discussão na página 30). Assim, de forma geral, o modelo para as soluções sólidas adotado equivale à expressão

$$(\text{Cr, Fe, Mo})_1(\text{C, Va})_c \quad (8.1)$$

sendo que Va indica a possível ocupação de lacunas no reticulado intersticial e c é um coeficiente estequiométrico, ou seja, o número de sítios intersticiais por sítio substitucional. Assim, para a fases CCC, $c = 3$ e, para fase CFC, $c = 1$. Para a estrutura HCP, existem oito interstícios octaédricos por sítio da rede. No entanto, considera-se que não há ocupação simultânea de dois sítios intersticiais vizinhos ao longo da direção z , e portanto a máxima ocupação de carbono é dada por M_2C . Assim, adota-se um valor de $c = 0.5$ para a fase HCP.

A grafita é um caso especial e pode ser enquadrada nesta seção, já que não admite solubilidade de outros elementos além de carbono e, portanto, pode ser modelada com um único sub-reticulado, inteiramente preenchido por um único elemento.

8.2.2 Fases intermetálicas

As fases intermetálicas foram todas modeladas com diversos sub-reticulados substitucionais. Em nenhuma delas considerou-se a solubilidade de carbono, ou por falta de evidências experimentais a este respeito, ou por, de fato, não haver solubilidade considerável de carbono.

Em relação ao modelamento de Qiu (1992) [230], realizamos apenas uma alteração em fases intermetálicas, quanto ao modelo adotado para a fase σ , oriunda dos binários Fe–Cr e Fe–Mo. Esta fase (grupo espacial 136, $P4_2/mnm$) contém 30 átomos por célula unitária, distribuídos por cinco sub-redes cristalograficamente não-equivalentes [240]. Considerar a possibilidade de substituição atômica em todos os sub-reticulados em um modelo CEF é impraticável do ponto de vista computacional, devido ao grande número de parâmetros necessários a serem ajustados. É um hábito padronizado, em modelamentos segundo o protocolo CALPHAD, aglutinar alguns sub-reticulados de acordo com seu número de coordenação, e considerar a solubilidade de mais de um elemento em apenas alguns deles, segundo as recomendações de Hillert (1998) [20].

Assim, o modelo mais comumente utilizado para a fase σ , em banco de dados ao estilo

CALPHAD, é dado pela expressão

$$(\text{Fe})_8(\text{Cr},\text{Mo})_4(\text{Cr},\text{Fe},\text{Mo})_{18} \quad (8.2)$$

Este é o modelo adotado por Qiu (1992) [230] ao descrever o quaternário Fe–Cr–Mo–C. No entanto, usando o conceito de estabilidades de reticulado, aliado a cálculos de estrutura eletrônica, Houserová et al. (2002b) [164] sugeriram um novo modelo, simplificado e mais abrangente, para esta fase. Este modelo pode ser descrito pela expressão

$$(\text{Fe},\text{Cr},\text{Mo})_1(\text{Fe},\text{Cr},\text{Mo})_1 \quad (8.3)$$

ou seja, ele é válido para todas as composições. Do ponto de vista matemático, o modelo dado por (8.3) é equivalente a um modelo com um único sub-reticulado substitucional e, portanto, o modelamento é bastante simplificado, com uma redução drástica do número de parâmetros. Além disso, este modelo adequa-se a cálculos *ab initio*, uma vez que requer a determinação da energia de um menor número de estruturas. Assim, para o ternário Fe–Cr–Mo, é preciso determinar por primeiros princípios apenas a energia de formação de Fe, Cr e Mo puros com a estrutura da fase σ . Os demais parâmetros do modelo são ajustados aos dados experimentais, seguindo o mesmo procedimento que para qualquer outra fase. Os valores aqui adotados para a fase σ são aqueles dos trabalhos originais dos grupos da Universidade Masaryk e do Instituto de Física dos Materiais, ambos em Brno (Rep. Tcheca) [32, 33, 164].

8.2.3 Carbonetos

8.2.3.1 Cementita (Fe_3C)

O único carboneto a ter seu modelo alterado na presente tese foi a cementita. Decidimos adotar o modelo criado por Hallstedt et al. (2010) [152], considerando o magnetismo deste carboneto. Assim, ao modelo comumente adotado,

$$(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_3(\text{C}, \text{Va})_1 \quad (8.4)$$

foi acrescentada uma contribuição magnética, segundo o modelo descrito na seção 4.1, adotando uma temperatura de Curie $T_c = 485 \text{ K}$, uma magnetização $\beta = 1.008\mu_B$ e uma fração de magnetização de curto alcance $f = 0.28$.

8.2.3.2 Carbonetos quasi-estequiométricos

Os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 foram modelados utilizando os modelos usuais de compostos de linha (*line compounds*) com dois ou mais sub-reticulados. Nos primeiros, considerados substitucionais, associa-se diferentes parâmetros à presença de Fe, Cr ou Mo. O último sub-reticulado é totalmente ocupado por carbono, fazendo assim surgir o caráter de composto de linha destes modelos.

8.2.3.3 Carbonetos com solubilidade de carbono

Como usual, adotamos os modelos substitucionais para os carbonetos MC e M_2C . O carboneto MC é modelado como uma fase CFC com dois sub-reticulados, um deles rico em carbono. O carboneto M_2C , por outro lado, é descrito como uma fase HCP rica em carbono. Deve-se ter em conta que o modelo para estes dois carbonetos é o mesmo que para as fases metálicas substitucionais, ou seja, como se fossem uma única fase. Desta forma, se for necessário calcular/modelar o equilíbrio entre uma matriz FCC e o carboneto MC, deve-se indicar a *softwares* de primeira geração, como o Thermo-Calc, a presença de um domo de imiscibilidade entre estas fases. Como vimos no capítulo 5, programas termodinâmicos mais recentes, como o Pandat, verificam automaticamente a possibilidade de surgimento de domos de imiscibilidade. A solubilidade de carbono é introduzida mediante a possibilidade da presença de lacunas no sub-reticulado substitucional, ao lado de átomos de carbono.

8.3 Otimização termodinâmica

A otimização termodinâmica foi realizada com o auxílio do módulo PARROT (*Parameter Optimization*) do software Thermo-Calc, que consiste em uma implementação do algoritmo de Levenberg–Marquardt para o ajuste multidimensional de dados experimentais [12, 55]. O programa está longe de ser o ideal e mais amigável como plataforma de otimização matemática. No entanto, é um conjunto de algoritmos conveniente, já que foi escrito exatamente para otimizações termodinâmicas.

Inicialmente, foi realizada a otimização do ternário C–Cr–Fe, alterando os parâmetros de interação dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 de forma a melhor reproduzir os dados experimentais disponíveis, como descrito na seção 8.3.1. Discutimos a seguir o ternário C–Cr–Mo, verificando que a falta de informação experimental em algumas regiões deste sistema nos impede de alterar a sua descrição termodinâmica.

Tabela 8.2: Comparação entre os novos parâmetros para os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 no sistema Fe–Cr–C, obtidos no presente trabalho, com os parâmetros originais de Lee (1992) [194].

Parâmetro	Lee (1992) [194]	presente trabalho
$L_{Cr,Fe:Cr:C}^{M_{23}C_6}$	$-205342 + 141.6667T$	$-214778 + 135.961T$
$L_{Cr,Fe:Fe:C}^{M_{23}C_6}$	$-205342 + 141.6667T$	$-214778 + 135.961T$
$L_{Cr,Fe:C}^{M_7C_3}$	$-4520 - 10T$	$-4515 - 9.967T$

Uma vez realizada a etapa do modelamento dos ternários, partimos para a a otimização do quaternário C–Cr–Fe–Mo. Deve ficar claro que os dados do ternário C–Cr–Fe foram também levados em consideração para a otimização dos parâmetros do quaternário. Basicamente, alteramos valores de parâmetros do carboneto $M_{23}C_6$ de forma a obter um melhor ajuste aos dados experimentais de Cuppari (2005) [195]. A otimização do quaternário encontra-se descrita na seção 8.3.3.

O apêndice E fornece os valores para todos os parâmetros do sistema C–Cr–Fe–Mo, como resultado final da otimização realizada na presente tese, na forma de um arquivo .tdb, em linguagem usualmente utilizada para entrada de dados em *softwares* termodinâmicos.

8.3.1 C–Cr–Fe

Em virtude da adoção de um novo sistema binário C–Cr, devido a Teng et al. (2004) [201], houve a necessidade de revalidação do ternário C–Cr–Fe. A Figura 8.1a mostra a seção isotérmica a 1273 K (1000 °C), em comparação com os dados de Benz, Elliott e Chipman (1974) [223] e Bungardt, Kunze e Horn (1958) [224]. Comparando a Figura 8.1a com os resultados de Lee (1992) [194] (Fig 7.9a na página 92) e de Bratberg e Frisk (2004) [229] (Fig 7.9b), notamos que a tendência ao aumento da região bifásica CFC + M_7C_3 tornou-se mais acentuada, com o deslocamento do *tie-triangle* CFC + $M_{23}C_6$ + M_7C_3 para maiores teores de cromo. Portanto, buscamos, através da alteração dos parâmetros destes dois carbonetos, trazer este equilíbrio trifásico novamente para teores de Cr similares aos calculados por Lee (1992) [194]. Ao mesmo tempo, tentamos obter um melhor ajuste aos dados experimentais, referentes à solubilidade de carbono na fase CFC.

Assim, decidimos alterar os parâmetros $L_{Cr,Fe:Cr:C}^{M_{23}C_6}$ e $L_{Cr,Fe:C}^{M_7C_3}$. Além disso, seguindo o exemplo de Lee (1992) [194], fizemos ainda $L_{Cr,Fe:Fe:C}^{M_{23}C_6} = L_{Cr,Fe:Cr:C}^{M_{23}C_6}$, para manter a simetria de Cr e Fe no segundo sub-reticulado substitucional. A Tabela 8.2 compara os parâmetros obtidos no presente trabalho com os parâmetros originais de Lee (1992) [194].

Com os novos parâmetros fornecidos na Tabela 8.2, obtivemos o resultado ilustrado na

(a)

(b)

Figura 8.1: Resultado da otimização para a seção isotérmica a 1273 K do sistema ternário C–Cr–Fe. Em (a) está o resultado antes da otimização dos parâmetros para os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , ao passo que (b) mostra o resultado final. Os dados experimentais são de Benz, Elliott e Chipman (1974) [223], Bungardt, Kunze e Horn (1958) [224] e Hertzman e Sundman (1982) [99].

Figura 8.1b. Percebemos que trouxemos efetivamente o *tie-triangle* para menores teores de Cr e, ao mesmo tempo, conseguimos um melhor ajuste aos dados experimentais para $x_{\text{Cr}} \lesssim 0.08$. Vemos também da Tabela 8.2 que a mudança no parâmetro $L_{\text{Cr,Fe:C}}^{\text{M}_7\text{C}_3}$ foi mínima. Mesmo assim, verificamos que esta alteração é necessária para obter o resultado desejado. Com estas duas alterações, portanto, revalidamos o ternário C–Cr–Fe.

8.3.2 C–Cr–Mo

Não julgamos necessário alterar os parâmetros do sistema ternário C–Cr–Mo, como já o havíamos mencionado na seção 7.3.2, pois, apenas com as alterações nos sistemas binários, há pouca ou nenhuma variação em relação aos dados disponíveis. Em algumas regiões do diagrama de fases, surgem discrepâncias em relação ao modelamento realizado por Qiu (1993) [231]; no entanto, na ausência de evidências experimentais, não temos como reotimizar a descrição deste sistema.

Podemos ilustrar a última afirmação do parágrafo anterior com um exemplo. A isopleta com $x_{\text{C}} = 0.33$, que equivale ao pseudo-binário $\text{Cr}_2\text{C}–\text{Mo}_2\text{C}$, está ilustrada na Figura 8.2a, segundo o cálculo de Qiu (1992) [230]. Por outro lado, o trabalho realizado na presente tese fornece os resultados apresentados na Figura 8.2b. Como era esperado, as alterações nas descrições do binário C–Cr — únicas introduzidas na descrição do ternário C–Cr–Mo — geraram algumas discrepâncias com o cálculo de Qiu (1992) [230]. As principais diferenças referem-se ao equilíbrio envolvendo os carbonetos M_7C_3 , M_{23}C_6 e a fase HCP, para temperaturas de até 1000°C , e às linhas *solidus* envolvendo a fase HCP e o carboneto M_7C_3 , por volta de 1700°C . Não há dados experimentais disponíveis em nenhuma destas regiões, de modo que não há motivo para reotimização termodinâmica. Assim, decidimos manter os demais parâmetros deste ternário segundo a descrição de Qiu (1992) [230].

Para outras regiões em que dados experimentais realmente existem, a concordância com o nosso novo modelo é efetivamente a mesma que em relação ao cálculo de Qiu (1993) [231], pois as informações experimentais referem-se a regiões com maior teor de molibdênio, ou seja, mais distantes do binário C–Cr.

8.3.3 C–Cr–Fe–Mo

Para a otimização do sistema quaternário, utilizamos os dados de Bungardt, Kunze e Horn (1967) [234], Cadek, Freiwilleg e Hsien (1962) [233] e Jellinghaus (1971) [235], incluindo também os novos dados experimentais de Cuppari (2005) [195]. O ponto de partida para o

(a) Qiu (1993) [231]

(b) presente trabalho

Figura 8.2: Isopleta calculada para o sistema C–Cr–Mo, com $x_C = 0.33$, segundo (a) Qiu (1993) [231] e (b) o presente trabalho

Tabela 8.3: Parâmetros termodinâmicos para o carboneto $M_{23}C_6$ no quaternário Fe–Cr–Mo–C, em comparação aos valores originais de Qiu (1992) [230].

Parâmetro	Qiu (1992) [230]	presente trabalho
$G_{Fe:Mo:C}^{M_{23}C_6}$	$-76351 - 5.0949T$	$-78416 - 5.1078T$
$L_{Cr,Fe:Mo:C}^{M_{23}C_6}$	$-177850 + 153.905T$	$-180247 + 151.672T$

modelamento foi o cálculo de Qiu (1992) [230], juntamente com os novos parâmetros para o ternário C–Cr–Fe, descritos na seção 8.3.1.

A Figura 8.3a apresenta a seção isotérmica calculada a 1323 K (1050 °C) com 2 w% Mo, antes da otimização. Vemos que precisamos trazer o equilíbrio trifásico CFC + $M_{23}C_6$ + M_7C_3 para menores teores de cromo, para melhorar o ajuste aos dados experimentais de Bungardt, Kunze e Horn (1967) [234]. Além disso, consideramos também os dados de Cuppari (2005) [195], ou seja, ligas com 5 w% Cr. O resultado pré-otimização encontra-se na Figura 8.4a, que traz parte da seção isotérmica a 1173 K (900 °C) com 5 w% Cr. Deve ficar claro que, analisando a Tabela 7.6, as ligas de Cuppari (2005) [195] não contêm exatamente este teor de cromo, mas estão, mesmo assim, bem próximas a esta composição.

Para a otimização, escolhemos modificar os parâmetros do carboneto $M_{23}C_6$ para um melhor ajuste aos dados de Bungardt, Kunze e Horn (1967) [234] e Cuppari (2005) [195], levando também em consideração as informações experimentais de Cadek, Freiwillig e Hsien (1962) [233] e Jellinghaus (1971) [235].

Os parâmetros modificados encontram-se na Tabela 8.3, em comparação aos valores originais de Qiu (1992) [230]. Durante a otimização, tomamos o cuidado de verificar se o carboneto $M_{23}C_6$ não se estabilizava no ternário C–Fe–Mo, ao modificarmos os valores do parâmetro $G_{Fe:Mo:C}^{M_{23}C_6}$.

As Figuras 8.3b e 8.4b ilustram o resultado da otimização. Vemos que, da Figura 8.4b, não foi possível trazer o limite de solubilidade da fase CFC para os teores mais próximos aos experimentais [195]. Mesmo assim, conseguimos trazer o equilíbrio trifásico CFC + $M_{23}C_6$ + M_7C_3 para menores teores de cromo e molibdênio, como vemos nas Figuras 8.3b e 8.4b, respectivamente.

Completando a análise dos resultados experimentais de Cuppari (2005) [195], as Figuras 8.5a-b mostram o resultado da otimização para as demais temperaturas de tratamento térmico realizadas por aquele pesquisador. A Figura 8.5a exibe a seção isotérmica a 973 K (700 °C) e 5 w% Cr, ao passo que a Figura 8.5b mostra a seção a 873 K (600 °C) para o mesmo teor de cromo. Vemos que existe uma forte tendência à precipitação de M_7C_3 com o abaixamento da

temperatura. Os cálculos, no entanto, demonstram que o carboneto $M_{23}C_6$ continua presente ao lado do carboneto M_7C_3 , em equilíbrio numa matriz ferrítica. Os dados de Cuppari (2005) [195], no entanto, indicam apenas a presença de $M_{23}C_6$, não havendo sido detectada a presença do carboneto secundário.

A ausência do carboneto M_7C_3 nos resultados experimentais de Cuppari (2005) [195], no entanto, não descarta a possibilidade de sua formação, para tratamentos térmicos mais prolongados. As evidências experimentais utilizadas por Kroupa et al. (2001) [238] para o modelamento do quaternário Fe–Cr–Mo–C indicam a estabilização do carboneto M_7C_3 para tratamentos térmicos da ordem de 1000 horas (~ 42 dias), ao passo que o carboneto $M_{23}C_6$ tende a se formar como precipitado primário, mas a se dissolver ao longo do tratamento térmico [241, 242]. Por este motivo, o modelamento realizado por aqueles autores, mostrado na Figura 7.10b na página 96, priorizou estes dados experimentais. O resultado, portanto, indica uma ampla região de equilíbrio bifásico CCC + M_7C_3 , dividindo a região de estabilidade do carboneto $M_{23}C_6$ em duas partes. Os resultados de Kroupa et al. (2001) [238], no entanto, foram determinados para teores de carbono da ordem de 0.1 w%, em contraste com o teor de carbono marcadamente mais alto ($\sim 0.5 - 1.5$ w% C) das ligas de Cuppari (2005) [195]. Deste modo, a estabilidade relativa destes dois carbonetos permanece indeterminada. A grande tendência à descarbonetação durante o tratamento térmico faz com que a determinação precisa desta região do diagrama de fases seja enormemente difícil.

A Figura 8.6 também ilustra a dificuldade de precipitação secundária e dissolução de carbonetos primários neste sistema. Os dados de Cuppari (2005) [195] e Jellinghaus (1971) [235] são conflitantes a este respeito, pois os últimos indicam a presença de cementita e carboneto ξ , enquanto os primeiros acusam apenas a precipitação de $M_{23}C_6$. Novamente, é possível que, para tempos mais longos de tratamento térmico, os demais carbonetos venham a se precipitar. O alto teor de carbono, por outro lado, pode apresentar-se como um problema experimental, à medida em que há, como já ressaltamos no parágrafo anterior, uma forte tendência à descarbonetação em condições normais de tratamento térmico.

8.4 Considerações finais

Assim, concluímos satisfatoriamente o modelamento termodinâmico do sistema quaternário Fe–Cr–Mo–C, com a alteração dos sistema binário Cr–C [201], a adoção de novos modelos para a cementita no sistema Fe–C [152] e para a fase σ nos binários Fe–Cr [164] e Fe–Mo [33] e no ternário Fe–Cr–Mo [32]. Revalidamos todos os ternários e reotimizamos o sistema Fe–Cr–C,

levemente alterado devido à adoção do novo binário Cr–C. Por fim, modificamos a descrição da fase $M_{23}C_6$ no quaternário, para melhor descrever os novos dados experimentais determinados em nosso grupo de trabalho [195]. Apesar de não termos uma descrição totalmente coerente com todos os dados experimentais disponíveis, demonstramos que algumas dessas informações são conflitantes em relação à presença e sequência de precipitação de carbonetos.

De qualquer maneira, estamos convencidos de que o banco de dados para o quaternário Fe–Cr–Mo–C, fornecido no apêndice E.1, representa um avanço em relação aos bancos de dados existentes.

(a) 1323 K 1050 °C) e 2 w% Mo, antes da otimização.

(b) 1323 K 1050 °C) e 2 w% Mo, após a otimização.

Figura 8.3: Seção isotérmica do quaternário Fe–Cr–Mo–C a 1323 K (1050 °C) e 2 w% Mo, (a) antes e (b) depois da otimização dos parâmetros termodinâmicos do carboneto $M_{23}C_6$. Os dados experimentais são de Bungardt, Kunze e Horn (1967) [234].

(a) 1173 K (900 °C) e 5 w% Cr, antes da otimização.

(b) 1173 K (900 °C) e 5 w% Cr, após a otimização.

Figura 8.4: Seção isotérmica do quaternário Fe–Cr–Mo–C a 1173 K (900 °C) e 5 w% Cr, (a) antes e (b) depois da otimização dos parâmetros termodinâmicos do carboneto $M_{23}C_6$. Os dados experimentais são de Cuppari (2005) [195].

(a) 973 K (700°C) e 5 w% Cr

(b) 873 K (600°C) e 5 w% Cr

Figura 8.5: Seções isotérmicas do quaternário Fe–Cr–Mo–C com 5 w% Cr a (a) 973 K (700°C) e (b) 873 K (600°C), como resultado final da otimização. Os dados experimentais são de Cuppari (2005) [195].

Figura 8.6: Seção isotérmica do sistema Fe–Cr–Mo–C a 973 K (700°C) e 1.5 w% C. Os dados experimentais são de Jellinghaus (1971) [235] e Cuppari (2005) [195].

9 *O sistema Ni–Nb–Si*

9.1 Introdução

As ligas utilizadas para a fundição de tubos centrifugados para uso como fornos de reforma e pirólise correspondem fundamentalmente a duas classes de materiais. A primeira delas é composta de aços inoxidáveis estabilizados 20% Cr/25% Ni–Nb. A segunda classe importante são as superligas Ni–Fe–Cr (base do Inconel 660), modificadas com Nb e C, para aumentar a resistência à fluência, e Si, para aumentar a resistência à carburação [243–245]. Em ambos os casos, as ligas são operadas continuamente por longo tempo (tipicamente 10 anos) em temperaturas elevadas (entre 700 °C e 900 °C, dependendo da aplicação e da zona do forno). Desta forma, espera-se que, ao final da vida útil, estes materiais aproximem-se consideravelmente do equilíbrio termodinâmico.

Compósitos baseados em silicetos de metais refratários têm um grande potencial de aplicação como a próxima geração de materiais estruturais para temperaturas altas (acima de 1200 °C) (*ultrahigh-temperatures*). As temperaturas de operação almejadas, usualmente, superam aquelas alcançadas por superligas a base de níquel [246–249]. Outra aplicação de ponta é como material de revestimento em dispositivos micro-eletrônicos [250, 251].

A função do Nb e do C é formar partículas estáveis de NbC; sendo assim, os teores adicionados deveriam seguir a estequiometria deste carboneto. Porém, por razões de segurança, Nb é muitas vezes adicionado em excesso [243]. De maneira geral, estas ligas supersaturadas em nióbio apresentam a formação de um siliceto ternário de Nb e Ni, conhecido como fase G [252], com composição dada por $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. A fase G foi igualmente observada em experimentos de envelhecimento em aços inoxidáveis com teores consideráveis de Nb [253]. Neste caso, observou-se também a presença da fase σ do sistema Fe–Cr, além dos carbonetos característicos destes aços. Há muita controvérsia na literatura quanto ao efeito destes precipitados sobre o comportamento em serviço da liga. Alguns autores creditam a esses precipitados uma queda da ductilidade a frio observada nestas ligas após longo tempo de serviço [252]. Há portanto a

Tabela 9.1: Fases do sistema binário Nb–Ni [263].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
(CFC)	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu
(CCC)	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2	W
NbNi ₈	tI^*	...	...	...
NbNi ₃	$oP8$	$Pmmm$	D0 _a	β -Cu ₃ Ti
μ -Nb ₇ Ni ₆	$hR13$	$R\bar{3}m$	D8 ₅	Fe ₇ W ₆

necessidade de se caracterizar o equilíbrio termodinâmico envolvendo esta fase.

Faremos neste capítulo um levantamento dos modelamentos dos binários já realizados, e indicaremos as descrições adotadas para o modelamento do sistema ternário Nb–Ni–Si, apresentado no capítulo 10. Além disso, discutimos de forma um pouco mais detalhada a fase G no ternário apenas mencionado, incluindo também uma discussão sobre sua presença em outros sistemas. Por fim, apresentamos os poucos dados experimentais sobre o ternário Nb–Ni–Si utilizados no modelamento do sistema Nb–Ni–Si, a ser descrito no capítulo 10.

9.2 Sistemas binários

9.2.1 Nb–Ni

O binário Nb–Ni é de grande importância para superligas multicomponentes a base de Ni, por suas boas propriedades em altas temperaturas. Além disso, o binário é de alguma importância histórica, já que foi um dos primeiros sistemas metálicos em que fases amorfas foram sintetizadas por mistura mecânica [254]. As fases estáveis deste sistema estão indicadas na Tabela 9.1.

Diversas tentativas de modelamento termodinâmico foram levadas a cabo ao longo dos anos [255–261]. Para o presente trabalho, decidimos utilizar a recente otimização de Chen e Du (2006) [260], que leva em conta informações experimentais mais recentes [262], além de analisar criticamente os *assessments* anteriores. O diagrama de fases segundo Chen e Du (2006) [260], encontra-se na Figura 9.1.

9.2.2 Nb–Si

O sistema binário em questão é importante para ligas multicomponentes em aplicações de alta temperatura. Alguns modelamentos termodinâmicos já foram realizados [264–270],

Figura 9.1: Diagrama de fases do sistema Nb–Ni, segundo Chen e Du (2006) [260].

Tabela 9.2: Fases do sistema binário Nb–Si [271].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
(CCC)	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
Nb ₃ Si	<i>tP32</i>	<i>P4</i> ₂ / <i>n</i>	...	PTi ₃
L-Nb ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	D8 _l	Cr ₅ B ₃
H-Nb ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	D8 _m	Si ₃ W ₅
NbSi ₂	<i>hP9</i>	<i>P6</i> ₄ 22	C40	CrSi ₂
Si (diamante)	<i>cF8</i>	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	A4	C (diam.)

com diferentes modelos para as fases estáveis, estas apresentadas na Tabela 9.2. Decidimos adotar o modelamento realizado por David et al. (2006) [267], que, por sua vez, é uma revisão da descrição feita por Yang et al. (2003) [265]. Em particular, o modelo empregado para a descrição da fase H-Nb₅Si₃ é aquele usado por Fernandes et al. (2002) [264], considerando apenas substituição de Si por Nb em um dos sub-reticulados, sem a introdução de lacunas estruturais. O diagrama de fases resultante é apresentado na Figura 9.2.

9.2.3 Ni–Si

O diagrama de fases do sistema Ni–Si é de grande complexidade, apresentando diversas fases intermediárias, uma delas com três variantes em função da temperatura. Mesmo assim, dada a importância deste sistema para aplicações eletrônicas [36], existem vários modelamentos

Figura 9.2: Diagrama de fases do sistema Nb–Si, segundo David et al. (2006) [267].

Tabela 9.3: Fases do sistema binário Ni–Si [275].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Notação Strukturbericht	Protótipo
(CFC)	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	A1	Cu
β_1 -Ni ₄ Si	<i>cP4</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	L1 ₂	AuCu ₃
β_2 -Ni ₃ Si	<i>mC16</i>	...	...	GePt ₃
β_3 -Ni ₃ Si	<i>mC16</i>	...	...	GePt ₃
γ -Ni ₃₁ Si ₁₂	<i>hP14</i>	...	...	...
θ -Ni ₂ Si	<i>hP6</i>	...	...	...
δ -Ni ₂ Si	<i>oP12</i>	...	...	...
ε -Ni ₃ Si ₂	<i>oP80</i>	...	...	...
NiSi	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	B31	MnP
α -NiSi ₂	<i>cF12</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	C1	CaF ₂
Si (diamante)	<i>cF8</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	A4	C (diam.)

na literatura [165, 272–274]. A descrição adotada no presente trabalho é devida a Miettinen (2005) [272]. As fases estáveis do sistema encontram-se na Tabela 9.3, e o diagrama de fases resultante do modelamento é apresentado na Figura 9.3.

9.3 O ternário Nb–Ni–Si

O sistema ternário Nb–Ni–Si é pouquíssimo estudado. A única investigação abrangente já realizada deve-se a Gladyshevskii, Koshel’ e Skolozdra (1969) [276] que, mesmo assim,

Figura 9.3: Diagrama de fases do sistema Ni–Si, segundo Miettinen (2005) [272].

limitaram-se à determinação de uma seção isotérmica a 800 °C. Outros estudos limitam-se à caracterização cristalográfica das fases ternárias (ref. 277, por exemplo).

O diagrama proposto por Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276] encontra-se na Figura 9.4. Na temperatura mencionada, o sistema apresenta algumas fases ternárias estáveis, indicadas na Tabela 9.4. Dentre elas, apenas a fase L (uma fase de Laves hexagonal, C14) e a fase V (tetragonal) apresentam alguma solubilidade, em forma de compostos de linha (*line compounds*). As demais fases — entre elas, a fase G, de particular interesse ao presente trabalho — podem ser consideradas, na falta de maiores evidências, como compostos estequiométricos. Da Figura 9.4, percebe-se que, dentre as fases binárias, apenas a fase $\mu\text{-Nb}_7\text{Ni}_6$ apresenta uma solubilidade considerável de um terceiro elemento (no caso, Si). Assim, a fase $\mu\text{-Nb}_7\text{Ni}_6$ dissolve até cerca de 12 at% Si. A estrutura da fase ternária V não foi determinada com precisão. Por analogia a trabalhos realizados no sistema Co–Nb–Si, a estrutura da fase V foi relacionada à fase de estequiometria equivalente deste outro sistema. Por outro lado, há outra alternativa viável, tal qual indicado na Tabela 9.4, em comparação a uma fase de estequiometria parecida do sistema Co–Ge–Zr [277]. Além disso, Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276] não puderam determinar com precisão os equilíbrios envolvendo a fase H que, por este motivo, foi indicada em linhas tracejadas por aqueles autores.

Tabela 9.4: Fases ternárias do sistema Nb–Ni–Si [276].

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Protótipo
E-NbNiSi	<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>	Co ₂ Si
V- $\left\{ \begin{array}{l} \text{NbNiSi}_2 \\ \text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}_5 \end{array} \right.$	<i>tI56</i>	<i>I4/mmm</i>	Co ₃ Nb ₄ Si ₇
	<i>tI60</i>	<i>I4/mmm</i>	Co ₄ Ge ₇ Zr ₄
G-Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	<i>cF116</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Mn ₂₃ Th ₆
L-Nb(Ni _{1-x} Si _x) ₂	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	MgZn ₂
T-Nb ₄ NiSi	<i>tP12</i>	<i>P₄/mcc</i>	CoNb ₄ Si
H-Nb ₃ Nb ₂ Si	<i>cF96</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	NiTi ₂

Figura 9.4: Seção isotérmica a 1073 K (800 °C) do sistema ternário Nb–Ni–Si (experimental), adaptada de Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276].

9.3.1 A fase G

Beattie e VerSnyder (1956) [278] foram os primeiros a reportar a existência de um precipitado rico em Ni, Si e Ti em aços inoxidáveis A-286 (superligas a base de ferro). A nova fase foi

Tabela 9.5: Dados cristalográficos para a fase G–Nb₆Ni₁₆Si₇ [283].

a=11.24Å		Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$				
Si ₁	4b	$m\bar{3}m$	$x = \frac{1}{2}$	$y = \frac{1}{2}$	$z = \frac{1}{2}$	oc. = 1
Si ₂	24d	$m.mm$	$x = 0$	$y = \frac{1}{4}$	$z = \frac{1}{4}$	oc. = 1
Nb	24e	$4m.m$	$x = 0.288$	$y = 0$	$z = 0$	oc. = 1
Ni ₁	32f	$.3m$	$x = 0.121$	$y = 0.121$	$z = 0.121$	oc. = 1
Ni ₂	32f	$.3m$	$x = 0.334$	$y = 0.334$	$z = 0.334$	oc. = 1

batizada de G, por se apresentar preferencialmente em contornos de grão (*grain boundaries*) na microestrutura. No entanto, os autores não puderam determinar definitivamente a estrutura cristalina desta fase, exceto pelo fato dela ser uma fase cúbica de faces centradas. Posteriormente, Spiegel, Bardos e Beck (1963) [279] identificaram a mesma estrutura em diversos silicetos e germanetos de elementos de transição. Foi possível determinar que a estrutura desta fase contém 116 átomos por célula, em uma estrutura cristalina similar à do carboneto M₂₃C₆, idêntica à do composto Cu₁₆Mg₆Si₇. A fase G foi também identificada em diversos outros sistemas a base de alumínio ou berílio e ricos em Ni ou Co [280, 281]. A fase G voltou a ser estudada em conexão com aços inoxidáveis por Vitek (1987) [282] e Powell, Pilkington e Miller (1988) [253].

Mais recentemente, o grupo do Prof. Peter Rogl, da Universidade de Viena, realizou uma ampla investigação sobre a estrutura cristalina da fase G em diversos sistemas a base de Al e Si [273, 284–288]. Em particular, a determinação detalhada da estrutura da fase G no sistema Mn–Ni–Si [273] serviu como ponto de partida para o modelamento termodinâmico desta fase naquele sistema ternário, feita por Hu et al. (2011) [274].

Os dados da Tabela 9.5 foram adaptados da mesma fase no sistema Cu–Mg–Si [283]. É de se notar que, na determinação dos parâmetros cristalográficos da fase G no sistema Mn–Ni–Si [273], os mesmos valores foram encontrados (com a substituição de Mg por Mn e Cu por Ni), definindo assim com absoluta certeza o isomorfismo entre as fases. Esperamos que, para o nosso sistema de interesse, i.e., Nb–Ni–Si, a fase G também siga o mesmo padrão de ocupação.

Este capítulo dá atenção especial à fase G apenas porque esta fase serviu como motivação ao presente trabalho. Uma apresentação mais detalhada de todas as fases ternárias será feita no próximo capítulo, em conjunto com a apresentação dos resultados dos cálculos *ab initio*.

10 Descrição termodinâmica do sistema Nb–Ni–Si

10.1 Introdução

Neste capítulo, descreveremos inicialmente os cálculos ab initio realizados no sistema Nb–Ni–Si, que foram utilizados na descrição termodinâmica deste sistema. Esta descrição será detalhada a seguir, fazendo uso também dos dados experimentais obtidos da literatura e dos modelamentos dos binários já descritos anteriormente no capítulo 9.

Todos os cálculos ab initio foram realizados usando o método FP-LAPW, usando o potencial GGA de correlação e troca de Perdew, Burke e Ernzerhof (1996) [183], como implementado no código computacional Wien2k [43, 45, 47]. Para todas as estruturas, utilizamos $R_{MT} \cdot K_{max} = 8.0$ e uma base formada por até 100 $\vec{k}$ -pontos. Estes parâmetros não são capazes de fornecer os resultados mais precisos possíveis. No entanto, a precisão requerida pelos métodos CALPHAD, e as aproximações utilizadas para a entropia vibracional, não exigem cálculos ab initio mais detalhados. Além disso, tal escolha de parâmetros agiliza bastante os cálculos, fator fundamental para o limitado poder computacional a que nos vimos restritos durante a maior parte do tempo de execução do presente trabalho.

O modelamento CALPHAD foi feito de forma a reproduzir a seção isotérmica a 1073 K determinada por Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276]. Como será visto, ajustes de até ± 4 kJ/mol às energias de Gibbs de formação são necessários, de forma a trazer o resultado inicial do modelamento até um ponto de concordância razoável. Ao fim do capítulo, discutiremos a significância deste tipo de ajuste realizado. O resultado final do modelamento consiste em duas versões do diagrama de fases, cada um deles correspondendo a um modelo adotado para o siliceto V. Os parâmetros de todas as fases, ou seja, o resultado completo do modelamento, encontra-se no apêndice E.2.

10.2 Cálculos *ab initio*

A primeira etapa do cálculo de qualquer estrutura é a minimização dos parâmetros de rede. Com este objetivo, diversos cálculos foram realizados, com a variação do volume da célula cristalina, obtendo-se assim uma curva da energia total em função do volume. O ajuste foi feito segundo a equação de Murnaghan [289, 290], ou seja,

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{1}{B'_0 - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0}{B'_0 - 1} \right] / 14710.5 \quad (10.1)$$

na qual os coeficientes E_0 , V_0 , B_0 e B'_0 são parâmetros ajustáveis aos dados, com os seguinte significados físicos:

- E_0 : energia correspondente ao ponto de mínimo, em Ry¹. E_0 é o que convencionaremos chamar de E_{total} ao longo deste capítulo. O estado de referência para as energias totais é arbitrário, estabelecido *a priori* pelo código utilizado para os cálculos quânto-mecânicos (Wien2k).
- V_0 : volume, em r_B^3 , para o qual $E = E_0$ (r_B é o raio de Bohr, unidade atômica usual de comprimento: $1 r_B = 0.529177 \text{ \AA}$).
- B_0 : módulo de volume (*bulk modulus*), em GPa, no ponto de mínimo,

$$B_0 = \left(-V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \Big|_{V=V_0} \quad (10.2)$$

É imaterial diferenciar, neste caso, o módulo de volume isotérmico (T constante) do módulo de volume adiabático (S constante), pois os cálculos são sempre realizados no zero absoluto e, portanto, a temperatura e entropia constantes (e nulas).

- B'_0 : derivada isotérmica do módulo de volume em relação à pressão, calculada no ponto de mínimo, o que resulta em uma grandeza adimensional. Fornece uma medida da assimetria da curva.

O denominador $14710.5 = 13.605698 \times 1.602177 \times 10^{-19} \times (0.529177 \times 10^{-10})^{-3} \times 10^{-9}$ na equação (10.1) é necessário para converter B_0 de unidades atômicas (Ry/ r_B^3) para unidades macroscópicas convencionais; no caso, para GPa.

A Tabela 10.1 apresenta o resultado do ajuste para todas as estruturas calculadas, fornecendo os valores obtidos para os parâmetros E_0 , V_0 , B_0 e B'_0 em cada caso. Para as fases

¹Ry (Rydberg) é uma unidade atômica de energia, $1 \text{ Ry} = 13.605698 \text{ eV}$.

Tabela 10.1: Ajuste à equação de Murnaghan das energias em função do volume para as estruturas do sistema ternário Nb–Ni–Si.

Estrutura	n^ϕ át/cél	V_0 (r_B^3 /cél)	E_0 (Ry/cél)	B_0 (GPa)	B'_0
Nb (CCC)	1	122.204	-7640.94637	167.546	3.5767
Ni (CFC, pm)	1	72.780	-3041.65786	204.423	4.8638
Ni (CFC, fm)	1	73.291	-3041.66264	200.380	4.8409
Si (diam.)	2	278.523	-1160.13084	87.679	4.1138
E–NbNiSi	12	1146.483	-45051.35024	186.361	3.9900
V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	30	2701.556	-93583.28747	196.655	4.1390
V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₆	28	2640.202	-92422.90107	181.580	4.2397
V–Nb ₄ Si ₁₀	28	2897.347	-72728.86448	132.393	4.1236
G–Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	29	2481.774	-98573.85801	200.226	4.4174
L–NbNi ₂	12	1053.903	-54897.26202	206.555	4.3550
L–NbSi ₂	12	1149.937	-35204.35776	153.460	4.6727
L–Nb ₂ Ni ₃ Si	12	1063.915	-49974.31340	211.829	4.0541
T–Nb ₄ NiSi	12	1307.059	-68371.36229	188.321	3.9603
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	13	1673.434	-99332.05237	160.490	3.7410
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	13	1281.976	-71736.78701	195.816	4.3498
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	13	1593.894	-90133.42612	152.334	3.7195
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	13	1208.484	-62538.06334	185.361	4.4097
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	13	1612.844	-94732.80940	160.059	3.6867
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	13	1226.452	-67137.51219	198.295	4.3249
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	13	1523.264	-85534.20534	159.459	3.7777
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	13	1139.965	-57938.86620	198.021	4.3174
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	13	1361.930	-56967.39024	176.287	4.1966
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	13	1290.560	-47768.73982	171.134	4.2198
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	13	1607.466	-85210.47281	157.006	3.7802
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	13	1218.483	-57615.05975	186.036	4.3698
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	13	1336.719	-42845.43847	147.150	4.3748
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	13	1286.305	-52368.19719	185.421	4.3979
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	13	1202.890	-43169.53718	183.185	4.4966
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	13	1539.316	-80611.20928	160.350	3.8943
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	13	1150.946	-53015.30694	195.378	4.4294
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	13	1250.625	-38246.22165	153.784	4.3754

Figura 10.1: Estrutura das fases utilizadas como estados de referência para os elementos puros (a) Nb CCC (A2), (b) Ni CFC (A1) e (c) Si diamante (A4).

não cúbicas, buscamos também minimizar a energia total em relação aos parâmetros de rede. Por exemplo, as fases hexagonais e tetragonais tiveram a relação c/a otimizada. A fase E, de estrutura ortorrômbica, teve adicionalmente otimizada a relação b/a . Por fim, procedemos à relaxação das posições atômicas, permitindo sua variação (sem perder a simetria do grupo espacial). Deste modo, os valores de E_0 na Tabela 10.1 fornece os valores finais das energias para todas as estruturas.

10.2.1 Elementos puros (estados de referência)

Antes de calcular as propriedades das fases ternárias, é necessário estabelecer a superfície de referência formada pelos elementos puros em seus estados de agregação mais estáveis a 0 K, apresentados na Figura 10.1. A Tabela 10.2 fornece os valores encontrados para as energias totais e os parâmetros de rede (experimentais e calculados). Como facilmente verificado, todos os parâmetros de rede calculados apresentam um desvio de menos de 1% em relação aos valores experimentais.

Na Tabela 10.2, os símbolos “fm” e “pm” indicam estruturas ferromagnéticas e paramagnéticas, respectivamente, que correspondem aos dois cálculos realizados para o Ni cúbico de faces centradas. A 0 K, a estrutura estável do Ni CFC apresenta polarização de *spins*, e este é portanto a estrutura mais estável. O Ni (CFC, pm) é uma estrutura metaestável, como indicado por sua energia total, quase 5 mRy mais positiva que a do Ni (CFC, fm).

A minimização da energia em função do volume V da célula está apresentada na Figura 10.2, indicando o grande grau de precisão obtido com os cálculos.

Tabela 10.2: Resultados dos cálculos *ab initio* no sistema Nb–Ni–Si para os elementos puros no estado padrão de referência adotado.

Estrutura	Parâmetro de rede (Å)		Energia total (Ry/cél.)	Momento magnético (μ_B)
	exp.	calc.		
Nb (CCC)	3.300	3.306	-7640.94637	—
Ni (CFC, pm)	—	3.507	-3041.65786	—
Ni (CFC, fm)	3.520	3.515	-3041.66264	0.60316
Si (diamante)	5.430	5.486	-1160.13084	—

Figura 10.2: Estados de referência para os cálculos *ab initio*. (a) Nb bcc; (b) Si diamante; (c) Ni fcc, ferromagnético; (d) Ni fcc, paramagnético.

10.2.2 Compostos intermetálicos

10.2.2.1 Fase de Laves C14–Nb(Ni, Si)₂

Três diferentes estruturas foram calculadas para a fase hexagonal de Laves (C14). As duas primeiras foram os compostos binários NbNi₂ e NbSi₂, necessárias ao modelamento CEF de forma a descrever a solubilidade de Ni e Si observada experimentalmente [276]. Existem também dados experimentais quanto à ocupação atômica do composto ternário Nb₂Ni₃Si [283].

Figura 10.3: Estrutura da fase de Laves hexagonal C14-Nb₂Ni₃Si (branco=Nb, cinza=Ni, preto=Si).

Esta estrutura ternária também foi calculada. A Figura 10.3 apresenta uma visão esquemática da célula cristalina para esta fase. As posições cristalográficas e os parâmetros de rede otimizados, para as três fases de Laves mencionadas, encontram-se na Tabela 10.3.

10.2.2.2 Fase E–NbNiSi

A fase ortorrômbica E (ver Figura 10.4) têm como protótipo a estrutura da fase Co₂Si [283], com três posições cristalográficas não equivalentes. As duas primeiras posições nesta fase binária são ocupadas por átomos de Co. Por razões que ficarão claras após a discussão da seção 10.3.1.1.1, decidimos descrever a fase E no sistema Nb–Ni–Si como o composto estequiométrico E–NbNiSi (Nb e Ni nesta ordem). Assim, a otimização dos parâmetros de rede e das ocupações atômicas, indicada na Tabela 10.4, leva em conta esta escolha.

10.2.2.3 Fase V

Existe uma certa contradição quanto à real estrutura da fase V. Este é um composto comum a diversos sistemas a base de Si e Ge [277]. A fase V, segundo Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276], apresenta certa solubilidade. Por este motivo, decidimos criar dois modelamentos distintos. O primeiro deles é um modelo estequiométrico de composição Nb₄Ni₄Si₇. O segundo

Tabela 10.3: Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para as fases de Laves L–Nb₂Ni₃Si, L–NbNi₂ e L–NbSi₂.

C14		<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	#194
Nb ₂ Ni ₃ Si				
$a = 4.8658 \text{ \AA}$		$c = 7.6889 \text{ \AA}$		$\gamma = 120^\circ$
		x	y	z
Si	$2a$	0	0	0
Nb	$4f$	$1/3$	$2/3$	0.0583
Ni	$6h$	0.8309	0.6618	$1/4$
NbNi ₂				
$a = 4.8044 \text{ \AA}$		$c = 7.8125 \text{ \AA}$		$\gamma = 120^\circ$
		x	y	z
Ni ₁	$2a$	0	0	0
Nb	$4f$	$1/3$	$2/3$	0.0561
Ni ₂	$6h$	0.8312	0.6624	$1/4$
NbSi ₂				
$a = 4.9406 \text{ \AA}$		$c = 8.0611 \text{ \AA}$		$\gamma = 120^\circ$
		x	y	z
Si ₁	$2a$	0	0	0
Nb	$4f$	$1/3$	$2/3$	0.0513
Si ₂	$6h$	0.8288	0.6576	$1/4$

Figura 10.4: Estrutura da fase ortorrômbica E-NbNiSi (branco=Nb, cinza=Ni, preto=Si).

Tabela 10.4: Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase E-NbNiSi.

		<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>	#62
$a = 6.2703 \text{ \AA}$		$b = 3.8233 \text{ \AA}$		$c = 7.0867 \text{ \AA}$
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Nb ₁	4c	0.0150	$1/4$	0.8193
Ni ₁	4c	0.1544	$1/4$	0.4332
Si ₁	4c	0.7806	$1/4$	0.3864

modelo segue a composição $\text{Nb}_4\text{Si}_6(\text{Ni}, \text{Si})_4$, dando origem a dois compostos, $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_6$ e $\text{Nb}_4\text{Si}_{10}$. Os dois modelos são descritos a seguir.

10.2.2.3.1 V-Nb₄Ni₄Si₇ Os parâmetros de rede e as posições não equivalentes deste composto tetragonal (Figura 10.5) estão indicadas na Tabela 10.5. É de se notar que a composição desta fase difere significativamente da observada experimentalmente. Da Figura 9.4 na página 118, percebemos que a estequiometria da fase V é dada basicamente por $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}_5$. Este fato sugere que devem existir ocupações substitucionais das posições equivalentes. No entanto, a estrutura nunca foi refinada no ternário Nb–Ni–Si, não existindo, portanto, dados a respeito. Deste modo, fomos levados a utilizar os dados experimentais relativos aos parâmetros de rede da fase V e, para as ocupações atômicas, baseamo-nos nos dados para a fase equivalente $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$. Tanto os parâmetros de rede quanto as posições atômicas foram, a seguir, otimizados durante os cálculos ab initio. A Tabela 10.5 traz os resultados finais destes cálculos.

10.2.2.3.2 V-Nb₄Si₆(Ni, Si)₄ Jeitschko, Jordan e Beck (1969) [277] reportaram que, provavelmente por utilizarem diferentes composições para a determinação da estrutura e posições atômicas da fase V, Markiv et al. (1967) [291] chegaram a uma estrutura de composição próxima a NbNiSi_2 . Estes autores identificaram a fase encontrada com o protótipo $\text{Nb}_4\text{Co}_3\text{Si}_7$

Figura 10.5: Estrutura da fase tetragonal V-Nb₄Ni₄Si₇ (branco=Nb, cinza=Ni, preto=Si).

Tabela 10.5: Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase V-Nb₄Ni₄Si₇.

		<i>tI60</i>	<i>I4/mmm</i>	#139
$a = b = 12.6212 \text{ \AA}$		$c = 5.0263 \text{ \AA}$		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si ₁	4 <i>e</i>	0	0	0.2495
Si ₂	8 <i>h</i>	0.2922	0.2922	0
Nb ₁	8 <i>h</i>	0.1350	0.1350	0
Si ₃	8 <i>i</i>	0.2904	0	0
Si ₄	8 <i>j</i>	0.9066	$\frac{1}{2}$	0
Nb ₂	8 <i>j</i>	0.6918	$\frac{1}{2}$	0
Ni ₁	16 <i>k</i>	0.1481	0.6481	$\frac{1}{4}$

(símbolo de Pearson *tI56*, grupo espacial *I4/mmm*), o que, no sistema Nb–Ni–Si, gera a estrutura Nb₄Ni₃Si₇. Este composto apresenta sete posições não equivalentes, uma das quais (16*k*) apresenta solubilidade de Ni e Si (ver Tabela 10.6). Isto gera um modelo da forma Nb₄Si₆(Ni, Si)₄. Torna-se necessário, desta maneira, o cálculo de duas estruturas: V–Nb₄Ni₄Si₆, esquematizada na Figura 10.6, e V–Nb₄Si₁₀. Os parâmetros de rede e posições atômicas otimizadas de ambas as estruturas encontram-se na Tabela 10.6.

Deve-se notar que a composição observada por Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276], correspondente a Nb₃Ni₂Si₅, recai ligeiramente fora da linha de composição que vai de Nb₄Ni₄Si₆ a Nb₄Si₁₀. A composição mais próxima à observada experimentalmente equivale a Nb₄Ni₃Si₇, que é exatamente a composição do protótipo para esta fase (substituindo Ni por Co). A diferença é de aproximadamente 1.43 at%.

Figura 10.6: Estrutura da fase tetragonal V-Nb₄Ni₄Si₆ (branco=Nb, cinza=Ni, preto=Si).

Tabela 10.6: Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para as estruturas V-Nb₄Si₆(Ni, Si)₄.

<i>tI56</i>		<i>I4/mmm</i>		#139
Nb ₄ Ni ₄ Si ₆				
<i>a</i> = 12.4878 Å		<i>c</i> = 5.0177 Å		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si ₁	4 <i>c</i>	0	1/2	0
Si ₂	4 <i>e</i>	0	0	0.2541
Nb ₁	8 <i>h</i>	0.1344	0.1344	0
Si ₃	8 <i>h</i>	0.2897	0.2897	0
Si ₄	8 <i>i</i>	0.2940	0	0
Nb ₂	8 <i>j</i>	0.3082	1/2	0
Ni ₁	16 <i>k</i>	0.1444	0.6444	1/4

Nb ₄ Si ₁₀				
<i>a</i> = 12.8901 Å		<i>c</i> = 5.1680 Å		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si ₁	4 <i>c</i>	0	1/2	0
Si ₂	4 <i>e</i>	0	0	0.2558
Nb ₁	8 <i>h</i>	0.1351	0.1351	0
Si ₃	8 <i>h</i>	0.2914	0.2914	0
Si ₄	8 <i>i</i>	0.2797	0	0
Nb ₂	8 <i>j</i>	0.3080	1/2	0
Si ₅	16 <i>k</i>	0.1371	0.6371	1/4

Figura 10.7: Estrutura da fase cúbica G-Nb₆Ni₁₆Si₇ (branco=Nb, cinza=Ni, preto=Si).

Tabela 10.7: Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase G-Nb₆Ni₁₆Si₇.

		<i>cF</i> 116	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	#225
		$a = 11.3730 \text{ \AA}$		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si ₁	4 <i>b</i>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Si ₂	24 <i>d</i>	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Nb ₁	24 <i>e</i>	0.2802	0	0
Ni ₁	32 <i>f</i>	0.1141	0.1141	0.1141
Ni ₂	32 <i>f</i>	0.3309	0.3309	0.3308

10.2.2.4 Fase G-Nb₆Ni₁₆Si₇

A fase G, representada na Figura 10.7, é cúbica, de estrutura equivalente à do carboneto M₂₃C₆, importante para o sistema Fe–Cr–Mo–C, como visto nos capítulos 7 e 8. Os parâmetros de rede e as cinco posições atômicas foram otimizados e estão indicadas na Tabela 10.7.

10.2.2.5 Fase T-Nb₄NiSi

A fase T, tetragonal rica em Nb, está esquematizada na Figura 10.8. As três posições cristalográficas não equivalentes, otimizadas através dos cálculos ab initio, estão indicadas na Tabela 10.8, juntamente com os parâmetros de rede.

Figura 10.8: Estrutura da fase tetragonal T-Nb₄NiSi (branco=Nb, cinza=Ni, preto=Si).

Tabela 10.8: Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase T-Nb₄NiSi.

		<i>tP</i> 12	<i>P</i> 4/ <i>mmc</i>	#124
$a = 6.2404 \text{ \AA}$		$c = 4.9736 \text{ \AA}$		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni ₁	2 <i>a</i>	0	0	1/4
Si ₁	2 <i>c</i>	1/2	1/2	1/4
Nb ₁	8 <i>m</i>	0.1563	0.6619	0

10.2.2.6 Fase μ -(Nb, Ni)₁(Nb)₂(Nb)₂(Nb, Ni, Si)₂(Nb, Ni, Si)₆

A fase μ , oriunda do binário Nb–Ni, é uma estrutura hexagonal (grupo espacial $R\bar{3}m$, símbolo de Pearson *hR*13, protótipo Fe₇W₆). A simetria da fase permite a sua descrição como uma fase romboédrica. Para a entrada de dados no código Wien2k, ainda mais, esta conversão cristalográfica é necessária. A relação entre os parâmetros de rede hexagonais (a_h e c_h) e romboédricos (a_r e ângulo α_r) é dada por [100]

$$a_r = \sqrt{3 \left(\frac{a_h}{3} \right)^2 + \left(\frac{c_h}{3} \right)^2} \quad (10.3)$$

$$\sin \frac{\alpha_r}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c_h/a_h)^2}} \quad (10.4)$$

A Figura 10.9 apresenta esquematicamente a estrutura da fase μ . Naquela figura, cada uma das cinco posições cristalográficas não equivalentes está representada por um tom de cinza diferente. A otimização dos parâmetros de rede para todas as dezoito possíveis configurações está indicada na Tabela 10.9. Para os cálculos, consideramos a solubilidade de Nb e Ni na primeira posição e de Nb, Ni e Si nas duas últimas posições. O motivo para esta escolha é descrito na seção 10.3.1.2.4.

A otimização das posições atômicas foi feita para todas as estruturas, exceto seis delas no binário Nb–Ni, já que estas não seriam utilizadas no modelamento termodinâmico. As seis estruturas não otimizadas estão identificadas na Tabela 10.9. As estruturas μ -Nb₁Nb₂Nb₂Nb₂Nb₆

Tabela 10.9: Parâmetros de rede calculados para a fase μ –(Nb,Ni)_{3a}(Nb)_{6c}(Nb,Ni)_{6c}(Nb,Ni,Si)_{6c}(Nb,Ni)_{18h}, nos sistemas cristalográficos equivalentes hexagonal e romboédrico.

Estrutura	Hexagonal			Romboédrico	
	a_h (Å)	c_h (Å)	c_h/a_h	a_r (Å)	α_r (°)
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	5.5557	27.8305	5.0093	9.8157	32.8789
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	4.9311	27.0853	5.4928	9.4667	30.1928
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	^a 5.3166	28.9461	5.4445	10.1252	30.4418
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	^a 4.8480	26.3948	5.4445	9.2327	30.4418
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	^a 5.3376	29.0604	5.4445	10.1652	30.4418
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	^a 4.8719	26.5249	5.4445	9.2783	30.4418
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	^a 5.4020	29.4113	5.4445	10.2879	30.4418
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	^a 4.8030	26.1499	5.4445	9.1471	30.4418
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	5.1453	26.4075	5.1323	9.2902	32.1529
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	5.0480	25.9972	5.1500	9.1427	32.0514
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	5.3505	28.8238	5.3872	10.0923	30.7430
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	4.8393	26.7086	5.5191	9.3310	30.0586
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	5.1880	25.4935	4.9139	9.0103	33.4639
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	5.0618	25.7709	5.0913	9.0738	32.3919
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	4.9517	25.1835	5.0858	8.8679	32.4237
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	5.2770	28.4014	5.3822	9.9453	30.7695
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	5.2423	28.7784	5.4897	10.0589	30.2088
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	5.0850	24.8281	4.8826	8.7813	33.6601

^aa relação c_h/a_h e as posições atômicas não foram otimizadas.

e μ –Nb₁Nb₂Nb₂Nb₂Ni₆ tampouco foram utilizadas, mas representavam cálculos interessantes para comparação, já que são estruturas importantes para o modelamento do sistema binário Nb–Ni. Assim, buscamos obter valores mais precisos para estes dois compostos, mesmo sabendo que não seriam necessários ao modelo. Por outro lado, se desejássemos reavaliar também o sistema binário, deveríamos otimizar todas as estruturas, inclusive as seis que desconsideramos.

Deve-se atentar para o fato de que o resultado para as energias totais das seis fases assinaladas na Tabela 10.9, e fornecidas na Tabela 10.1, equivalem a estruturas fora do equilíbrio a 0 K. Estes valores, portanto, devem ser considerados com cuidado. As posições atômicas otimizadas para as doze estruturas em que esta etapa do cálculo foi feita encontram-se nas Tabelas 10.10, 10.11 e 10.12. Nestas Tabelas, estão indicadas as posições cristalográficas referentes à célula romboédrica. As energias das seis estruturas binárias, para as quais nem a relação c_h/a_h nem as posições atômicas foram otimizadas, foram, ainda assim, minimizadas em relação ao volume (com c_h/a_h =const.). As posições atômicas utilizadas, nos seis casos, são aquelas encontradas no Pearson's handbook [283].

Figura 10.9: Estrutura da fase romboédrica $\mu\text{-(Nb,Ni)}_{3a}(\text{Nb})_{6c}(\text{Nb,Ni})_{6c}(\text{Nb,Ni,Si})_{6c}(\text{Nb,Ni})_{18h}$ (cada tom de cinza representa uma posição cristalográfica não-equivalente, com o mais escuro equivalente à posição $18h$).

Tabela 10.10: Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase μ -(Nb, Ni)₁Nb₂Nb₂(Nb, Ni, Si)₂(Nb, Ni, Si)₆.. Os parâmetros de rede e posições atômicas referem-se à célula romboédrica.

$hR13$	$R\bar{3}m$						#166
$\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_6$ $a_r = 9.8157 \text{ \AA}$ $\alpha_r = 32.8789^\circ$	x	y	z		x	y	z
Nb ₁	3a	0	0	0	Nb ₁	3a	0
Nb ₂	6c	0.3521	0.3521	0.3521	Nb ₂	6c	0.3467
Nb ₃	6c	0.1672	0.1672	0.1672	Nb ₃	6c	0.1642
Nb ₄	6c	0.4558	0.4558	0.4558	Nb ₄	6c	0.4515
Nb ₅	18h	0.0913	0.5856	0.0913	Ni ₁	18h	0.0907
$\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_6$ $a_r = 9.2902 \text{ \AA}$ $\alpha_r = 32.1529^\circ$	x	y	z		x	y	z
Nb ₁	3a	0	0	0	Nb ₁	3a	0
Nb ₂	6c	0.3532	0.3532	0.3532	Nb ₂	6c	0.3477
Nb ₃	6c	0.1685	0.1685	0.1685	Nb ₃	6c	0.1673
Nb ₄	6c	0.4533	0.4533	0.4533	Ni ₁	6c	0.4504
Si ₁	18h	0.0903	0.5824	0.0903	Si ₁	18h	0.0873

$\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Ni}_6$ $a_r = 9.4667 \text{ \AA}$ $\alpha_r = 30.1928^\circ$	x	y	z
Nb ₁	3a	0	0
Nb ₂	6c	0.3467	0.3467
Nb ₃	6c	0.1642	0.1642
Nb ₄	6c	0.4515	0.4515
Ni ₁	18h	0.0907	0.5833

$\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{Si}_6$ $a_r = 9.1427 \text{ \AA}$ $\alpha_r = 32.0514^\circ$	x	y	z
Nb ₁	3a	0	0
Nb ₂	6c	0.3477	0.3477
Nb ₃	6c	0.1673	0.1673
Ni ₁	6c	0.4504	0.4504
Si ₁	18h	0.0873	0.5818

(continua na Tabela 10.11)

Tabela 10.11: (continuação da Tabela 10.10) Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase μ -(Nb, Ni)₁Nb₂Nb₂(Nb, Ni, Si)₂(Nb, Ni, Si)₆.. Os parâmetros de rede e posições atômicas referem-se à célula romboédrica.

$hR13$	$R\bar{3}m$						#166
$\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_2\text{Nb}_6$ $a_r = 10.0923\text{\AA}$ $\alpha_r = 30.7430^\circ$							
	x	y	z	$\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_2\text{Ni}_6$ $a_r = 9.3310\text{\AA}$ $\alpha_r = 30.0586^\circ$			
Nb ₁	3a	0	0	0	0	0	0
Nb ₂	6c	0.3525	0.3525	0.3525	0.3512	0.3512	0.3512
Nb ₃	6c	0.1680	0.1680	0.1680	0.1627	0.1627	0.1627
Si ₁	6c	0.4518	0.4518	0.4518	0.4512	0.4512	0.4512
Nb ₄	18h	0.0894	0.5851	0.0893	0.0890	0.5806	0.0890
$\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_2\text{Si}_6$ $a_r = 9.0103\text{\AA}$ $\alpha_r = 33.4639^\circ$							
	x	y	z	$\mu\text{-Ni}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_6$ $a_r = 9.0738\text{\AA}$ $\alpha_r = 32.3919^\circ$			
Nb ₁	3a	0	0	0	0	0	0
Nb ₂	6c	0.3546	0.3546	0.3546	0.3503	0.3503	0.3503
Nb ₃	6c	0.1716	0.1716	0.1716	0.1640	0.1640	0.1640
Si ₁	6c	0.4552	0.4552	0.4552	0.4509	0.4509	0.4509
Si ₂	18h	0.0966	0.5771	0.0966	0.0925	0.5888	0.0925

(continua na Tabela 10.12)

Tabela 10.12: (continuação da Tabela 10.11) Posições atômicas e parâmetros de rede otimizados para a fase $\mu-(\text{Nb}, \text{Ni})_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2(\text{Nb}, \text{Ni}, \text{Si})_2(\text{Nb}, \text{Ni}, \text{Si})_6$. Os parâmetros de rede e posições atômicas referem-se à célula romboédrica.

$hR13$	$R\bar{3}m$			#166		
$\mu\text{-Ni}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Ni}_2\text{Si}_6$						
$a_r = 8.8679 \text{ \AA}$	$\alpha_r = 32.4237^\circ$			$\mu\text{-Ni}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_2\text{Nb}_6$		
	x	y	z	$a_r = 9.9453 \text{ \AA}$	$\alpha_r = 30.7695^\circ$	
				x	y	z
Ni ₁	3 <i>a</i>	0	0	Ni ₁	3 <i>a</i>	0
Nb ₁	6 <i>c</i>	0.3474	0.3474	Nb ₁	6 <i>c</i>	0.3494
Nb ₂	6 <i>c</i>	0.1649	0.1649	Nb ₂	6 <i>c</i>	0.1659
Ni ₂	6 <i>c</i>	0.4506	0.4506	Si ₁	6 <i>c</i>	0.4523
Si ₁	18 <i>h</i>	0.0914	0.5848	Nb ₃	18 <i>h</i>	0.5875
$\mu\text{-Ni}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_2\text{Ni}_6$						
$a_r = 10.0589 \text{ \AA}$	$\alpha_r = 30.2088^\circ$			$\mu\text{-Ni}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_2\text{Si}_6$		
	x	y	z	$a_r = 8.7813 \text{ \AA}$	$\alpha_r = 33.6601^\circ$	
				x	y	z
Ni ₁	3 <i>a</i>	0	0	Ni ₁	3 <i>a</i>	0
Nb ₁	6 <i>c</i>	0.3411	0.3411	Nb ₁	6 <i>c</i>	0.3538
Nb ₂	6 <i>c</i>	0.1747	0.1747	Nb ₂	6 <i>c</i>	0.1611
Si ₁	6 <i>c</i>	0.4380	0.4380	Si ₁	6 <i>c</i>	0.4549
Ni ₂	18 <i>h</i>	0.0904	0.5880	Si ₂	18 <i>h</i>	0.5856

10.2.3 Energias de formação a 0 K

Estabelecida a superfície de referência e calculadas as energias totais dos compostos ternários no sistema Nb–Ni–Si, precisamos determinar as energias de formação de cada um deles. Estes serão os valores a serem levados ao modelamento termodinâmico. A determinação da energia de formação a 0 K é feita facilmente, segundo a expressão abaixo:

$$\Delta^f U^\phi = \frac{E_{total}^\phi}{n^\phi} - \sum_i v_i \frac{E_{total}^i}{n^i} \quad (10.5)$$

em que $\Delta^f U^\phi$ é a energia de formação do composto ϕ , E_{total}^ϕ é a sua energia total, calculada como descrito anteriormente, e n^ϕ é o número de átomos por célula cristalina (primitiva) desta estrutura, fornecidos na Tabela 10.1. O estado de referência é dado pelo somatório na equação (10.5), sendo que os v_i representam os coeficientes estequiométricos que indicam a proporção de cada elemento na composição da fase ϕ . Por fim, E_{total}^i é a energia total e n^i é o número de átomos i por célula na estrutura adotada como estado de referência para este elemento.

Podemos exemplificar esta cálculo para estrutura L–Nb₂Ni₃Si. Neste caso, teremos

$$\Delta^f U^L = \frac{E_{total}^L}{12} - \left(\frac{1}{3} E_{total}^{Nb-ccc} + \frac{1}{2} E_{total}^{Ni-cfc-pm} + \frac{1}{6} \frac{E_{total}^{Si-diam.}}{2} \right) \quad (10.6)$$

e os valores a serem substituídos na Eq. (10.6) são lidos da Tabela 10.1.

As energias de formação, para todas as estruturas calculadas, encontram-se na Tabela 10.13. Deve-se reparar que o estado de referência adotado para o níquel CFC é o composto paramagnético, que não é estável. Este estado foi escolhido como referência porque é também aquele adotado pelo método CALPHAD, no qual a contribuição magnética à energia livre de Gibbs é modelada separadamente, de acordo com o modelo de Inden-Hillert-Jarl [49, 95] (ver seção 4.1).

10.2.3.1 Energias de formação para a fase μ

Os resultados do modelamento das estruturas relativas à fase μ são particularmente interessantes. Schön e Tenório (1996) [292] já haviam notado que a solidificação de ligas comerciais Fe–Nb, com teores de silício de até 1.5 w%, ocorre com um coeficiente de partição tal que $x_{Si}^\mu > x_{Si}^{liq}$, para composições em que se espera a formação da fase μ -Fe₇Nb₆. Assim, pode-se concluir que a fase μ no sistema Fe–Nb é estabilizada com a adição de silício. Os cálculos *ab initio* do presente trabalho indicam o mesmo efeito para o sistema Nb–Ni. A Figura 10.10a

Tabela 10.13: Energias totais e de formação das estruturas calculadas para o sistema ternário Nb–Ni–Si. Os estados de referência adotados são aqueles para os quais $\Delta^f U = 0$ na tabela.

Estrutura	$\Delta^f U$		
	(mRy)	(eV)	(kJ/mol)
Nb (CCC)	0	0	0
Ni (CFC, pm)	0	0	0
Ni (CFC, fm)	-4.776	-0.0650	-6.270
Si (diam.)	0	0	0
E–NbNiSi	-55.969	-0.7615	-73.473
V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	-51.258	-0.6974	-67.289
V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₆	-45.792	-0.6230	-60.113
V–Nb ₄ Si ₁₀	0.532	0.0072	0.698
G–Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	-41.245	-0.5612	-54.144
L–NbNi ₂	-17.805	-0.2422	-23.373
L–NbSi ₂	-4.076	-0.0555	-5.351
L–Nb ₂ Ni ₃ Si	-37.493	-0.5101	-49.218
T–Nb ₄ NiSi	-28.729	-0.3909	-37.714
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	19.268	0.2621	25.294
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	-16.558	-0.2253	-21.736
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	23.054	0.3137	30.264
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	-5.277	-0.0718	-6.927
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	15.764	0.2145	20.694
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	-17.611	-0.2396	-23.118
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	17.844	0.2428	23.424
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	-12.306	-0.1674	-16.154
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	-28.701	-0.3905	-37.677
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	-23.055	-0.3137	-30.266
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	5.241	0.0713	6.880
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	-19.222	-0.2615	-25.234
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	-14.096	-0.1918	-18.505
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	-36.045	-0.4904	-47.317
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	-29.661	-0.4036	-38.938
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	3.319	0.0452	4.357
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	16.493	0.2244	21.651
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	-19.611	-0.2668	-25.745

demonstra a relação entre as energias de formação das diferentes estruturas em função do elemento ocupando a posição 18*h*. Esta posição é a de menor número de coordenação dentre as cinco não-equivalentes [293]. Espera-se que a posição 18*h* seja aquela preferencialmente ocupada por Si. De fato, da Figura 10.10a, as energias de formação para as configurações com Si na posição 18*h* são as mais estáveis.

A Figura 10.10b ilustra o efeito das ocupações da posição 18*h* sobre o volume de equilíbrio das estruturas. Como esperado, para acomodar átomos de Nb nesta posição, os parâmetros de

Figura 10.10: (a) Energias de formação e (b) volumes das estruturas calculadas para a fase μ em função da ocupação da posição cristalográfica $18h$. (c) Energia de formação vs. volume utilizando os mesmos dados (a reta tracejada é um ajuste linear aos dados).

rede devem ser muito maiores. A relação entre energia de formação e volume, no entanto, não é totalmente linear, como indicado na Figura 10.10c. Ainda assim, uma leve correlação positiva é discernível, uma vez que os pontos distribuem-se em dois grandes grupos: (1) com Nb na posição 18h (energia positiva, volumes maiores) ou (2) com Ni ou Si naquela posição (energia negativa, volumes menores). A única exceção nesta tendência é a estrutura $\mu\text{-Ni}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Si}_2\text{Ni}_6$, que apresenta uma energia de formação positiva.

10.2.4 Entropias vibracionais

A aproximação de altas temperaturas para a energia livre vibracional, descrita na seção 4.3, foi aplicada a todos os compostos aqui calculados. O resultado encontra-se na Tabela 10.14, onde estão indicadas a temperatura de Debye, θ , e a entropia molar vibracional, $\Delta^{vib}S_m$. Para a determinação de θ , foi utilizada a equação (4.64), com os dados fornecidos na Tabela (10.1) e nas primeiras colunas da Tabela (10.14). A entropia vibracional é obtida a partir da equação (4.84). O valor adotado para o coeficiente de Poisson, para todas as estruturas, foi aquele determinado por Moruzzi, Janak e Schwarz (1988) [150], ou seja, $\sigma = 0.364$.

A última coluna da Tabela (10.14) traz a relação

$$T_h = \frac{\Delta^f U_m}{\Delta^{vib} S_m} \quad (10.7)$$

que tem Kelvin por unidades, ou seja, pode ser interpretada como uma temperatura hipotética. T_h indica a temperatura em que o termo $\Delta^h G_m = \Delta^f U_m - T \Delta^{vib} S_m$ muda de sinal. A importância da grandeza $\Delta^h G_m$ ficará mais clara ao utilizarmos os valores de $\Delta^f U_m$ e $\Delta^{vib} S_m$ no modelamento CALPHAD. De qualquer maneira, podemos nos antecipar e afirmar que os termos $\Delta^h G_m$ fornecem os parâmetros de interação do modelamento termodinâmico. Se temos $\Delta^h G_m > 0$ para um dado valor da temperatura T , o efeito é uma desestabilização da fase. O contrário ocorre quando $\Delta^h G_m < 0$.

As estruturas estáveis a 0 K são aquelas para as quais $\Delta^f U_m < 0$. Espera-se que, na maior parte dos casos, com o aumento da temperatura, a estabilidade de uma estrutura seja reduzida. Em outras palavras, espera-se que $\Delta^{vib} S_m < 0$, como visto na Figura 10.11a. Isto, entretanto, nem sempre ocorre: uma situação delicada acontece quando $\Delta^{vib} S_m > 0$, como visto na Figura 10.11b. Com o aumento da temperatura, a estrutura $\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_6$ torna-se cada vez mais estável. Neste caso, como $\Delta^f U_m > 0$, o efeito de $\Delta^h G_m$ é desestabilizante até uma temperatura $T_h = 78920.8$ K. Acima desta temperatura, a estrutura torna-se estável, de acordo com o modelamento dado por $\Delta^h G_m$. Neste caso particular, T_h é suficientemente alta, de modo a não

Tabela 10.14: Temperaturas de Debye e entropias vibracionais das estruturas calculadas no ternário Nb–Ni–Si. Os estados de referência adotados são aqueles para os quais $\Delta^{vib}S_m = 0$.

Estrutura	M_m (g/mol)	V_m (cm ³ /mol)	θ (K)	$\Delta^{vib}S_m$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	T_h (K)
Nb (CCC)	92.906	10.905	309.75	0	—
Ni (CFC, pm)	58.693	6.495	394.84	0	—
Ni (CFC, fm)	58.693	6.540	391.37	0.2200	-28494.1
Si (diam.)	28.085	12.428	416.52	0	—
E–NbNiSi	59.895	8.526	390.51	-1.2985	56583.5
V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	53.533	8.036	420.15	-2.5422	26468.7
V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₆	55.351	8.415	400.10	-1.4886	40383.3
V–Nb ₄ Si ₁₀	46.606	9.234	378.13	0.3013	2317.8
G–Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	58.384	7.637	402.52	-1.4115	38357.8
L–NbNi ₂	70.098	7.837	374.73	-0.7142	32728.8
L–NbSi ₂	49.692	8.552	389.24	-0.7731	6921.2
L–Nb ₂ Ni ₃ Si	64.996	7.912	394.72	-1.7881	27525.2
T–Nb ₄ NiSi	76.401	9.720	355.25	-1.1786	31998.3
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	92.906	11.487	305.79	0.3205	78920.8
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	77.116	8.800	354.64	-0.5819	37356.1
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	87.643	10.941	304.26	1.3775	21970.0
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	71.852	8.296	353.96	0.3977	-17419.3
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	90.275	11.071	307.90	0.6147	33667.4
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	74.484	8.419	360.46	-0.5220	44285.0
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	85.011	10.456	313.70	1.0813	21663.4
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	69.220	7.825	369.13	-0.1834	88104.1
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	62.989	9.349	376.09	-1.4315	26320.6
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	57.726	8.859	383.63	-0.9945	30432.1
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	82.934	11.034	317.99	0.4818	14279.8
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	67.143	8.364	367.33	-0.3222	78314.3
μ –Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	53.017	9.176	373.37	-0.1137	162783.8
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	60.357	8.830	390.30	-1.8905	25029.2
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	55.094	8.257	401.54	-1.6670	23357.9
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	80.302	10.567	324.23	0.4626	9418.9
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	64.512	7.901	380.41	-0.7292	-29692.0
μ –Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	50.385	8.585	387.22	-0.5561	46294.0

Figura 10.11: Energias livres vibracionais relativas à mistura mecânica dos elementos puros a mesma temperatura. (a) $\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Ni}_6$; (b) $\mu\text{-Nb}_1\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_2\text{Nb}_6$. As linhas cheias indicam a aproximação de alta temperatura.

criar uma estabilização da fase em temperaturas fisicamente razoáveis. De todas as estruturas calculadas, a única situação merecedora de alguma preocupação é o composto V-NbSi_{10} , para o qual $T_h = 2317.8$ K. Ainda que este valor de T_h seja alto o suficiente para o modelamento do ternário Nb–Ni–Si, deve-se tomar algum cuidado ao extrapolar este valor para sistemas multi-componentes.

10.3 Modelamento termodinâmico

Valores para cada um dos compostos calculados de maneira *ab initio* foram utilizados diretamente para o modelamento termodinâmico do ternário Nb–Ni–Si. De forma a simplificar a apresentação, adotaremos, nesta seção, a seguinte convenção. Para uma fase ϕ qualquer, a superfície de referência, no CEF, é dada pela equação (3.9), em função das energias dos compostos terminais, conforme a Eq. (3.10). Cada uma das energias $^{\circ}G_{i;j;\dots}^{\phi}$ é escrita em relação ao estado padrão de referência (ver seção 2.1). Neste capítulo, no entanto, adotaremos, como estado de referência, a mistura mecânica dos elementos puros na mesma temperatura e pressão que a fase ϕ . Com isso, eliminamos a necessidade de constante referência às energias dos elementos puros, simplificando assim as equações. Deve-se notar, de qualquer forma, que a base de dados fornecida no apêndice E.2 continua a utilizar o estado de referência padrão.

10.3.1 Modelos adotados e parâmetros iniciais

Como havia sido mencionado na seção 10.2.4, os parâmetros de interação referentes à superfície de referência do CEF são dados pela grandeza

$$\Delta^h G_m = \Delta^f U_m - T \Delta^{vib} S_m \quad (10.8)$$

sendo que $\Delta^f U_m$ e $\Delta^{vib} S_m$ são lidos diretamente das Tabelas 10.13 e 10.14, respectivamente. Portanto, desconsideramos qualquer efeito da pressão e da temperatura sobre a energia de formação. Com isso, não incluímos os efeitos de dilatação térmica. Detalhamos, a seguir, o procedimento adotado caso a caso.

10.3.1.1 Compostos estequiométricos

10.3.1.1.1 Fase E Uma aplicação imediata dos cálculos *ab initio*, fundamental ao presente projeto, é a possibilidade que eles fornecem de clarificar modelos termodinâmicos. A fase E, de estrutura ortorrômbica e três posições cristalográficas não-equivalentes, tem por protótipo a estrutura binária Co_2Si . Para o modelamento CALPHAD, existem pelo menos duas alternativas para a descrição a ser adotada para a fase equivalente no sistema Nb–Ni–Si. Uma delas é aglutinar as duas primeiras posições não equivalentes, criando assim um modelo CEF dado por $(\text{Nb}, \text{Ni})_2(\text{Si})_1$. Isto exigiria o cálculo das energias de formação das estruturas hipotéticas Nb_2Ni e Ni_2Si . Outra alternativa é a criação de um modelo estequiométrico de três sub-reticulados, na forma $(\text{Nb})_1(\text{Ni})_1(\text{Si})_1$ ou $(\text{Ni})_1(\text{Nb})_1(\text{Si})_1$, o que exigiria a comparação entre os compostos E–NbNiSi e E–NiNbSi. Esta segunda opção é fisicamente mais coerente, pois os dados de Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276] indicam que a solubilidade desta fase é restrita, e um modelo estequiométrico parece ser a opção mais adequada.

Desta forma, realizamos o cálculo preliminar destes dois compostos, E–NbNiSi e E–NiNbSi. Após o cálculo, notamos que Nb e Ni (nesta ordem) nas duas primeiras posições mantêm os parâmetros de rede da fase E dentro de um erro menor que 4% em relação aos valores experimentais [276]. Além disso, a energia total da fase E–NiNbSi é em torno de 0.5 Ry maior que a energia da fase E–NbNiSi, desestabilizando consideravelmente esta estrutura, como pode ser visto na Figura 10.12. Deste modo, podemos adotar com segurança um modelo CALPHAD com Nb no primeiro sub-reticulado e Ni no segundo. Por este motivo, na seção 10.2.2.2, indicamos apenas as ocupações relativas à estrutura E–NbNiSi. Assim, com os dados das Tabelas 10.13 e 10.14,

$$^{\circ}G_{\text{Nb:Ni:Si}}^E = (-73473.3526 + 1.2985T) \text{ J mol}^{-1} \quad (10.9)$$

Figura 10.12: Otimização do volume das estruturas (a) E-NbNiSi e (b) E-NiNbSi, mantendo as relações c/a e b/a constantes e iguais às observadas experimentalmente [277].

10.3.1.1.2 Fases G e T O modelamento adotado para estas fases é simplesmente o modelo CEF dado pela estequiometria da fase, sem maior detalhamento: $(\text{Nb})_6:(\text{Ni})_{16}:(\text{Si})_7$ para a fase G e $(\text{Nb})_4:(\text{Ni})_1:(\text{Si})_1$ para a fase T. Assim, temos, para os parâmetros de interação, a partir das Tabelas 10.13 e 10.14,

$$^{\circ}G_{\text{Nb:Ni:Si}}^G = (-54\,144.8705 + 1.4115T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.10)$$

e

$$^{\circ}G_{\text{Nb:Ni:Si}}^T = (-37713.834 + 1.1787T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.11)$$

10.3.1.1.3 Fase V-Nb₄Ni₄Si₇ No caso da fase V estequiométrica, o modelo termodinâmico considerado é também estequiométrico, ou seja, simplesmente $(\text{Nb})_4:(\text{Ni})_4:(\text{Si})_7$. O parâmetro de interação para a superfície de referência desta fase é então

$$^{\circ}G_{\text{Nb:Ni:Si}}^{\text{V-Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7} = (-67288.9969 + 2.5523T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.12)$$

10.3.1.2 Compostos de linha e soluções sólidas

10.3.1.2.1 Fase CFC Na seção 2.4, descrevemos uma proposta metodológica para a determinação de um parâmetro de excesso de uma solução ternária. A equação (2.35) ajusta-se perfeitamente ao caso da fase CFC no sistema Nb-Ni-Si. Os binários adotados fornecem, como

parâmetros para esta fase, os seguintes valores (ver apêndice E.2):

$$\begin{aligned}
 G_m^{CFC} = & x_{\text{Nb}} \left({}^\circ \overline{G}_{\text{Nb}}^{CFC} + 13500 + 1.7T \right) + x_{\text{Ni}} {}^\circ \overline{G}_{\text{Ni}}^{CFC} + x_{\text{Si}} \left({}^\circ \overline{G}_{\text{Si}}^{CFC} + 51000 - 21.8T \right) + \\
 & + x_{\text{Nb}} x_{\text{Ni}} [(-36499 - 15.24689T) + 94812 (x_{\text{Nb}} - x_{\text{Ni}})] + \\
 & + x_{\text{Ni}} x_{\text{Si}} [(-205000 + 30T) + (-52000 + 20T) (x_{\text{Nb}} - x_{\text{Ni}})] + \\
 & + x_{\text{Nb}} x_{\text{Ni}} x_{\text{Si}} L_{\text{NbNiSi}}^{CFC} \quad (\text{J mol}^{-1}) \quad (10.13)
 \end{aligned}$$

sendo que o valor do parâmetro L_{NbNiSi}^{CFC} é inicialmente desconhecido.

Da equação (10.13), notamos que, no binário Nb–Si, a fase CFC é descrita como uma solução ideal. Isto acontece porque a fase não é estável neste binário e, portanto, não é necessária ao modelamento. Desta maneira, $L_0^{\text{NbSi},CFC} = L_1^{\text{NbSi},CFC} = 0$. Portanto, fazendo a identificação $A = \text{Ni}$, $B = \text{Nb}$ e $C = \text{Si}$ e igualando a zero o coeficiente do termo $x_B x_C$ na equação (2.35), chegamos a

$$L_{\text{NbNiSi}}^{CFC} = L_{\text{NiNbSi}}^{CFC} = -L_1^{\text{NiNb},CFC} - L_1^{\text{NiSi},CFC} = L_1^{\text{NbNi},CFC} - L_1^{\text{NiSi},CFC} \quad (10.14)$$

A última igualdade na expressão (10.14) vem da própria definição do modelo de solução sub-regular. Substituindo os valores numéricos da equação (10.13) na equação (10.14), calculamos finalmente o parâmetro de interação de excesso para a fase CFC no ternário Nb–Ni–Si:

$$L_{\text{NbNiSi}}^{CFC} = (146812 - 20T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.15)$$

O termo de excesso dado pela Eq. (10.15) tem o efeito de aumentar a região de instabilidade da fase CFC para temperaturas mais baixas que $146812/20 = 7340.6$ K. Este parâmetro foi adicionado diretamente ao modelamento da fase CFC no sistema Nb–Ni–Si. O modelamento desta fase prediz um domo de imiscibilidade meta-estável no ternário, com uma temperatura máxima de 3400 K no binário Nb–Ni, em $x_{\text{Nb}} = 0.845$. A Figura 10.13 apresenta as linhas espinodais da fase CFC para diversas temperaturas (ver seção 2.4 e apêndice C).

10.3.1.2.2 Fase de Laves Como indicado no diagrama de fases experimental (Figura 9.4), a fase de Laves ternária (L) apresenta solubilidade de Ni e Si, comportando-se praticamente como um composto de linha. Como discutido na seção 10.2.2.1, espera-se que os átomos de Nb encontrem-se apenas na posição $4f$ da rede [294] (ver Tabela 10.3). Deste modo, decidimos adotar um modelo CEF de dois sub-reticulados na forma

$$(\text{Nb})_{1/3} : (\text{Ni}, \text{Si})_{2/3} \quad (10.16)$$

Figura 10.13: Linhas espinodais da fase cúbica de faces centradas no sistema Nb–Ni–Si (temperaturas em Kelvin) A temperatura crítica ocorre no binário Nb–Ni, a 3400 K e $x_{\text{Nb}} = 0.845$.

Portanto, é necessário calcular as energia dos compostos terminais $\text{Nb}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}$ e $\text{Nb}_{1/3}\text{Si}_{2/3}$, para determinar os parâmetros ${}^\circ G_{\text{Nb:Ni}}^L$ e ${}^\circ G_{\text{Nb:Si}}^L$ do modelo termodinâmico, que é dado por

$$G_m^L = y_{\text{Nb}}^{(1)} y_{\text{Ni}}^{(2)} {}^\circ G_{\text{Nb:Ni}}^L + y_{\text{Nb}}^{(1)} y_{\text{Si}}^{(2)} {}^\circ G_{\text{Nb:Si}}^L + y_{\text{Nb}}^{(1)} y_{\text{Ni}}^{(2)} y_{\text{Si}}^{(2)} L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L + RT \left[\frac{1}{3} \left(y_{\text{Nb}}^{(1)} \ln y_{\text{Nb}}^{(1)} \right) + \frac{2}{3} \left(y_{\text{Ni}}^{(2)} \ln y_{\text{Ni}}^{(2)} + y_{\text{Si}}^{(2)} \ln y_{\text{Si}}^{(2)} \right) \right] \quad (10.17)$$

No entanto, como $y_{\text{Nb}}^{(1)} = 1$ identicamente, o modelo é simplificado para

$$G_m^L = y_{\text{Ni}}^{(2)} {}^\circ G_{\text{Nb:Ni}}^L + y_{\text{Si}}^{(2)} {}^\circ G_{\text{Nb:Si}}^L + \frac{2}{3} RT \left(y_{\text{Ni}}^{(2)} \ln y_{\text{Ni}}^{(2)} + y_{\text{Si}}^{(2)} \ln y_{\text{Si}}^{(2)} \right) + y_{\text{Ni}}^{(2)} y_{\text{Si}}^{(2)} L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L \quad (10.18)$$

Das Tabelas 10.13 e 10.14, obtemos imediatamente

$${}^\circ G_{\text{Nb:Ni}}^L = (-23\,373 + 0.7142T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.19)$$

e

$${}^\circ G_{\text{Nb:Si}}^L = (-5\,351 + 0.7731T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.20)$$

Para a determinação do parâmetro de excesso $L_{\text{Nb:Ni, Si}}$, calculamos a energia de forma-

ção para uma composição dada por $\text{Nb}_2\text{Ni}_3\text{Si}$, para a qual Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276] determinaram os parâmetros de rede. A energia de formação desta fase a 0 K foi calculada por primeiros princípios, assim como para os compostos terminais. A composição ternária calculada corresponde a descrevê-la no CEF como $(\text{Nb})_{1/3} : (\text{Ni}_{3/4} \text{ Si}_{1/4})_{2/3}$, ou seja, $y_{\text{Ni}}^{(2)} = 3/4$ e $y_{\text{Si}}^{(2)} = 1/4$. Portanto, a 0 K, podemos escrever, para esta composição, a partir da equação (10.18),

$$G_m^{L-\text{Nb}_2\text{Ni}_3\text{Si}} = \frac{3}{4} {}^\circ G_{\text{Nb:Ni}}^L + \frac{1}{4} {}^\circ G_{\text{Nb:Si}}^L + \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L \quad (10.21)$$

e assim, uma primeira aproximação para o parâmetro de excesso $L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L$ pode ser obtido de maneira ab initio:

$$L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L = \frac{4}{3} \left(4G_m^{L-\text{Nb}_2\text{Ni}_3\text{Si}} - 3 {}^\circ G_{\text{Nb:Ni}}^L - {}^\circ G_{\text{Nb:Si}}^L \right) \quad (10.22)$$

Com os dados das Tabelas 10.13 e 10.14, usando também as equações (10.19) e (10.20), calculamos $L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L$ como

$$L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L = (-161\,870 + 5.649T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.23)$$

10.3.1.2.3 Fase V– $\text{Nb}_4\text{Si}_6(\text{Ni, Si})_4$ Neste caso, temos um modelo termodinâmico dado por $(\text{Nb})_4:(\text{Si})_6:(\text{Ni, Si})_4$, o que gera dois compostos terminais, $\text{Nb}_4\text{Si}_{10}$ e $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_6$. Estes dois compostos têm, por parâmetros de interação, os valores

$${}^\circ G_{\text{Nb:Si:Ni}}^V = (-60113.48995 + 1.4886T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.24)$$

e

$${}^\circ G_{\text{Nb:Si:Si}}^V = (698.29031 - 0.3013T) \quad \text{J mol}^{-1} \quad (10.25)$$

No caso desta fase, não temos dados que nos possibilitem calcular a energia de formação de uma estrutura próxima à composição experimentalmente determinada, como aconteceu para a fase de Laves. Assim, o parâmetro de excesso deve ser determinado *a posteriori*, a partir de considerações independentes dos cálculos ab initio. Portanto, temos que fazer, inicialmente,

$$L_{\text{Nb:Ni:Ni, Si}}^V = 0 \quad (10.26)$$

10.3.1.2.4 Fase μ O modelo da fase μ foi proposto por Joubert e Feutelais (2002) [295], a partir de um cuidadoso refinamento experimental da estrutura cristalina. Os autores propuseram aglutinar as duas posições 6c, ocupadas apenas por átomos de nióbio, gerando assim um modelo

Tabela 10.15: Parâmetros de interação para o modelamento da fase μ no ternário Nb–Ni–Si. Estão listados apenas os parâmetros equivalentes a composições fora do binário Nb–Ni.

Parâmetro	Valor (J mol^{-1})
$^{\circ}G_{\text{Nb:Nb:Nb:Si}}^{\mu}$	$-37676.72930 + 0.1015T$
$^{\circ}G_{\text{Nb:Nb:Ni:Si}}^{\mu}$	$-30266.00970 - 0.3354T$
$^{\circ}G_{\text{Nb:Nb:Si:Nb}}^{\mu}$	$6880.44219 - 0.9251T$
$^{\circ}G_{\text{Nb:Nb:Si:Ni}}^{\mu}$	$-25233.73635 - 0.1211T$
$^{\circ}G_{\text{Nb:Nb:Si:Si}}^{\mu}$	$-18504.74656 - 1.6596T$
$^{\circ}G_{\text{Ni:Nb:Nb:Si}}^{\mu}$	$-47317.49305 + 0.5605T$
$^{\circ}G_{\text{Ni:Nb:Ni:Si}}^{\mu}$	$-38937.50319 + 0.3370T$
$^{\circ}G_{\text{Ni:Nb:Si:Nb}}^{\mu}$	$4357.14616 - 0.9023T$
$^{\circ}G_{\text{Ni:Nb:Si:Ni}}^{\mu}$	$21650.95820 + 1.4983T$
$^{\circ}G_{\text{Ni:Nb:Si:Si}}^{\mu}$	$-25744.61655 - 1.2172T$

CEF de quatro sub-reticulados na forma

$$(\text{Nb}, \text{Ni})_1 : (\text{Nb})_4 : (\text{Nb}, \text{Ni})_2 : (\text{Nb}, \text{Ni})_6 \quad (10.27)$$

Este foi o modelo utilizado por Chen e Du (2006) [260] para a descrição do sistema binário Nb–Ni. De nossa parte, com base nos resultados ab initio, seguimos utilizando o mesmo modelo, com a possibilidade de ocupação dos dois últimos sub-reticulados por Si, ou seja,

$$(\text{Nb}, \text{Ni})_1 : (\text{Nb})_4 : (\text{Nb}, \text{Ni}, \text{Si})_2 : (\text{Nb}, \text{Ni}, \text{Si})_6 \quad (10.28)$$

o que exige o cálculo ab initio de 18 estruturas, mais parâmetros de excesso para o ajuste aos dados experimentais. No entanto, como não tínhamos a intenção de reotimizar o sistema binário Nb–Ni, não consideramos os cálculos ab initio relativos às estruturas binárias. Assim, os únicos parâmetros necessários ao modelamento desta fase são aqueles encontrados na Tabela 10.15. Os demais parâmetros foram mantidos idênticos aos do modelamento original [260], e são encontrados no apêndice E.2.

A ausência de dados de ocupação atômica para composições ternárias nos leva, assim como no caso da fase V, à impossibilidade de derivar, de maneira ab initio, parâmetros de interação de excesso para a fase μ . Assim, inicialmente, faremos com que todos os possíveis parâmetros de excesso ternários para esta fase sejam nulos.

10.3.2 Resultado preliminar da descrição termodinâmica

Com os parâmetros da seção 10.3.1, já é possível calcular uma primeira versão para o diagrama de fases do sistema Nb–Ni–Si. Como a única informação disponível para comparação é a seção isotérmica experimental a 1073 K (800 °C) de Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276], é nesta porção do diagrama de fases que nos concentraremos.

As Figuras 10.14a e 10.14b trazem o resultado deste modelamento inicial. A Figura 10.14a equivale ao modelamento estequiométrico da fase V, ao passo que o modelamento CEF desta mesma fase encontra-se na Figura 10.14b.

Uma comparação entre os resultados da Figura 10.14 com o resultado experimental (Figura 9.4 na página 118) indica que nossos resultados *ab initio* conferem à fase E uma estabilidade relativa maior que a esperada. Além disso, o modelamento prevê um campo de estabilidade da fase de Laves (L) para teores de Si menores do que os observados. Outro problema acontece para o modelamento CEF da fase V, que, com um valor nulo do parâmetro de excesso, sequer é estável nesta temperatura, como indicado pela Figura 10.14b. O mesmo acontece com a fase T, que não aparece em nenhum dos diagramas da Figura 10.14. Quanto à fase μ , notamos que, sem a utilização de algum parâmetro de excesso, a solubilidade de Si é praticamente nula. Por fim, em virtude de todas estas discrepâncias, muitos dos *tie-triangles* não estabelecem os equilíbrios entre as fases de maneira correta. Desta maneira, decidimos proceder a um refinamento dos parâmetros, conforme descrito na próxima seção.

10.3.3 Refinamento da descrição termodinâmica

Alguns dos parâmetros da seção 10.3.1 foram ajustados de forma a fornecer uma melhor concordância com os dados experimentais de Gladyshevskii, Koshel' e Skolozdra (1969) [276]. Assim, aos parâmetros iniciais, que convencionaremos chamar de P_ϕ^0 , foram adicionadas correções Γ^ϕ , de modo que o valor corrigido de um dos parâmetros de uma fase ϕ , P^ϕ , é dado por

$$P^\phi = P_\phi^0 + \Gamma^\phi \quad (10.29)$$

Os valores de Γ^ϕ para todos os parâmetros que tiveram seus valores ajustados encontram-se na Tabela 10.16. O resultado final do modelamento encontra-se nas Figuras 10.15a, para o modelo estequiométrico da fase V, e 10.15b, para o modelamento CEF da mesma fase.

Procuramos manter os valores absolutos de Γ^ϕ , para as energias de formação dos compostos

Figura 10.14: Seção isotérmica a 1073 K (800 °C) calculada, usando, para a fase V, (a) o modelo estequiométrico Nb₄Ni₄Si₇ e (b) o modelo CEF (Nb)₄:(Si)₆:(Ni, Si)₄. Os círculos são os dados em campos monofásicos, determinados na ref. 276.

Figura 10.15: Seção isotérmica a 1073 K (800 °C) calculada usando, para a fase V, (a) o modelo estequiométrico Nb₄Ni₄Si₇ e (b) o modelo CEF (Nb)₄:(Si)₆(Ni, Si)₄. Os parâmetros de interação foram corrigidos com os valores de Γ^ϕ dados pela Tabela 10.16. Os círculos são os dados em campos monofásicos, determinados na ref. 276.

Tabela 10.16: Correções aos parâmetros das fases ternárias no sistema Nb–Ni–Si. Valores em J/mol. X_1 e X_2 indicam qualquer possível elemento ocupando o sub-reticulado em questão (valores em J mol⁻¹).

Fase (ϕ)	Parâmetro (P^ϕ)	Valor inicial (P_0^ϕ)	Correção (Γ^ϕ)
E–NbNiSi	${}^\circ G_{\text{Nb:Ni:Si}}^E$	$-73473.3526 + 1.2985T$	+4000
V–Nb ₄ Si ₆ (Ni, Si) ₄	${}^\circ G_{\text{Nb:Si:Ni}}^V$	$-60113.4899 - 1.4886T$	-2000
	${}^\circ G_{\text{Nb:Si:Si}}^V$	$698.2903 + 0.3013T$	-3000
	${}^\circ L_{\text{Nb:Si:Ni, Si}}^V$	0	-75000
V–Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	${}^\circ G_{\text{Nb:Ni:Si}}^V$	$-67288.9969 + 2.5523T$	+2800
G–Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	${}^\circ G_{\text{Nb:Ni:Si}}^G$	$-54143.8705 + 1.4115T$	-4000
L–Nb(Ni, Si) ₂	${}^\circ G_{\text{Nb:Ni}}^L$	$-23373.257 + 0.7142T$	+3000
	${}^\circ G_{\text{Nb:Si}}^L$	$-5351.056 + 0.7708T$	-3000
	${}^\circ L_{\text{Nb:Ni, Si}}^L$	$-161870.35 + 5.652T$	-24000
T–Nb ₄ NiSi	${}^\circ G_{\text{Nb:Ni:Si}}^T$	$-37713.834 + 1.1787T$	-2700
μ –(Nb, Ni) ₁ (Nb) ₄ (Nb, Ni, Si) ₂ (Nb, Ni, Si) ₆	${}^\circ L_{X_1:\text{Nb}:X_2:\text{Ni, Si}}^\mu$	0	-50000

terminais, dentro de um limite de 4 kJ/mol, ou seja,

$$\max |\Gamma^\phi| \leq 4 \text{ kJ mol} \quad (10.30)$$

Este valor é da mesma ordem de grandeza que a maior parte dos erros encontrados em experimentos de calorimetria, utilizados para a determinação de entalpias de reação (refs. 296 e 297, por exemplo). Assim, percebemos que os valores iniciais obtidos para os parâmetros de interação de maneira ab initio já fornecem um valor razoável. O ajuste é necessário porque, devido às características do sistema Nb–Ni–Si, bastam pequenas variações dos parâmetros de interação (descrevendo as energias de formação das fases ternárias) para que a topologia do diagrama de fases seja totalmente alterada. Isto é comum também em outros sistemas com tendências à formação de fases amorfas [298, por exemplo]. Assim, com a intenção de um melhor ajuste aos dados experimentais, buscamos encontrar valores de Γ_ϕ de modo a desestabilizar as fases E e V–Nb₄Ni₄Si₇, e estabilizar as fases G, L e T e V–Nb₄Si₆(Ni, Si)₄.

Quanto aos parâmetros de excesso para as fases L, V e μ , os valores de Γ_ϕ são, em valor absoluto, maiores que o limite estabelecido pelo critério (10.30). No entanto, este fato já era esperado, porque os parâmetros de excesso L devem ser interpretados diferentemente dos parâmetros G , situando-se aqueles, usualmente, uma ordem de grandeza acima destes (comparar as equações 3.10 e 3.12). É o que se nota, por exemplo, como o valor inicial do parâmetro

$^{\circ}L_{\text{Nb:Ni,Si}}^L$ em comparação aos parâmetros $^{\circ}G_{\text{Nb:Ni}}^L$ e $^{\circ}G_{\text{Nb:Si}}^L$. Por esta razão, as correções Γ_{ϕ} para os parâmetros de excesso, apesar de maiores que 4 kJ mol^{-1} , encontram-se dentro do mesmo patamar de erro que os demais.

Assim, para os parâmetros da fase de Laves (L), consideramos correções de 3 kJ mol^{-1} (em módulo) nos valores das energias de formação dos compostos NbNi_2 , NbSi_2 e $\text{Nb}_2\text{Ni}_3\text{Si}$. Com isso, o uso da equação (10.22) leva a uma correção $\Gamma_{\phi} = -24\,000 \text{ J mol}^{-1}$ para o parâmetro $^{\circ}L_{\text{Nb:Ni,Si}}^L$.

Para a fase $\text{V-Nb}_4\text{Si}_6(\text{Ni, Si})_4$, procuramos trazer o campo de estabilidade deste composto de linha o mais perto possível do ponto experimental da ref. 276 (ver Fig. 10.15b), mantendo o parâmetro de excesso o mais baixo possível. O valor de $-75\,000 \text{ J mol}^{-1}$ foi o valor mínimo a satisfazer este critério, considerando os valores de Γ_{ϕ} , indicados na Tabela (10.16), que foram adotados para os parâmetros $^{\circ}G_{\text{Nb:Si:Ni}}^V$ e $^{\circ}G_{\text{Nb:Si:Si}}^V$.

Finalmente, para a fase μ , decidimos incluir apenas um valor para os parâmetros de excesso. Com base nas observações da seção 10.2.3.1 e analisando a Figura 10.10a, vemos que a substituição de Ni e Si na posição $18h$ é bastante favorecida. Por este motivo, decidimos adotar um valor negativo para os parâmetros $L_{X_1:\text{Nb}:X_2:\text{Nb,Ni}}^{\mu}$, sendo que X_1 e X_2 indicam qualquer elemento possível ocupando os respectivos sub-reticulados. Assim, $X_1 = \text{Nb}$ ou Ni e $X_2 = \text{Nb}$, Ni ou Si . O valor de $-50\,000 \text{ J mol}^{-1}$ foi suficiente para levar a solubilidade de Si na fase μ para valores próximos ao observado experimentalmente. Note-se que, observando a Figura 10.15 e os pontos experimentais da ref. 276, espera-se para a fase μ um maior campo de estabilidade do que o obtido pelo modelamento. Isto só seria possível com a adição de mais parâmetros de excesso diferenciados, o que fugiria ao princípio a que nos atemos, de realizar o mínimo possível de ajustes *ad hoc*.

Como mencionado anteriormente, o resultado final do modelamento termodinâmico encontra-se nas Figuras 10.15a e 10.15b. Em apenas uma das regiões do diagramas de fases não conseguimos um ajuste que poderíamos classificar como satisfatório. Esta é a região correspondente aos equilíbrios envolvendo as fases CFC, β_1 , NbNi_3 , G e L. O diagrama experimental [276] prediz *tie-triangles* entre as fases CFC, β_1 e G, e entre as fases CFC, NbNi_3 e L. No entanto, das Figuras 10.15a-b, o segundo destes *tie-triangles* acontece entre as fases CFC, NbNi_3 e G. Portanto, há um problema com as estabilidades relativas entre as fases ternárias G e L. No entanto, nenhum valor dos parâmetros destas duas fases foi capaz de reproduzir o resultado experimental. O aumento da estabilidade da fase L leva a discrepâncias em outras partes do diagrama de fases.

O modelamento do equilíbrio entre as fase E, V, NbSi₂ e Nb₅Si₃ também apresenta problemas quando o modelo adotado para a fase V é o modelo estequiométrico (Nb)₄:(Ni)₄:(Si)₇. Neste caso, os *tie-triangles* calculados diferem dos experimentais. No entanto, quando utilizamos o modelo V-(Nb)₄:(Si)₆:(Ni, Si)₄, este problema desaparece. A explicação para a discrepância vem da própria estequiometria da fase V-Nb₄Ni₄Si₇. A composição experimental da fase V, Nb₃Ni₂Si₅ (ver Figura 9.4 na página 118) interpõe-se entre as fases E e NbSi₂, de forma a impedir a presença do *tie-triangle* entre essas duas fases e a fase Nb₅Si₃. Isto também acontece para o modelo CEF da fase V, o que permite a reprodução satisfatória dos dados experimentais.

10.4 Considerações finais

Deste modo, concluímos com sucesso o modelamento termodinâmico do sistema ternário Nb-Ni-Si a partir de dados ab initio. Utilizamos um número restrito de correções aos parâmetros de interação, que advêm do caráter misto do modelamento realizado. Com efeito, os estados de referência adotados para as energias de formação são ligeiramente diferentes dos experimentais. O estado de referência no modelamento CALPHAD é dado pelos elementos puros a partir de dados experimentais [239], ao passo que nossa superfície de referência (para $\Delta^h G_m$) foi toda calculada de maneira ab initio. Outra possível fonte para as correções é a adoção de sistemas binários, de diferentes autores [260, 267, 272], sem correções ternárias para o sistema Nb-Ni-Si (à exceção da fase CFC). Por fim, nossa descrição da entropia vibracional é apenas uma primeira aproximação. Existem métodos bem mais precisos de calcular a contribuição dos fônons à energia livre [35, 297, por exemplo]. Por outro lado, a extrema simplicidade da aproximação de Debye, como empregada no presente trabalho, já permite verificar a grande utilidade dos métodos ab initio ao modelamento termodinâmico de materiais metálicos.

Os ajustes introduzidos, longe de representarem uma imperfeição da nossa metodologia, demonstram, ao equiparar os cálculos de primeiros princípios a resultados experimentais, a capacidade de colocar os métodos disponibilizados pela DFT ao alcance do CALPHAD. Ainda mais, com cálculos e métodos mais precisos, a necessidade e valor absoluto de tais ajustes seriam ainda menores.

Parte IV

Conclusões e comentários finais

11 Sumário e conclusões

Nesta Tese de Doutorado, procuramos evidenciar a semelhança entre dados empíricos e ab initio no método CALPHAD.

O modelamento do sistema quaternário Fe–Cr–Mo–C foi realizado a partir de informações eminentemente experimentais, apesar de dados ab initio terem sido utilizados no modelamento de alguns dos sub-sistemas binários e ternários, realizado por diversos autores.

Quanto ao sistema Nb–Ni–Si, partimos das descrições mais recentes dos sistemas binários encontradas na literatura e utilizamos apenas cálculos ab initio para o modelamento do ternário. Alguns ajustes foram necessários de forma a fazer com que o resultado do modelamento CALPHAD chegasse a um ponto ainda mais próximo dos poucos resultados experimentais disponíveis. O modelamento do sistema Nb–Ni–Si deixou claro que, com apenas alguns ajustes, de magnitude reduzida, os cálculos ab initio já fornecem um resultado bastante aceitável.

Por outro lado, a importância dos cálculos ab initio vai além de seu uso diretamente como informação experimental ao modelamento. Através de resultados DFT, temos a capacidade de discernir, por exemplo, entre diferentes ocupações de posições cristalográficas. Portanto, é possível refinar modelos CEF e alcançar um melhor ajuste em menor tempo.

No restante deste capítulo, descrevemos os resultados da presente Tese de Doutorado e os métodos empregados para obtê-los.

11.1 Introdução teórica

- Descrevemos em detalhes as origens dos termos de excesso em modelos de soluções empregados pelo método CALPHAD.
- Fizemos uma discussão pormenorizada dos modelos de Bragg-Williams e de Bethe-Peierls para a entropia configuracional, e como estes modelamentos relacionam-se aos modelos empregados nos métodos CALPHAD.

- Descrevemos o modelo de Debye, utilizado em nosso trabalho para a descrição do termo vibracional da energia livre. As temperaturas de Debye foram obtidas a partir dos dados ab initio a 0K. Entretanto, utilizamos apenas o limite de altas temperaturas para a entropia vibracional, também descrito na seção 4.3.
- Criamos um código computacional para a determinação de diagramas binários, utilizando um algoritmo para o cálculo do envoltório convexo da energia livre do sistema. O código está descrito e exemplificado no apêndice D.

11.2 O sistema Fe–Cr–Mo–C

- O modelamento termodinâmico do sistema quaternário Fe–Cr–Mo–C foi concluído satisfatoriamente, com a adoção de
 - uma nova descrição do binário Cr–C da literatura;
 - novos modelos para a cementita no sistema Fe–C;
 - novos modelos para a fase σ nos binários Fe–Cr e Fe–Mo e no ternário Fe–Cr–Mo.
- revalidamos todos os ternários;
- reotimizamos o sistema Fe–Cr–C;
- modificamos a descrição da fase $M_{23}C_6$ no quaternário, para melhor descrever os novos dados experimentais determinados em nosso grupo de trabalho;
- demonstramos que algumas informações experimentais disponíveis são conflitantes em relação à presença e sequência de precipitação de carbonetos;
- o banco de dados para o quaternário Fe–Cr–Mo–C, fornecido no apêndice E.1, representa um avanço em relação aos bancos de dados existentes.

11.3 O sistema Nb–Ni–Si

- A descrição termodinâmica do sistema ternário Nb–Ni–Si foi feita a partir de
 - descrições termodinâmicas dos sistemas binários encontradas na literatura;
 - cálculos ab initio das estruturas ternárias, usando o método FP-LAPW/GGA, através do código computacional Wien2k.

- os parâmetros de interação para o modelamento CALPHAD foram obtidos adicionando-se a dependência com a temperatura (limite de altas temperaturas do modelo de Debye) às energias de formação a 0 K (cálculos *ab initio*).
- ajustes *ad hoc* foram adicionados aos parâmetros de interação (superfície de referência do CEF e parâmetros de excesso), encarando os dados *ab initio* como dados experimentais.
- o resultado, comparado às poucas informações experimentais existentes, é bastante satisfatório.

Por fim, ressaltamos que o grande objetivo do presente trabalho é a demonstração de que dados *ab initio* são um modo eficiente de descrever um sistema de interesse metalúrgico, principalmente quando há uma escassez de dados experimentais. Os cálculos de primeiros princípios podem ser utilizados com segurança para uma prévia descrição termodinâmica, elucidando muitos pontos em aberto. O resultado *ab initio* poderia ser posteriormente verificado experimentalmente, mas de forma mais objetiva, reduzindo, por exemplo, o número de composições e temperaturas analisadas. Esperamos, assim, que esta Tese de Doutorado tenha servido seus propósitos.

Apêndices

APÊNDICE A – Equação de Gibbs-Duhem aplicada a um sistema binário A–B

Queremos aqui demonstrar a equação (2.9), que fornece a dependência do coeficiente de atividade γ_B em função de γ_A , para uma solução em um sistema binário A–B. Para isto, podemos partir da equação de Gibbs-Duhem (Eq. 2.6), colocada na forma

$$x_B \frac{d \ln \gamma_B}{dx_A} = x_A \frac{d \ln \gamma_A}{dx_B} \quad (\text{A.1})$$

Além disso, as equações (2.8) podem ser escritas de modo mais geral, como

$$\ln \gamma_A = \sum_{\eta=1}^{\eta_{\max}} \frac{\Omega_{A,\eta}}{\eta} x_B^\eta \quad (\text{A.2a})$$

$$\ln \gamma_B = \sum_{\eta=1}^{\eta_{\max}} \frac{\Omega_{B,\eta}}{\eta} x_A^\eta \quad (\text{A.2b})$$

Portanto, substituindo (A.2)a-b em (A.1), chegamos a

$$x_B \left(\Omega_{B,1} + \sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \Omega_{B,\eta} x_A^{\eta-1} \right) = x_A \left(\Omega_{A,1} + \sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \Omega_{A,\eta} x_B^{\eta-1} \right) \quad (\text{A.3})$$

donde deduzimos imediatamente que $\Omega_{A,1} = \Omega_{B,1} = 0$. Portanto, devemos ter a igualdade das somas na Eq. (A.3), de modo que, após simplificar a expressão, dividindo ambos os membros por $x_A x_B$,

$$\sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \Omega_{B,\eta} x_A^{\eta-2} = \sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \Omega_{A,\eta} x_B^{\eta-2} \quad (\text{A.4})$$

Usando o fato que $x_B = 1 - x_A$ e o teorema binomial para expandir em potências de x_A , chegamos a

$$\sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \Omega_{B,\eta} x_A^{\eta-2} = \sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \sum_{\lambda=0}^{\eta-2} \Omega_{A,\eta} \binom{\eta-2}{\lambda} (-1)^\lambda x_A^\lambda \quad (\text{A.5})$$

Já que o lado direito da equação (A.5) é um polinômio em x_A , podemos facilmente inverter

a ordem dos índices no somatório duplo, de modo que

$$\sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \Omega_{B,\eta} x_A^{\eta-2} = \sum_{\lambda=0}^{\eta_{\max}-2} \sum_{\eta=\lambda+2}^{\eta_{\max}} \Omega_{A,\eta} \binom{\eta-2}{\lambda} (-1)^\lambda x_A^\lambda \quad (\text{A.6})$$

Para termos os mesmos índices em ambos os lados da Eq. (A.6), podemos realizar as transformações formais $\lambda \rightarrow \eta - 2$ e $\eta \rightarrow \lambda$ (apenas no lado direito), o que leva a

$$\sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \Omega_{B,\eta} x_A^{\eta-2} = \sum_{\eta=2}^{\eta_{\max}} \sum_{\lambda=\eta}^{\eta_{\max}} \Omega_{A,\lambda} \binom{\lambda-2}{\eta-2} (-1)^\eta x_A^{\eta-2} \quad (\text{A.7})$$

em que usamos também o fato de que $(-1)^{\eta-2} = (-1)^\eta$. Estamos agora aptos a comparar potências iguais de x_A na equação (A.7), o que nos deixa como resultado final a equação (2.9),

$$\Omega_{B,\eta} = \sum_{\lambda=\eta}^{\eta_{\max}} \Omega_{A,\lambda} \binom{\lambda-2}{\eta-2} (-1)^\eta \quad (\text{A.8})$$

APÊNDICE B – A entropia configuracional no CVM

Para a derivação da expressão da entropia no CVM, adotamos o procedimento de Inden (2001) [299], que consiste em calcular todas as possíveis configurações de um número $q_\Lambda N$ de clusters Λ em um cristal com N posições, todas ocupadas por alguma espécie, ou seja, ignorando a presença de lacunas (q_Λ é o número de clusters Λ por posição do reticulado). Se chamarmos de Ω_Λ o número total de configurações possíveis, usamos a expressão de Boltzmann para calcular diretamente a entropia:

$$S = k \ln \Omega_\Lambda \quad (\text{B.1})$$

sendo k a constante de Boltzmann.

Para a correta determinação de Ω_Λ , devemos contar corretamente também o número de subclusters λ contidos em Λ . Caso contrário, estamos superestimando o valor de Ω_Λ . Para entender este ponto, basta calcular o limite de altas temperaturas. Neste caso, podemos desconsiderar qualquer correlação e escrever o número total de configurações do sistema como

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \Omega_N = \frac{N!}{\prod_i (\rho_i N)!} \quad (\text{B.2})$$

sendo Ω_N o número total de configurações de um cristal com N posições, todas ocupadas por uma entre n espécies, com ρ_i a probabilidade de ocupação de um ponto pela espécie i ($1 \leq i \leq n$). Ou seja, no limite de altas temperaturas, recuperamos a aproximação de Bragg-Williams, pois, usando a aproximação de Stirling

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad (\text{B.3})$$

chegamos a

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S_N = k \ln \left(\lim_{T \rightarrow \infty} \Omega_N \right) \approx -Nk \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (\text{B.4})$$

Neste caso, sem a introdução de subreticulados, também podemos imediatamente fazer $\rho_i = x_i$, sendo x_i a fração atômica da espécie i . Ou seja, recuperamos o modelo de solução ideal.

Podemos agora calcular o número total de configurações de $q_\Lambda N$ clusters Λ , desconside-

rando qualquer correlação entre subclusters λ . Vamos chamar este número de Ω_Λ^* . Neste caso, teremos

$$\Omega_\Lambda^* = \frac{(Nq_\Lambda)!}{\prod_{\xi_\Lambda} (\rho_{\xi_\Lambda} q_\Lambda N)!} \quad (\text{B.5})$$

sendo ρ_{ξ_Λ} a probabilidade de uma configuração ξ_Λ do cluster Λ . Não é difícil demonstrar que podemos colocar a expressão (B.5) na forma

$$\Omega_\Lambda^* = \left[\frac{(N)!}{\prod_{\xi_\Lambda} (\rho_{\xi_\Lambda} N)!} \right]^{q_\Lambda} \quad (\text{B.6})$$

o que nos leva a uma entropia S^* dada por

$$S^* = -Nkq_\Lambda \sum_{\xi_\Lambda} \rho_{\xi_\Lambda} \ln \rho_{\xi_\Lambda} \quad (\text{B.7})$$

Se a equação (B.7) estivesse correta, o limite para altas temperaturas deveria coincidir com a equação (B.4). No entanto, neste caso escrevemos as probalidades como

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho_{\xi_\Lambda} = \rho_i^\alpha \times \rho_j^\beta \times \rho_k^\gamma \times \dots = (\rho_i)^{n_{pt}^\Lambda} \quad (\text{B.8})$$

sendo $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ cada uma das posições (pontos) do cluster Λ , com n_{pt}^Λ o número total de posições do cluster Λ . Com isso,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S^* = -Nkq_\Lambda n_{pt}^\Lambda \sum_i \rho_i \ln \rho_i \neq \lim_{T \rightarrow \infty} S = -Nkq_\Lambda \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (\text{B.9})$$

Ou seja, a aproximação (B.5) não pode estar correta. No entanto, é possível introduzir correções àquela equação, de forma a substituir ou variar o cluster (daí o nome *Cluster Variation Method*), partindo de Λ e incluindo seus subclusters λ até o limite de $\lambda = \text{ponto}$, de modo a considerar a correta contagem das configurações.

Para isto, introduzimos os coeficientes de Kikuchi-Barker a_λ , de modo a escrever

$$\Omega_\Lambda = \prod_{\lambda \subseteq \Lambda} (\Omega_\lambda^*)^{a_\lambda} \quad (\text{B.10})$$

sendo que Ω_λ^* é o número de configurações de $q_\lambda N$ clusters λ independentes, em analogia à equação (B.6), ou seja,

$$\Omega_\lambda^* = \left[\frac{N!}{\prod_{\xi_\lambda} (\rho_{\xi_\lambda} N)!} \right]^{q_\lambda} \quad (\text{B.11})$$

O objetivo desta aproximação é contar corretamente as configurações do cluster Λ , tomando o cuidado de contar também as configurações dos subclusters λ . Desta maneira, os coeficientes a_λ devem ser determinados *a posteriori*, precisamente para este fim. Com a aproximação de Stirling aplicada à equação (B.10), a entropia, dada pela equação (B.1), é facilmente colocada na forma

$$S = -Nk \sum_{\lambda \subseteq \Lambda} a_\lambda q_\lambda \sum_{\xi_\lambda} \rho_{\xi_\lambda} \ln \rho_{\xi_\lambda} \quad (\text{B.12})$$

que é equivalente à equação (4.23) para a entropia molar.

Para determinar os coeficientes de Kikuchi-Barker, temos de variar os clusters independentes. Para isto, vamos considerar todos os clusters ω tais que $\Lambda \supseteq \omega \supseteq \lambda$, ou seja, ω está contido no cluster Λ e contém o subcluster menor λ . Neste caso, o cluster independente é o menor cluster considerado, λ . Assim, podemos escrever a equação (B.12) na forma truncada

$$S^{(\lambda)} = -Nk \sum_{\lambda \subseteq \omega \subseteq \Lambda} a_\omega q_\omega \sum_{\xi_\omega} \rho_{\xi_\omega} \ln \rho_{\xi_\omega} \quad (\text{B.13})$$

Para o limite de altas temperaturas, sendo λ a menor correção, deveremos ter, usando a equação (B.13),

$$\lim_{T \rightarrow \infty(\lambda)} S^{(\lambda)} = -Nk \left(\sum_{\lambda \subseteq \omega \subseteq \Lambda} a_\omega q_\omega n_\lambda^\omega \right) \left(\sum_{\xi_\lambda} \rho_{\xi_\lambda} \ln \rho_{\xi_\lambda} \right) \quad (\text{B.14})$$

uma vez que as probabilidades ρ_{ξ_ω} , neste caso, podem ser aproximadas por

$$\lim_{T \rightarrow \infty(\lambda)} \rho_{\xi_\omega} = \rho_{\xi_\lambda}^{n_\lambda^\omega} \quad (\text{B.15})$$

A grandeza n_λ^ω é o número de subclusters λ contidos no subcluster maior ω .

Por outro lado, a entropia esperada no limite de altas temperaturas para um total de Nq_λ clusters deve ser, necessariamente,

$$\lim_{T \rightarrow \infty(\lambda)} S^{(\lambda)} = -Nk q_\lambda \sum_{\xi_\lambda} \rho_{\xi_\lambda} \ln \rho_{\xi_\lambda} \quad (\text{B.16})$$

Portanto, comparando as equações (B.14) e (B.16),

$$\sum_{\lambda \subseteq \omega \subseteq \Lambda} a_\omega q_\omega n_\lambda^\omega = q_\lambda \quad (\text{B.17})$$

Podemos agora retirar o termo envolvendo λ do somatório, usando ainda $n_\lambda^\lambda = 1$, ou seja,

$$a_\lambda q_\lambda + \sum_{w \supset \lambda}^\Lambda a_w q_w n_\lambda^w = q_\lambda \quad (\text{B.18})$$

Isolando a_λ , teremos finalmente os coeficientes de Kikuchi-Barker na forma

$$a_\lambda = 1 - \sum_{w \supset \lambda}^\Lambda a_w \frac{q_w}{q_\lambda} n_\lambda^w \quad (\text{B.19})$$

Desta maneira, $a_\Lambda = 1$, $a_{\Lambda-1} = 1 - n_{\Lambda-1}^\Lambda q_\Lambda / q_{\Lambda-1}$, e assim sucessivamente, variando os clusters λ até atingir o limite de $\lambda = \text{ponto}$.

Podemos ilustrar o procedimento para a aproximação de Bethe-Peierls, em que o considera-se o par de primeiros vizinhos como o cluster básico Λ . A única correção necessária é a contagem das configurações dos pontos.

Assim, se considerarmos um cristal com um número de coordenação z (CCC, $z = 8$, CFC, $z = 12$, por exemplo), temos $q_{par} = z/2$ e, obviamente, $q_{pt} = 1$. Logo, o coeficiente a_{pt} será dado por

$$a_{pt} = 1 - \frac{z}{2} \times 2 = 1 - z \quad (\text{B.20})$$

Por fim, a entropia de Bethe-Peierls será

$$S = -Nk \left(\frac{z}{2} \sum_{ij} \rho_{ij} \ln \rho_{ij} + (1 - z) \sum_i \rho_i \ln \rho_i \right) \quad (\text{B.21})$$

No entanto, se introduzimos dois subreticulados α e β no cristal, podemos expandir a equação (B.21), ou seja,

$$S = -Nk \left[\frac{z}{2} \sum_{ij} \rho_{ij} \ln \rho_{ij} + \frac{1-z}{2} \sum_{ij} \left(\rho_i^\alpha \ln \rho_i^\alpha + \rho_j^\beta \ln \rho_j^\beta \right) \right] \quad (\text{B.22})$$

que é totalmente equivalente à equação (4.48).

APÊNDICE C – Transformações espinodais

É importante estabelecer um critério para a estabilidade de um sistema quanto a flutuações de composição. Um tipo de transformação importante em metais e ligas é a transição espinodal [300], que estabelece os limites de composição dentro dos quais qualquer perturbação infinitesimal tende a se propagar até o equilíbrio global ser atingido. Neste apêndice, seguimos o caminho contrário à maioria dos textos sobre o assunto, e desenvolvemos o formalismo a partir de sistemas multicomponentes para, a seguir, ilustrar o fenômeno para o caso de um sistema binário.

Não temos a pretensão de descrever de maneira abrangente e detalhada a transição espinodal, já que existe certa controvérsia na literatura sobre o assunto, principalmente entre cientistas de materiais e físicos teóricos. Para o nosso propósito, vamos nos limitar a encontrar os pontos espinodais quando temos uma expressão analítica conhecida para a energia livre, oriunda de algum modelo pré-estabelecido, como aqueles do protocolo CALPHAD (capítulo 2) ou dos modelos de Bragg-Williams, Bethe-Peierls ou CVM (seção 4.2). Estes modelos têm como característica a instabilidade para algumas regiões de temperatura, pressão e composição, o que leva à previsão de pontos espinodais. Em outras palavras, para estes modelos, a entropia e a energia interna/entalpia estão relacionadas a estados de alta temperatura (com pouca ou nenhuma correlação atômica) que são “congelados” até uma temperatura menor, em um estado metaestável que então se decompõe. Esta é, por exemplo, a origem das conhecidas “corcovas” na curva de energia livre molar *vs* composição, que contrariam os critérios de estabilidade que deduziremos a seguir.

Consideremos então um sistema monofásico multicomponente, formado por $n + 1$ espécies, designadas por 1, 2, 3, ..., $n + 1$, mantido a pressão e temperatura constantes. Podemos indicar a composição deste sistema pelo vetor-linha $\mathbf{x}$, dado por

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_n \end{bmatrix} \quad (\text{C.1})$$

sendo que x_i é a fração atômica do componente i e

$$x_{n+1} = 1 - \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{C.2})$$

A energia livre de Gibbs do sistema é função exclusiva da composição, uma vez que estamos considerando p e T constantes. Vamos indicá-la por $G(\mathbf{x})$.

Imaginemos agora que ocorra uma flutuação infinitesimal de composição. Localmente, há uma separação em duas fases a e b , de composições dadas por

$$\mathbf{x}^a = \mathbf{x} + d\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 + dx_1 & x_2 + dx_2 & x_3 + dx_3 & \dots & x_n + dx_n \end{bmatrix} \quad (\text{C.3a})$$

$$\mathbf{x}^b = \mathbf{x} - d\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 - dx_1 & x_2 - dx_2 & x_3 - dx_3 & \dots & x_n - dx_n \end{bmatrix} \quad (\text{C.3b})$$

A variação de energia livre correspondente a esta transformação pode ser escrita como

$$dG(\mathbf{x}) = \frac{G(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) + G(\mathbf{x} - d\mathbf{x})}{2} - G(\mathbf{x}) \quad (\text{C.4})$$

uma vez que um balanço de massas nos permite concluir que a fração de ambas as fases é a mesma. Podemos agora expandir $G(\mathbf{x}^a)$ e $G(\mathbf{x}^b)$ em série de Taylor [156] ao redor da composição $\mathbf{x}$, de modo que

$$G(\mathbf{x} \pm d\mathbf{x}) = G(\mathbf{x}) \pm \nabla G(\mathbf{x}) d\mathbf{x}^T + \frac{1}{2} d\mathbf{x} \nabla^2 G(\mathbf{x}) d\mathbf{x}^T + O(\|d\mathbf{x}\|^3) \quad (\text{C.5})$$

sendo que $d\mathbf{x}^T$ indica a transposta de $d\mathbf{x}$ e

$$\nabla G(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} G'_1(\mathbf{x}) & G'_2(\mathbf{x}) & G'_3(\mathbf{x}) & \dots & G'_n(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \quad (\text{C.6})$$

é o gradiente de $G(\mathbf{x})$, com

$$G'_i(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial G(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \quad (1 \leq i \leq n) \quad (\text{C.7})$$

O operador $\nabla^2 G(\mathbf{x})$ é o *Hessiano* de $G(\mathbf{x})$, dado por

$$\nabla^2 G(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} G''_{11} & G''_{12} & \dots & G''_{1n} \\ G''_{21} & G''_{22} & \dots & G''_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G''_{n1} & G''_{n2} & \dots & G''_{nn} \end{bmatrix} \quad (\text{C.8})$$

com

$$G''_{ij} = \left(\frac{\partial^2 G(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x_k}, \quad \begin{cases} k \neq i, k \neq j \\ 1 \leq i, j, k \leq n \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

Com as substituições necessárias, a energia livre devida à flutuação será dada por

$$dG(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} d\mathbf{x} \nabla^2 G(\mathbf{x}) d\mathbf{x}^T \quad (\text{C.10})$$

Como o Hessiano $\nabla^2 G(\mathbf{x})$ é uma matriz quadrada simétrica ($G''_{ij} = G''_{ji}$), a variação de energia livre $dG(\mathbf{x})$ é uma forma bilinear quadrática em $d\mathbf{x}$ [301]. A flutuação será instável para valores positivos de $dG(\mathbf{x})$, ou seja, quando a forma quadrática for positiva definida. Isto acontece quando todos os autovalores de $\nabla^2 G(\mathbf{x})$ são estritamente positivos, ou quando

$$\det G^{(i)} > 0, \quad 1 \leq i \leq n \quad (\text{C.11})$$

sendo que $G^{(i)}$ são as submatrizes do Hessiano, dadas por

$$G^{(1)} = G''_{11} \quad (\text{C.12a})$$

$$G^{(2)} = \begin{bmatrix} G''_{11} & G''_{12} \\ G''_{21} & G''_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{C.12b})$$

$$G^{(3)} = \begin{bmatrix} G''_{11} & G''_{12} & G''_{13} \\ G''_{21} & G''_{22} & G''_{23} \\ G''_{31} & G''_{32} & G''_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{C.12c})$$

$$\vdots$$

$$G^{(n)} = \nabla^2 G(\mathbf{x}) \quad (\text{C.12d})$$

Deste modo, obtemos um critério para a *estabilidade* quanto a pequenas flutuações de composição. Se $\det \nabla^2 G(\mathbf{x})$ for estritamente positivo, a fase será estável, pois qualquer pequena flutuação ao redor de $\mathbf{x}$ tende a desaparecer, já que há um aumento de energia livre associado a esta flutuação.

Por outro lado, quando a forma da energia livre não garante as condições (C.11), há a possibilidade de estabilizar quaisquer pequenas flutuações infinitesimais de composição. Estas flutuações tenderiam a crescer indefinidamente até o equilíbrio global ser estabelecido (tornando a energia livre uma função convexa da composição), com a separação em duas fases, ou seja, com a formação de um domo de imiscibilidade. Existem ainda regiões estáveis quanto a flutuações infinitesimais, mesmo que instáveis quando a perturbação $d\mathbf{x}$ introduzida for maior

Figura C.1: Energia livre molar em função da composição para a fase CCC do sistema Fe–Cr a 673 K. O estado de referência é a mistura mecânica dos elementos puros na mesma temperatura. O segmento de reta A-B caracteriza o equilíbrio global, com a separação em duas fases de diferentes composições dadas pela tangente comum. Os pontos a e b são os pontos de inflexão da curva, ou seja, os espinodais para esta temperatura.

que certo valor (desconhecido *a priori*). Em outras palavras, as equações apresentadas neste apêndice somente são válidas para perturbações infinitesimais. Por este motivo, em caso de perturbações finitas (não-infinitesimais), a metodologia aqui apresentada não possibilita determinar com certeza o que acontece, mesmo para composições nas quais as condições (C.11) são satisfeitas.

Considerando apenas flutuações infinitesimais, a condição $\det \nabla^2 G(\mathbf{x}) = 0$ demarca o limite entre os dois comportamentos possíveis. Esta condição recebe o nome particular de *espinodal*, oriundo da forma que a transição adquire em diagramas com eixos potenciais, como as cúspides da Figura 5.2 na página 69 (latim *spina*, espinho) [300]. Quando $\det \nabla^2 G(\mathbf{x}) > 0$, o sistema é estável quanto a pequenas flutuações. Caso contrário, ele será instável. Para um sistema binário mantido a temperatura e pressão constantes, os espinodais serão pontos. Para um ternário, uma linha (geralmente uma curva fechada), para um quaternário uma superfície etc.

O formalismo fica mais claro ao considerarmos um sistema binário ($n = 1$). Neste caso, a condição de instabilidade de uma flutuação infinitesimal é dada simplesmente por

$$\det \nabla^2 G(\mathbf{x}) = G''_{11} = \frac{d^2 G}{dx_1^2} > 0 \quad (\text{C.13})$$

e os espinodais serão os pontos de inflexão da curva de energia livre molar em função da composição, para os quais a derivada segunda em C.13 se anula. A Figura C.1 apresenta uma possível situação, com um gráfico da energia livre molar em função da composição para a fase cúbica

de corpo centrado no sistema Fe–Cr a 673 K, calculada de acordo com os dados utilizados nesta Tese [98, 239]. Na região indicada por I na Figura C.1, para a qual $\det \nabla^2 G(\mathbf{x}) < 0$, qualquer flutuação infinitesimal de composição tende a se propagar, levando o sistema ao equilíbrio global, dado pela tangente A–B que torna a energia livre uma função convexa. Na região I o sistema é intrinsicamente instável. Para as regiões indicadas por II e III, pequenas perturbações são instáveis e tendem a desaparecer. Nestas regiões, apenas para grandes flutuações de composição o sistema pode atingir a separação de fases, podendo ele permanecer na forma de uma única fase, de modo metaestável. Os pontos a e b, que são os pontos de inflexão da curva de energia livre ($\det \nabla^2 G(\mathbf{x}) = 0$), definem os pontos espinodais para esta temperatura, e representam o limite entre os dois comportamentos. Por fim, para as regiões IV e V, qualquer flutuação é instável, e o equilíbrio é sempre caracterizado por uma única fase.

APÊNDICE D – Envoltório convexo do sistema Fe–Cr

D.1 Introdução

Este apêndice propõe um código em linguagem C para o cálculo de diagramas de fases binários (T vs x , p constante), utilizando um algoritmo de minimização global, através da determinação do envoltório convexo. O algoritmo é bastante simples, limitando-se a fases descritas como soluções (equivalente ao CEF com um único subreticulado).

O código é dependente da biblioteca Qhull [77], responsável pela determinação do envoltório convexo. Esta biblioteca contém sub-rotinas e executáveis para diversas aplicações em Geometria Computacional, como triangulações de Delaunay, diagramas de Voronoi e cálculos de envoltórios convexos [160].

Fornecemos a seguir o código comentado, descrevendo cada um dos arquivos contendo as funções e sub-rotinas que o formam. Propomos dois programas executáveis. O primeiro deles, na seção D.6.1, calcula as curvas de energia livre molar em função da composição, para temperatura constante. O segundo executável, na seção D.6.2, calcula o diagrama de fases, dependendo da descrição termodinâmica adotada.

D.2 Entrada dos dados termodinâmicos

A função Gmdata deve conter a descrição termodinâmica do sistema de interesse. Na listagem abaixo, fornecemos como exemplo o sistema Fe–Cr. A energia livre de cada uma das fases é identificada como um valor armazenado no vetor G. A função deve retornar o número total de fases (P) a serem consideradas pelas demais sub-rotinas do código.

```

1  /*****
2   * File name: qSystem.c
3   * written by Luiz Eleno , 2012

```

```

4  *
5  * Function Gmdata contains the Free Energy information for all
6  * desired phases. It returns P = the number of phases of the system
7  *
8  * *****/
9  #include "src/qhull_a.h"
10 #include "qGmodels.h"
11 #include <math.h>
12
13 int Gmdata(double T, double x, double *G)
14 {
15     int P=4;
16     double Gid, G0Fe, G0Cr,
17         Tc, Bmag,
18         R=8.31451;
19
20     Gid = R*T*( (x<epsx ? 0.:x*log(x)) + (1-x<epsx ? 0.:(1-x)*log(1-x)) );
21
22     G0Cr = x*(T<2180 ? -8856.94+157.48*T-26.908*T*log(T)
23         +.00189435*T*T-1.47721e-6*T*T*T+139250/T :
24         -34869.344+344.18*T-50*T*log(T) -2.88526e+32*pow(T,-9));
25     G0Fe = (1-x)*(T<1811 ? +1225.7+124.134*T-23.5143*T*log(T)
26         -.00439752*T*T-5.8927e-8*T*T*T+77359/T :
27         -25383.581+299.31255*T-46*T*log(T)+2.29603e+31*pow(T,-9));
28
29     // phase 0 = Liquid
30     G[0] = Gid + G0Cr + G0Fe;
31     G[0] += x*(T<2180 ? 24339.955-11.420225*T+2.37615e-21*pow(T,7) :
32         18409.36-8.563683*T+2.88526e32*pow(T,-9));
33     G[0] += (1-x)*(T<1811 ? 12040.17-6.55843*T-3.6751551e-21*pow(T,7) :
34         14544.751-8.01055*T-2.2960305e+31*pow(T,-9));
35     G[0] += x*(1-x) * ( ( -17737 + 7.996546 * T ) - 1331 * (2*x-1) );
36
37     // phase 1 = BCC
38     G[1] = Gid + G0Cr + G0Fe;
39     G[1] += x*(1-x) * ( 20500-9.68*T );
40     Tc = (1-x)*(1043) + x*(-311.5) + x*(1-x)*( 1650+550*(2*x-1) );
41     Bmag = (1-x)*(2.22) + x*(-.008) + x*(1-x)*(-0.85);
42     G[1] += magcontrib(T, Tc, Bmag, 0.4, R);
43
44     // phase 2 = FCC
45     G[2] = Gid +G0Cr + G0Fe;
46     G[2] += x*(7284+0.163*T);
47     G[2] += (1-x)*(T<1811 ? -1462.4+8.282*T-1.15*T*log(T)+6.4e-4*T*T :
48         -1713.815+.94001*T+4.9251e+30*pow(T,-9));
49     G[2] += x*(1-x) * ( (10833-7.477*T) + 1410 * (2*x-1) );
50     Tc = (1-x)*(-201) + x*(-1109);
51     Bmag = (1-x)*(-2.1) + x*(-2.46);
52     G[2] += magcontrib(T, Tc, Bmag, 0.28, R);
53
54     // phase 3 = sigma
55     G[3] = Gid + G0Cr + G0Fe;
56     G[3] += ( 43330-0.70*T ) * (1-x);
57     G[3] += ( 30070-0.70*T ) * x;
58     G[3] += x*(1-x) * ( -133950 + (2*x-1) * ( 31000 - 127000 * (2*x-1) ) );
59
60     return P;
61 }

```

D.3 Funções termodinâmicas

A função `magcontrib` calcula a contribuição magnética à energia livre de uma fase. Ela contém, basicamente, uma implementação do modelo de Inden-Hillert-Jarl [49, 95]. As demais funções são menos importantes, e servem para determinar o menor valor de energia livre para composição e temperatura dadas.

```

1  /* *****
2  * File name: qGmodels.c
3  * written by Luiz Eleno , 2012
4  *
5  * Calphad thermodynamic functions and other auxiliary functions
6  *
7  * magcontrib – returns the magnetic contribution to the free energy of a
   phase
8  * Gm – returns the minimum value for the free energy of P phases ,
9  *   at given x and T
10 *
11 * ***** */
12 #include "src/qhull_a.h"
13 #include "qGmodels.h"
14
15 double magcontrib(double T, double Tc, double beta, double f, double R)
16 {
17     double A, phi, tau, Gmag=0.;
18
19     if ( fabs(Tc)>epsx )
20     {
21         tau=T/Tc;
22         A = 518./1125.+11692./15975.*(1./f-1.);
23         if ( fabs(tau)<1)
24         {
25             phi= 1.-1./A*( 79./(140.*f*tau)+474./497.*(1./f-1.)*
26             pow(tau,3)/3.*(1./2.+pow(tau,6)/5.*(1./9.+pow(tau,6)/40.)) );
27         }
28         else
29         {
30             phi = -1./A/5.*pow(tau,-5)*( 1./2.+pow(tau,-10)/3.*
31             (1./21.+pow(tau,-10)/100.)) );
32         }
33         Gmag = R * T * phi * log( fabs(1.+beta) );
34         return Gmag;
35     }
36     else
37         return 0;
38 }
39
40 double Gm(double T, double x)
41 {
42     int P;

```

```

43  double G[PMAX];
44  P=Gmdata(T,x,G);
45  return findMin(G,P);
46  }
47
48  double findMin(double * vals , int MAXELS)
49  {
50      double min = vals[0];
51      int i;
52
53      for (i = 1; i < MAXELS; i++)
54          if (min > vals[i])
55              min = vals[i];
56
57      return min;
58  }

```

D.4 O envoltório convexo

A sub-rotina Ghull é o cerne do código. Ela é responsável pela determinação do estado de equilíbrio global do sistema, considerando a temperatura constante. O algoritmo, inicialmente, discretiza a função $\min \{G_m^\phi\}$, com uma precisão dependente da variável `numpoints`. Para garantir uma maior robustez numérica ao algoritmo de minimização, os pontos equivalentes ao mínimo da energia livre em função da composição são normalizados no intervalo $[-1 : 0]$.

O comando `qh_new_qhull` é responsável por encontrar o envoltório convexo. Esta função é parte da biblioteca Qhull, criada por Barber, Dobkin e Huhdanpaa (1996) [77]. Não fornecemos aqui a listagem desta biblioteca, por tratar-se de código livre e aberto (<http://www.qhull.org>). Ao final do algoritmo, o vetor `hull` conterá todos os pontos pertencentes ao envoltório convexo ($i \in \text{conv } G_m \Rightarrow \text{hull}[i]=1$).

```

1  /*****
2   * File name: qConvexHull.c
3   * written by Luiz Eleno , 2012
4   *
5   * calculates the Convex Hull of a set of points , using the Quick Hull
6   * library
7   *
8   * Ghull - discretizes and normalizes the free energy. Returns (to vectors
9   * passed as arguments) the points belonging to the convex hull
10  *
11  * *****/
12  #include "src/qhull_a.h"
13  #include "qGmodels.h"
14
15  void Ghull(double T,double * x, double * G, int * hull , int numpoints ,
16            double xmin, double xmax, double * GmM)

```

```

17  int i;
18  double dx=(xmax-xmin)/((double) numpoints-1.);
19  int dim=2;
20  coordT points[dim*(numpoints+2)];
21  boolT ismalloc= False;
22  FILE *outfile= NULL;
23  FILE *errfile= stderr;
24  int exitcode;
25  char flags[250];
26  int curlong, totlong;
27  vertexT *vertex;
28  double Gmin,Gmax;
29
30  //Discretizing composition and free energy
31  Gmin=1.e10;
32  Gmax=-1.e10;
33  for (i=1;i<=numpoints;i++)
34  {
35      x[i]=xmin+(i-1)*dx;
36      G[i]=Gm(T,x[i]);
37      Gmin=(G[i]<Gmin?G[i]:Gmin);
38      Gmax=(G[i]>Gmax?G[i]:Gmax);
39      hull[i]=0;
40  }
41  GmM[0]=Gmin; GmM[1]=Gmax;
42  //Normalizing free energy [-1:0]
43  x[0] = xmin;
44  G[0] = 0.001;
45  for (i=1;i<=numpoints;i++)
46      G[i]=(G[i]-Gmax)/(Gmax-Gmin);
47  x[numpoints+1] = xmax;
48  G[numpoints+1] = 0.001;
49  for (i=0;i<=numpoints+1;i++)
50  {
51      points[2*i]= (double) i;
52      points[2*i+1]=G[i];
53  }
54  //Finding the convex hull
55  sprintf(flags,"qhull s");
56  exitcode=qh_new_qhull(dim,numpoints+2,points,ismalloc,flags,outfile,
57      errfile);
58  FORALLvertices
59      hull[(int) vertex->point[0]]=1;
60  qh_freeqhull(!qh_ALL);
61  qh_memfreeshort (&curlong, &totlong);
62  if (curlong || totlong)
63      fprintf (errfile, "qhull internal warning (#1): did not free %d bytes
        of long memory (%d pieces)\n", totlong, curlong);
64  }

```

D.5 Definições adicionais

Declarações de protótipos de funções e valores-padrão para variáveis de controle de precisão e dimensionalidade do sistema.

```

1  /*****
2   * File name: qGmodels.h
3   * written by Luiz Eleno, 2012
4   *
5   * Header file for the project
6   *
7   * prototypes for functions called by the routines
8   *
9   * *****/
10
11 #ifndef qGmodels
12 #define qGmodels 1
13
14 void Ghull(double, double *, double *, int *, int, double, double, double
15            *);
16 double magcontrib(double, double, double, double, double);
17 int Gmdata(double, double, double *);
18 double findMin(double *, int);
19 double Gm(double, double);
20
21 #define epsx 1e-6
22 #define MESHMAX 10001
23 #define PMAX 50
24 #endif

```

D.6 Programas executáveis

D.6.1 Curvas de energia livre a $T = \text{const.}$

O arquivo `qGibbs.c` contém o código executável para o cálculo de curvas de energia livre vs composição a temperatura constante. Após determinar o envoltório convexo, através de uma chamada à sub-rotina `Ghull`, o programa encontra as transições de fase investigando o vetor `hull`, que contém os pontos do envoltório. O executável então escreve a saída em diversos arquivos-texto.

A Figura D.1 traz um exemplo do resultado do cálculo no sistema Fe–Cr a 883 K (610 °C). O envoltório convexo está indicado pelos pontos e pelas retas tangentes à função $\min\{G_m^\phi\}$. As curvas de energia livre para todas as quatro fases deste sistema também encontram-se representadas na Figura. As “unidades arbitrárias” para a energia livre, como indicado no gráfico, resultam da normalização no intervalo $[-1 : 0]$ dos valores desta grandeza.

Figura D.1: Energia livre molar de Gibbs em função da composição, para o sistema Fe–Cr a 883 K.

```

1  /*****
2  * File name: qGibbs.c
3  * written by Luiz Eleno , 2012
4  *
5  * Generates four text files:
6  * 1) qGx-hull.txt - points belonging to the convex hull , syntax: x G \n
7  * 2) qGx-trans.txt - phase transitions , x1 G1 \n x2 G2 \n \n
8  * 3) qGx-min.txt - contains the function min{G_phi} (x)
9  * 4) qGx-all.txt - contains the function G_phi (x)
10 *
11 * *****/
12 #include "src/qhull_a.h"
13 #include "qGmodels.h"
14
15 void printGm(FILE *, double, double *, double, double, int);
16
17 int main (int argc, char *argv[])
18 {
19     int i,c, MESH;
20     double x[MESHMAX+2], G[MESHMAX+2];
21     int hull[MESHMAX+2];
22     double T;
23     double GmM[2];
24     double xmin=0., xmax=1.;
25
26     FILE * Gx, * Gxhull, * Gxtrans;
27
28     if (argc>1)
29         T= atof(argv[1]);
30     else
31         T=600;

```

```

32
33     if ( argc > 2 )
34         MESH= atoi ( argv [ 2 ] ) + 1;
35     else
36         MESH=1001;
37
38     //Finding convexhull
39     Ghull(T, x, G, hull, MESH, 0, 1, GmM);
40
41     Gxhull = fopen("qGx-hull.txt","w");
42     Gxtrans = fopen("qGx-trans.txt","w");
43     for ( i=1; i<=MESH; i++)
44     {
45         if ( hull[i] )
46             fprintf( Gxhull, "%lf %lf\n", x[i], G[i] );
47         //Finding phase transitions
48         if ( hull[i]-hull[i-1] == -1 )
49             c=i-1;
50         if ( hull[i]-hull[i-1] == 1 )
51             fprintf( Gxtrans, "%lf %lf\n%lf %lf\n\n", x[c], G[c], x[i], G[i] );
52     }
53     fclose( Gxhull );
54     fclose( Gxtrans );
55     Gx=fopen("qGx-min.txt","w");
56     for ( i=1; i<=MESH; i++)
57         fprintf( Gx, "%lf %lf %d\n", x[i], G[i], hull[i] );
58     fclose( Gx );
59     Gx=fopen("qGx-all.txt","w");
60     printGm( Gx, T, GmM, xmin, xmax, MESH );
61     fclose( Gx );
62     return 0;
63 }
64
65 void printGm(FILE *file, double T, double * GmM, double xmin, double xmax,
66     int N)
67 {
68     int i, j, P;
69     double x, dx=(xmax-xmin)/((double) N-1.);
70     double G[PMAX];
71
72     for ( i=0; i<N; i++)
73     {
74         x = xmin + i*dx;
75         P=Gmdata(T, x, G);
76         fprintf( file, "%lf ", x );
77         for ( j=0; j<P; j++)
78             fprintf( file, "%lf ", (G[j]-GmM[1])/(GmM[1]-GmM[0]) );
79         fprintf( file, "\n" );
80     }

```

D.6.2 Cálculo de diagramas de fases binários

O arquivo `qPhaseDiag.c` fornece o código executável responsável pela determinação do diagrama de fases binário. O princípio é o mesmo que para o cálculo a temperatura constante, mas existem um laço (*loop*) adicional que varia a temperatura. A saída do programa, portanto, contém apenas as composições das fases em equilíbrio em função da temperatura. Obviamente, pode haver mais de uma transição de fase para cada temperatura considerada, e o programa leva este fato em consideração. No entanto, o algoritmo não é capaz de identificar quais nem quantas fases estão em equilíbrio. Por este motivo, transições invariantes não são identificadas, apenas *tie-lines*.

A precisão do cálculo depende de duas variáveis, MESH, que define a precisão horizontal da malha (composição) e dT, que define a sua precisão vertical (temperatura). As Figuras D.2a-d ilustram esta dependência para quatro combinações diferentes destas variáveis. Como pode ser notado, o algoritmo tem dificuldades em identificar transições de fases quando a inclinação das linhas aproxima-se de zero. Este é um problema numérico, e não uma deficiência do algoritmo em si. O problema pode ser contornado acompanhando numericamente a inclinação das curvas e procedendo a uma rotação (local) dos pontos, se necessário, antes de determinar o envoltório convexo. Não buscamos tal grau de sofisticação neste código-exemplo, no entanto, pois o objetivo aqui é apenas ilustrativo.

```

1  /* *****
2  *  File name: qPhaseDiag.c
3  *  written by Luiz Eleno , 2012
4  *
5  *  Calculates a T vs x binary phase diagram , using data from qSystem.c
6  *  generates the file qPhaseDiag.txt , containing transition points (
   *  tielines )
7  *  syntax: T x1 x2 \n
8  *  the algorithm identifies all tielines for a given temperature ,
9  *  but it is not capable of identify which phases are in equilibrium
10 *
11 *  ***** */
12 #include "src/qhull_a.h"
13 #include "qGmodels.h"
14
15 #define Tmin 400.
16 #define Tmax 2200.
17
18 int main (int argc , char *argv [])
19 {
20     int i , c , MESH;
21     double dT;
22     double x [MESHMAX+2] , G [MESHMAX+2];
23     int hull [MESHMAX+2];
24     double GmM [2];
25
```

Figura D.2: Precisão do algoritmo para diferentes valores de MESH e dT.

```

26  if (argc > 1)
27      MESH= atoi (argv [1]) +1;
28  else
29      MESH=1001;
30
31  if (argc > 2)
32      dT= atof (argv [2]);
33  else
34      dT=1.0;
35
36  double  T;
37  FILE *  phd = fopen ("qPhaseDiag.txt", "w");
38
39  for (T=Tmin; T<=Tmax; T+=dT)
40  {
41      printf ("T = %lf\n", T);
42      // Finding convexhull
43      Ghull (T, x, G, hull, MESH, 0, 1, GmM);
44      for (i=1; i<=MESH; i++) {

```

```

45      //Finding phase transitions
46      if( hull[i]-hull[i-1] == -1 )
47          c=i-1;
48      if( hull[i]-hull[i-1] == 1)
49          fprintf(phd,"%lf %lf %lf\n",T,x[c],x[i]);
50  }
51  }
52  fclose(phd);
53  return 0;
54  }

```

D.7 Makefile sugerido para compilação

Para auxiliar a compilação e adaptação do código, fornecemos abaixo uma sugestão para o Makefile dos arquivos. Supõe-se que os arquivos da biblioteca Qhull encontrem-se no subdiretório src. Além disso, para a correta compilação, é necessária a versão 2011.1 desta biblioteca, encontrada em www.qhull.org.

```

1  CC      = gcc
2  CFLAGS  = -lm
3  RM      = rm -f
4  BINPHD  = qPhaseDiag
5  BINGX   = qGibbs
6
7  LINKQTHERMO = qSystem.o qGmodels.o qConvexHull.o
8
9  LINKQHULL = src/geom2.o src/global.o src/libqhull.o src/merge.o src/poly.o
   src/random.o src/stat.o src/usermem.o src/geom.o src/io.o src/mem.o src/
   poly2.o src/qset.o src/rboxlib.o src/user.o src/userprintf.o
10
11  LINKOBJPHD = qPhaseDiag.o
12
13  LINKOBJGX = qGibbs.o
14
15  default: $(BINPHD) $(BINGX)
16
17  $(BINPHD):$(LINKQTHERMO) $(LINKQHULL) $(LINKOBJPHD)
18             $(CC) $? -o $@ $(CFLAGS)
19
20  $(BINGX): $(LINKQTHERMO) $(LINKQHULL) $(LINKOBJGX)
21             $(CC) $? -o $@ $(CFLAGS)
22
23  qPhaseDiag.o: qPhaseDiag.c
24             $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
25
26  qGibbs.o: qGibbs.c
27             $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
28
29  qGmodels.o: qGmodels.c
30             $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
31
32  qConvexHull.o: qConvexHull.c

```

```

33         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
34
35 qSystem.o: qSystem.c
36         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
37
38 src/userprintf.o: src/userprintf.c
39         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
40
41 src/qset.o: src/qset.c
42         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
43
44 src/stat.o: src/stat.c
45         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
46
47 src/random.o: src/random.c
48         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
49
50 src/user.o: src/user.c
51         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
52
53 src/usermem.o: src/usermem.c
54         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
55
56 src/geom2.o: src/geom2.c
57         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
58
59 src/geom.o: src/geom.c
60         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
61
62 src/global.o: src/global.c
63         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
64
65 src/io.o: src/io.c
66         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
67
68 src/mem.o: src/mem.c
69         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
70
71 src/merge.o: src/merge.c
72         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
73
74 src/poly2.o: src/poly2.c
75         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
76
77 src/poly.o: src/poly.c
78         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
79
80 src/libqhull.o: src/libqhull.c
81         $(CC) -c $? -o $@ $(CFLAGS)
82
83 clean:
84         ${RM} $(LINKQTHERMO) $(LINKQHULL) $(LINKOBJPHD) $(LINKOBJGX) $(
            LINKOBJPHD) $(BINPHD) $(BINGX)

```

APÊNDICE E – Arquivos TDB

Fornecemos aqui os arquivos .tdb contendo o trabalho de otimização dos sistemas Fe–Cr–Mo–C e Nb–Ni–Si, obtidos no presente trabalho. As linhas iniciadas por um símbolo simples '\$' são comentários. Já aquelas que começam com '\$*' são igualmente comentários, mas indicam também os modelos ou parâmetros que foram alterados, ou não foram levados em consideração para o nosso resultado final, ou ainda modelos/parâmetros alternativos para uma determinada fase.

Os dados para o sistema Fe–Cr–Mo–C estão descritos na seção E.1, enquanto que, para o sistema Nb–Ni–Si, na seção E.2 na página 199. Ambas as bases de dados são legíveis por diferentes códigos computacionais termodinâmicos, com pouca ou nenhuma alteração.

E.1 Fe–Cr–Mo–C

```

1 $ Database Eleno — Fe–Cr–Mo–C
2 $ From database : Qiu (1992) [230]
3 $ Changes:
4 $ Cr–C      : new assessment      : Teng et al. (2004) [201] OK
5 $ Fe–C      : magnetic model, cementite : Hallstedt et al. (2010) [152] OK
6 $ Fe–Cr     : new model, sigma phase  : Houserová et al. (2002b) [164] OK
7 $ Fe–Mo     : new model, sigma phase  : Houserová, Vřešťál e Šob (2005) [33] OK
8 $ Cr–Mo     : new model, sigma phase  : Vřešťál, Kroupa e Šob (2006) [32] OK
9 $ Fe–Cr–Mo  : new model, sigma phase  : Vřešťál, Kroupa e Šob (2006) [32] OK
10 $ Fe–Cr–Mo–C : new parameters, M23      : Kroupa et al. (2001) [238] (unused)
11 $ C–Cr–Fe   : new parameters, M23      : Kowalski et al. (1994) [227] (unused)
12 $ C–Cr–Fe   : new parameters, M23 & M7 : this thesis OK
13 $ C–Fe–Mo   : new parameters, M23      : this thesis OK
14 $ C–Cr–Fe–Mo : new parameters, M23      : this thesis OK
15
16 ELEMENT /– ELECTRON_GAS      0.0000  0.0000  0.0000 !
17 ELEMENT VA  VACUUM          0.0000  0.0000  0.0000 !
18 ELEMENT C   GRAPHITE       12.011   1054.0   5.7423 !
19 ELEMENT CR  BCC_A2         51.996   4050.0   23.543 !
20 ELEMENT FE  BCC_A2         55.847   4489.0   27.280 !
21 ELEMENT MO  BCC_A2         95.940   4589.0   28.560 !
22
23 $ ***** Phase Definitions *****
24
25 $ ***** Liquid *****
26
27 PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
28   CONSTITUENT LIQUID:L :C,CR,FE%,MO : !
29
30 $ ***** BCC *****
31
32 PHASE BCC_A2 %A 2 1 3 !
33   CONSTITUENT BCC_A2 :CR%,FE%,MO% : C,VA% : !
34
35 TYPE_DEFINITION A GES AMEND_PHASE_DESCRIPTION @ MAGNETIC –1.0 0.4 !
36
37 $ ***** FCC *****
38
39 PHASE FCC_A1 %B 2 1 1 !
40   CONSTITUENT FCC_A1 :CR,FE%,MO : C,VA% : !
41
42 TYPE_DEFINITION B GES AMEND_PHASE_DESCRIPTION @ MAGNETIC –3.0 0.28 !
43
44 $ ***** Diamond FCC_A4 *****
45
46 PHASE DIAMOND_FCC_A4 % 1 1.0 !
47   CONSTITUENT DIAMOND_FCC_A4 :C : !
48
49 $ ***** Graphite *****
50
51 PHASE GRAPHITE % 1 1.0 !
52   CONSTITUENT GRAPHITE :C : !
53
54 $ ***** Chi_A12 *****
55

```

```

56 PHASE Chi_A12 % 3 24 10 24 !
57   CONSTITUENT Chi_A12 :FE : CR,MO : CR,FE,MO : !
58
59 $ ***** Ksi-carbide *****
60
61 PHASE KSI_CARBIDE % 2 3 1 !
62   CONSTITUENT KSI_CARBIDE :CR,FE,MO% : C : !
63
64 $ ***** Laves-phase C14 *****
65
66 PHASE LAVES_PHASE_C14 % 2 2 1 !
67   CONSTITUENT LAVES_PHASE_C14 :CR,FE : MO : !
68
69 $ ***** Mu-phase *****
70
71 PHASE MU_PHASE % 3 7 2 4 !
72   CONSTITUENT MU_PHASE :CR,FE : MO : CR,FE,MO : !
73
74 $ ***** R-phase *****
75
76 PHASE R_PHASE % 3 27 14 12 !
77   CONSTITUENT R_PHASE :CR,FE : MO : CR,FE,MO : !
78
79 $ ***** Sigma-phase *****
80
81 $* PHASE SIGMA % 3 8 4 18 !
82 $*   CONSTITUENT SIGMA :FE : CR,MO : CR,FE,MO : !
83
84 PHASE SIGMA % 1 1 !
85   CONSTITUENT SIGMA :FE,CR,MO : !
86
87 $ ***** HCP-A3 *****
88
89 PHASE HCP_A3 %E 2 1 .5 !
90   CONSTITUENT HCP_A3 :CR,FE,MO : C,VA% : !
91
92 TYPE_DEFINITION E GES AMEND_PHASE_DESCRIPTION @ MAGNETIC -3.0 0.28 !
93
94 $ ***** Cementite *****
95
96 PHASE CEMENTITE %D 2 3 1 !
97   CONSTITUENT CEMENTITE :CR,FE%,MO : C : !
98
99 TYPE_DEFINITION D GES AMEND_PHASE_DESCRIPTION @ MAGNETIC -3.0 0.28 !
100
101 $ ***** M23C6 *****
102
103 PHASE M23C6 % 3 20 3 6 !
104   CONSTITUENT M23C6 :CR%,FE% : CR%,FE%,MO% : C : !
105
106 $ ***** M3C2 *****
107
108 PHASE M3C2 % 2 3 2 !
109   CONSTITUENT M3C2 :CR,MO : C : !
110
111 $ ***** M5C2 *****
112
113 PHASE M5C2 % 2 5 2 !

```

```

114     CONSTITUENT M5C2 :FE : C : !
115
116 $ ***** M6C *****
117
118 PHASE M6C % 4 2 2 2 1 !
119     CONSTITUENT M6C :FE : MO : CR,FE,MO : C : !
120
121 $ ***** M7C3 *****
122
123 PHASE M7C3 % 2 7 3 !
124     CONSTITUENT M7C3 :CR%,FE,MO : C : !
125
126 $ ***** MC_Eta *****
127
128 PHASE MC_ETA % 2 1 1 !
129     CONSTITUENT MC_ETA :MO% : C%,VA : !
130
131 $ ***** MC-SHP *****
132
133 PHASE MC_SHP % 2 1 1 !
134     CONSTITUENT MC_SHP :MO : C : !
135
136 $ *** defaults ***
137
138 TYPE_DEFINITION % SEQ *!
139 DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
140 DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
141
142 $ ***** Parameters *****
143
144 $ ***** Reference states *****
145
146 FUNCTION GHSERCC 298.15 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)
147     -4.723E-04*T**2+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3);
148     6000 N !
149 FUNCTION GHSERCR 298.15 -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)
150     +.00189435*T**2-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2180 Y
151     -34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T**(-9); 6000 N !
152 FUNCTION GHSEFFE 298.15 +1225.7+124.134*T-23.5143*T*LN(T)
153     -.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1811 Y
154     -25383.581+299.31255*T-46*T*LN(T)+2.29603E+31*T**(-9); 6000 N !
155 FUNCTION GHSEMO 298.15 -7746.302+131.9197*T-23.56414*T*LN(T)
156     -.003443396*T**2+5.66283E-07*T**3+65812*T**(-1)-1.30927E-10*T**4;
157     2896 Y
158     -30556.41+283.559746*T-42.63829*T*LN(T)-4.849315E+33*T**(-9);
159     6000 N !
160
161 $ ***** Phase parameters *****
162
163 $ ***** Unary parameters *****
164
165 $ *** Liquid ***
166
167 PARAMETER G(LIQUID,C;0) 298.15 +GCLIQ#; 6000 N 1991Din !
168 PARAMETER G(LIQUID,CR;0) 298.15 +GCRLIQ#; 6000 N 1991Din !
169 PARAMETER G(LIQUID,FE;0) 298.15 +GFELIQ#; 6000 N 1991Din !
170 PARAMETER G(LIQUID,MO;0) 298.15 +GMOLIQ#; 6000 N 1991Din !
171

```

```

172  FUNCTION GCLIQ    298.15 +117369-24.63*T+GHSERCC#; 6000 N !
173  FUNCTION GCRLIQ   298.15 +24339.955-11.420225*T+2.37615E-21*T**7
174      +GHSERCR#; 2180 Y
175      +18409.36-8.563683*T+2.88526E32*T**(-9)+GHSERCR#; 6000 N !
176  FUNCTION GFELIQ   298.15 +12040.17-6.55843*T-3.6751551E-21*T**7
177      +GHSERFE#; 1811 Y
178      +14544.751-8.01055*T-2.2960305E+31*T**(-9)+GHSERFE#; 6000 N !
179  FUNCTION GMOLIQ   298.15 +41831.347-14.694912*T+4.24519E-22*T**7
180      +GHSERMO#; 2896 Y
181      +34095.373-11.890046*T+4.849315E+33*T**(-9)+GHSERMO#; 6000 N !
182
183  $ *** BCC ***
184
185  PARAMETER G(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 +GHSERCR#; 6000 N 1991Din !
186  PARAMETER G(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +GHSERFE#; 6000 N 1991Din !
187  PARAMETER G(BCC_A2,MO:VA;0) 298.15 +GHSERMO#; 6000 N 1991Din !
188
189  PARAMETER TC(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 1043; 6000 N 1991Din !
190  PARAMETER TC(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -311.5; 6000 N 1991Din !
191  PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 2.22; 6000 N 1991Din !
192  PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -.008; 6000 N 1991Din !
193
194  $ *** FCC ***
195
196  PARAMETER G(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 +GCRFCC#; 6000 N 1991Din !
197  PARAMETER G(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 +GFEFCC#; 6000 N 1991Din !
198  PARAMETER G(FCC_A1,MO:VA;0) 298.15 +15200+.63*T+GHSERMO#;
199      6000 N 1991Din !
200
201  PARAMETER TC(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -1109; 6000 N 1991Din !
202  PARAMETER TC(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -201; 6000 N 1991Din !
203  PARAMETER BMAGN(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -2.46; 6000 N 1991Din !
204  PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -2.1; 6000 N 1991Din !
205
206  FUNCTION GCRFCC 298.15 +7284+.163*T+GHSERCR#; 6000 N !
207  FUNCTION GFEFCC 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2
208      +GHSERFE#; 1811 Y
209      -1713.815+.94001*T+4.9251E+30*T**(-9)+GHSERFE#; 6000 N !
210  FUNCTION GMOFCC 298.15 +15200+0.63*T+GHSERMO#; 6000 N !
211
212  $ HCP-A3
213
214  PARAMETER G(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 +4438+GHSERCR#; 6000 N 1991Din !
215  PARAMETER G(HCP_A3,FE:VA;0) 298.15 +GHSERFE#-3705.78
216      +12.591*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2; 1811 Y
217      -3957.199+5.24951*T+4.9251E+30*T**(-9)+GHSERFE#; 6000 N 1991Din !
218  PARAMETER G(HCP_A3,MO:VA;0) 298.15 +11550+GHSERMO#; 6000 N 1991Din !
219
220  PARAMETER TC(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -1109; 6000 N 1991Din !
221  PARAMETER BMAGN(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -2.46; 6000 N 1991Din !
222
223  $ *** Diamond FCC_A4 ***
224
225  PARAMETER G(DIAMOND_FCC_A4,C;0) 298.15 +GHSERCC#+1009+4.88*T
226      +135400*T**(-1)+33.05E+05*T**(-2)-9E+08*T**(-3)-0.01*T*LN(T);
227      6000 N 1991Din !
228
229  $ *** Graphite ***

```

```

230
231     PARAMETER G(GRAPHITE,C;0) 298.15 +GHSERCC#; 6000 N 1991Din !
232
233 $ *** sigma-phase ***
234
235     PARAMETER G(SIGMA,FE;0) 298.15 +GHSERFE#+43330-0.70*T;
236         6000 N 2006Vre !
237     PARAMETER G(SIGMA,CR;0) 298.15 +GHSERCR#+30070-0.70*T;
238         6000 N 2006Vre !
239     PARAMETER G(SIGMA,MO;0) 298.15 +GHSERMO#+23330-0.75*T;
240         6000 N 2006Vre !
241
242 $ ***** Binary parameters *****
243
244 $ ***** C–Cr *****
245
246 $ *** Liquid ***
247
248 $*     PARAMETER L(LIQUID,C,CR;0) 298.15 -90526-25.9116*T; 6000 N 1992Lee !
249 $*     PARAMETER L(LIQUID,C,CR;1) 298.15                80000; 6000 N 1992Lee !
250 $*     PARAMETER L(LIQUID,C,CR;2) 298.15                80000; 6000 N 1992Lee !
251
252     PARAMETER L(LIQUID,C,CR;0) 298.15 -127957-7.6695*T; 6000 N 2004Ten !
253     PARAMETER L(LIQUID,C,CR;1) 298.15                79574; 6000 N 2004Ten !
254     PARAMETER L(LIQUID,C,CR;2) 298.15                86315; 6000 N 2004Ten !
255
256 $ *** BCC ***
257
258 $*     PARAMETER G(BCC_A2,CR:C;0) 298.15 +GHSERCR#+3*GHSERCC#+416000;
259 $*         6000 N 1992Lee !
260 $*     PARAMETER L(BCC_A2,CR:C,VA;0) 298.15 -190*T; 6000 N 1992Lee !
261
262     PARAMETER G(BCC_A2,CR:C;0) 298.15 +GHSERCR#+3*GHSERCC#+913829;
263         6000 N 2004Ten !
264     PARAMETER L(BCC_A2,CR:VA,C;0) 298.15 -496432-186.616*T;
265         6000 N 2004Ten !
266
267     PARAMETER TC(BCC_A2,CR:C;0) 298.15 -311.5; 6000 N 1992Lee !
268     PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR:C;0) 298.15 -.008; 6000 N 1992Lee !
269
270 $ *** FCC ***
271
272     PARAMETER G(FCC_A1,CR:C;0) 298.15 +GHSERCR#+GHSERCC#+1200-1.94*T;
273         6000 N 1992Lee !
274
275     PARAMETER L(FCC_A1,CR:C,VA;0) 298.15 -11977+6.8194*T;
276         6000 N 1992Lee !
277
278 $ *** HCP–A3 ***
279
280     PARAMETER G(HCP_A3,CR:C;0) 298.15 +GHSERCR#+.5*GHSERCC#-18504
281         +9.4173*T-2.4997*T*LN(T)+.001386*T**2; 6000 N 1992Lee !
282
283     PARAMETER L(HCP_A3,CR:C,VA;0) 298.15 4165; 6000 N 1992Lee !
284
285 $ *** Cementite ***
286
287     PARAMETER G(CEMENTITE,CR:C;0) 298.15 +3*GHSERCR#+GHSERCC#-48000

```

```

288      -9.2888*T; 6000 N 1992Lee !
289
290 $ *** Ksi-carbide ***
291
292     PARAMETER G(KSI_CARBIDE,CR:C;0) 298.15 +3*GHSERCR#+GHSERCC#+114060
293      -47.2519*T; 6000 N 1992Lee !
294
295 $ *** M23C6 ***
296
297 $*   PARAMETER G(M23C6,CR:CR:C;0) 298.15 +GCRM23C6#; 6000 N 1992Lee !
298 $*   FUNCTION GCRM23C6 298.15 -521983+3622.24*T-620.965*T*LN(T)
299 $*      -.126431*T**2; 6000 N !
300
301     PARAMETER G(M23C6,CR:CR:C;0) 298.15 +GCRM23C6#; 6000 N 2004Ten !
302     FUNCTION GCRM23C6 298.15 -509540+3576.25*T-615.783*T*LN(T)
303      -0.127225*T**2; 6000 N !
304
305 $ *** M3C2 ***
306
307 $*   PARAMETER G(M3C2,CR:C;0) 298.15 +GCRM3C2#; 6000 N 1992Lee !
308 $*   FUNCTION GCRM3C2 298.15 -100823.8+530.66989*T-89.6694*T*LN(T)
309 $*      -.0301188*T**2; 6000 N !
310
311     PARAMETER G(M3C2,CR:C;0) 298.15 +GCRM3C2#; 6000 N 2004Ten !
312     FUNCTION GCRM3C2 298.15 -92811+580.055*T-98.357*T*LN(T)
313      -0.0235011*T**2; 6000 N !
314
315 $ *** M7C3 ***
316
317 $*   PARAMETER G(M7C3,CR:C;0) 298.15 +GCRM7C3#; 6000 N 1992Lee !
318 $*   FUNCTION GCRM7C3 298.15 -201690+1103.128*T-190.177*T*LN(T)
319 $*      -.0578207*T**2; 6000 N !
320
321     PARAMETER G(M7C3,CR:C;0) 298.15 +GCRM7C3#; 6000 N 2004Ten !
322     FUNCTION GCRM7C3 298.15 -202988+1194.556*T-205.768*T*LN(T)
323      -0.0438643*T**2; 6000 N !
324
325 $ ***** C-Fe *****
326
327 $ *** Liquid ***
328
329     PARAMETER L(LIQUID,C,FE;0) 298.15 -124320+28.5*T; 6000 N 1985Gus !
330     PARAMETER L(LIQUID,C,FE;1) 298.15 19300; 6000 N 1985Gus !
331     PARAMETER L(LIQUID,C,FE;2) 298.15 +49260-19*T; 6000 N 1985Gus !
332
333 $ *** BCC ***
334
335     PARAMETER G(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 +GHSERFE#+3*GHSERCC#
336      +322050+75.667*T; 6000 N 1985Gus !
337     PARAMETER L(BCC_A2,FE:C,VA;0) 298.15 -190*T; 6000 N 1985Gus !
338
339     PARAMETER TC(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 1043; 6000 N 1985Gus !
340     PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 2.22; 6000 N 1985Gus !
341
342 $ *** FCC ***
343
344     PARAMETER G(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 +77207-15.877*T+GFEFCC#+GHSERCC#;
345      6000 N 1985Gus !

```

```

346
347     PARAMETER L(FCC_A1,FE:C,VA;0) 298.15 -34671; 6000 N 1985Gus !
348
349     PARAMETER TC(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 -201; 6000 N 1985Gus !
350     PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 -2.1; 6000 N 1985Gus !
351
352 $ *** Cementite ***
353
354 $*     PARAMETER G(CEMENTITE,FE:C;0) 298.15 +GFECEM#; 6000 N 1985Gus !
355 $*     FUNCTION GFECEM      298.15 -10745+706.04*T-120.6*T*LN(T); 6000 N !
356
357     PARAMETER G(CEMENTITE,FE:C) ,,      +GFECEM#;,,      N 2010Hal !
358
359     PARAMETER TC(CEMENTITE,FE:C) ,,      485.00;,,      N 2010Hal !
360     PARAMETER BMAGN(CEMENTITE,FE:C) ,,      1.008;,,      N 2010Hal !
361
362     FUNCTION GFECEM      0.01 +11369.937746-5.641259263*T-8.333E-6*T**4;
363                        43.00 Y
364                        +11622.647246-59.537709263*T
365                        +15.74232*T*LN(T)-0.27565*T**2; 163.00 Y
366                        -10195.860754+690.949887637*T-118.47637*T*LN(T)
367                        -0.0007*T**2+590527*T**(-1); 6000.00 N !
368
369 $ *** HCP-A3 ***
370
371     PARAMETER G(HCP_A3,FE:C;0) 298.15 +52905-11.9075*T+GFEFCC#
372     +.5*GHSERCC#; 6000 N 1985Gus !
373
374     PARAMETER L(HCP_A3,FE:C,VA;0) 298.15 -17335; 6000 N 1985Gus !
375
376 $ *** Ksi-carbide ***
377
378     PARAMETER G(KSI_CARBIDE,FE:C;0) 298.15 +14540+20*T+3*GHSERFE#
379     +GHSERCC#; 6000 N 1988And !
380
381 $ *** M23C6 ***
382
383     PARAMETER G(M23C6,FE:FE:C;0) 298.15 +GFEM23C6#; 6000 N 1992Lee !
384
385     FUNCTION GFEM23C6      298.15 +7.666667*GFECEM#-1.666667*GHSERCC#+66920
386     -40*T; 6000 N !
387
388 $ *** M5C2 ***
389
390     PARAMETER G(M5C2,FE:C;0) 298.15 +5*GHSERFE#+2*GHSERCC#+54852
391     -33.7518*T; 6000 N 1992Lee !
392
393 $ *** M7C3 ***
394
395     PARAMETER G(M7C3,FE:C;0) 298.15 +7*GHSERFE#+3*GHSERCC#+75000
396     -48.2168*T; 6000 N 1992Lee !
397
398 $ ***** C-Mo *****
399
400 $ *** Liquid ***
401
402     PARAMETER L(LIQUID,C,MO;0) 298.15 -217800+38.41*T; 6000 N 1988And !
403     PARAMETER L(LIQUID,C,MO;1) 298.15 30000; 6000 N 1988And !

```

```

404     PARAMETER L(LIQUID,C,MO;2) 298.15 47000;          6000 N 1988And !
405
406 $ *** BCC ***
407
408     PARAMETER G(BCC_A2,MO:C;0) 298.15 +331000-75*T+GHSERMO#+3*GHSERCC#;
409         6000 N 1988And !
410
411 $ *** FCC ***
412
413     PARAMETER G(FCC_A1,MO:C;0) 298.15 -7500-8.3*T-750000*T*(-1)
414         +GHSERMO#+GHSERCC#; 6000 N 1988And !
415
416     PARAMETER L(FCC_A1,MO:C,VA;0) 298.15 -41300; 6000 N 1988And !
417
418 $ *** Cementite ***
419
420     PARAMETER G(CEMENTITE,MO:C;0) 298.15 +3*GHSERMO#+GHSERCC#+77000
421         -57.4*T; 6000 N 1988And !
422     PARAMETER G(CEMENTITE,CR,MO:C;0) 298.15 40000; 6000 N 1992Qiu !
423
424 $ *** HCP-A3 ***
425
426     PARAMETER G(HCP_A3,MO:C;0) 298.15 -24150-3.625*T-163000*T*(-1)
427         +GHSERMO#+.5*GHSERCC#; 6000 N 1988And !
428
429     PARAMETER L(HCP_A3,MO:C,VA;0) 298.15 4150; 6000 N 1988And !
430
431 $ *** Ksi-carbide ***
432
433     PARAMETER G(KSI_CARBIDE,MO:C;0) 298.15 +167009-33*T+3*GHSERMO#
434         +GHSERCC#; 6000 N 1988And !
435
436 $ *** M3C2 ***
437
438     PARAMETER G(M3C2,MO:C;0) 298.15 +3*GHSERMO#+2*GHSERCC#+27183;
439         6000 N 1992Qiu !
440
441 $ *** M7C3 ***
442
443     PARAMETER G(M7C3,MO:C;0) 298.15 +7*GHSERMO#+3*GHSERCC#-140415
444         +24.24*T; 6000 N 1992Qiu !
445
446 $ *** MC_Eta ***
447
448     PARAMETER G(MC_ETA,MO:C;0) 298.15 +GHSERMO#+GHSERCC#-9100-5.35*T
449         -750000*T*(-1); 6000 N 1988And !
450     PARAMETER G(MC_ETA,MO:VA;0) 298.15 +GHSERMO#+15200+.63*T;
451         6000 N 1988And !
452     PARAMETER L(MC_ETA,MO:C,VA;0) 298.15 -59500; 6000 N 1988And !
453
454 $ *** MC-SHP ***
455
456     PARAMETER G(MC_SHP,MO:C;0) 298.15 -32983+2.5*T+GHSERMO#+GHSERCC#;
457         6000 N 1988And !
458
459 $ ***** Cr-Fe *****
460
461 $ *** Liquid ***

```



```

462
463   PARAMETER L(LIQUID,CR,FE;0) 298.15 -17737+7.996546*T;
464       6000 N 1993Lee !
465   PARAMETER L(LIQUID,CR,FE;1) 298.15 -1331; 6000 N 1993Lee !
466
467   $ *** BCC ***
468
469   PARAMETER L(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 +20500-9.68*T; 6000 N 1992Lee !
470
471   PARAMETER TC(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 1650; 6000 N 1992Lee !
472   PARAMETER TC(BCC_A2,CR,FE:VA;1) 298.15 550; 6000 N 1992Lee !
473   PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 -.85; 6000 N 1992Lee !
474
475   $ *** FCC ***
476
477   PARAMETER L(FCC_A1,CR,FE:VA;0) 298.15 +10833-7.477*T;
478       6000 N 1992Lee !
479   PARAMETER L(FCC_A1,CR,FE:VA;1) 298.15 1410; 6000 N 1992Lee !
480
481   $ *** HCP-A3 ***
482
483   PARAMETER L(HCP_A3,CR,FE:VA;0) 298.15 +10833-7.477*T;
484       6000 N 1992Lee !
485
486   $ *** Sigma-phase ***
487
488   $* PARAMETER G(SIGMA,FE:CR:CR;0) 298.15 +8*GFEFCC#+22*GHSECR#+92300
489   $* -95.96*T; 6000 N 1992Lee !
490   $* PARAMETER G(SIGMA,FE:CR:FE;0) 298.15 +8*GFEFCC#+4*GHSECR#
491   $* +18*GHSEFE#+117300-95.96*T; 6000 N 1992Lee !
492
493
494
495   PARAMETER L(SIGMA,FE,CR;0) 298.15 -133950; 6000 N 2006Vre !
496   PARAMETER L(SIGMA,FE,CR;1) 298.15 +31000; 6000 N 2006Vre !
497   PARAMETER L(SIGMA,FE,CR;2) 298.15 -127000; 6000 N 2006Vre !
498
499   $ ***** Cr-Mo *****
500
501   $ *** Liquid ***
502
503   PARAMETER L(LIQUID,CR,MO;0) 298.15 +15810-6.714*T; 6000 N 1991Fri !
504   PARAMETER L(LIQUID,CR,MO;1) 298.15 -6220; 6000 N 1991Fri !
505
506   $ *** BCC ***
507
508   PARAMETER L(BCC_A2,CR,MO:VA;0) 298.15 +28890-7.962*T;
509       6000 N 1991Fri !
510   PARAMETER L(BCC_A2,CR,MO:VA;1) 298.15 +5974-2.428*T;
511       6000 N 1991Fri !
512
513   $ *** HCP-A3 ***
514
515   PARAMETER L(HCP_A3,CR,MO:VA;0) 298.15 +28890-7.962*T;
516       6000 N 1992Qiu !
517   PARAMETER L(HCP_A3,CR,MO:VA;1) 298.15 +5974-2.428*T;
518       6000 N 1992Qiu !
519

```

```

520 $ *** Mu-phase ***
521
522     PARAMETER G(MU_PHASE,CR:MO:CR;0) 298.15 +7*GCRFCC#+2*GHSERMO#
523           +4*GHSERCR#+130000-100*T; 6000 N 1988And !
524     PARAMETER G(MU_PHASE,CR:MO:MO;0) 298.15 +7*GCRFCC#+6*GHSERMO#
525           +130000-100*T; 6000 N 1988And !
526
527 $ *** R-phase ***
528
529     PARAMETER G(R_PHASE,CR:MO:CR;0) 298.15 +27*GCRFCC#+14*GHSERMO#
530           +12*GHSERCR#-20000; 6000 N 1988ALa !
531     PARAMETER G(R_PHASE,CR:MO:MO;0) 298.15 +27*GCRFCC#+26*GHSERMO#
532           -20000; 6000 N 1988ALa !
533
534 $ *** Laves-phase ***
535
536     PARAMETER G(LAVES_PHASE_C14,CR:MO;0) 298.15 +2*GCRFCC#+GHSERMO#
537           -8000-6*T; 6000 N 1987Gus !
538
539 $ *** sigma-phase ***
540
541     PARAMETER L(SIGMA,CR,MO;0) 298.15 -45000; 6000 N 2006Vre !
542     PARAMETER L(SIGMA,CR,MO;1) 298.15 0; 6000 N 2006Vre !
543     PARAMETER L(SIGMA,CR,MO;2) 298.15 +37000; 6000 N 2006Vre !
544
545 $ ***** Fe-Mo *****
546
547 $ *** Liquid ***
548
549     PARAMETER L(LIQUID,FE,MO;0) 298.15 -6973-0.37*T; 6000 N 1988ALa !
550     PARAMETER L(LIQUID,FE,MO;1) 298.15 -9424+4.502*T; 6000 N 1988ALa !
551
552 $ *** BCC ***
553
554     PARAMETER L(BCC_A2,FE,MO:VA;0) 298.15 +36818-9.141*T;
555           6000 N 1988ALa !
556     PARAMETER L(BCC_A2,FE,MO:VA;1) 298.15 -362-5.724*T;
557           6000 N 1988ALa !
558     PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:VA;0) 298.15 335; 6000 N 1988ALa !
559     PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:VA;1) 298.15 526; 6000 N 1988ALa !
560
561 $ *** FCC ***
562
563     PARAMETER L(FCC_A1,FE,MO:VA;0) 298.15 +28347-17.691*T;
564           6000 N 1988ALa !
565
566 $ *** HCP-A3 ***
567
568     PARAMETER L(HCP_A3,FE,MO:VA;0) 298.15 +28347-17.691*T;
569           6000 N 1988ALa !
570
571 $ *** Laves-phase C14 ***
572
573     PARAMETER G(LAVES_PHASE_C14,FE:MO;0) 298.15 -10798-.132*T
574           +2*GFEFCC#+GHSERMO#; 6000 N 1988ALa !
575
576 $ *** Mu-phase ***
577

```

```

578     PARAMETER G(MU_PHASE,FE:MO:FE;0) 298.15 +7*GFEFCC#+2*GHSERMO#
579           +4*GHSERFE#+39475-6.032*T; 6000 N 1988ALa !
580     PARAMETER G(MU_PHASE,FE:MO:MO;0) 298.15 +7*GFEFCC#+6*GHSERMO#
581           -46663-5.891*T; 6000 N 1988ALa !
582
583 $ *** R-phase ***
584
585     PARAMETER G(R_PHASE,FE:MO:FE;0) 298.15 -77487-50.486*T+27*GFEFCC#
586           +14*GHSERMO#+12*GHSERFE#; 6000 N 1988ALa !
587     PARAMETER G(R_PHASE,FE:MO:MO;0) 298.15 +313474-289.472*T
588           +27*GFEFCC#+26*GHSERMO#; 6000 N 1988ALa !
589
590 $ *** Sigma-phase ***
591
592 $*     PARAMETER G(SIGMA,FE:MO:FE;0) 298.15 +8*GFEFCC#+18*GHSERFE#
593 $*           +4*GHSERMO#-1813-27.272*T; 6000 N 1988ALa !
594 $*     PARAMETER G(SIGMA,FE:MO:MO;0) 298.15 +83326-69.618*T+8*GFEFCC#
595 $*           +22*GHSERMO#; 6000 N 1988ALa !
596 $*     PARAMETER G(SIGMA,FE:MO:FE,MO;0) 298.15 222909; 6000 N 1988ALa !
597
598     PARAMETER L(SIGMA,FE,MO;0) 298.15 -119000+5.1*T; 6000 N 2006Vre !
599     PARAMETER L(SIGMA,FE,MO;1) 298.15 -50000; 6000 N 2006Vre !
600     PARAMETER L(SIGMA,FE,MO;2) 298.15 -108000; 6000 N 2006Vre !
601
602 $ ***** Ternary parameters *****
603
604 $ ***** C–Cr–Fe *****
605
606 $ *** Liquid ***
607
608     PARAMETER G(LIQUID,C,CR,FE;0) 298.15 -514037; 6000 N 1993Lee !
609     PARAMETER G(LIQUID,C,CR,FE;1) 298.15 73286; 6000 N 1993Lee !
610     PARAMETER G(LIQUID,C,CR,FE;2) 298.15 66921; 6000 N 1993Lee !
611
612 $ *** BCC ***
613
614     PARAMETER L(BCC_A2,CR,FE:C;0) 298.15 -1250000+667.7*T;
615           6000 N 1992Lee !
616
617     PARAMETER TC(BCC_A2,CR,FE:C;0) 298.15 1650; 6000 N 1992Lee !
618     PARAMETER TC(BCC_A2,CR,FE:C;1) 298.15 550; 6000 N 1992Lee !
619     PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR,FE:C;0) 298.15 -.85; 6000 N 1992Lee !
620
621 $ *** FCC ***
622
623     PARAMETER L(FCC_A1,CR,FE:C;0) 298.15 -74319+3.2353*T;
624           6000 N 1992Lee !
625
626 $ *** Cementite ***
627
628     PARAMETER G(CEMENTITE,CR,FE:C;0) 298.15 +25278-17.5*T;
629           6000 N 1992Lee !
630
631 $ *** Ksi-carbide ***
632
633     PARAMETER L(KSI_CARBIDE,CR,FE:C;0) 298.15 -139900; 6000 N 1992Qiu !
634
635 $ *** M23C6 ***

```

```

636      PARAMETER G(M23C6,FE:CR:C;0) 298.15 +.130435*GCRM23C6#
637      +.869565*GFEM23C6#; 6000 N 1992Lee !
638      PARAMETER G(M23C6,CR:FE:C;0) 298.15 +.869565*GCRM23C6#
639      +.130435*GFEM23C6#; 6000 N 1992Lee !
640
641
642 $*   PARAMETER L(M23C6,CR,FE:CR:C;0) 298.15 -205342+141.6667*T;
643 $*       6000 N 1992Lee !
644 $*   PARAMETER L(M23C6,CR,FE:FE:C;0) 298.15 -205342+141.6667*T;
645 $*       6000 N 1992Lee !
646
647 $*   PARAMETER L(M23C6,CR,FE:CR:C;0) 298.15 -204069+134.2*T;
648 $*       6000 N 1994Kow !
649 $*   PARAMETER L(M23C6,CR,FE:FE:C;0) 298.15 -204069+134.2*T;
650 $*       6000 N 1994Kow !
651 $*   PARAMETER L(M23C6,CR,FE:CR:C;2) 298.15 13324+179.1*T;
652 $*       6000 N 1994Kow !
653 $*   PARAMETER L(M23C6,CR,FE:FE:C;2) 298.15 13324+179.1*T;
654 $*       6000 N 1994Kow !
655
656 PARAMETER L(M23C6,CR,FE:CR:C;0) 298.15 -214778+135.961*T;
657     6000 N 2012Ele !
658 PARAMETER L(M23C6,CR,FE:FE:C;0) 298.15 -214778+135.961*T;
659     6000 N 2012Ele !
660
661 $ *** M7C3 ***
662
663 $*   PARAMETER L(M7C3,CR,FE:C;0) 298.15 -4520-10*T; 6000 N 1992Lee !
664
665 PARAMETER L(M7C3,CR,FE:C;0) 298.15 -4515-9.967*T; 6000 N 2012Ele !
666
667 $ ***** C–Cr–Mo *****
668
669 $ *** Cementite ***
670
671 PARAMETER G(CEMENTITE,CR,MO:C;0) 298.15 40000; 6000 N 1992Qiu !
672
673 $ *** HCP–A3 ***
674
675 PARAMETER L(HCP_A3,CR,MO:C;0) 298.15 -3905+18.5304*T;
676     6000 N 1992Qiu !
677
678 $ *** Ksi–carbide ***
679
680 PARAMETER L(KSI_CARBIDE,CR,MO:C;0) 298.15 -348033; 6000 N 1992Qiu !
681
682 $ *** M23C6 ***
683
684 PARAMETER G(M23C6,CR:MO:C;0) 298.15 +20*GHSERCR#+3*GHSERMO#
685     +6*GHSERC#-439117-50.0535*T; 6000 N 1992Qiu !
686
687 $*   PARAMETER G(M23C6,CR:MO:C;0) 298.15 +20*GHSERCR#+3*GHSERMO#
688 $*       +6*GHSERC#-730008.1+3234.846*T-423.234*T*LN(T);
689 $*       6000 N 2001Kro !
690
691 $ *** M3C2 ***
692
693 PARAMETER G(M3C2,CR,MO:C;0) 298.15 40000; 6000 N 1992Qiu !

```

```

694
695 $ *** M7C3 ***
696
697     PARAMETER L(M7C3,CR,MO:C;0) 298.15 165280; 6000 N 1992Qiu !
698
699 $ ***** C–Fe–Mo *****
700
701 $ *** Liquid ***
702
703     PARAMETER L(LIQUID,C,FE,MO;0) 298.15 -37800; 6000 N 1988And !
704
705 $ *** BCC ***
706
707     PARAMETER L(BCC_A2,FE,MO:C;0) 298.15 -1750000+940*T;
708         6000 N 1988And !
709
710     PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:C;0) 298.15 335; 6000 N 1988And !
711     PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:C;1) 298.15 526; 6000 N 1988And !
712
713 $ *** FCC ***
714
715     PARAMETER L(FCC_A1,FE,MO:C;0) 298.15 6000; 6000 N 1988And !
716
717 $ *** HCP–A3 ***
718
719     PARAMETER L(HCP_A3,FE,MO:C;0) 298.15 +13030-33.8*T; 6000 N 1988And !
720
721 $ *** Ksi–carbide ***
722
723     PARAMETER L(KSI_CARBIDE,FE,MO:C;0) 298.15 -380000; 6000 N 1988And !
724
725 $ *** M23C6 ***
726
727 $*     PARAMETER G(M23C6,FE:MO:C;0) 298.15 +20*GHSEFE#+3*GHSEMO#
728 $*         +6*GHSECC#-76351-5.0949*T; 6000 N 1992Qiu !
729
730     PARAMETER G(M23C6,FE:MO:C;0) 298.15 +20*GHSEFE#+3*GHSEMO#
731         +6*GHSECC#-78416-5.1078*T; 6000 N 2012Ele !
732
733 $*     PARAMETER G(M23C6,FE:MO:C;0) 298.15 +20*GHSEFE#+3*GHSEMO#
734 $*         +6*GHSECC#-299793.7+346.28203*T+6.5927131*T*LN(T)
735 $*         -0.166099544*T**2; 6000 N 2001Kro !
736
737 $ *** M6C ***
738
739     PARAMETER G(M6C,FE:MO:FE:C;0) 298.15 +4*GHSEFE#+2*GHSEMO#
740         +GHSECC#+77705-101.5*T; 6000 N 1988And !
741     PARAMETER G(M6C,FE:MO:MO:C;0) 298.15 +2*GHSEFE#+4*GHSEMO#
742         +GHSECC#-122410+30.25*T; 6000 N 1988And !
743     PARAMETER G(M6C,FE:MO:FE,MO:C;0) 298.15 -37700; 6000 N 1988And !
744
745 $ ***** Cr–Fe–Mo *****
746
747 $ *** Chi_A12 (χ) ***
748
749     PARAMETER G(CHI_A12,FE:CR:CR;0) 298.15 +24*GFEFCC#+10*GHSECR#
750         +24*GCRFCC#+18300-100*T; 6000 N 1988ALa !
751     PARAMETER G(CHI_A12,FE:MO:CR;0) 298.15 +24*GFEFCC#+10*GHSEMO#

```

```

752      +24*GCRFCC#+20855-385*T; 6000 N 1988ALa !
753  PARAMETER G(CHI_A12,FE:CR:FE;0) 298.15 +48*GFEFCC#+10*GHSERCR#
754      +57300-100*T; 6000 N 1988ALa !
755  PARAMETER G(CHI_A12,FE:MO:FE;0) 298.15 +48*GFEFCC#+10*GHSERMO#
756      +305210-270*T; 6000 N 1988ALa !
757  PARAMETER G(CHI_A12,FE:CR:MO;0) 298.15 +24*GFEFCC#+10*GHSERCR#
758      +24*GMOFCC#+100000; 6000 N 1988ALa !
759  PARAMETER G(CHI_A12,FE:MO:MO;0) 298.15 +24*GFEFCC#+10*GHSERMO#
760      +24*GMOFCC#+97300-100*T; 6000 N 1988ALa !
761
762  $ *** Mu-phase ***
763
764  PARAMETER G(MU_PHASE,FE:MO:CR;0) 298.15 +7*GFEFCC#+2*GHSERMO#
765      +4*GHSERCR#+130000-100*T; 6000 N 1988ALa !
766  PARAMETER G(MU_PHASE,CR:MO:FE;0) 298.15 +7*GCRFCC#+2*GHSERMO#
767      +4*GHSERFE#+130000-100*T; 6000 N 1988ALa !
768  PARAMETER G(MU_PHASE,CR,FE:MO:MO;0) 298.15 -45000; 6000 N 1988ALa !
769
770  $ *** R-phase ***
771
772  PARAMETER G(R_PHASE,FE:MO:CR;0) 298.15 +27*GFEFCC#+14*GHSERMO#
773      +12*GHSERCR#+600260-620*T; 6000 N 1988ALa !
774  PARAMETER G(R_PHASE,CR:MO:FE;0) 298.15 +27*GCRFCC#+14*GHSERMO#
775      +12*GHSERFE#+645260-620*T; 6000 N 1988ALa !
776
777  $ *** Laves-phase ***
778
779  PARAMETER G(LAVES_PHASE_C14,CR,FE:MO;0) 298.15 -97359+83.3*T;
780      6000 N 1987Gus !
781
782  $ *** Sigma-phase ***
783
784  $* PARAMETER G(SIGMA,FE:MO:CR;0) 298.15 +8*GFEFCC#+4*GHSERMO#
785  $*      +18*GHSERCR#+488480-360*T; 6000 N 1988ALa !
786  $* PARAMETER G(SIGMA,FE:CR:MO;0) 298.15 +8*GFEFCC#+4*GHSERCR#
787  $*      +18*GHSERMO#+312580-260*T; 6000 N 1988ALa !
788
789  $* PARAMETER L(SIGMA,FE:MO:FE,MO;0) 298.15 222909; 6000 N 1988ALa !
790  $* PARAMETER L(SIGMA,FE:CR:CR,MO;0) 298.15 -148000; 6000 N 1988ALa !
791  $* PARAMETER L(SIGMA,FE:MO:CR,MO;0) 298.15 121000; 6000 N 1988ALa !
792  $* PARAMETER L(SIGMA,FE:CR:FE,MO;0) 298.15 570000; 6000 N 1988ALa !
793
794  PARAMETER L(SIGMA,FE,CR,MO;0) 298.15 -254000+125*T; 6000 N 2006Vre !
795  PARAMETER L(SIGMA,FE,CR,MO;1) 298.15 +838700-215*T; 6000 N 2006Vre !
796  PARAMETER L(SIGMA,FE,CR,MO;2) 298.15 +203700-160*T; 6000 N 2006Vre !
797
798  $ ***** Quaternary parameters *****
799
800  $ ***** C–Cr–Fe–Mo *****
801
802  $ *** HCP–A3 ***
803
804  PARAMETER L(HCP_A3,CR,FE,MO:C;0) 298.15 -57062; 6000 N 1992Qiu !
805
806  $ *** M23C6 ***
807
808  $* PARAMETER L(M23C6,CR,FE:MO:C;0) 298.15 -177850+153.905*T;
809  $*      6000 N 1992Qiu !

```

```

810
811     PARAMETER L(M23C6,CR,FE:MO:C;0) 298.15 -180247+151.672*T;
812         6000 N 2012Ele !
813
814 $*     PARAMETER L(M23C6,CR,FE:MO:C;0) 298.15 12027.78-27.78*T;
815 $*         6000 N 2001Kro !
816
817 $ *** M6C ***
818
819     PARAMETER G(M6C,FE:MO:CR:C;0) 298.15 +2*GHSEFE#+2*GHSECR#
820         +2*GHSEMO#+GHSECC#-25298-54.8698*T; 6000 N 1992Qiu !
821
822 $ ***** List of references *****
823
824 LIST_OF_REFERENCES ' '
825     NUMBER SOURCE
826     1985Gus 'Gustafson (1985) [212]'
827     1987Gus 'Gustafson (1987) [302]'
828     1988And 'Andersson (1988b) [189]'
829     1988ALa 'Andersson e Lange (1988) [187]'
830     1991Din 'Dinsdale (1991) [239]'
831     1991Fri 'Frisk (1991) [220]'
832     1992Lee 'Lee (1992) [194]'
833     1992Qiu 'Qiu (1992) [230]'
834     1993Lee 'Lee (1993) [98]'
835     1994Kow 'Kowalski et al. (1994) [227]'
836     1998Dum 'Dumitrescu, Hillert e Saunders (1998) [303]'
837     2001Kro 'Kroupa et al. (2001) [238]'
838     2004Ten 'Teng et al. (2004) [201]'
839     2006Vre 'Vřešťál, Kroupa e Šob (2006) [32]'
840     2010Hal 'Hallstedt et al. (2010) [152]'
841     2012Ele 'L. Eleno, PhD thesis (2012)'
842     !
843
844 $ ***** Information *****
845
846 DATABASE_INFO Fe–Cr–Mo–C database by Luiz Eleno 2012 (Phd Thesis)
847     !

```

E.2 Nb–Ni–Si

```

1 $ Nb–Ni–Si database
2 $ Nb–Ni : Chen e Du (2006) [260]
3 $ Nb–Si : David et al. (2006) [267]
4 $ Ni–Si : Miettinen (2005) [272]
5
6 ELEMENT /– ELECTRON_GAS 0.0000 0.0000 0.0000 !
7 ELEMENT VA VACUUM 0.0000 0.0000 0.0000 !
8 ELEMENT NB BCC_A2 92.906 5220.0 36.270 !
9 ELEMENT NI FCC_A1 58.690 4787.0 29.796 !
10 ELEMENT SI DIAMOND_A4 28.085 3217.5 18.820 !
11
12 TYPE_DEFINITION % SEQ *!
13 DEFINE_SYSTEM_DEFAULT SPECIE 2 !
14 DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !
15
16 $ ***** Phase Definitions *****
17
18 $ ***** Solution phases *****
19
20 $ ***** Liquid *****
21
22 PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
23 CONSTITUENT LIQUID:L :NI,NB,SI : !
24
25 $ ***** fcc *****
26
27 TYPE_DEFINITION A GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC –3.0 0.28 !
28 PHASE FCC_A1 %A 2 1 1 !
29 CONSTITUENT FCC_A1 :NI%,NB,SI : VA% : !
30
31 $ ***** bcc *****
32
33 TYPE_DEFINITION B GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC –1.0 0.4 !
34 PHASE BCC_A2 %B 2 1 3 !
35 CONSTITUENT BCC_A2 :NI%,NB%,SI : VA% : !
36
37 $ ***** diamond *****
38
39 PHASE DIAMOND % 1 1.0 !
40 CONSTITUENT DIAMOND :SI : !
41
42 $ ***** from Nb–Ni *****
43
44 $ ***** Ni3Nb *****
45
46 PHASE NI3NB % 2 3 1 !
47 CONSTITUENT NI3NB :NI%,NB : NI,NB% : !
48
49 $ ***** NbNi8 *****
50
51 PHASE NBNi8 % 2 1 8 !
52 CONSTITUENT NBNi8 :NB% : NI% : !
53
54 $ ***** Nb7Ni6 *****
55

```



```

56 PHASE NB7NI6 % 4 0.076923077 0.307692308 0.153846154 0.461538462 !
57 CONSTITUENT NB7NI6 :NB%,NI : NB% : NB%,NI,SI : NB,NI%,SI : !
58
59 $ ***** from Nb–Si *****
60
61 $ ***** Nb3Si *****
62
63 PHASE NB3SI % 2 0.75 0.25 !
64 CONSTITUENT NB3SI :NB% : SI% : !
65
66 $ ***** NbSi2 *****
67
68 PHASE NBSI2 % 2 0.333 0.667 !
69 CONSTITUENT NBSI2 :NB%,SI : SI% : !
70
71 $ ***** L_Nb5Si3 *****$
72
73 PHASE L_NB5SI3 % 2 0.625 0.375 !
74 CONSTITUENT L_NB5SI3 :NB%,SI : SI% : !
75
76 $ ***** H_Nb5Si3 *****$
77
78 PHASE H_NB5SI3 % 3 0.5 0.125 0.375 !
79 CONSTITUENT H_NB5SI3 :NB%: NB%,SI : SI% : !
80
81 $ ***** from Ni–Si *****
82
83 $ ***** L_Ni3Si *****$
84
85 PHASE L_NI3SI % 2 0.76 0.24 !
86 CONSTITUENT L_NI3SI :NI% : SI% : !
87
88 $ ***** M_Ni3Si *****$
89
90 PHASE M_NI3SI % 2 0.75 0.25 !
91 CONSTITUENT M_NI3SI :NI% : SI% : !
92
93 $ ***** H_Ni3Si *****$
94
95 PHASE H_NI3SI % 2 0.75 0.25 !
96 CONSTITUENT H_NI3SI :NI% : SI% : !
97
98 $ ***** Ni5Si2 *****$
99
100 PHASE NI5SI2 % 2 0.7143 0.2857 !
101 CONSTITUENT NI5SI2 :NI% : SI% : !
102
103 $ ***** D_Ni2Si *****$
104
105 PHASE D_NI2SI % 2 0.6667 0.3333 !
106 CONSTITUENT D_NI2SI :NI% : SI% : !
107
108 $ ***** T_Ni2Si *****$
109
110 PHASE T_NI2SI % 3 1 1 1 !
111 CONSTITUENT T_NI2SI :NI% : NI%,VA : SI% : !
112
113 $ ***** Ni3Si2 *****$

```

```

114
115 PHASE NI3SI2 % 2 0.6 0.4 !
116 CONSTITUENT NI3SI2 :NI% : SI% : !
117
118 $ ***** NiSi *****$
119
120 PHASE NISI % 2 0.5 0.5 !
121 CONSTITUENT NISI :NI% : SI% : !
122
123 $ ***** NiSi2 *****$
124
125 PHASE NISI2 % 2 0.3333 0.6667 !
126 CONSTITUENT NISI2 :NI% : SI% : !
127
128 $ ***** ternary phases *****$
129
130 $ ***** E_NbNiSi *****$
131
132 PHASE E_NBNISI % 3 0.333333333 0.333333333 0.333333333 !
133 CONSTITUENT E_NBNISI :NB% : NI% : SI% : !
134
135 $ ***** C14_Nb2Ni3Si *****$
136
137 PHASE C14_NB2NI3SI % 2 0.333333333 0.666666667 !
138 CONSTITUENT C14_NB2NI3SI :NB% : NI%,SI : !
139
140 $ ***** V_Nb4Ni3Si7 *****$
141
142 PHASE V_NB4NI3SI7 % 3 0.285714286 0.428571429 0.285714286 !
143 CONSTITUENT V_NB4NI3SI7 :NB% : SI% : NI%,SI : !
144
145 $* ***** V_Nb4Ni4Si7 *****$
146
147 $* PHASE V_NB4NI4SI7 % 3 0.266666667 0.266666667 0.466666666 !
148 $* CONSTITUENT V_NB4NI4SI7 :NB% : NI% : SI% : !
149
150 $ ***** G_Nb6Ni16Si7 *****$
151
152 PHASE G_NB6NI16SI7 % 3 0.206896552 0.551724138 0.24137931 !
153 CONSTITUENT G_NB6NI16SI7 :NB% : NI% : SI% : !
154
155 $ ***** T_Nb4NiSi *****$
156
157 PHASE T_NB4NISI % 3 0.666666666 0.166666667 0.166666667 !
158 CONSTITUENT T_NB4NISI :NB% : NI% : SI% : !
159
160 $ ***** Parameters *****$
161
162 $ ***** Reference states *****$
163
164 FUNCTION GHSERNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)
165 +2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T*(-1); 2750 Y
166 -37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T*(-9); 6000 N !
167
168 FUNCTION GHSERNI 298.15 -5179.159+117.854*T-22.096*T*LN(T)
169 -.0048407*T**2; 1728 Y
170 -27840.655+279.135*T-43.1*T*LN(T)+1.12754E+31*T*(-9); 3000 N !
171

```

```

172 FUNCTION GHSERSI 298.15 -8162.609+137.227259*T-22.8317533*T*LN(T)
173 -0.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1); 1687 Y
174 -9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9); 3600 N !
175
176 $ ***** Phase parameters *****
177
178 $ ***** Unary parameters *****
179
180 $ *** Liquid ***
181
182 PARAMETER G(LIQUID,NB;0) 298.15 +29781.555-10.816418*T
183 -3.06098E-23*T**7+GHSERNB#; 2750 Y
184 +30169.902-10.964695*T-1.528238E+32*T**(-9)+GHSERNB#;
185 6000 N 1991DIN !
186
187 PARAMETER G(LIQUID,NI;0) 298.15 +11235.527+108.457*T
188 -22.096*T*LN(T)-.0048407*T**2-3.82318E-21*T**7; 1728 Y
189 -9549.775+268.598*T-43.1*T*LN(T); 3000 N 1991DIN !
190
191 PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 298.15 GHSERSI#
192 +50696.36-30.099439*T+2.09307E-21*T**7; 1687 Y
193 +49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI#; 3600 N 1991DIN !
194
195 $ *** fcc ***
196
197 PARAMETER G(FCC_A1,NB:VA;0) 298.15 +13500+1.7*T+GHSERNB#;
198 6000 N 1991DIN !
199
200 PARAMETER G(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 +GHSERNI#; 6000 N 1991DIN !
201 PARAMETER TC(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 633; 6000 N 1991DIN !
202 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 0.52; 6000 N 1991DIN !
203
204 PARAMETER G(FCC_A1,SI:VA;0) 298.15 +51000-21.8*T+GHSERSI#;
205 6000 N 1991DIN !
206
207 $ *** bcc ***
208
209 PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB#; 6000 N 1991DIN !
210
211 PARAMETER G(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 +8715.084-3.556*T+GHSERNI#;
212 3000 N 1991DIN !
213 PARAMETER TC(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 575; 6000 N 1991DIN !
214 PARAMETER BMAGN(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 .85; 6000 N 1991DIN !
215
216 PARAMETER G(BCC_A2,SI:VA;0) 298.15 +47000-22.5*T+GHSERSI#;
217 6000 N 1991DIN !
218
219 $ *** diamond ***
220
221 PARAMETER G(DIAMOND,SI;0) 298.15 GHSERSI#; 3600 N 1991DIN !
222
223 $ ***** Binary parameters *****
224
225 $ ***** Nb–Ni: Chen e Du (2006) [260] *****
226
227 $ *** liq ***
228
229 PARAMETER L(LIQUID,NI,NB;0) 298.15 -74555-12.00495*T;

```

```

230    6000 N 2006CHE !
231    PARAMETER L(LIQUID,Ni,NB;1) 298.15 +31039+19*T;
232    6000 N 2006CHE !
233    PARAMETER L(LIQUID,Ni,NB;2) 298.15 42510–28.68081*T;
234    6000 N 2006CHE !
235
236    $ *** fcc ***
237
238    PARAMETER L(FCC_A1,Ni,NB:VA;0) 298.15 –36499–15.24689*T;
239    6000 N 2006CHE !
240    PARAMETER L(FCC_A1,Ni,NB:VA;1) 298.15 +94812;
241    6000 N 2006CHE !
242    PARAMETER TC(FCC_A1,Ni,NB:VA;0) 298.15 –1200;
243    6000 N 2006CHE !
244    PARAMETER TC(FCC_A1,Ni,NB:VA;1) 298.15 –760;
245    6000 N 2006CHE !
246    PARAMETER BMAGN(FCC_A1,Ni,NB:VA;0) 298.15 0.0;
247    6000 N 2006CHE !
248    PARAMETER BMAGN(FCC_A1,Ni,NB:VA;1) 298.15 0.0;
249    6000 N 2006CHE !
250
251    $ *** bcc ***
252
253    PARAMETER L(BCC_A2,Ni,NB:VA;0) 298.15 –22463+4.89296*T;
254    6000 N 2006CHE !
255
256    $ *** Ni3Nb ***
257
258    FUNCTION NB3NB 298.15 20000+4*GHSErNB; 3000 N !
259    FUNCTION NI3NI 298.15 20000+4*GHSErNI; 3000 N !
260    FUNCTION NI3NB 298.15 –123184+5.86640*T+GHSErNB+3*GHSErNI; 3000 N !
261    FUNCTION NB3NI 298.15 NB3NB+NI3NI–NI3NB; 3000 N !
262
263    PARAMETER G(NI3NB,Ni:NI;0) 298.15 NI3NI; 6000 N 2006CHE !
264    PARAMETER G(NI3NB,NB:NB;0) 298.15 NB3NB; 6000 N 2006CHE !
265    PARAMETER G(NI3NB,Ni:NB;0) 298.15 NI3NB; 6000 N 2006CHE !
266    PARAMETER G(NI3NB,NB:NI;0) 298.15 NB3NI; 6000 N 2006CHE !
267
268    PARAMETER L(NI3NB,Ni,NB:*;0) 298.15 64712; 6000 N 2006CHE !
269    PARAMETER L(NI3NB,*,Ni,NB;0) 298.15 –2480; 6000 N 2006CHE !
270
271    $ *** NbNi8 ***
272
273    PARAMETER G(NBNI8,NB:NI;0) 298.15 –128556+4.54104*T
274    +GHSErNB#+8*GHSErNI#; 6000 N 2006CHE !
275
276    $ *** Nb7Ni6 ***
277
278    FUNCTION NBNBNNBNB 298.15 +5000+GHSErNB; 6000 N !
279    FUNCTION NBNBNNBNI 298.15 –21962
280    +0.538461538*GHSErNB+0.461538462*GHSErNI; 6000 N !
281    FUNCTION NINBNNBNI 298.15 –6216
282    +0.461538462*GHSErNB+0.538461538*GHSErNI; 6000 N !
283    FUNCTION NINBNNINB 298.15 +55542
284    +0.769230769*GHSErNB+0.230769231*GHSErNI; 6000 N !
285    FUNCTION NBNBNNINB 298.15 +NBNBNNBNI+NINBNNINB–NINBNNBNI; 6000 N !
286    FUNCTION NBNBNNINI 298.15 +NBNBNNBNI+NINBNNINI–NINBNNBNI; 6000 N !
287    FUNCTION NINBNNBNB 298.15 +NINBNNBNI+NBNBNNBNB–NBNBNNBNI; 6000 N !

```

```

288 FUNCTION NINBNINI 298.15 +NINBNINB+NBNNBNBNBNBNBNBNBNBNBN; 6000 N !
289
290 PARAMETER G(NB7NI6,NB:NB:NB:NI;0) 298.15 +NBNNBNBNBN; 6000 N 2006CHE !
291 PARAMETER G(NB7NI6,NI:NB:NB:NI;0) 298.15 +NINBNBNBNBN; 6000 N 2006CHE !
292 PARAMETER G(NB7NI6,NI:NB:NI:NB;0) 298.15 +NINBNINBN; 6000 N 2006CHE !
293 PARAMETER G(NB7NI6,NB:NB:NB:NB;0) 298.15 +NBNNBNBNBN; 6000 N 2006CHE !
294 PARAMETER G(NB7NI6,NI:NB:NB:NB;0) 298.15 +NINBNBNBN; 6000 N 2006CHE !
295 PARAMETER G(NB7NI6,NI:NB:NI:NI;0) 298.15 +NINBNININI; 6000 N 2006CHE !
296 PARAMETER G(NB7NI6,NB:NB:NI:NB;0) 298.15 +NBNNBNINBN; 6000 N 2006CHE !
297 PARAMETER G(NB7NI6,NB:NB:NI:NI;0) 298.15 +NBNNBNININI; 6000 N 2006CHE !
298
299 PARAMETER L(NB7NI6,NI,NB:NB:NB:NB;0) 298.15 -22062; 6000 N 2006CHE !
300 PARAMETER L(NB7NI6,NI,NB:NB:NB:NI;0) 298.15 -22062; 6000 N 2006CHE !
301 PARAMETER L(NB7NI6,NI,NB:NB:NI:NB;0) 298.15 -22062; 6000 N 2006CHE !
302 PARAMETER L(NB7NI6,NI,NB:NB:NI:NI;0) 298.15 -22062; 6000 N 2006CHE !
303
304 PARAMETER L(NB7NI6,NB:NB:NB,NI:NB;0) 298.15 -41939; 6000 N 2006CHE !
305 PARAMETER L(NB7NI6,NB:NB:NB,NI:NI;0) 298.15 -41939; 6000 N 2006CHE !
306 PARAMETER L(NB7NI6,NI:NB:NB,NI:NB;0) 298.15 -41939; 6000 N 2006CHE !
307 PARAMETER L(NB7NI6,NI:NB:NB,NI:NI;0) 298.15 -41939; 6000 N 2006CHE !
308
309 PARAMETER L(NB7NI6,NB:NB:NB:NB,NI;0) 298.15 9067; 6000 N 2006CHE !
310 PARAMETER L(NB7NI6,NB:NB:NI:NB,NI;0) 298.15 9067; 6000 N 2006CHE !
311 PARAMETER L(NB7NI6,NI:NB:NB:NB,NI;0) 298.15 9067; 6000 N 2006CHE !
312 PARAMETER L(NB7NI6,NI:NB:NI:NB,NI;0) 298.15 9067; 6000 N 2006CHE !
313
314 $ ***** Nb–Si: David et al. (2006) [267] *****$
315
316 $ *** liquid ***
317
318 PARAMETER L(LIQUID,NB,SI;0) 298.15 -193501; 6000 N 2006DAV !
319 PARAMETER L(LIQUID,NB,SI;1) 298.15 -16915; 6000 N 2006DAV !
320 PARAMETER L(LIQUID,NB,SI;2) 298.15 +37748; 6000 N 2006DAV !
321
322 $ *** bcc ***
323
324 PARAMETER L(BCC_A2,NB,SI:VA;0) 298.15 -141278; 6000 N 2006DAV !
325 PARAMETER L(BCC_A2,NB,SI:VA;1) 298.15 -16915; 6000 N 2006DAV !
326 PARAMETER L(BCC_A2,NB,SI:VA;2) 298.15 +37748; 6000 N 2006DAV !
327
328 $ *** Nb3Si ***
329
330 PARAMETER G(NB3SI,NB:SI;0) 298.15 -35733-5.2836*T
331 +0.75*GHSERNB#+0.25*GHSERSI#; 6000 N 2006DAV !
332
333 $ *** NbSi2 ***
334
335 PARAMETER G(NBSI2,NB:SI;0) 298.15 +0.333*GHSERNB#+0.667*GHSERSI#
336 -50083-4.9567*T; 6000 N 2006DAV !
337 PARAMETER G(NBSI2,SI:SI;0) 298.15 +5000+GHSERSI#; 6000 N 2006DAV !
338
339 PARAMETER L(NBSI2,NB,SI:SI;0) 298.15 +12919+4.2662*T; 6000 N 2006DAV !
340
341 $ *** L_Nb5Si3 ***
342
343 PARAMETER G(L_NB5SI3,NB:SI;0) 298.15 +0.625*GHSERNB#+0.375*GHSERSI#
344 -65983-1.5809*T; 6000 N 2006DAV !
345 PARAMETER G(L_NB5SI3,SI:SI;0) 298.15 +5000+GHSERSI#; 6000 N 2006DAV !

```

```

346
347 PARAMETER L(L_Nb5Si3,NB,SI:SI;0) 298.15 -9226; 6000 N 2006DAV !
348
349 $ *** H_Nb5Si3 ***
350
351 PARAMETER G(H_Nb5Si3,NB:NB:SI;0) 298.15 +0.625*GHSERNB#+0.375*GHSERSI#
352 -55635-6.2645*T; 6000 N 2006DAV !
353 PARAMETER G(H_Nb5Si3,NB:SI:SI;0) 298.15 +0.5*GHSERNB#+0.5*GHSERSI#
354 -18312-15.2836*T; 6000 N 2006DAV !
355
356 PARAMETER L(H_Nb5Si3,NB:NB,SI:SI;0) 298.15 -22618; 6000 N 2006DAV !
357
358 $ ***** Ni–Si: Miettinen (2005) [272] *****
359
360 $ *** liquid ***
361
362 PARAMETER L(LIQUID,NI,SI;0) 298.15 -205000+33*T; 6000 N 2005MIE !
363 PARAMETER L(LIQUID,NI,SI;1) 298.15 -102700+27*T; 6000 N 2005MIE !
364 PARAMETER L(LIQUID,NI,SI;2) 298.15 +25000; 6000 N 2005MIE !
365 PARAMETER L(LIQUID,NI,SI;3) 298.15 117000-55*T; 6000 N 2005MIE !
366
367 $ *** fcc ***
368
369 PARAMETER L(FCC_A1,NI,SI:VA;0) 298.15 -205000+30*T; 6000 N 2005MIE !
370 PARAMETER L(FCC_A1,NI,SI:VA;1) 298.15 -52000+20*T; 6000 N 2005MIE !
371
372
373 $ *** L_Ni3Si ***
374
375 PARAMETER G(L_Ni3Si,NI:SI;0) 298.15 0.76*GHSERNI#+0.24*GHSERSI
376 -41632+4.8*T; 6000 N 2005MIE !
377
378 $ *** M_Ni3Si ***
379
380 PARAMETER G(M_Ni3Si,NI:SI;0) 298.15 0.75*GHSERNI#+0.25*GHSERSI#
381 -40465+3*T; 6000 N 2005MIE !
382
383 $ *** H_Ni3Si ***
384
385 PARAMETER G(H_Ni3Si,NI:SI;0) 298.15 0.75*GHSERNI#+0.25*GHSERSI#
386 -33110-2.3*T; 6000 N 2005MIE !
387
388 $ *** Ni5Si2 ***
389
390 PARAMETER G(Ni5Si2,NI:SI;0) 298.15 0.7143*GHSERNI#+0.2857*GHSERSI#
391 -43170+2*T; 6000 N 2005MIE !
392
393 $ *** D_Ni2Si ***
394
395 PARAMETER G(D_Ni2Si,NI:SI;0) 298.15 0.6667*GHSERNI#+0.3333*GHSERSI#
396 -48800+62.165*T-8*T*LN(T); 6000 N 2005MIE !
397
398 $ *** T_Ni2Si ***
399
400 PARAMETER G(T_Ni2Si,NI:NI:SI;0) 298.15 2*GHSERNI#+GHSERSI#
401 -110000-13*T; 6000 N 2005MIE !
402 PARAMETER G(T_Ni2Si,NI:VA:SI;0) 298.15 GHSERNI#+GHSERSI#
403 -75600+1.3*T; 6000 N 2005MIE !

```

```

404
405 PARAMETER L(T_NI2SI,Ni:NI,VA:SI;0) 298.15 +10000; 6000 N 2005MIE !
406
407 $ *** Ni3Si2 ***
408
409 PARAMETER G(NI3SI2,Ni:SI;0) 298.15 0.6*GHSERNI#+0.4*GHSERSI#
410 -43300+1.7*T; 6000 N 2005MIE !
411
412 $ *** NiSi ***
413
414 PARAMETER G(NISI,Ni:SI;0) 298.15 0.5*GHSERNI#+0.5*GHSERSI#
415 -40300+0.6*T; 6000 N 2005MIE !
416
417 $ *** NiSi2 ***
418
419 PARAMETER G(NISI2,Ni:SI;0) 298.15 0.33333*GHSERNI#+0.6667*GHSERSI#
420 -35600+6*T; 6000 N 2005MIE !
421
422 $ ***** Ternary parameters *****
423
424 $ *** fcc ***
425
426 PARAMETER L(FCC_A1,NB,NI,SI:VA;0) 298.15 146812-20*T; 6000 N 2012ELE !
427
428 $ *** Nb7Ni6 ***
429
430 PARAMETER G(NB7NI6,NB:Nb:Nb:SI;0) 298.15 -37676.72930+0.1015*T
431 +0.538461538*GHSERNB#+0.461538462*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
432 PARAMETER G(NB7NI6,NB:Nb:NI:SI;0) 298.15 -30266.00970-0.3354*T
433 +0.38461539*GHSERNB#+0.15384615*GHSERNI#+0.46153846*GHSERSI#;
434 6000 N 2012ELE !
435 PARAMETER G(NB7NI6,NB:Nb:SI:Nb;0) 298.15 6880.44219-0.9251*T
436 +0.846153846*GHSERNB#+0.153846154*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
437 PARAMETER G(NB7NI6,NB:Nb:SI:NI;0) 298.15 -25233.73635-0.1211*T
438 +0.38461539*GHSERNB#+0.46153846*GHSERNI#+0.15384615*GHSERSI#;
439 6000 N 2012ELE !
440 PARAMETER G(NB7NI6,NB:Nb:SI:SI;0) 298.15 -18504.74656-1.6596*T
441 +0.384615385*GHSERNB#+0.615384615*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
442
443 PARAMETER G(NB7NI6,NI:Nb:Nb:SI;0) 298.15 -47317.49305+0.5605*T
444 +0.46153846*GHSERNB#+0.07692308*GHSERNI#+0.46153846*GHSERSI#;
445 6000 N 2012ELE !
446 PARAMETER G(NB7NI6,NI:Nb:NI:SI;0) 298.15 -38937.50319+0.3370*T
447 +0.30769231*GHSERNB#+0.23076923*GHSERNI#+0.46153846*GHSERSI#;
448 6000 N 2012ELE !
449 PARAMETER G(NB7NI6,NI:Nb:SI:Nb;0) 298.15 4357.14616-0.9023*T
450 +0.76923077*GHSERNB#+0.07692308*GHSERNI#+0.15384615*GHSERSI#;
451 6000 N 2012ELE !
452 PARAMETER G(NB7NI6,NI:Nb:SI:NI;0) 298.15 21650.95820+1.4983*T
453 +0.30769231*GHSERNB#+0.53846154*GHSERNI#+0.15384615*GHSERSI#;
454 6000 N 2012ELE !
455 PARAMETER G(NB7NI6,NI:Nb:SI:SI;0) 298.15 -25744.61655-1.2172*T
456 +0.30769231*GHSERNB#+0.07692308*GHSERNI#+0.61538462*GHSERSI#;
457 6000 N 2012ELE !
458
459 PARAMETER L(NB7NI6,*,Nb:*,NI,SI;0) 298.15 -50000; 6000 N 2012ELE !
460
461 $ *** C14_Nb2Ni3Si ***

```

```

462
463 PARAMETER G(C14_NB2NI3SI,NB:NI;0) 298.15 -23373.257+0.7142*T+3000
464 +0.33333*GHSERNB#+0.66667*GHSERNI#; 6000 N 2012ELE !
465 PARAMETER G(C14_NB2NI3SI,NB:SI;0) 298.15 -5351.056+0.7708*T-3000
466 +0.33333*GHSERNB#+0.66667*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
467
468 PARAMETER L(C14_NB2NI3SI,NB:NI,SI;0) 298.15 -161870.35+5.652*T-24000;
469 6000 N 2012ELE !
470
471 $ *** E_NbNiSi ***
472
473 PARAMETER G(E_NBNISI,NB:NI:SI;0) 298.15 -73473.3526+1.2985*T+4000
474 +0.33333*GHSERNB#+0.33333*GHSERNI#+0.33333*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
475
476 $ *** V_Nb4Ni3Si7 ***
477
478 PARAMETER G(V_NB4NI3SI7,NB:SI:NI;0) 298.15 -60113.48995+1.4886*T-2000
479 +0.28571*GHSERNB#+0.28571*GHSERNI#+0.42858*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
480 PARAMETER G(V_NB4NI3SI7,NB:SI:SI;0) 298.15 698.29031-0.3013*T-3000
481 +0.28571*GHSERNB#+0.71429*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
482
483 PARAMETER L(V_NB4NI3SI7,NB:SI:NI,SI;0) 298.15 -75000; 6000 N 2012ELE !
484
485 $* *** V_Nb4Ni4Si7 ***
486
487 $* PARAMETER G(V_NB4NI4SI7,NB:NI:SI;0) 298.15 -67288.9969+2.5523*T+2800
488 $* +0.26667*GHSERNB#+0.26667*GHSERNI#+0.46666*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
489
490 $ *** G_NB6NI16SI7 ***
491
492 PARAMETER G(G_NB6NI16SI7,NB:NI:SI;0) 298.15 -54143.8705+1.4115*T-4000
493 +0.20690*GHSERNB#+0.55172*GHSERNI#+0.24138*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
494
495 $ *** T_Nb4NiSi ***
496
497 PARAMETER G(T_NB4NISI,NB:NI:SI;0) 298.15 -37713.834+1.1787*T-2700
498 +0.66666*GHSERNB#+0.16667*GHSERNI#+0.16667*GHSERSI#; 6000 N 2012ELE !
499
500 $ ***** List of references *****
501
502 LIST_OF_REFERENCES
503 NUMBER SOURCE
504 1991DIN 'Dinsdale (1991) [239]'
505 2006CHE 'Chen e Du (2006) [260]'
506 2006DAV 'Miettinen (2005) [272]'
507 2005MIE 'David et al. (2006) [267]'
508 2012ELE 'L. Eleno , PhD thesis (2012)'
509 !
510
511 $ ***** Information *****
512
513 DATABASE_INFO Nb–Ni–Si database by Luiz Eleno 2012 (Phd Thesis)
514 !

```

Referências Bibliográficas

- [1] HACK, K. *The SGTE casebook: Thermodynamics at Work*. 2. ed. Cambridge: CRC Press, 1996.
- [2] SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P. *Calphad, a comprehensive guide*. Oxford, Reino Unido: Pergamon, 1998.
- [3] LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 2007.
- [4] ANDERSSON, J.-O. et al. Thermo-Calc & Dictra, computational tools for materials science. *Calphad*, v. 26, p. 273–312, 2002.
- [5] ELENÓ, L. et al. Assessment of the Al corner of the ternary Al–Fe–Si system. *Materials Science Forum*, Miskolc, Hungria, v. 649, p. 523–528, 2010.
- [6] LACAZE, J.; ELENÓ, L.; SUNDMAN, B. Thermodynamic assessment of the Aluminum corner of the Al–Fe–Mn–Si system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 41, p. 2208–2215, 2010.
- [7] KUHN, T. S. *A Estrutura das Revoluções Científicas*. 9. ed. São Paulo: Perspectiva, 2009.
- [8] KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. *Calculation of phase diagrams*. New York: Academic Press, 1970.
- [9] LAAR, J. J. van. Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. Erster Teil. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 63, p. 216–253, 1908.
- [10] _____. Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. Zweiter Teil. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 64, p. 257–297, 1908.
- [11] KLOOSTER, H. S. van. J. J. van Laar, pioneer in Chemical Thermodynamics. *Journal of Chemical Education*, v. 39, p. 74–76, 1962.
- [12] LUKAS, H.; HENIG, E.; ZIMMERMANN, B. Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data. *Calphad*, v. 1, n. 3, p. 225 – 236, 1977.
- [13] DÖRNER, P. et al. On the calculation and representation of multicomponent systems. *Calphad*, v. 3, n. 4, p. 241 – 257, 1979.
- [14] LUKAS, H. L.; WEISS, J.; HENIG, E. T. Strategies for the calculation of phase diagrams. *Calphad*, v. 6, n. 3, p. 229 – 251, 1982.

- [15] HILLERT, M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad*, v. 4, p. 1–12, 1980.
- [16] HILLERT, M.; JANSSON, B. On the handling of internal variables in thermodynamic calculations. *Calphad* 210, v. 8, n. 2, p. 187–187, 1984.
- [17] ANDERSSON, J.-O. et al. A new method of describing lattice stabilities. *Calphad*, v. 11, n. 1, p. 93–98, 1987.
- [18] HILLERT, M. Some properties of the compound energy model. *Calphad*, v. 20, p. 333–341, 1996.
- [19] _____. Thermodynamic modelling of solutions. *Calphad*, v. 21, n. 2, p. 143–153, 1997.
- [20] _____. Progress in modelling of solutions. *Calphad*, v. 22, n. 1, p. 127–133, 1998.
- [21] ANSARA, I. et al. Models for composition dependence. *Calphad*, v. 24, n. 1, p. 19–40, 2000.
- [22] HILLERT, M.; QIU, C. A reassessment of the Fe–Cr–Mo–C system. *Journal of Phase Equilibria*, v. 13, p. 512–521, 1992.
- [23] ANSARA, I. et al. A comparison of calculated phase equilibria in selected ternary alloy systems using thermodynamic values derived from different models. *Calphad*, v. 2, n. 1, p. 1–15, 1978.
- [24] CHANG, Y. et al. Phase diagram calculation: past, present and future. *Progress in Materials Science*, v. 49, p. 313–345, 2004.
- [25] SPENCER, P. J. A brief history of CALPHAD. *Calphad*, v. 32, p. 1–8, 2008.
- [26] ZHAO, X.-S. et al. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the V–Zr system. *Calphad*, v. 36, p. 163–168, 2012.
- [27] WANG, Y. et al. Thermodynamic description of the Ge–Na and Ge–K systems using the CALPHAD approach supported by first-principles calculations. *Calphad*, v. 37, p. 72–76, 2012.
- [28] XIONG, W. et al. An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero Kelvin coupled with key experiments. *Calphad*, v. 35, p. 355–366, 2011.
- [29] DJUROVIC, D. et al. Thermodynamic assessment of the Fe–Mn–C system. *Calphad*, v. 35, p. 479–491, 2011.
- [30] CRIVELLO, J.-C. et al. Ab initio ternary-phase diagram: the Cr–Mo–Re system. *Calphad*, v. 34, p. 487–494, 2010.
- [31] ZINKEVICH, M.; ALDINGER, F.; SUNDMAN, B. The Ringberg workshop 2005 on Thermodynamic Modeling and First-principles Calculations. *Calphad*, v. 31, p. 2–3, 2007.
- [32] VŘEŠT'ÁL, J.; KROUPA, A.; ŠOB, M. Application of ab initio structure calculations for prediction of phase equilibria in superaustenitic steels. *Computational Materials Science*, v. 38, p. 298–302, 2006.

- [33] HOUSEROVÁ, J.; VŘEŠT'ÁL, J.; ŠOB, M. Phase diagram calculations in the Co-Mo and Fe-Mo systems using first-principles results for the sigma phase. *Calphad*, v. 29, p. 133–139, 2005.
- [34] CHVÁTALOVÁ, K. et al. First-principles calculations of energetics of sigma phase formation and thermodynamic modelling in Fe–Ni–Cr system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 378, p. 71–74, 2004.
- [35] WANG, J. et al. First-principles calculations of binary Al compounds: Enthalpies of formation and elastic properties. *Calphad*, v. 35, p. 562–573, 2011.
- [36] CONNETABLE, D.; THOMAS, O. First-principles study of nickel-silicides ordered phases. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 2639 – 2644, 2011.
- [37] ALONSO, P. R. et al. Combined ab initio and experimental study of A2 + L2₁ coherent equilibria in the Fe–Al–X ($x = Ti, Nb, V$) systems. *Intermetallics*, v. 19, p. 1157–1167, 2011.
- [38] ALONSO, P. R.; GARGANO, P. H.; RUBIOLO, G. H. Stability of the C14 Laves phase (Fe,Si)₂Mo from ab initio calculations. *Calphad*, v. 35, p. 492–498, 2011.
- [39] SODRÉ, N. et al. Ab-initio calculation of the bcc Fe–Al–Mo phase diagram: implications for the nature of the τ_2 phase. *Calphad*, v. 33, p. 576–583, 2009.
- [40] GONZALES-ORMEÑO, P. G.; PETRILLI, H. M.; SCHÖN, C. G. Ab-initio calculation of the bcc Fe–Al phase diagram including magnetic interactions. *Scripta Materialia*, v. 54, p. 1271–1276, 2006.
- [41] MARTIN, R. *Electronic Structure: basic theory and practical methods*. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 2008.
- [42] SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory — a practical introduction*. Hoboken (NJ, EUA): Wiley, 2009.
- [43] COTTENIER, S. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium, 2002. Disponível em: http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks.
- [44] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133–1138, 1965.
- [45] BLAHA, P. et al. Full-potential linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, v. 59, p. 399–415, 1990.
- [46] SINGH, D. J. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*. Dordrecht (Holanda): Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [47] BLAHA, P. et al. *WIEN2k, A Full-potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties (User's Guide)*. Viena, Áustria: Tech. Universität Wien, 2001.
- [48] TURCHI, P. et al. Interface between quantum-mechanical-based approaches, experiments, and Calphad methodology. *Calphad*, v. 31, p. 4–27, 2007.

- [49] INDEN, G. The role of magnetism in the calculation of phase diagrams. *Physica B*, v. 103, p. 82–100, 1981.
- [50] FONTAINE, D. de et al. λ -Transitions. *Calphad*, v. 19, p. 499–536, 1995.
- [51] REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, p. 345–348, 1948.
- [52] SAULOV, D. Shortcomings of the recent modifications of the quasichemical solution model. *Calphad*, v. 31, p. 390–5, 2007.
- [53] GUGGENHEIM, E. A. *Mixtures*. Oxford: Clarendon Press, 1952.
- [54] REISS, H. *Methods of Thermodynamics*. New York: Dover, 1997.
- [55] RAVINDRAN, A.; RAGSDELL, K. M.; REKLAITIS, G. V. *Engineering optimization*. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2006.
- [56] MARGULES, M. Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. *Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaft Wien, Mathematische Naturwissenschaften Klasse II*, v. 104, p. 1243–1278, 1895. German.
- [57] WAGNER, C. *Thermodynamics of alloys*. Reading (MA): Addison-Wesley, 1952.
- [58] WOHL, K. Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 215–249, 1946.
- [59] GUGGENHEIM, E. A. The theoretical basis of Raoult's law. *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, p. 151–156, 1937.
- [60] TOMISKA, J. Mathematical conversions of the thermodynamic excess functions represented by the Redlich-Kister expansion, and by the Chebyshev polynomial series to power series representations and vice-versa. *Calphad*, v. 8, p. 283–294, 1984.
- [61] DARKEN, L. S. Application of the Gibbs-Duhem equation to ternary and multicomponent systems. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, p. 2909–2914, 1950.
- [62] SCHUHMANN, J. R. Application of Gibbs-Duhem equations to ternary systems. *Acta Metallurgica*, v. 3, p. 219–226, 1955.
- [63] GOKCEN, N. A. Application of Gibbs and Gibbs-Duhem equations to ternary and multicomponent systems. *Journal of Physical Chemistry*, v. 64, p. 401–406, 1960.
- [64] BODSWORTH, C.; APPLETON, A. S. *Problems in Applied Thermodynamics*. London: Longmans, 1965.
- [65] MUGGIANU, Y.-M.; GAMBINO, M.; BROS, J.-P. Enthalpies de formation des alliages liquides Bismuth-étain-Gallium a 723 K — Choix d'une représentation analytique des grandeurs d'excès intégrales et partielles de mélange. *Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie Biologique*, v. 72, p. 83–88, 1975.

- [66] BONNIER, É.; CABOZ, R. Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires. *Comptes Rendus*, v. 250, p. 527–529, 1960.
- [67] KOHLER, F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen. *Monatshefte für Chemie*, v. 91, p. 738–740, 1960.
- [68] TOOP, G. W. Predicting ternary activities using binary data. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 233, p. 850–855, 1965.
- [69] COLINET, C. D.E.S. 1967. Faculté des Sciences, Université de Grenoble.
- [70] GANESAN, R.; VARAMBAN, S. V. A parabolic model to estimate ternary thermodynamic properties from the corresponding binary data. *Calphad*, v. 21, p. 509–519, 1997.
- [71] CHARTRAND, P.; PELTON, A. D. On the choice of “geometric” thermodynamic models. *Journal of Phase Equilibria*, v. 21, p. 141–147, 2000.
- [72] PELTON, A. D. A general “geometric” thermodynamic model for multicomponent solutions. *Calphad*, v. 25, p. 319–328, 2001.
- [73] MALAKHOV, D. V. A geometric model correctly reproducing both the regular term and the configurational entropy of a ternary solution. *Calphad*, v. 35, p. 142–147, 2011.
- [74] SAULOV, D. N. Proof of the equivalence of the hillert analytical method and the method of orthogonal projection. *Calphad*, v. 32, p. 608–609, 2008.
- [75] SAULOV, D. On the multicomponent polynomial solution models. *Calphad*, v. 30, p. 405–414, 2006.
- [76] LEE, D. D.; CHOY, J. H.; LEE, J. K. Computer generation of binary and ternary phase diagrams via a convex hull method. *Journal of Phase Equilibria*, v. 13, p. 365–372, 1992.
- [77] BARBER, C. B.; DOBKIN, D. P.; HUHDANPAA, H. The Quickhull algorithm for convex hulls. *ACM Transactions on Mathematical Software*, v. 22, p. 469–83, 1996.
- [78] PEREVOSHCHIKOVA, N. et al. A convex hull algorithm for minimization of Gibbs energy in two-phase multicomponent alloys. *Solid State Phenomena*, v. 172-174, p. 1214–1219, 2011.
- [79] ELENIO, L. T. F. et al. Prototype calculations of B2 miscibility gaps in ternary b.c.c. systems with strong ordering tendencies. *Intermetallics*, v. 11, p. 1245–1252, 2003.
- [80] CHEN, S.-L. et al. Calculation of rose diagrams. *Acta Materialia*, v. 55, p. 243–250, 2007.
- [81] CHENG, W.; GANGULY, J. Some aspects of multicomponent excess free energy models with subregular binaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 3763–3767, 1994.
- [82] JANZ, A.; SCHMID-FETZER, R. Impact of ternary parameters. *Calphad*, v. 29, p. 37–39, 2005.

- [83] HELFFRICH, G.; WOOD, B. Subregular model for multicomponent solutions. *American Mineralogist*, v. 74, p. 1016–1022, 1989.
- [84] BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The effect of thermal agitation on atomic arrangements in alloys. *Proceedings of the Royal Society in London*, A145, p. 699–730, 1934.
- [85] WARREN, B. E. *X-Ray Diffraction*. New York: Dover, 1990.
- [86] KHACHATURYAN, A. G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Dover, 2008.
- [87] HILLERT, M.; STAFFANSSON, L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 24, p. 3618–3626, 1970.
- [88] ANDERSSON, J.-O. et al. A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers. *Acta Metallurgica*, v. 34, p. 437–445, 1986.
- [89] CHEN, Q.; HILLERT, M. The compound energy model for compound semiconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 245, p. 125–131, 1996.
- [90] ANDERSSON, J.-O.; SUNDMAN, B. Thermodynamic properties of the Cr–Fe system. *Calphad*, v. 11, p. 83–92, 1987.
- [91] SUNDMAN, B.; ÅGREN, J. A regular solution model with several components and sublattices, suitable for computer applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 42, p. 297–301, 1981.
- [92] HILLERT, M. The Compound Energy Formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 320, p. 161–176, 2001.
- [93] MALAKHOV, D. V. On choosing a reference surface for a two sublattice model. *Calphad*, v. 34, p. 452–455, 2010.
- [94] ANSARA, I. et al. Thermodynamic modelling of selected topologically close-packed intermetallic compounds. *Calphad*, v. 21, p. 171–218, 1997.
- [95] HILLERT, M.; JARL, M. A model for alloying effects in ferromagnetic metals. *Calphad*, v. 2, p. 227–238, 1978.
- [96] REIF, F. *Fundamentals of Statistical And Thermal Physics*. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [97] KOZLIAK, E.; LAMBERT, F. L. Residual entropy, the third law and latent heat. *Entropy*, v. 10, p. 274–284, 2008.
- [98] LEE, B.-J. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe–Cr & Fe–Ni liquid phases. *Calphad*, v. 17, p. 251–268, 1993.
- [99] HERTZMAN, S.; SUNDMAN, B. A thermodynamic analysis of the Fe–Cr system. *Calphad*, v. 6, p. 67–80, 1982.
- [100] TILLEY, R. J. D. *Crystals and Crystal Structures*. London: Wiley, 2006.

- [101] BETHE, H. A. Statistical theory of superlattices. *Proceedings of the Royal Society in London*, A150, p. 552–575, 1935.
- [102] PEIERLS, R. Statistical theory of superlattices with unequal concentrations of the components. *Proceedings of the Royal Society in London*, A154, p. 207–222, 1936.
- [103] KIKUCHI, R. A theory of cooperative phenomena. *Physical Review*, v. 81, p. 988–1003, 1951.
- [104] SCHÖN, C. G. *Thermodynamics of multicomponent systems with chemical and magnetic interactions*. Tese (Doutorado) — Universität Dortmund, Dortmund, Alemanha, 1998.
- [105] ELEN, L. T. F.; SCHÖN, C. G. CVM calculation of the b.c.c. Co–Cr–Al phase diagram. *Calphad*, v. 27, n. 3, p. 335–342, 2003.
- [106] ELEN, L. T. F. et al. Experimental study and Cluster Variation modelling of the A2/B2 equilibria at the titanium-rich side of the Ti–Fe system. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 95, p. 464–468, 2004.
- [107] SCHÖN, C. G.; INDEN, G.; ELEN, L. T. F. Comparison between Monte Carlo and Cluster Variation method calculations in the BCC Fe–Al system including tetrahedron interactions. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 95, p. 459–463, 2004.
- [108] GONZALES-ORMEÑO, P. G.; PETRILLI, H. M.; SCHÖN, C. G. Ab-initio calculation of the bcc Mo–Al phase diagram: implications for the nature of the ζ_2 -MoAl phase. *Scripta Materialia*, v. 53, p. 751–756, 2005.
- [109] ELEN, L. et al. Phase equilibria in the Fe–Rh–Ti system II. CVM calculations. *Intermetallics*, v. 15, p. 1248–1256, 2007.
- [110] KOZUBSKI, R. Thermal vacancies in B2 and L1₂ ordering alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 41, p. 2565–2575, 1993.
- [111] MEYER, B.; BESTER, G.; FÄHNLE, M. Structural vacancies in B2 CoAl and NiAl. *Scripta Materialia*, v. 44, p. 2485–2488, 2001.
- [112] PARLINSKI, K. et al. Atomic modelling of Co, Cr, Fe, antisite atoms and vacancies in B2–NiAl. *Intermetallics*, v. 11, p. 157–160, 2003.
- [113] ELEN, L. T. F. *Incorporação do volume ao Método Variacional de Clusters*. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.
- [114] FOWLER, R. H. *Statistical Mechanics*. 2. ed. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1936.
- [115] YANG, C. N. A generalization of the quasi-chemical method in the statistical theory of superlattices. *Journal of Chemical Physics*, v. 13, p. 66–76, 1945.
- [116] LI, Y.-Y. Quasi-chemical theory of order for the Cu–Au alloy system. *Journal of Chemical Physics*, v. 17, p. 447–454, 1949.

- [117] _____. Quasi-chemical method in the statistical theory of regular mixtures. *Physical Review*, v. 76, p. 972–979, 1949.
- [118] OATES, W. A.; WENZL, H. The cluster/site approximation for multicomponent solutions — a practical alternative to the cluster variation method. *Scripta Materialia*, v. 35, p. 623–627, 1996.
- [119] OATES, W. A.; WENZL, H.; MOHRI, T. On putting more physics into calphad solution models. *Calphad*, v. 20, p. 37–45, 1996.
- [120] OATES, W. A. et al. Improved cluster-site approximation for the entropy of mixing in multicomponent solid solutions. *Physical Review B*, v. 59, p. 11221–11225, 1999.
- [121] ZHANG, F. et al. Application of the cluster-site approximation (CSA) model to the f.c.c. phase in the Ni–Al system. *Acta Materialia*, v. 51, p. 207–216, 2003.
- [122] CAO, W. et al. Application of the cluster/site approximation to the calculation of multicomponent alloy phase diagrams. *Acta Materialia*, v. 53, p. 331–335, 2005.
- [123] _____. Application of the cluster/site approximation to fcc phases in Ni–Al–Cr system. *Acta Materialia*, v. 53, p. 4189–4197, 2005.
- [124] CAO, W. *Aplication of the cluster/site approximation to calculation of multicomponent alloy phase diagrams and coherent interface energies*. Tese (Doutorado) — University of Wisconsin-Madison, Madison (WI, EUA), 2006.
- [125] ZHU, J. et al. Application of the cluster/site approximation to fcc phases in the Ni–Al–Cr–Re system. *Acta Materialia*, v. 55, p. 4545–4551, 2007.
- [126] BOURKI, S.; ZEREG, M. Calculation of BCC phase diagram using the cluster-site approximation and first principle calculations. *Chemistry for Sustainable Development*, v. 15, p. 133–138, 2007.
- [127] ZHANG, C. et al. Thermodynamic modeling of the Cr–Ir binary system using the cluster/site approximation (CSA) coupling with first-principles energetic calculation. *Calphad*, v. 33, p. 420–424, 2009.
- [128] ZHU, J. et al. Study of the Ni-rich multi-phase equilibria in Ni–Al–Pt alloys using the cluster/site approximation for the face-centered cubic phases. *Acta Materialia*, v. 58, p. 180–188, 2010.
- [129] WALLE, A. van der; CEDER, G. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Reviews of Modern Physics*, v. 74, p. 11–45, 2002.
- [130] BLANCO, M. A.; FRANCISCO, E.; NA, V. L. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, v. 158, p. 57–72, 2004.
- [131] WANG, Y.; LIU, Z.-K.; CHEN, L. Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl, and Ni₃Al from first-principles calculations. *Acta Materialia*, v. 52, p. 2665–2671, 2004.
- [132] COOL, T. et al. Gibbs: Phase equilibria and symbolic computation of thermodynamic properties. *Calphad*, v. 34, p. 393–404, 2010.

- [133] SHANG, S.-L. et al. First-principles thermodynamics from phonon and debye model: Application of Ni and Ni₃Al. *Computational Materials Science*, v. 47, p. 1040–1048, 2010.
- [134] ROZA, A. O. de-la; LUAÑA, V. Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data. *Computer Physics Communications*, v. 182, p. 1708–1720, 2011.
- [135] ROZA, A. O. de-la; ABBASI-PÉREZ, V. L. D. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications*, v. 182, p. 2232–2248, 2011.
- [136] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Statistical Physics, Part 1*. 3. ed. Oxford (UK): Elsevier, 1980.
- [137] KITTEL, C. *Elementary Statistical Physics*. New York: Wiley, 1958.
- [138] WANNIER, G. H. *Statistical Physics*. New York: Wiley, 1966.
- [139] JACKSON, E. A. *Equilibrium Statistical Mechanics*. New Jersey: Prentice-Hall, 1968.
- [140] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. New York: Saunders, 1976.
- [141] HILL, T. L. *An introduction to Statistical Thermodynamics*. New York: Dover, 1986.
- [142] REED, R. D.; ROY, R. R. *Statistical Physics for students of Science and Engineering*. New York (EUA): Dover, 1995.
- [143] SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. 2. ed. São Paulo: Edusp, 1999.
- [144] LEJAEGHERE, K. et al. Assessment of a low-cost protocol for an ab initio based prediction of the mixing enthalpy at elevated temperatures: The Fe-Mo system. *Physical Review B*, v. 83, p. 184201–1–7, 2011.
- [145] PRESCOTT, J. *Applied Elasticity*. New York: Longmans, Green and Co., 1924.
- [146] FILONENKO-BORODICH, M. *Theory of elasticity*. Moscou: Mir, 1963.
- [147] TIMOSHENKO, S. P.; GOODIER, J. N. *Theory of Elasticity*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [148] TREFIL, J. S. *Introduction to the Physics of Fluids and Solids*. New York: Pergamon Press, 1975.
- [149] CHOU, P. C.; PAGANO, N. J. *Elasticity – Tensor, Dyadic, and Engineering approaches*. New York: Dover, 1992.
- [150] MORUZZI, V. L.; JANAK, J. F.; SCHWARZ, K. Calculated thermal properties of metals. *Physical Review B*, v. 37, p. 790–799, 1988.
- [151] CHEN, Q.; SUNDMAN, B. Calculation of Debye temperature for crystalline structures — a case study on Ti, Zr, and Hf. *Acta Materialia*, v. 49, p. 947–961, 2001.
- [152] HALLSTEDT, B. et al. Thermodynamic properties of cementite (Fe₃C). *Calphad*, v. 34, p. 129–133, 2010.

- [153] GIBBS, J. W. *The scientific papers of J. Willard Gibbs*. New York: Longmans, Green & co., 1906.
- [154] FERMI, E. *Thermodynamics*. New York: Dover, 1937.
- [155] BRAND, L. *Advanced Calculus — an introduction to Classical Analysis*. New York: Wiley, 1967.
- [156] WIDDER, D. V. *Advanced Calculus*. 2. ed. New York: Dover, 1989.
- [157] BOYD, S.; VANDENBERGHE, L. *Convex Optimization*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [158] HERTZ, J. Josiah Willard Gibbs and Teaching Thermodynamics of Materials. *Journal of Phase Equilibria*, v. 13, p. 450–458, 1992.
- [159] PREPARATA, F. P.; HONG, S. J. Convex hulls of finite sets of points in two and three dimensions. *Communications of the ACM*, v. 20, p. 87–93, 1977.
- [160] BERG, M. de et al. *Computational Geometry: Algorithms and Applications*. 3. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [161] CHEN, S. L. et al. The PANDAT software package and its applications. *Calphad*, v. 26, p. 175–188, 2002.
- [162] CAO, W. et al. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation. *Calphad*, v. 33, p. 328–342, 2009.
- [163] HOUSEROVÁ, J. et al. Phase diagram calculation in Co–Cr system using ab initio determined lattice instability of sigma phase. *Calphad*, v. 26, p. 513–522, 2002.
- [164] _____. Ab initio calculations of lattice stability of sigma-phase and phase diagram in the Cr–Fe system. *Computational Materials Science*, v. 25, p. 562–569, 2002.
- [165] TOKUNAGA, T. et al. Thermodynamic assessment of the Ni–Si system by incorporating ab initio energetic calculations into the Calphad approach. *Calphad*, v. 27, p. 161–168, 2003.
- [166] GONZALES-ORMEÑO, P. G.; PETRILLI, H. M.; SCHÖN, C. G. Ab-initio calculations of the formation energies of bcc-based superlattices in the Fe–Al system. *Calphad*, v. 26, p. 573–582, 2002.
- [167] MARDER, M. P. *Condensed Matter Physics*. New York: Wiley, 2000.
- [168] SUTTON, A. P. *Electronic Structure of Materials*. Oxford (UK): Oxford University Press, 1994.
- [169] JOOS, G. *Theoretical Physics*. 3. ed. Glasgow: Hafner, 1958.
- [170] WEINSTOCK, R. *Calculus of Variations with applications to Physics and Engineering*. New York: Dover, 1974.

- [171] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, v. 136, n. 3, p. 864–871, 1964.
- [172] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover, 1996.
- [173] SPRINGBORG, M. *Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids*. New York: Wiley, 2000.
- [174] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's guide to Density Functional Theory*. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2002.
- [175] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, p. 13244–13249, 1992.
- [176] ZHAO, Q.; PARR, R. G. Local exchange correlation functional: Numerical test for atoms and ions. *Physical Review A*, v. 46, p. R5320–R5323, 1992.
- [177] GUNNARSSON, O.; JONES, R. O. Total-energy differences: Sources of error in local-density approximations. *Phys. Rev. B*, v. 31, p. 7588–7602, 1985.
- [178] HEDIN, L.; LUNDQUIST, B. I. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 4, p. 2064–2083, 1971.
- [179] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional theory for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, v. 33, p. 8800–8802, 1986.
- [180] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, p. 3098–3100, 1988.
- [181] ENGEL, E.; VOSKO, S. H. Accurate optimized-potential-model solutions for spherical spin-polarized atoms: Evidence for limitations of the exchange-only local spin-density and generalized-gradient approximations. *Physical Review A*, v. 47, p. 2800–2811, 1993.
- [182] _____. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. *Physical Review B*, v. 47, p. 13164–13174, 1993.
- [183] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- [184] DURAND-CHARRE, M. *La microstructure des aciers et des fontes – Genèse et interprétation*. Paris: Ed. Sirpe, 2003.
- [185] KRAUSS, G. *Steels: processing, structure, and performance*. Materials Park (Ohio, USA): ASM International, 2005.
- [186] ANDERSSON, J. O. *A Thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Mo–C system*. Stockholm, Sweden: TRITA-MAC 0323, 1986.
- [187] ANDERSSON, J.-O.; LANGE, N. An experimental study and thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Mo system. *Metallurgical Transactions A*, v. 19, p. 1385–1394, 1988.

- [188] ANDERSSON, J.-O. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–C system. *Metallurgical Transactions A*, v. 19, p. 627–636, 1988.
- [189] _____. A thermodynamic evaluation of the Fe–Mo–C system. *Calphad*, v. 12, p. 9–23, 1988.
- [190] QIU, C. Thermodynamic calculation of the austenite/ferrite equilibrium in the Cr–Fe–Mo system. *Calphad*, v. 16, p. 281–289, 1992.
- [191] GOMES-ACEBO, T.; SARASOLA, M.; CASTRO, F. A systematic search for low melting point alloys in the Fe–Mo–Cr–Mn–C system. *Calphad*, v. 27, p. 325–334, 2003.
- [192] JACK, D. H.; JACK, K. H. Carbides and nitrides in steel. *Materials Science and Engineering*, v. 11, p. 1–27, 1973.
- [193] WALDENSTRÖM, M. An experimental study of carbide-austenite equilibria in Iron-base alloys with Mo, Cr, Ni, and Mn in the temperature range 1173 to 1373 K. *Metallurgical Transactions A*, v. 8, p. 1963–1977, 1977.
- [194] LEE, B.-J. On the stability of Cr-carbides. *Calphad*, v. 16, p. 121–149, 1992.
- [195] CUPPARI, M. G. di V. *Relatório final do projeto FAPESP 2002/13619-4*. São Paulo, 2005.
- [196] ELENO, L.; FRISK, K.; SCHNEIDER, A. Assessment of the Fe–Ni–Al system. *Intermetallics*, v. 14, p. 1276–1290, 2006.
- [197] VENKATRAMAN, M.; NEUMANN, J. P. The C–Cr (Carbon-Chromium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, v. 11, p. 152–159, 1990.
- [198] _____. The Cr–Mo (Chromium-Molybdenum) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, v. 8, p. 216–220, 1987.
- [199] MAYR, W. et al. Phase equilibria and multiphase reaction diffusion in the Cr–C and Cr–N systems. *Journal of Phase Equilibria*, v. 20, p. 35–44, 1999.
- [200] ANDERSSON, J.-O. Thermodynamic properties of Cr–C. *Calphad*, v. 11, p. 271–276, 1987.
- [201] TENG, L. et al. Thermodynamic investigations of Cr_3C_2 and reassessment of the Cr–C system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35, p. 3673–3680, 2004.
- [202] MABUCHI, H.; SANO, N.; MATSUSHITA, Y. The standard free energy of formation of Cr_3C_2 by the electromotive force method. *Metallurgical Transactions*, v. 2, p. 1503–1505, 1971.
- [203] KULKARNI, A. D.; WORRELL, W. L. High-temperature thermodynamic properties of the chromium carbides determined using the torsion-effusion technique. *Metallurgical Transactions*, v. 3, p. 2363–2370, 1972.
- [204] DAWSON, W. M.; SALE, F. R. Enthalpies of formation of chromium carbides. *Metallurgical Transactions A*, v. 8, p. 15–18, 1977.

- [205] SMALL, M.; RYBA, E. Calculation and evaluation of the Gibbs energies of formation of Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , and Cr_{23}C_6 . *Metallurgical Transactions A*, v. 12, p. 1389–1396, 1981.
- [206] COLTTTERS, R. G.; BELTON, G. R. High temperature thermodynamic properties of the chromium carbides Cr_7C_3 and Cr_3C_2 determined using a galvanic cell technique. *Metallurgical Transactions B*, v. 15, p. 517–521, 1984.
- [207] WADA, H. Thermodynamic properties of carbides in 2.25Cr-1Mo steel at 985 K. *Metallurgical Transactions A*, v. 17, p. 1585–1592, 1986.
- [208] SICHIEEN, D.; SEETHARAMAN, S.; STAFFANSSON, L.-I. Standard Gibbs energies of formation of the carbides of chromium by emf measurements. *Metallurgical Transactions B*, v. 20, p. 911–917, 1989.
- [209] ANTHONYSAMY, S. et al. Gibbs energies of formation of chromium carbides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27, p. 1919–1924, 1996.
- [210] SCHNEIDER, A.; INDEN, G. Thermodynamics of Hägg carbide (Fe_5C_2) formation. *Steel Research*, v. 72, p. 503–507, 2001.
- [211] KLEYKAMP, H. Thermodynamic studies on chromium carbides by the electromotive force (emf) method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 321, p. 138–145, 2001.
- [212] GUSTAFSON, P. A thermodynamic evaluation of the Fe–C system. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v. 14, p. 259–267, 1985.
- [213] MASSALSKI, T. B. C–Fe. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park (OH, EUA): ASM International, 1990. p. 842–848.
- [214] SCHMID-FETZER, R. et al. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. *Calphad*, v. 31, p. 38–52, 2007.
- [215] MASSALSKI, T. B. C–Mo. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park (OH, EUA): ASM International, 1990. p. 861–862.
- [216] ANDERSSON, J.-O. Thermodynamic properties of the Mo–C system. *Calphad*, v. 12, p. 1–8, 1988.
- [217] RUDY, E. et al. The constitution of binary molybdenum-carbon alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 239, p. 1247–1267, 1967.
- [218] MASSALSKI, T. B. Cr–Fe. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park (OH, EUA): ASM International, 1990. p. 1272–1273.
- [219] XIONG, W. et al. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe–Cr system. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 35, p. 125–152, 2010.
- [220] FRISK, K. A thermodynamic evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N, and Cr–Mo–N systems. *Calphad*, v. 15, p. 79–106, 1991.
- [221] FERNANDEZ-GUILLERMET, A. Cr–Mo. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park (OH, EUA): ASM International, 1990. p. 1726–1728.

- [222] _____. An assessment of the Fe–Mo system. *Calphad*, v. 6, p. 127–140, 1982.
- [223] BENZ, R.; ELLIOTT, J. F.; CHIPMAN, J. Thermodynamics of carbides in system Fe–Cr–C. *Metallurgical Transactions*, v. 5, p. 2235–2240, 1974.
- [224] BUNGARDT, K.; KUNZE, E.; HORN, E. Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen–Chrom–Kohlenstoff. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, v. 29, p. 193–203, 1958.
- [225] BUNGARDT, K.; PREISENDANZ, H.; LEHNERT, G. Einfluß von Chrom auf den Aktivitätsverlauf von Kohlenstoff im System Eisen–Chrom–Kohlenstoff bei 1000 °C. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, v. 35, p. 999–1007, 1964.
- [226] SKOBLO, T. S. et al. Thermodynamic evaluation of carbide phase precipitation in high-chromium cast irons. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, v. 1, p. 56–59, 1990.
- [227] KOWALSKI, M. et al. Phase relations in the C–Cr–Fe system in the vicinity of the /liquid + bcc + $M_{23}C_6$ + M_7C_3 / invariant equilibrium — Experimental determinations and thermodynamic modelling. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 85, p. 359–364, 1994.
- [228] KAJIHARA, M.; HILLERT, M. Thermodynamic evaluation of the Cr–Ni–C system. *Metallurgical Transactions A*, v. 21, p. 2777–2787, 1990.
- [229] BRATBERG, J.; FRISK, K. An experimental and theoretical analysis of the phase equilibria in the Fe–Cr–V–C system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35, p. 3649–3663, 2004.
- [230] QIU, C. An analysis of the Cr–Fe–Mo–C system and modification of thermodynamic parameters. *ISIJ International*, v. 32, p. 1117–1127, 1992.
- [231] _____. Thermodynamic analysis and calculation of the Cr–Mo–C system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 199, p. 53–59, 1993.
- [232] BRATBERG, J. Investigation and modification of carbide sub-systems in the multicomponent Fe–C–Co–Cr–Mo–Si–V–W system. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 96, p. 335–344, 2005.
- [233] CADEK, J.; FREIWILLIG, R.; HSIEN, H.-S. Equilibrium diagram of Fe–Cr–Mo–C alloys rich in iron containing 0.35 wt.% C at 700 °C. *Hutnické Listy*, v. 17, p. 507, 1962.
- [234] BUNGARDT, K.; KUNZE, E.; HORN, E. Einfluß verschiedener Legierungselemente auf die Größe des γ -Raumes im System Eisen–Chrom–Kohlenstoff, Teil I. System Eisen–Chrom–Kohlenstoff–Molybdän. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, v. 4, p. 309–320, 1967.
- [235] JELLINGHAUS, W. Zur Kenntnis des Vierstoffsystems Eisen–Chrom–Molybdän–Kohlenstoff. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, v. 2, p. 133–142, 1971.
- [236] RAGHAVAN, V. Phase diagrams of quaternary iron alloys. In: _____. [S.l.]: Indian Institute of Metals, 1996. cap. C–Cr–Fe–Mo, p. 120–134.
- [237] _____. C–Cr–Fe–Mo (Carbon–Chromium–Iron–Molybdenum). *Journal of Phase Equilibria*, v. 28, p. 270–273, 2007.

- [238] KROUPA, A. et al. Phase diagram in the Fe-rich corner of the Fe–Cr–Mo–V–C system below 1000 K. *Journal of Phase Equilibria*, v. 22, p. 312–323, 2001.
- [239] DINSDALE, A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*, v. 15, p. 317–425, 1991.
- [240] JOUBERT, J.-M. Crystal chemistry and calphad modeling of the σ phase. *Progress in Materials Science*, v. 53, p. 528–583, 2008.
- [241] VÝROSTKOVÁ, A. et al. Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr–Mo–V steels tempered at 773–993 K. Part I: Experimental measurements. *Acta Materialia*, v. 46, p. 31–38, 1998.
- [242] KROUPA, A. et al. Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr–Mo–V steels tempered at 773–993 K. Part II: Theoretical calculations. *Acta Materialia*, v. 46, p. 39–49, 1998.
- [243] MONOBE, L. S. *Caracterização do envelhecimento da liga 20Cr32Ni+Nb fundida por centrifugação e de seu efeito sobre o comportamento mecânico a frio*. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.
- [244] MONOBE, L. S.; SCHÖN, C. G. Characterization of the cold ductility degradation after aging of a centrifugally cast 20Cr32Ni+Nb alloy. In: ESIS CZECH CHAPTER. *Proceedings of the 17th European Conference on Fracture*. Brno, Rep. Tcheca, 2008. p. 780–788.
- [245] _____. Characterization of the cold ductility degradation after aging in centrifugally cast 20Cr32Ni+Nb alloy tubes. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 86, p. 207–210, 2009.
- [246] YU, J. L. et al. Fracture toughness of a hot-extruded multiphase Nb–10Si–2Fe in situ composite. *Scripta Materialia*, v. 61, p. 620–623, 2009.
- [247] GENG, J.; SHAO, G.; TSAKIROPOULOS, P. Study of three-phase equilibrium in the Nb-rich corner of Nb–Si–Cr system. *Intermetallics*, v. 14, p. 832–837, 2006.
- [248] ZHAO, J.-C.; JACKSON, M. R.; PELUSO, L. A. Mapping of the Nb–Ti–Si phase diagram using diffusion multiples. *Materials Science and Engineering A*, v. 372, p. 21–27, 2004.
- [249] _____. Determination of the Nb–Cr–Si phase diagram using diffusion multiples. *Acta Materialia*, v. 51, p. 6395–6405, 2003.
- [250] HORACHE, E.; FISCHER, J. E.; SPIEGEL, J. V. der. Nb–Ni and Ni–Nb bilayers on Si: Rapid thermal processing, phase separation, and ternary phase formation. *Journal of Applied Physics*, v. 69, p. 7029–7033, 1991.
- [251] ZHANG, M. et al. Initial phase formation in Nb/Si multilayers deposited at different temperatures. *Journal of Applied Physics*, v. 80, p. 1422–1427, 1996.
- [252] ALMEIDA, L. H.; RIBEIRO, A. F.; LEMAY, I. Microstructural characterization of modified 25Cr–35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Materials Characterization*, v. 49, p. 219–229, 2003.

- [253] POWELL, D. J.; PILKINGTON, R.; MILLER, D. A. The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni-Nb stabilized stainless steels. *Acta Metallurgica*, v. 36, p. 713–724, 1988.
- [254] ELENIO, L. T. F.; SCHÖN, C. G. *Deformação de vidros metálicos*. São Paulo, SP, 2003.
- [255] KEJUN, Z.; XIANZHANG, Z.; ZHANPENG, J. A thermodynamic calculation of the Ni–Nb phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 179, p. 177–185, 1992.
- [256] BOLCAVAGE, A.; KATTNER, U. R. A reassessment of the calculated Ni–Nb phase diagram. *Journal of Phase Equilibria*, v. 17, p. 92–100, 1996.
- [257] DU, Y. et al. Thermodynamic properties of the Al–Nb–Ni system. *Intermetallics*, v. 11, p. 995–1013, 2003.
- [258] JOUBERT, J.-M.; SUNDMAN, B.; DUPIN, N. Assessment of the niobium-nickel system. *Calphad*, v. 28, p. 299–306, 2004.
- [259] DU, Y. et al. A thermodynamic modeling of the Cr–Nb–Ni system. *Calphad*, v. 29, p. 140–148, 2005.
- [260] CHEN, H.; DU, Y. Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system. *Calphad*, v. 30, p. 308–315, 2006.
- [261] MATHON, M. et al. Calphad-type assessment of the Fe–Nb–Ni ternary system. *Calphad*, v. 33, p. 136 – 161, 2009.
- [262] CHEN, H. et al. Experimental investigation of the Nb–Ni phase diagram. *Journal of Materials Science*, v. 40, p. 6019–6022, 2005.
- [263] NASH, P.; NASH, A. Nb–Ni. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park (OH, EUA): ASM International, 1990. p. 2746–2747.
- [264] FERNANDES, P. B. et al. Thermodynamic modeling of the Nb–Si system. *Intermetallics*, v. 10, p. 993–999, 2002.
- [265] YANG, Y. et al. Thermodynamic modeling of the Nb–Hf–Si ternary system. *Intermetallics*, v. 11, p. 407–415, 2003.
- [266] SHAO, G. Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Al system. *Intermetallics*, v. 12, p. 655–664, 2004.
- [267] DAVID, N. et al. Thermodynamic description of the Cr–Nb–Si isothermal section at 1473 K. *Intermetallics*, v. 14, p. 464–473, 2006.
- [268] GENG, T. et al. Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Ti system. *Intermetallics*, v. 17, p. 343–357, 2009.
- [269] _____. Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Mo system. *Calphad*, v. 34, p. 363–376, 2010.
- [270] SUN, Z.; GUO, X.; ZHANG, C. Thermodynamic modeling of the Nb-rich corner in the Nb–Si–Sn system. *Calphad*, v. 36, p. 82–88, 2012.

- [271] OKAMOTO, H.; GOKHALE, A. B.; ABBASCHIAN, G. J. Nb–Si. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park (OH, EUA): ASM International, 1990. p. 2764–2769.
- [272] MIETTINEN, J. Thermodynamic description of the Cu–Ni–Si system in the copper-rich corner above 700 °C. *Calphad*, v. 29, p. 212–221, 2005.
- [273] YAN, X. et al. On the crystal structure of the Mn–Ni–Si G phase. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 469, p. 152–155, 2009.
- [274] HU, B. et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Mn–Ni–Si system. *Calphad*, v. 35, p. 346–354, 2011.
- [275] NASH, P.; NASH, A. Ni–Si. In: MASSALSKI, T. B. (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park (OH, EUA): ASM International, 1990. p. 2859–2861.
- [276] GLADYSHEVSKII, E. I.; KOSHEL', O. S.; SKOLOZDRA, R. V. Ternary Niobium–Nickel–Silicon system. *Inorganic Materials (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy)*, v. 5, p. 1882–1884, 1969.
- [277] JEITSCHKO, W.; JORDAN, A. G.; BECK, P. A. V and E phases in ternary systems with transition metals and silicon or germanium. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 245, p. 335–339, 1969.
- [278] BEATTIE, H. J.; VERSNYDER, F. L. New complex phase in a high-temperature alloy. *Nature*, v. 178, p. 208–209, 1956.
- [279] SPIEGEL, F. X.; BARDOS, D.; BECK, P. A. Ternary G and E silicides and germanides of transition elements. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 227, p. 575–579, 1963.
- [280] GANGLBERGER, E.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Über einige G-Phasen. *Monatshefte für Chemie*, v. 97, p. 219–220, 1966.
- [281] _____. Neue G-Phasen. *Monatshefte für Chemie*, v. 97, p. 829–832, 1966.
- [282] VITEK, J. M. G-phase formation in aged type 308 stainless steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 18, p. 154–156, 1987.
- [283] VILLARS, P. *Pearson's handbook desk edition — Crystallographic data for intermetallic phases*. Materials Park (OH 44073, USA): ASM International, 1997.
- [284] GRYTSIV, A. et al. Crystal chemistry of the G-phases in the systems Ti–(Fe,Co,Ni)–Al with a novel filled variant of the Th₆Mn₂₃-type. *Intermetallics*, v. 11, p. 351–359, 2003.
- [285] _____. Formation and crystal chemistry of cubic ternary phases with filled Th₆Mn₂₃-type and AuCu₃-type in the systems Ti–MVIII–Al. *Intermetallics*, v. 12, p. 563–577, 2004.
- [286] _____. Crystal chemistry of the G-phase region in the Ti–Co–Al system. *Intermetallics*, v. 13, p. 497–509, 2005.

- [287] GRYTSIV, A.; ROGL, P.; POMJAKUSHIN, V. Structural transition with loss of symmetry in Ti–M–Al based G-phases (M = Fe and Co). *Intermetallics*, v. 14, p. 784–791, 2006.
- [288] GRYTSIV, A. et al. Crystal chemistry of the G-phases in the { Ti, Zr, Hf } –Ni–Si systems. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, p. 733–741, 2007.
- [289] MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Science*, v. 30, p. 244–247, 1944.
- [290] TYUTEREV, V. G.; VAST, N. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. *Computational Materials Science*, v. 38, p. 350–353, 2006.
- [291] MARKIV, B. Y. et al. Ternary compounds $RX'XX''$ in the systems Ti–V(Fe, Co, Ni)–Si and some related systems. *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR, SERIYA A: Fiziko-Tekhnichni ta Matematichni Nauki*, v. 3, p. 266–269, 1967.
- [292] SCHÖN, C. G.; TENÓRIO, J. A. S. The chemistry of the iron–niobium intermetallics. *Intermetallics*, v. 4, p. 211–216, 1996.
- [293] HUME-ROTHERY, W.; SMALLMAN, R. E.; HAWORTH, C. W. *The structure of metals and alloys*. 5. ed. London: The Institute of Metals, 1969.
- [294] SINHA, A. K. Topologically close-packed structures of transition metal alloys. *Progress in Materials Science*, v. 15, p. 81–185, 1972.
- [295] JOUBERT, J.-M.; FEUTELAIS, Y. Contribution of Rietveld method to non-stoichiometric phase modeling. Part II: γ -Ti₅Te₃ and μ Nb–Ni as experimental examples. *Calphad*, v. 26, p. 427–438, 2002.
- [296] ZHANG, L. et al. Thermodynamic properties of the Al–Fe–Ni system acquired via a hybrid approach combining calorimetry, first-principles and CALPHAD. *Acta Materialia*, v. 57, p. 5324–5341, 2009.
- [297] SCHICK, M. et al. Combined ab initio, experimental, and CALPHAD approach for an improved thermodynamic evaluation of the Mg–Si system. *Calphad*, v. 37, p. 77–86, 2012.
- [298] GHOSH, P.; MEZBAHUL-ISLAM, M.; MEDRAJ, M. Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg–zn, Mg–sn, Sn–Zn and Mg–Sn–Zn systems. *Calphad*, v. 36, p. 28–43, 2012.
- [299] INDEN, G. Phase transformations in materials. In: KOSTORZ, G. (Ed.). Weinheim: Wiley, 2001. cap. 8. Atomic Ordering, p. 519–581.
- [300] HILLERT, M. *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations — their thermodynamic basis*. 2. ed. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 2008.
- [301] BOLDRINI, J. L. et al. *Álgebra Linear*. 3. ed. São Paulo: Harbra, 1986.
- [302] GUSTAFSON, P. A thermodynamic evaluation of the C–Fe–W system. *Metallurgical Transactions A*, v. 18, p. 175–188, 1987.
- [303] DUMITRESCU, L. F. S.; HILLERT, M.; SAUNDERS, N. Comparison of Fe–Ti assessments. *Journal of Phase Equilibria*, v. 19, p. 441–448, 1998.