MARINA FIORE

Otimização termodinâmica do sistema binário Ti-Si

SÃO PAULO

2016

MARINA FIORE

Otimização termodinâmica do sistema binário Ti-Si

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

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de
Farias Azevedo

SÃO PAULO

2016

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Fiore, Marina

Otimização termodinâmica do sistema binário Ti-Si / M. Fiore -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
98 p.

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

1.Otimização termodinâmica 2.Sistema Ti-Si 3.Estabilidade das fase Ti₅Si₃
4.Modelo das sub-redes I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha vó Sadae, que acredita em vidas passadas e sempre me disse que fomos pessoas muito próximas em todas as encarnações. Eu não acredito em vidas passadas, mas acredito que nesta vida somos as mais amigas do que duas pessoas poderiam ser. Agradeço sempre pelas palavras carinhosas e por sempre me amar incondicionalmente, independentemente do que eu faça, minha avó é simplesmente a pessoa mais fantástica que eu conheço e, para mim, ela é um exemplo de como todas as pessoas deveriam ser.

Agradeço aos meus amigos e à minha família pelas risadas e todos os momentos bons que sempre me tiraram a cabeça dos ruins. Agradeço ao meu pai pelo apoio, pelos momentos engraçados e de bom humor e por toda a preocupação comigo. Agradeço também ao meu maior ídolo, minha mãe, que mesmo me perguntando inúmeras vezes: "O que é que mesmo que você faz no mestrado?" ou então: "Quando o mestrado acaba mesmo?" nunca deixou de me apoiar e me incentivar, agradeço todo o amor e carinho depositados em mim e nos potinhos de marmitta que me foram dados em todas as visitas! Agradeço ao meu marido Maurizio, quando parece que tudo está dando errado, ele sempre está do meu lado para me confortar e dizer que tudo vai ficar bem, juntos sempre conseguimos achar as melhores soluções para os problemas, e conseguimos nos divertir mesmo resolvendo os piores problemas.

Aos professores, quero agradecer ao Prof. Flávio Beneduce pelo empurrão que eu precisa para aprender a usar o Thermocalc, sou muito grata aos ensinamentos passados e por toda a sua ajuda. Ao Prof. Luiz Tadeu Eleno agradeço pela simpatia e ajuda prestada e ao Prof. Cláudio Schön pelas dicas e correções durante o exame de qualificação. E por fim, e não menos importante, ao meu orientador, Prof. Cesar Azevedo, agradeço por ter me feito aprender a desconfiar dos resultados alheios e dos meus também, sem isso não conseguiria apresentar meu trabalho, e principalmente, não conseguiria abrir os olhos e amadurecer nesta jornada que foi o mestrado. Foram tantos "acorda Má", que eu juro que essas duas palavras me davam insônia à noite! Brincadeiras à parte, sou imensamente grata pelas suas palavras duras e por toda a sua dedicação e ajuda.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro, aos professores do PMT-USP e também aos funcionários do PMT-USP pela ajuda e informações prestadas.

"Eu tenho o meu caminho. Você tem o seu caminho. Portanto, quanto ao caminho direito, o caminho correto, e o único caminho, isso não existe."

Friedrich Nietzsche

RESUMO

A otimização de sistemas do tipo Ti-Si-X requer que os sistemas binários estejam constantemente atualizados. O sistema Ti-Si foi investigado experimentalmente desde a década de 50 e poucos estudos usaram os dados experimentais para calcular o diagrama de fases Ti-Si usando modelamento termodinâmico. A otimização mais recente do sistema Ti-Si foi realizada em 1998, descrevendo a fase Ti_5Si_3 como um intermetálico não estequiométrico contendo três sub-redes e mostrando a presença da fase intermetálica estequiométrica Ti_3Si . Dada a recente disputa sobre a cinética de precipitação e a estabilidade das fases Ti_3Si e Ti_5Si_3 nos sistemas Ti-Si e Ti-Si-X, o canto rico em titânio do sistema Ti-Si (estável e metaestável) foi otimizado no presente trabalho. Os limites de estabilidade de fases, os valores dos erros pelo método dos mínimos quadrados do procedimento de otimização e os desvios padrões relativos das variáveis calculadas foram discutidos para inspirar a realização de mais trabalhos experimentais para investigar as reações eutetóides estáveis e/ou metaestáveis, $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$ e $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$; e para melhorar cada vez mais as otimizações termodinâmicas do diagrama de fases do sistema Ti-Si.

Palavras-chave: Diagrama de fases Ti-Si. Otimização termodinâmica. Canto rico em titânio. Modelo das sub-redes Reação eutetóide. Estabilidade da fase Ti_3Si .

ABSTRACT

The thermodynamic optimization of Ti-Si-X systems requires that the binary systems are constantly updated. The Ti-Si system has been experimentally investigated since the 1950's and few investigations have used this experimental data to calculate the Ti-Si phase diagram using thermodynamic modeling. The most recent assessment of the Ti-Si system was performed in 1998, describing the Ti_5Si_3 phase as a non-stoichiometric intermetallic containing three sublattices and showing the presence of the stoichiometric Ti_3Si phase. In the light of the dispute over the precipitation kinetics and stability of Ti_3Si and Ti_5Si_3 phases in Ti-Si and Ti-X-Si systems, the present work assessed the Ti-rich corner of the stable (featuring Ti_3Si phase) and metastable Ti-Si phase diagrams. The phase boundaries, the values of the error of the least-square method of the optimization procedure and the relative standard deviation of the calculated variables were discussed in order to inspire further experimental work to investigate the stable and/or metastable eutectoid reactions, $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$ e $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, and to improve the thermodynamic assessments of the Ti-Si phase diagram.

Keywords: Ti-Si phase diagram. Ti-rich corner. Thermodynamic modeling. Sublattice model. Eutectoid reaction. Ti_3Si phase stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito dos elementos de liga em ligas binárias Ti-X [9].....	4
Figura 2: Diagrama experimental do sistema Ti-Si por Hansen et al. [14].....	7
Figura 3: Diagrama: experimental do sistema Ti-Si por Sutcliffe [15,16]	7
Figura 4: Diagrama experimental do sistema Ti-Si a partir de Svechnikov et al. [17]..	8
Figura 5: Diagrama: experimental do sistema Ti-Si por, Plichta et al. [18,19] (linha cheia) em comparação com Sutcliffe [18,19] (linha pontilhada).	10
Figura 6: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Kaufman [20]	11
Figura 7: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Murray [24].....	11
Figura 8: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Vahlas et al. [23].	12
Figura 9: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Seifert et al. [25]. Em linha cheia foi usado o modelo de líquido iônico e na tracejada, o modelo de Redlich-Kister.....	13
Figura 10: Seções isotérmicas calculadas de Azevedo et al. [9,38,39].....	18
Figura 11: Corte isotérmico do ternário Ti-Al-Si a 1300°C, calculada, Bulanov et al. [40,41].....	19
Figura 12: Corte isotérmico do sistema Ti-Al-Si em 700°C, Li et al. [44].	19
Figura 13: Diagrama Ti-Si estável do banco de dados COST507 [53].....	37
Figura 14: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável do banco de dados COST507 [53].	37
Figura 15: Diagrama Ti-Si metaestável do banco de dados COST507 [53].....	38
Figura 16: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si metaestável do banco de dados COST507 [53].....	38
Figura 17: Diagrama Ti-Si calculado pelo banco de dados COST507 [53]. Diagrama metaestável em linha cheia e diagrama estável em linha pontilhada.....	39
Figura 18: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si calculado pelo banco de dados COST507 [53]. Diagrama metaestável em linha cheia e diagrama estável em linha pontilhada.....	39
Figura 19: Diagrama Ti-Si estável calculado no presente trabalho.....	43
Figura 20: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável calculado no presente trabalho, detalhe da reação eutetóide.....	44
Figura 21: Diagrama Ti-Si metaestável calculado no presente trabalho.....	45
Figura 22: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si metaestável calculado no presente trabalho, detalhe da reação eutetóide.....	46
Figura 23: Sobreposição dos diagramas Ti-Si metaestável e estável. O diagrama metaestável esta representado em linha cheia, enquanto o diagrama estável está representado pela linha tracejada.....	47
Figura 24: Sobreposição dos cantos rico dos diagramas Ti-Si metaestável e estável. O diagrama metaestável está representado em linha cheia, enquanto o diagrama estável está representado pela linha tracejada.	48

Figura 25: Sobreposição dos diagramas Ti-Si metaestável e estável, mostrando em detalhe a faixa de solubilidade da fase Ti_5Si_3 . O diagrama metaestável está representado em linha cheia, enquanto o diagrama estável está representado pela linha tracejada.	49
Figura 26: Sobreposição do canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável, comparando o presente trabalho (linha cheia) com o diagrama obtido pelo uso do banco de dados COST507 [53], representado em linha tracejada.	54
Figura 27: Sobreposição do canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável, comparando o presente trabalho (linha cheia) com o diagrama obtido pelo uso do banco de dados COST507 [53], representado em linha tracejada.	55
Figura 28: "Print Screen" do comando LIST_RESULT do Thermocalc para a otimização do sistema Ti-Si metaestável.	83
Figura 29: "Print Screen" do comando LIST_RESULT do programa Themocalc para a otimização do sistema Ti-Si estável.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades da liga Ti-24Al-11Nb [12].	5
Tabela 2: Alguns dos programas de modelamento termodinâmico.	21
Tabela 3: Reações invariantes, temperaturas e composições [25].	27
Tabela 4: Parâmetros e valores de variáveis calculados do sistema Ti-Si retirados do artigo de Seifert et al. [25]. Vi1 em (J.(mols de átomos) ⁻¹); Vi2 em (J.(mols de átomos) ⁻¹ .K ⁻¹). Valores em negrito foram impostos por hipótese.	28
Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos (J/mol) extraídos do banco de dados COST507 [53] para a descrição do sistema Ti-Si.	30
Tabela 6: Valores das energias do estado de referência (J/mol) para as substâncias puras [55].	31
Tabela 7: Parâmetros e variáveis calculadas para as fases Ti ₅ Si ₃ e Ti ₃ Si. Vi1 em (J.(mols de átomos) ⁻¹); e Vi2 em (J.(mols de átomos) ⁻¹ .K ⁻¹).	32
Tabela 8: Lista de dados experimentais usados no presente trabalho para o cálculo dos diagramas de fases binários Ti-Si, estável e metaestável (X_{Si}^{phase} : fração atômica de Si na fase).	33
Tabela 9: Entalpias de formação dos intermetálicos do sistema Ti-Si em kJ/mol.	34
Tabela 10: Variáveis calculadas para as fases Ti ₅ Si ₃ e Ti ₃ Si. Vi1 em (J.(mols de átomos) ⁻¹); Vi2 e Vi3 in (J.(mols de átomos) ⁻¹ .K ⁻¹).	40
Tabela 11: Valores experimentais e calculados para os equilíbrios estável e metaestável do diagrama de fases Ti-Si Desvios acima de 5% foram marcados com (*).	51
Tabela 12: Entalpias de formação para as fases do sistema Ti-Si estável e metaestável em kJ/mol.	52

LISTA DE SÍMBOLOS

$G(XY, X:Y; v)$: Notação do Thermocalc da energia livre de um composto XY, no modelo das sub-redes

$L(XY, X:Y; v)$: Notação do Thermocalc de um parâmetro de excesso de um composto XY, no modelo das sub-redes

v : grau do polinômio

G_{fase} : energia livre de Gibbs de uma fase

G_{ref} : estado de referência da energia de Gibbs

G_{id} : energia livre de Gibbs em uma solução ideal

G_{exc} : energia livre molar de excesso

L_{fase} : parâmetro de interação

x_{Ti} : fração molar de Ti

x_{Si} : fração molar de Si

x_{Si}^{L} : fração molar de silício na fase líquido

x_{Ti}^{β} : fração molar de titânio na fase β

y_i^s : probabilidade de ocupação da sub-rede do componente (i) na sub-rede (s)

$G_{i:j:k;\dots}$: energia livre molar do composto terminal i:j:k no modelo de sub-redes

$v L_{i:j:k}^{\text{composto}}$: parâmetro de excesso de um composto no modelo de sub-redes

R : constante dos gases

T : temperatura

GHSER: (Gibbs energy relative to the enthalpy of the "Standart Element Reference")
energia livre de Gibbs relativa a entalpia de formação de um elemento no estado de referência padrão à temperatura de 298,15K

SUMÁRIO

1. Objetivos e justificativas	1
1.1. Objetivo geral.....	1
1.2. Objetivos específicos.....	1
1.3. Justificativa	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Aspectos gerais do titânio e suas ligas.....	3
2.2 O canto rico em titânio do sistema Ti-Si.....	6
2.2.1 Sistema Ti-Si.....	6
2.2.2. A fases intermetálicas do canto rico em titânio do sistema Ti-Si: Ti ₅ Si ₃ e Ti ₃ Si	14
2.2.3 Sistema Ti-Si-Al.....	16
2.3. Modelamento termodinâmico	21
2.3.1. Modelos termodinâmicos para soluções sólidas	22
2.3.2 Modelamento termodinâmico do sistema Ti-Si	26
3. Metodologia	29
4. Resultados e discussão	36
4.1 Diagramas estável e metaestável calculados pelo banco de dados COST507.....	36
4.2. Otimização do diagramas estável e metaestável do sistema Ti-Si.....	40
4.3. Diagrama Ti-Si estável	43
4.4. Diagrama Ti-Si metaestável	45
4.5. Comparação entre o diagrama Ti-Si estável e metaestável	47
4.6. Comparação entre os dados experimentais e os valores calculados	50
4.7. Comparação entre os diagramas calculados e os diagramas obtidos usando o banco de dados COST507	53
4.8. Comentários finais sobre a estabilidade das fases Ti ₃ Si e Ti ₅ Si ₃	56
5. Conclusões.....	58
6. Sugestões para trabalhos futuros.....	60
7. Referências bibliográficas	61
Apêndices	67
Apêndice A - Cálculo do desvio padrão relativo	67

Apêndice B - Cálculo da soma reduzida de erro pelo método dos mínimos quadrados	68
Apêndice C - Arquivos POP	69
C.1. Dados experimentais da otimização sistema Ti-Si metaestável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$)	69
C.2. Dados experimentais da otimização do sistema Ti-Si estável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$)	74
Apêndice D - Descrições Termodinâmicas	76
D.1. Descrições Termodinâmicas para o sistema Ti-Si metaestável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$)	76
D.2. Descrições Termodinâmicas para o sistema Ti-Si estável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$)	79
Apêndice E - Dados de resultados das otimizações gerados pelo Thermocalc	82
E.1. Resultados da otimização do sistema Ti-Si metaestável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$)	82
E.2. Resultados da otimização do sistema Ti-Si estável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$)	84

1. Objetivos e justificativas

1.1. Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é realizar uma nova otimização termodinâmica do canto rico em titânio do sistema binário Ti-Si, de forma que futuras avaliações termodinâmicas de sistemas ternários, incluindo o sistema Ti-Si-Al, possam ser otimizados assumindo a presença da fase Ti_5Si_3 ternária e não estequiométrica.

1.2. Objetivos específicos

- Rever a descrição das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si no sistema binário Ti-Si;
- Comparar os diagramas calculados do sistema Ti-Si nas condições estáveis e metaestáveis em relação à reação eutetóide ($\beta \rightarrow \alpha + Ti_3Si$ ou $\beta \rightarrow \alpha + Ti_5Si_3$);
- Discutir os resultados da otimização termodinâmica, baseando-se nos limites de campos de fases calculados do canto rico em Ti do binário Ti-Si, na qualidade dos resultados experimentais; e nos valores do erro do método dos mínimos quadrados e do desvio padrão relativo para cada variável.

1.3. Justificativa

Nos últimos anos, as ligas de Ti-Al baseadas nas fases intermetálicas Ti_3Al e $TiAl$ têm sido investigadas para a manufatura de ligas com maior temperatura de serviço e menor densidade para uso aeronáutico [1]. A adição de Si nestas ligas é considerada importante para melhoria da fluência (precipitação em contorno de grão de Ti_5Si_3) e resistência à oxidação (solução sólida de silício na matriz) [2–4]. Apesar dos trabalhos experimentais do sistema ternário Ti-Al-Si apresentarem uma faixa de solubilidade de Al e Si para a fase Ti_5Si_3 , os trabalhos de modelamento termodinâmico do sistema Ti-Al-Si ainda consideram esta fase como sendo binária e estequiométrica. A otimização de sistemas do tipo Ti-Si-X requerem que os sistemas binários estejam sempre atualizados, e foram poucos os estudos que usaram dados experimentais para calcular o diagrama de fases Ti-Si usando modelamento termodinâmico. Dada a disputa sobre a cinética de precipitação e estabilidade das

fases Ti_3Si e Ti_5Si_3 nos sistemas Ti-Si e Ti-Si-X, é importante entender o canto rico em titânio do sistema Ti-Si.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Aspectos gerais do titânio e suas ligas

O elemento titânio é o nono mais abundante da crosta terrestre e a sua abundância é cerca de cem vezes maior que a do elemento cobre e cinco vezes menor que o ferro, ainda assim, suas aplicações são duzentas vezes menores que as do cobre e duas mil vezes menores que as do ferro. As ligas de titânio baseadas em fases intermetálicas têm sido estudadas e desenvolvidas devido às suas propriedades, tais como alta temperatura de trabalho e baixa densidade [5,6].

O titânio e as suas ligas são basicamente classificados de acordo com sua microestrutura: $Ti(\alpha, HC)$, $Ti(\beta, CCC)$ e $Ti(\alpha)+Ti(\beta)$. Classificações mais modernas, consideram ainda, a presença das fases intermetálicas como a fase α_2 (Ti_3Al) e a fase γ ($TiAl$) [7]. As adições de elementos de liga alteram as temperaturas de transformação das fases e os seus campos de estabilidade. Em ligas de titânio, os elementos de liga têm como principal efeito alterar a temperatura de transição $Ti(\alpha, HC) \rightarrow Ti(\beta, CCC)$ ou promover a precipitação das fases intermetálicas. A adição de elementos de liga como o Nb, por exemplo, estabiliza a fase $Ti(\beta, CCC)$, diminuindo a temperatura de transformação $Ti(\alpha, HC) \rightarrow Ti(\beta, CCC)$, enquanto a adição de elementos como o Al, estabilizam a fase $Ti(\alpha, HC)$, aumentando a temperatura de transição $Ti(\alpha, HC) \rightarrow Ti(\beta, CCC)$, e ainda promovem a formação de fases intermetálicas como α_2 (Ti_3Al) ou γ ($TiAl$) [1,7,8]. A figura 1 mostra o efeito da adição de alguns elementos de liga na estabilidade das fases $Ti(\alpha)$, $Ti(\beta)$ e $Ti(L)$ e nas transformações das fases das ligas de titânio. A adição de silício, por exemplo, promove uma reação eutetóide, com a precipitação da fase Ti_5Si_3 ou da fase Ti_3Si .

Figura 1: Efeito dos elementos de liga em ligas binárias Ti-X [9].

O alumínio é um dos principais elementos estabilizantes da fase Ti(α) nas ligas de titânio, sendo que ligas do sistema Ti-Al-X representam uma parcela comercialmente importante e estratégica das ligas de Ti. Há um grande interesse no estudo e desenvolvimento de ligas de titânio baseadas em fases intermetálicas α_2 (Ti_3Al) e γ (TiAl) de sistemas Ti-Al-Si-X devido à possibilidade de aumento da temperatura máxima de trabalho associado com a redução de densidade, tornando esta família de ligas, estratégicas para substituir as superligas de níquel em aplicações aeronáuticas. Neste sentido, as ligas baseadas na presença de fase intermetálica γ (TiAl) já são usadas com sucesso em pás de turbinas de aviões e em motores de carros de fórmula 1 [10].

Adicionalmente, ligas de titânio contendo a fase intermetálica α_2 (Ti_3Al) também são estratégicas para aplicações em altas temperaturas, porém a baixa tenacidade desta fase ainda é um desafio para o desenvolvimento de rotas de processamento e de aplicações. Por exemplo, as ligas comerciais do tipo $\alpha_2 + \beta$ (como as ligas Ti-20Nb-14Al-3,V-2Mo e Ti-24Al-11Nb, mostrada na tabela 1) possuem valores de ductilidade entre 1 a 3% em temperatura ambiente, de tenacidade à fratura entre 14 a 18 $\text{MPa.m}^{1/2}$; e apresentam temperaturas máximas de serviço entre 500 a 700°C [11,12].

Tabela 1: Algumas propriedades da liga Ti-24Al-11Nb [12].

Propriedade	Valor
Preço	238 - 242 R\$/kg
Densidade	4560 - 4580 kg/m ³
Modulo de Young	90 - 96 GPa
Limite de escoamento	~ 730 MPa
Limite de fadiga (10 ⁷ ciclos)	~ 420 MPa
Tenacidade à fratura	14 - 18 MPa.m ^{0,5}
Ponto de fusão	1480 - 1550°C
Temperatura máxima de serviço	530 - 700 °C
Processamento	Conformação mecânica e fundição (limitada)
Pegada de CO ₂	~ 50 kg CO ₂ por kg de liga
Reciclagem	possível

2.2 O canto rico em titânio do sistema Ti-Si

2.2.1 Sistema Ti-Si

A adição de silício melhora as propriedades em temperaturas elevadas, como a fluência e resistência à oxidação. A precipitação do intermetálico Ti_5Si_3 em ligas do sistema Ti-Al-X melhora a resistência à fluência, enquanto a presença de Si em solução sólida melhora a resistência à oxidação em temperaturas elevadas [2–4,13].

O primeiro diagrama binário experimental Ti-Si foi investigado por Hansen et.al. [14] em 1952 (vide figura 2). Este trabalhou com ligas com teores de Si entre 0-90% e usou tratamentos isotérmicos entre 923 a 1173K. A caracterização microestrutural usou as técnicas de difração de raios-X e microscopia ótica. As temperaturas de transição foram determinadas por análises térmicas e por estudos dos pontos de fusão incipientes. Foram feitos testes de dureza em amostras de titânio puro (refundidas inúmeras vezes) para confirmar que as amostras não foram contaminadas por impurezas intersticiais, tais como O, N e C, durante a elaboração e fusão das diversas ligas. Os seus resultados mostraram a presença de três fases intermetálicas: Ti_5Si_3 , $TiSi$ e $TiSi_2$. A fase Ti_5Si_3 foi identificada como não estequiométrica com faixa de solubilidade entre 38 e 40at.%Si. A presença da reação eutetóide a 1133K $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_5Si_3$ a 1133K, foi confirmada pela investigação mais detalhada de sete ligas de Ti-Si com composições de até 2%Si, que foram tratadas termicamente em temperaturas de 1023 e 1373K, em tempos de 170 e 31 horas, respectivamente.

Sutcliffe [15,16] também investigou o canto rico em titânio do sistema Ti-Si, e apresentou o diagrama da figura 3. Foram feitas análises térmicas em temperaturas de 923 e 1372K por tempos de 720 e 72 horas, respectivamente. A verificação da homogeneidade microestrutural e a análise dos ensaios de dureza foram usadas para assegurar baixa contaminação de intersticiais nas ligas estudadas (com valores abaixo de 0,05% de oxigênio e nitrogênio). Foi confirmada a presença da reação eutetóide a 1129K $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_5Si_3$, porém com uma solubilidade de cerca de 40% menor na fase β , quando comparada com a solvus encontrada por Hansen et al. [14].

Figura 2: Diagrama experimental do sistema Ti-Si por Hansen et al. [14].

Figura 3: Diagrama: experimental do sistema Ti-Si por Sutcliffe [15,16] .

Svechnikov et al. [17] apresentaram em 1970 uma nova versão do diagrama experimental Ti-Si com a presença da fase Ti_3Si , como mostrado na figura 4. Foram estudadas trinta ligas de Ti-Si, sendo que duas caracterizações foram feitas por técnicas de difração de raios-X, análise térmica diferencial e microscopia óptica. O procedimento experimental foi descrito de forma genérica, sem usar, aparentemente, procedimentos de controle de qualidade para assegurar que as amostras não fossem contaminadas por intersticiais após a fusão. O diagrama proposto apresentou mais duas fases intermediárias Ti_3Si e Ti_5Si_4 , quando comparado com o resultados de Hansen et.al. [14]. A fase Ti_3Si foi identificada depois de tratamentos térmicos a 1273K por 115 horas e 1493K por 120 horas. Apesar de o artigo usar uma apresentação imprecisa dos resultados experimentais (que foram corrigidas na figura 4) - tais como a presença da fase Ti_3Si até a reação eutética, $\text{L} \rightarrow \text{Ti}(\beta) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, a repetição dos campos binários, $\text{Ti}(\beta) + \text{Ti}_3\text{Si}$ e $\text{Ti}(\beta) + \text{Ti}_3\text{Si}$ a 1443K e 1273K, a falta de resultados experimentais da reação eutetóide proposta - os autores propuseram duas novas reações invariantes: uma reação peritetóide a 1444K, $\text{Ti}(\beta) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$, e uma reação eutetóide a 1133K, $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_3\text{Si}$.

Figura 4: Diagrama experimental do sistema Ti-Si a partir de Svechnikov et al. [17].

Em 1977 e 1978, Plichta et al. [18,19] investigaram a reação eutetóide no canto rico em titânio do binário Ti-Si (vide figura 5), usando técnicas de resfriamento contínuo, caracterização microestrutural e microanálise química. Os tratamentos térmicos foram realizados a 1023K para tempos de 24 e 120 horas. A análise química das amostras mostrou aproximadamente 0,04% em peso de carbono, 250 a 350 ppm de oxigênio, 65 ppm de hidrogênio e 200 ppm de nitrogênio. Interessantemente, a precipitação da fase Ti_3Si proposta por Svechnikov et al. [17] não foi confirmada. A reação eutetóide $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_5Si_3$ foi confirmada, mas com uma solubilidade de Si cerca de 25% menor na fase $Ti(\beta)$, e cerca de 12% menor na fase $Ti(\alpha)$ quando comparada com os trabalhos de Sutcliffe [15,16]. Adicionalmente o valor de sua temperatura eutetóide (1140K) foi superior ao resultado anterior de Sutcliffe [15,16]. O trabalho de Plichta et al. [18,19] usou tempos de tratamentos térmicos muito inferiores aos de Sutcliffe [15,16], que usou tempos de até 720 horas nos tratamentos térmicos, fato que pode ter alterado os limites de solubilidade das fases do canto rico em Ti do diagrama Ti-Si. Este foi o último trabalho de caráter experimental do diagrama Ti-Si. A partir deste marco, as investigações passam a usar resultados experimentais existentes [14-19] para alimentar procedimentos de modelamento e de otimização termodinâmica para a obtenção de diagramas calculados Ti-Si.

Figura 5: Diagrama: experimental do sistema Ti-Si por, Plichta et al. [18,19] (linha cheia) em comparação com Sutcliffe [18,19] (linha pontilhada).

Kaufman [20] publicou o primeiro diagrama calculado do binário Ti-Si em 1979 (vide figura 6) baseando-se nos resultados experimentais de Hansen et al. [14], porém, considerando a fase Ti_5Si_3 como estequiométrica. Outros autores [21–23] que fizeram o modelamento termodinâmico do sistema Ti-Si-X também consideraram a fase Ti_5Si_3 como sendo estequiométrica. Murray [24] publicou em 1987 seu trabalho de modelamento do sistema Ti-Si, usando pontos experimentais de Hansen et al [14] e de Svechnikov et al. [17]; e os dados dos elementos puros de Kaufman [20]. Murray [24] não mostrou como foi executado seu modelamento matemático (vide figura 7), nem os detalhes de possíveis processos da otimização, cálculo de funções termodinâmicas; e respectivos erros e os desvios relativos entre valores experimentais e calculados. Vahlas et al. [23] modelaram o sistema Ti-Si sem fornecer qualquer informação sobre o procedimento de otimização utilizado, mas o diagrama calculado mostrando a fase Ti_5Si_3 como estequiométrica (vide figura 8) sugere uma descrição muito mais simples que do diagrama calculado por Murray [24].

Figura 6: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Kaufman [20]

Figura 7: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Murray [24].

Figura 8: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Vahlas et al. [23].

Em 1996, Seifert et al. [25] publicaram um artigo no qual apresentaram o diagrama Ti-Si calculado (vide figura 9). Eles empregaram um programa usando o método dos mínimos quadrados na determinação de variáveis ajustáveis das funções termodinâmicas para acessar o sistema Ti-Si. Foram testados dois tipos de descrições termodinâmicas para a fase líquida: o modelo de solução regular usando o formalismo de Redlich-Kister e o modelo de líquidos iônicos. O diagrama calculado mostrou a presença da fase Ti_3Si estequiométrica e da fase Ti_5Si_3 não estequiométrica. A fase Ti_5Si_3 (com estrutura cristalina do tipo $D8_8$) foi descrita por Seifert et al. [25] usando o modelo de sub-reticulados e descrevendo a fase com três subredes, mais detalhes do modelamento realizado por Seifert são descritos na seção 2.3.2. O diagrama calculado por Seifert et al. [25] está de acordo com o diagrama calculado de Murray [23], indicando no canto rico em Ti, a presença da reação peritetóide a 1443K, $Ti(\beta) + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$, e a reação eutetóide a 1138K, $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_3Si$. Os autores [25], entretanto, não possuíam dados experimentais para a solubilidade de Si nas fases $Ti(\alpha)$ e $Ti(\beta)$ na reação eutetóide, então eles assumiram que a solubilidade de Si nestas fases eram iguais às solubilidades

obtidas experimentalmente por Hansen et.al. [14] para a reação eutetóide metaestável, $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$.

Figura 9: Diagrama calculado do sistema Ti-Si por Seifert et al. [25]. Em linha cheia foi usado o modelo de líquido iônico e na tracejada, o modelo de Redlich-Kister.

2.2.2. A fases intermetálicas do canto rico em titânio do sistema Ti-Si: Ti_5Si_3 e Ti_3Si

A fase Ti_5Si_3 tem estrutura hexagonal $D8_8$ segundo o protótipo Mn_5Si_3 , tem baixa densidade, que varia de 4 a 4,5 g/cm³ e possui alta dureza, sua temperatura de fusão é de aproximadamente 2130°C [26]. A fase Ti_5Si_3 contém dois sítios preferenciais de ocupação por átomos de titânio e um sítio preferencial para a ocupação por átomos de silício: Átomos de Ti nos sítios 4d (Ti^{4d}) com número de coordenação 14; Átomos de Ti nos sítios 6g (Ti^{6g}) com número de coordenação 15; Átomos de Si nos sítios do tipo 6g (Si^{6g}) com número de coordenação 11 [27].

Estruturas do tipo $D8_8$ estabilizam-se com a adição de impurezas intersticiais como carbono, boro, nitrogênio ou oxigênio ($Z=\text{B, C, N ou O}$). Os átomos Z ocupam uma região intersticial formada por átomos Ti^{6g} e átomos Ti^{4d} . A estrutura deste intermetálico leva a uma sequência de empacotamento ABAC do tipo hexagonal compacta. Os planos B e C consistem de Ti^{6g} e de átomos de silício, a diferença entre B e C é a orientação no plano. O plano A consiste somente de átomos Ti^{4d} e da impureza Z [28,29]. Segundo Seifert et al. [25] o intermetálico Ti_5Si_3 se organiza em 3 sub-redes, descritas como: quatro átomos de Ti^{4d} na primeira sub-rede, sendo que na primeira e segunda sub-redes há a possibilidade de ocupação de titânio e silício e somente titânio na terceira levando à descrição da fórmula $(\text{Ti,Si})_2(\text{Si,Ti})_3(\text{Ti})_3$.

Pela estrutura cristalina complexa, é esperado que o Ti_5Si_3 tenha problemas de baixa tenacidade à fratura e baixa ductilidade em temperatura ambiente. A maioria dos estudos objetiva a utilização deste intermetálico como precipitado disperso em matriz de $\text{Ti}(\alpha)$, $\text{Ti}(\beta)$, $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ ou $\gamma(\text{TiAl})$ [13,30,31]. Deste modo, a fase Ti_5Si_3 pode ser utilizada no endurecimento por precipitação de ligas de Ti ou no reforço microestrutural no contorno de grão [32,33]. No trabalho de Mitra et al. [34], a estrutura cristalina do Ti_5Si_3 é definida pela existência de duas sub-redes, onde o Ti_5Si_3 possui 16 átomos, sendo 10 de titânio e 6 de silício (proporção 5:3).

A fase intermetálica Ti_3Si possui estrutura segundo o protótipo Ti_3P e de composição estequiométrica 25%at.Si. Sua densidade é baixa, cerca de 4,36 g/cm³. Na literatura há informações muito escassas sobre a estrutura cristalina e principalmente, sobre as propriedades deste intermetálico [35]. Em relação à sua estabilidade, a ausência da fase Ti_3Si no binário Ti-Si resulta na reação eutetóide dada por $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, ao invés das invariantes: peritetóide, $\text{Ti}(\beta) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$ e

eutetóide $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_3\text{Si}$. São poucos os trabalhos que discutem a estabilidade da fase Ti_3Si no diagrama binário Ti-Si, e dada a disputa sobre a cinética de precipitação e estabilidade das fases Ti_3Si e Ti_5Si_3 nos sistemas Ti-Si e Ti-Si-X, a estabilidade da fase Ti_3Si será explorada na discussão de resultados.

2.2.3 Sistema Ti-Si-Al

O primeiro diagrama ternário Ti-Al-Si foi determinado experimentalmente por Crossley et al. [36]. O sistema foi estudado entre as temperaturas de 400 a 1200°C com tempos de tratamento térmico variando de 24 a 720 horas, respectivamente. As ligas ternárias investigadas apresentavam teores de 2 a 8at.% de Al e de 0,1 a 2at.% de Si. A caracterização microestrutural usou microscopia óptica. Foi observado que a presença de Al reduzia a solubilidade Si na fase Ti(β), mas tinha pouca influência na solubilidade de Si fase Ti(α). Não foi observada a presença da fase ternária Ti₃Si.

Manesh et al. [37] fizeram um trabalho experimental avaliando o sistema Ti-Al-Si, onde as faixas de temperatura em tempos usados no tratamento isotérmico não foram divulgados. Foram investigadas três ligas de composição nominal: Ti-46%Al-3,5at.%Si; 47at.%Al-1,0at.%Si; e 48at.%Al-0,5at.%Si. As fases presentes foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microanálise química. Os resultados não mostraram a presença da fase Ti₃Si, sendo que o único silicato presente no estudo foi a fase Ti₅Si₃. Para melhor avaliar os seus resultados experimentais, Manesh et al. [37], com ajuda do programa Thermocalc, fizeram o modelamento termodinâmico de uma isoterma a 1523°C do diagrama Ti-Al-Si, sem considerar a solubilidade de Al e Si na fase Ti₅Si₃, apesar dos seus resultados experimentais mostrarem solubilidade de aproximadamente 7at.% de Al e faixa de solubilidade de Si na fase Ti₅Si₃.

Azevedo et al. [9,38,39] estudaram o canto rico em titânio do ternário Ti-Al-Si através do tratamento isotérmico de quatro ligas ternárias (Ti-16Al-1Si, Ti-16Al-3,5Si, Ti-22Al-3,5Si e Ti-22Al-1Si) com tratamentos isotérmicos de 700 a 1200°C por tempos de 36 dias a 4 horas, respectivamente. Os equilíbrios das fases foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios x e difração de elétrons. As composições químicas das fases foram determinadas por microanálise EDS usando padrões de calibração. Os resultados de caracterização não indicaram a presença da fase Ti₃Si mesmo para tratamentos isotérmicos a 937K por 36 dias, mas confirmaram a presença da fase Ti₅Si₃ ternária não estequiométrica. Estes resultados experimentais foram usados para realizar a otimização termodinâmica do sistema Ti-Al-Si via Thermocalc-Parrot. Apesar dos resultados experimentais apresentarem solubilidade de Al e de Si na fase Ti₅Si₃, Azevedo et al. [9,38,39] consideraram que a fase ternária é não estequiométrica

Ti_5Si_3 era uma fase binária e estequiométrica na otimização termodinâmica do ternário Ti-Al-Si. O principal objetivo deste modelamento era melhorar a descrição termodinâmica da fase ternária Ti_3Al . As seções isotérmicas calculadas por Azevedo et al. [9,38,39] do sistema Ti-Al-Si são mostradas na figura 10.

Bulanova et al. [40,41] fizeram um trabalho experimental com tratamentos térmicos entre 550 e 1400°C para 40 ligas de Ti-Al-Si com diferentes composições. Foram feitas análises metalográficas e microanálises de EDS para o estudo das fases presentes, sendo que a fase Ti_3Si não foi encontrada. A figura 11 mostra a secção isotérmica parcial a 1300°C redesenhado por [42]. Foi verificada solubilidade de alumínio na fase Ti_5Si_3 de aproximadamente 9%at. Al. Segundo os autores, a solubilidade de alumínio decresce com a presença de silício. Li et al. [43] (figura 12) estudaram o diagrama Ti-Al-Si em 18 ligas ternárias com tratamentos isotérmicos a 700°C em tempos que variaram de 40h a 45 dias. A análise de composição das fases foi feita por meio de EDS (energy dispersive x-ray detector), MEV (microscopia eletrônica de varredura) e DRX (difração de raios-X). Os resultados mostram a presença da fase Ti_3Si , mas sem comprovação de solubilidade Al nessa fase. Adicionalmente, o diagrama apresentou solubilidade de Al e Si na fase Ti_5Si_3 (~5% de Al). Outros trabalhos experimentais envolvendo o sistema ternário Ti-Al-Si não encontraram a presença da fase Ti_3Si [44-46], e nenhum trabalho de modelamento termodinâmico do sistema ternário Ti-Al-Si considerou a faixa de solubilidade de Al e Si da fase Ti_5Si_3 observada experimentalmente.

Figura 10: Seções isotérmicas calculadas de Azevedo et al. [9,38,39].

Figura 11: Corte isotérmico do ternário Ti-Al-Si a 1300°C, calculada, Bulanova et al. [40,41].

Figura 12: Corte isotérmico do sistema Ti-Al-Si em 700°C, Li et al. [44].

Nota-se que na maioria dos tratamentos isotérmicos usados na obtenção dos diagramas experimentais Ti-Al-Si [9,36-46], em comparação com os trabalhos experimentais do sistema Ti-Si [14-25], os tempos de tratamentos térmicos não foram maiores [14-19]. Por exemplo, Azevedo et al. [9,38,39] usou tempos de até 36 dias a 700°C durante os tratamentos isotérmicos, enquanto o clássico trabalho do binário Ti-Si de Svechnikov [17] usou tempos de até 120 horas nos tratamentos térmicos. São necessários mais trabalhos experimentais do sistema Ti-Si com variados tempos de tratamentos térmicos para verificar as cinéticas de estabilidade e precipitação das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si .

2.3. Modelamento termodinâmico

Os modelos termodinâmicos usados na termodinâmica computacional usam parâmetros ajustáveis que podem ser otimizados de forma que os modelos reproduzam diversos dados experimentais, porém, novos dados experimentais são sempre importantes, visto que os bancos de dados são baseados na combinação de dados teóricos e experimentais [47]. A termodinâmica computacional é uma importante ferramenta no estudo de ligas, ela possibilita verificar os limites de fases propostos, prever porções dos diagramas multicomponentes, mesmo com poucos dados experimentais, e identificar regiões críticas de diagramas que necessitam de mais dados experimentais ou de modelos termodinâmicos mais complexos para expressar o comportamento de determinadas fases. A escolha do modelo termodinâmico é feita de modo que o modelamento não se torne muito complexo para sistemas de mais alta ordem [9]. Há uma grande variedade de bancos de dados comerciais, para diversos tipos de materiais em vários programas computacionais (tabela 2), um dos mais conhecidos é Thermocalc, utilizado no presente trabalho.

Tabela 2: Alguns dos programas de modelamento termodinâmico.

Programa	Descrição
MALT	Calcula o equilíbrio químico e constrói diagramas de potencial químico
ThermoSuit	Contém uma base de dados de sistemas binários e ternários e faz o cálculo de diagramas de equilíbrio e compara dados experimentais e calculados.
PANDAT	Cálculo de diagramas de fases e previsão da microestrutura bruta de fusão utilizando o modelo Scheil.
FactSage	Usado para cálculo de equilíbrio termodinâmico, sendo similar ao Thermocalc e ao Pandat.
MTDATA	Cálculo de diagramas de fases e equilíbrio termodinâmico.
Thermocalc	Cálculo de diagramas de fases e equilíbrio termodinâmico.
Dictra	Modelamento de difusão. Calcula a cinética das transformações de fase.

2.3.1. Modelos termodinâmicos para soluções sólidas

Durante o modelamento termodinâmico, cada fase do sistema precisa ser descrita em termos de energia livre de Gibbs. Uma vez que um ou mais modelos forem escolhidos para descrever termodinamicamente cada fase do sistema, inicia-se o cálculo matemático aplicando-se uma série de valores arbitrários para os parâmetros da energia livre de Gibbs para cada fase [9]. De forma geral, a energia livre de Gibbs total de uma fase pode ser descrita como:

$$G_{fase} = G_{ref} + G_{id} + G_{exc} \quad (1)$$

O primeiro termo é o estado de referência da energia de Gibbs (G_{ref}), ele é dado pela soma da energia de formação dos componentes de mesma estrutura cristalina, referindo-se à mistura mecânica dos elementos em solução. O segundo termo (G_{id}) se refere à energia livre de Gibbs em uma solução ideal, onde não há entalpia de mistura. Os termos G_{ref} e G_{id} falham em descrever em detalhes o comportamento de uma solução real, em vista da existência de entalpia de mistura e do possível efeito desta entalpia no termo entrópico da solução. A energia livre molar de excesso (G_{exc}) tenta representar matematicamente a diferença entre a solução ideal e a solução real e o seu equacionamento depende do modelo a ser utilizado [48]. Os modelos de solução sólida e líquida permitem o entendimento do comportamento de soluções, realizando previsões do comportamento de sistemas multicomponentes [49].

O modelo de solução substitucional assume que não há mudança de volume durante a mistura e toda a entropia é configuracional, onde os átomos são distribuídos de forma aleatória, sem entalpia de mistura [49]. Existe a possibilidade de ordenamento local causado pela presença de ligações preferenciais entre as espécies atômicas nos casos de valores de entalpia de mistura diferentes de zero, fato que necessitaria de modelos mais complexos para representar o efeito da entalpia de mistura no termo entrópico.

Para sistemas binários como, por exemplo, o sistema Ti-Si, a energia livre de uma fase pode ser descrita como uma combinação de termos referentes à mistura

mecânica, $\{x_{Ti}G_{Ti}^{Ref} + x_{Si}G_{Si}^{Ref}\}$, à solução ideal, $RT[x_{Ti} \ln x_{Ti} + x_{Si} \ln x_{Si}]$ e ao termo de excesso, $\{x_{Ti}x_{Si}L_{fase}\}$.

$$G_{Fase} = \{x_{Ti}G_{Ti}^{Ref} + x_{Si}G_{Si}^{Ref}\} + \{RT[x_{Ti} \ln x_{Ti} + x_{Si} \ln x_{Si}]\} + \{x_{Ti}x_{Si}L_{fase}\} \quad (2)$$

Onde:

L_{fase} = parâmetro de interação

x_{Ti} = fração molar de Ti

x_{Si} = fração molar de Si

O parâmetro de interação da energia de excesso pode ser representada pelos polinômios de Redlich-Kister demonstrados na equação 3.

$$L_{fase} = \sum_{v=0}^{v_{max}} L_{fase}^v (x_{Ti} - x_{Si})^v \quad (3)$$

Onde:

v = grau do polinômio

Quando o grau do polinômio de Redlich-Kister equivale a 0 ($v_{max}=0$), diz-se que a solução é estritamente regular (eq. 4). Se o grau do polinômio de Redlich-Kister equivale a 1 ($v=1$) a solução é sub-regular (eq. 5), se o grau do polinômio equivale a 2 ($v=2$), a solução é dita como sub-sub-regular e assim por diante. De uma forma geral, a equação que descreve a energia livre de excesso para o modelo de solução substitucional é dada pela equação 6. O parâmetro de interação L_{fase}^v pode ainda conter uma dependência com a temperatura, por exemplo, de maneira linear, como na equação 7, onde a e b são parâmetros ajustáveis.

$$G_{fase}^{Exc} = x_{Ti}x_{Si}L_{fase}^0 \quad (4)$$

$$G_{fase}^{Exc} = x_{Ti}x_{Si}L_{fase}^0 + L_{fase}^1(x_{Ti} - x_{Si}) \quad (5)$$

$$G_{fase}^{Exc} = x_{Ti}x_{Si}L_{fase}^0 + L_{fase}^1(x_{Ti} - x_{Si}) + \dots + L_{fase}^v(x_{Ti} - x_{Si})^v \quad (6)$$

$$L_{fase}^v = a + bT \quad (7)$$

Para sistemas ternários, como, por exemplo, o sistema Ti-Si-Al, a energia livre de uma fase é dada pela equação 8. Mais uma vez, a energia livre da fase é composta pelos termos de energia de referência, da solução ideal e do termo de excesso. Em sistemas ternários, a energia livre de excesso é a soma das contribuições binárias e ternárias, com o surgimento do termo $x_{Ti}x_{Si}x_{Al}L_{fase}^{Ti-Al-Si}$.

$$G_{Ti-Si-Al}^{Fase} = \{G_{Ti}^{Ref} + x_{Si}G_{Si}^{Ref} + x_{Al}G_{Al}^{Ref}\} + \{RT[x_{Ti} \ln x_{Ti} + x_{Si} \ln x_{Si} + x_{Al} \ln x_{Al}]\} + \{x_{Ti}x_{Si}L_{fase}^{Ti-Al} + x_{Ti}x_{Al}L_{fase}^{Ti-Si} + x_{Al}x_{Si}L_{fase}^{Al-Si} + x_{Ti}x_{Si}x_{Al}L_{fase}^{Ti-Al-Si}\} \quad (8)$$

O modelo das sub-redes - também chamado de *Compound Energy Formalism* (CEF) - foi concebido em 1970 por Hillert et al. [50] com o intuito de descrever fases contendo duas ou mais sub-redes, geralmente usado para fases intermetálicas. A estrutura de uma fase, que contém, por exemplo, duas sub-redes, pode ser representada pela fórmula mostrada na equação 10.

$$(A, B)_m(C, D)_n \quad (10)$$

Onde:

A e B são uma mistura de átomos, moléculas, íons ou lacunas localizados na primeira sub-rede, e C e D são uma mistura da segunda sub-rede, m e n são os coeficientes estequiométricos da fase [51].

Para sistemas com duas sub-redes, $(A, B)_m(C, D)_n$, a energia livre de uma fase é representada pela equação 11.

$$G^{Fase} = \{y'_A y''_C G_{A:C}^{Ref} + y'_A y''_D G_{A:D}^{Ref} + y'_B y''_C G_{B:C}^{Ref} + y'_B y''_D G_{B:D}^{Ref}\} + \{mRT[y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B] + nRT[y''_C \ln y''_C + y''_D \ln y''_D]\} + \{y'_A y'_B (y''_C L_{A,B:C} + y''_D L_{A,B:D}) + y''_C y''_D (y'_A L_{A:C,D} + y'_B L_{B:C,D}) + y'_A y'_B y''_C y''_D L_{A,B:C,D}\} \quad (11)$$

Separadas pelas chaves estão os termos das energias de referência, ideal e de excesso. A variável y_i^s representa a probabilidade de ocupação da sub-rede do componente (i) na sub-rede (s). A energia de referência da fase é a soma de todos os diferentes compostos, alguns hipotéticos, formados por uma espécie atômica em cada sub-rede. A energia livre de referência resulta em quatro compostos terminais, $G_{A:C}^{Ref}$, $G_{A:D}^{Ref}$, $G_{B:C}^{Ref}$ e $G_{B:D}^{Ref}$. Compostos terminais ou "end-members" são definidos como fórmula final de uma fase cujas sub-redes são ocupadas por um único constituinte e são parâmetros otimizáveis durante o modelamento termodinâmico.

A energia ideal é dada pela soma das contribuições individuais de cada sub-rede (entropia configuracional), enquanto a energia livre de excesso calculado pelos polinômios de Redlich-Kister, de modo a equacionar as interações atômicas entre dois ou mais átomos de um sub-reticulado em relação a um ou mais átomos dos demais sub-reticulados.

Para sistemas com três sub-redes é dado o exemplo da fase Ti_5Si_3 , como descrita por Seifert et al. [25], usando três sub-reticulados: $(Ti,Si)_2(Ti)_3(Si,Ti)_3$. A energia livre da fase Ti_5Si_3 pode ser expressa pela equação 12.

$$\begin{aligned}
 G_{Ti_5Si_3} = & y'_{Ti} y'''_{Ti} G_{Ti:Ti:Ti}^{Ref} + y'_{Si} y'''_{Ti} G_{Si:Ti:Ti}^{Ref} + y'_{Ti} y'''_{Si} G_{Ti:Ti:Si}^{Ref} + y'_{Si} y'''_{Si} G_{Si:Ti:Si}^{Ref} + \\
 & 2RT[y'_{Si} \ln(y'_{Si}) + y'_{Ti} \ln(y'_{Ti})] + 3RT[y''_{Si} \ln(y''_{Si}) + y''_{Ti} \ln(y''_{Ti})] + \\
 & y'_{Ti} y'_{Si} y'''_{Ti} L_{Ti, Si: Ti: Ti} + y'_{Ti} y'_{Si} y'''_{Si} L_{Ti, Si: Ti: Si} + y'_{Ti} y'''_{Ti} y'''_{Si} L_{Ti: Ti: Ti, Si} + \\
 & y'_{Si} y'''_{Ti} y'''_{Si} L_{Si: Ti: Ti, Si} + y'_{Ti} y'_{Si} y'''_{Ti} y'''_{Si} L_{Ti, Si: Ti: T, Si}
 \end{aligned} \tag{12}$$

Finalmente, as fases estequiométricas são descritas seguindo a regra de Kopp-Neumann [47]:

$$G_{AB}^{Fase} = x_A G_A^{Ref} + x_B G_B^{Ref} + a + bT \tag{13}$$

2.3.2 Modelamento termodinâmico do sistema Ti-Si

O diagrama Ti-Si calculado por Seifert et al. [25] publicado em 1996 é a versão mais recente deste sistema. Neste trabalho, foi descrito o emprego do método dos mínimos quadrados na determinação de variáveis ajustáveis das funções termodinâmicas para otimizar o sistema Ti-Si, usando os modelos de solução regular (formalismo de Redlich-Kister) e de líquidos iônicos para descrever a fase líquido.

A fase Ti_5Si_3 (com estrutura cristalina do tipo $D8_8$) foi descrita por Seifert et al. [25] usando o modelo de sub-reticulados e descrevendo a fase com três sub-redes de estequiometria: $(Ti,Si)_2:(Si,Ti)_3:(Ti)_3$. A tabela 3, retirada de Seifert et al. [25], mostra os equilíbrios presentes no sistema Ti-Si dos diagramas experimentais de Hansen et al. [14] e Svechnikov et al. [17], com suas respectivas composições químicas e temperaturas de equilíbrio. Durante o modelamento da fase Ti_5Si_3 , Seifert et al. [25] consideraram no cálculo da energia livre de excesso que a interação de Ti e Si na segunda sub-rede era independente da ocupação da primeira sub-rede (simetria), portanto, os parâmetros de excesso ${}^0L_{Si:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$ e ${}^0L_{Ti:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$ (denominados como ${}^0L_{*:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$) foram considerados equivalentes, assim como os parâmetros ${}^0L_{Ti,Si:Si:Ti}^{Ti_5Si_3}$ e ${}^0L_{T,Si:Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$ (denominados como ${}^0L_{T,Si:*,Ti}^{Ti_5Si_3}$).

O modelamento da fase Ti_5Si_3 do sistema Ti-Si feita por Seifert et al. [25] foi feito usando o modelo de sub-redes, foram fixados alguns dos parâmetros da energia livre de formação e de excesso, como mostra a tabela 4, onde os valores fixados estão representados em negrito. Baseado nas fases de mesma estrutura, Ti_5Ge_3 , Ti_5As_3 e Ti_5P_3 , o parâmetro $G_{TiTi:Ti}^{Ti_5Si_3}$ foi fixado usando um valor arbitrário $40000 + 20.T$ J/mol; e os parâmetros ${}^0L_{Ti,Si:Si:Ti}^{Ti_5Si_3}$ e ${}^0L_{T,Si:Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$ foram fixados a partir de dados da literatura [52]. O processo de otimização utilizou o cálculo de 34 parâmetros, sendo que quase 50% deles foram usados para a descrição da fase Ti_5Si_3 . Infelizmente, os autores [25] não mostraram os valores de desvios relativos dos parâmetros calculados e nem mostraram os valores dos erros do método dos mínimos quadrados do modelamento.

Tabela 3: Reações invariantes, temperaturas e composições [25].

Equilíbrio	Referência	Temperatura (K)	Composição %at.Si*
$L \leftrightarrow Ti_5Si_3$	[14]	2393	37,5
	[17]	2403	37,5
$L \leftrightarrow TiSi_2$	[14]	1813	66,63
	[17]	1773	66,66
$L \leftrightarrow \beta + Ti_5Si_3$	[14]	1603	13,67
	[17]	1613	13,7
$L \leftrightarrow TiSi_2 + Si$	[14]	1603	85,8
	[17]	1603	86
$L \leftrightarrow TiSi + TiSi_2$	[14]	1763	63,95
	[17]	1747	64,1
$L + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_5Si_4$	[14]	-	-
	[17]	2193	47,65
$L + Ti_5Si_4 \leftrightarrow TiSi$	[14]	-	-
	[17]	1843	60
$\beta + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_3Si$	[14]	-	-
	[17]	1443	-
$\beta \leftrightarrow \alpha + Ti_3Si$	[14]	-	-
	[17]	1133	1,1

** x_{Si}^L para reações onde há a fase líquido e x_{Ti}^β nos dois últimos itens da tabela, onde não há fase líquido.*

Tabela 4: Parâmetros e valores de variáveis calculados do sistema Ti-Si retirados do artigo de Seifert et al. [25]. Vi1 em (J.(mols de átomos)⁻¹); Vi2 em (J.(mols de átomos)⁻¹.K⁻¹). Valores em negrito foram impostos por hipótese.

Parâmetros	Variável Vi1	Variável Vi2
${}^0L_{Ti,Si}^{Liq}$	-255852,17	21,87411
${}^1L_{Ti,Si}^{Liq}$	-25025,35	2,00203
${}^2L_{Ti,Si}^{Liq}$	83940,65	-6,71526
${}^0L_{Ti,Si:Va}^{HC}$	-302731,04	69,08469
${}^1L_{Ti,Si:Va}^{HC}$	-25025,35	2,00203
${}^2L_{Ti,Si:Va}^{HC}$	83940,65	-6,71526
${}^0L_{Ti,Si:Va}^{CCC}$	-275629,10	42,5094
${}^1L_{Ti,Si:Va}^{CCC}$	-25025,35	2,00203
${}^2L_{Ti,Si:Va}^{CCC}$	83940,65	-6,71526
${}^0G_{Ti:Si}^{TiSi} - [G_{Ti}^{hcp}(T) + 2. G_{Si}^{diamante}(T)]/2$	-77530,85	3,81725
${}^0G_{Ti:Si}^{Ti_5Si_4} - [5. G_{Ti}^{hcp}(T) + 4. G_{Si}^{diamante}(T)]/9$	-79000	2,48595
${}^0G_{Ti:Si}^{TiSi_2} - [G_{Ti}^{hcp}(T) + 2. G_{Si}^{diamante}(T)]/2$	-58346,15	1,51599
${}^0G_{Si:Si:Ti}^{Ti_5Si_3} - [3. G_{Ti}^{hcp}(T) + 5. G_{Si}^{diamante}(T)]$	-206191,45	16,49531
${}^0G_{Ti:Si:Ti}^{Ti_5Si_3} - [5. G_{Ti}^{hcp}(T) + 3. G_{Si}^{diamante}(T)]$	-583564,31	2,68514
${}^0G_{Ti:Ti:Ti}^{Ti_5Si_3} - 8 [G_{Ti}^{hcp}(T)]$	40000	20
${}^0G_{Si:Ti:Ti}^{Ti_5Si_3} - [6. G_{Ti}^{hcp}(T) + 2. G_{Si}^{diamante}(T)]$	417372,85	33,81017
${}^0L_{Ti:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$	43024,29	-3,44194
${}^0L_{Si:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$	43024,29	-3,44194
${}^0L_{Ti,Si:Ti:Ti}^{Ti_5Si_3}$	-500000	40
${}^0L_{Ti,Si:Si:Ti}^{Ti_5Si_3}$	-500000	40
${}^0G_{Ti:Si}^{Ti_3Si} - [3. G_{Ti}^{hcp}(T) + G_{Si}^{diamond}(T)]/4$	-50000	0,79981

3. Metodologia

O programa de termodinâmica computacional comercial Thermocalc versão P, e o banco de dados COST507 (thermodynamic database for light metal alloys) [53] foram usados para realizar a otimização do canto rico em titânio do diagrama binário Ti-Si. O programa é separado em vários módulos e é operado por uma série de comandos. Cada módulo tem uma função específica: o módulo POLY_3 permite ao usuário calcular e processar os diagramas de fases; o módulo PARROT permite o ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos a partir de informações contidas em dois arquivos: o primeiro arquivo é chamado de POP, que contém todas as informações experimentais coletadas da literatura; o outro arquivo é chamado de SETUP, que contém as descrições termodinâmicas das fases e os parâmetros de interação ausentes e que devem ser calculados e otimizados. O módulo GES (*Gibbs Energy System*) lista todos os parâmetros termodinâmicos de vários bancos de dados. A partir dos bancos de dados do Thermocalc, é possível calcular, por exemplo, diagramas de fases de sistemas multicomponentes. De uma forma geral, o método de otimização termodinâmica pelo módulo PARROT pode ser descrito na seguinte ordem [48,54]:

1. Preparação dos arquivos POP e SETUP;
2. Processamento do arquivo SETUP e compilação do arquivo POP dentro do módulo PARROT;
3. Descrição termodinâmica das fases, seleção das fases e variáveis a serem otimizadas;
4. Otimização e verificação da convergência de equilíbrios e da otimização.

Os valores das energias livre de Gibbs das fases Ti(α), Ti(β) e Ti(L) e etc. - vide equações 4 e 5 - foram extraídos do banco de dados COST507 [53], assim como os valores de energia de formação das fases estequiométricas, Ti_3Si , Ti_5Si_4 , TiSi , TiSi_2 e diamante (valores descritos nas tabelas 5 e 6).

Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos (J/mol) extraídos do banco de dados COST507 [53] para a descrição do sistema Ti-Si.

Fases	Parâmetros	Equações (temperaturas em K)
Líquido	${}^0L_{Ti:Si}^{liq}$	$255852,17 + 21,87411.T$
	${}^1L_{Ti:Si}^{liq}$	$25025,35 - 2,00203.T$
	${}^2L_{Ti:Si}^{liq}$	$83940,65 - 6,71526.T$
Ti(α) (HCP)	${}^0L_{Ti:Si:Va}^{HCP}$	$-302731,04 + 69,08469.T$
	${}^1L_{Ti:Si:Va}^{HCP}$	$+25025,35 - 2,00203.T$
	${}^2L_{Ti:Si:Va}^{HCP}$	$+83940,65 - 6,71526.T$
Ti(β) (CCC)	${}^0L_{Ti:Si:Va}^{BCC}$	$-275629,1 + 42,5094.T$
	${}^1L_{Ti:Si:Va}^{BCC}$	$+25025,35 - 2,00203.T$
	${}^2L_{Ti:Si:Va}^{BCC}$	$+83940,65 - 6,71526.T$
Si(Diamante)	${}^0L_{Ti:Si}^{Diam}$	$80.T$
Fases intermetálicas estequiométricas: Ti₅Si₄, TiSi e TiSi₂	${}^0L_{Ti:Si}^{Ti5Si4}$	$-711000 + 22,37355.T + 4.GHSERSI + 5.GHSERTI$
	${}^0L_{Ti:Si}^{TiSi}$	$-155061,7 + 7,6345.T + GHSERSI + GHSERTI$
	${}^0L_{Ti:Si}^{TiSi2}$	$-200000 + 3,19924.T + 2.GHSERSI + GHSERTI$

Tabela 6: Valores das energias do estado de referência (J/mol) para as substâncias puras [55].

	Faixas de temperatura (K)	Equação
GHSERTI	298,15<T< 1687	-8162,609 + 137,236859.T - 22,8317533.T.ln(T) - 0,001912904.T ² - 3,552.10 ⁻⁹ .T ³ + 176667.T ⁻¹
	1687<T<3600	-9457,642 + 167,281367.T - 27,196.T.ln(T) - 4,20369.10 ³⁰ .T ⁻⁹
GHSERSI	298,15<T< 900	-8059,921 + 133,615208.T - 23,9933.T.ln(T) - 0,004777975.T ² + 1,06716.10 ⁻⁷ .T ³ + 72636.T ⁻¹
	900<T<1155	-7811,815 + 132,988068.T - 23,9887.T.ln(T) - 0,0042033.T ² -9,0876.10 ⁻⁸ .T ³ +42680.T ⁻¹
	1155<T<1941	+908,837 + 66,976538.T - 14,9466.T.ln(T) -0,0081465.T ² + 2,02715.10 ⁻⁷ .T ³ - 1477660.T ⁻¹
	1941<T< 4000	-124526,786 + 638,806871.T -87,2182461.T.ln(T) +0,008204849.T ² - 3,04747.10 ⁻⁷ .T ³ + 36699805.T ⁻¹

Para a descrição termodinâmica da fase binária não-estequiométrica Ti₅Si₃, foi usado o modelo de sub-redes, vide equação 12. Assim como no trabalho de Seifert et al. [25], foi considerado que durante o cálculo da energia livre de excesso a interação do Ti e do Si na segunda sub-rede independe da ocupação atômica da primeira sub-rede - simetria dos parâmetros de excesso - de modo que: ${}^0L_{Si:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3} = {}^0L_{Ti:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3} ({}^0L_{*:Si,Ti:Ti}^{Ti_5Si_3})$; e ${}^0L_{Ti:Si:Si:Ti}^{Ti_5Si_3} = {}^0L_{T,Si:Ti:Ti}^{Ti_5Si_3} ({}^0L_{T,Si:*:Ti}^{Ti_5Si_3})$.

Para a descrição da energia livre de formação da fase estequiométrica Ti₃Si foi usada a regra de Kopp-Neumann [47] (vide equação 13). As variáveis usadas na presente otimização para a descrição destas fases estão mostradas na tabela 7. Nota-se que a energia livre de formação da fase Ti com estrutura D8₈ não foi calculada no presente trabalho, sendo usado o valor listado no banco de dados COST507 [53].

Tabela 7: Parâmetros e variáveis calculadas para as fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si . Vi1 em (J.(mols de átomos) $^{-1}$); e Vi2 em (J.(mols de átomos) $^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Descrições termodinâmicas		Parâmetros		Variáveis
Energia livre de Gibbs para a formação das fases com estrutura cristalina tipo D8_8	Ti_3Si_5	${}^0G_{\text{Si:Si:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$	$[3.G_{\text{Ti}}^{\text{HC}}(\text{T}) + 5.G_{\text{Si}}^{\text{diamante}}(\text{T})]$	$\text{V11} + \text{V12.T}$
	Ti_5Si_3	${}^0G_{\text{Ti:Si:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$	$[5.G_{\text{Ti}}^{\text{HC}}(\text{T}) + 3.G_{\text{Si}}^{\text{diamante}}(\text{T})]$	$\text{V21} + \text{V22.T}$
	Ti	${}^0G_{\text{Ti:Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$	$[G_{\text{Ti}}^{\text{HC}}(\text{T})]$	$40000 + 20.\text{T}$
	Ti_6Si_2	${}^0G_{\text{Si:Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$	$[6.G_{\text{Ti}}^{\text{HC}}(\text{T}) + 2.G_{\text{Si}}^{\text{diamante}}(\text{T})]$	$\text{V31} + \text{V32.T}$
Energia de excesso para a interação para a fase Ti_5Si_3	Ti:Si,Ti:Ti	${}^0L_{\text{Ti:Si,Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$		$\text{V41} + \text{V42.T}^*$
	Si: Si,Ti:Ti	${}^0L_{\text{Si:Si,Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$		$\text{V41} + \text{V42.T}^*$
	Ti,Si:Ti:Ti	${}^0L_{\text{Ti,Si:Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$		$\text{V51} + \text{V52.T}^*$
	Ti,Si:Si:Ti	${}^0L_{\text{Ti,Si:Si:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$		$\text{V51} + \text{V52.T}^*$
Energia livre de Gibbs para a formação da fase estequiométrica Ti_3Si		${}^0G_{\text{Ti:Si}}^{\text{Ti}_3\text{Si}}$	$[3.G_{\text{Ti}}^{\text{HC}}(\text{T}) + G_{\text{Si}}^{\text{diamante}}(\text{T})]$	$\text{V1} + \text{V2.T} + \text{V3.T}.\ln\text{T}$

$$* {}^0L_{\text{Ti,Si:Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3} = {}^0L_{\text{Ti,Si:Si:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3} \text{ e } {}^0L_{\text{Ti:Si,Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3} = {}^0L_{\text{Si:Si,Ti:Ti}}^{\text{Ti}_5\text{Si}_3}$$

O módulo PARROT foi empregado para ajustar as variáveis das funções termodinâmicas que descrevem as fases Ti_3Si e Ti_5Si_3 (vide tabela 7), usando os dados experimentais mostrados nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Lista de dados experimentais usados no presente trabalho para o cálculo dos diagramas de fases binários Ti-Si, estável e metaestável (X_{Si}^{phase} : fração atômica de Si na fase).

Reação invariante	Valores experimentais		Referências
L=Ti₅Si₃	T(K)	2403	[17]
	X_{Si}	0,375	[16,19]
L=TiSi₂	T(K)	1773	[17]
	X_{Si}	0,667	[16,19]
L=β + Ti₅Si₃	T(K)	1613	[17]
	X_{Si}^L	0,137	[16,19]
	X_{Si}^β	0,05**	[25]
	$X_{Si}^{Ti_5Si_3}$	0,36**	[25]
L=TiSi₂ + Si	T(K)	1603	[16,19]
	X_{Si}^L	0,86	[16,19]
	$X_{Si}^{TiSi_2}$	0,667	[16,19]
	X_{Si}^{Si}	1	[16,19]
L=TiSi₂ + TiSi	T(K)	1743	[17]
	X_{Si}^L	0,641	[16,19]
	X_{Si}^{TiSi}	0,5	[14]
	$X_{Si}^{TiSi_2}$	0,667	[16,19]
L + Ti₅Si₃=Ti₅Si₄	T(K)	2193	[17]
	X_{Si}^L	0,48	[17]
	$X_{Si}^{Ti_5Si_3}$	0,398**	[25]
	$X_{Si}^{Ti_5Si_4}$	0,444	[17]
L + Ti₅Si₄=TiSi	T(K)	1843	[17]
	X_{Si}^L	0,60	[17]
	$X_{Si}^{Ti_5Si_4}$	0,444	[17]
	X_{Si}^{TiSi}	0,50	[17]
β + Ti₅Si₃=Ti₃Si (Reação estável)	T(K)	1443	[17]
	X_{Si}^β	0,04	[17]
	$X_{Si}^{Ti_5Si_3}$	0,36**	[25]
	$X_{Si}^{Ti_3Si}$	0,25	[17]
β=α + Ti₃Si (Reação estável)	T(K)	1149*	[16,19,56]
	X_{Si}^β	0,009*	[16,19,56]
	X_{Si}^α	0,004*	[16,19,56]
	$X_{Si}^{Ti_3Si}$	0,25	[16,19,56]

*Valores extrapolados; **Valores lidos nos diagramas de fases Ti-Si

Devido à ausência de dados experimentais da solubilidade de Si nas fases Ti(α) e Ti(β) na reação eutetóide estável, $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_3\text{Si}$, o presente trabalho estimou estes valores a partir dos dados experimentais [14-16,18,19] disponíveis para a reação eutetóide metaestável, $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$. Ao contrário de Seifert et al. [25], a presente investigação aplicou um fator de correção aos valores experimentais da temperatura eutetóide metaestável e das solubilidades de Si nas fases Ti(α) e Ti(β) para obter os valores de temperatura e solubilidades de Si do eutetóide estável. Este fator de correção foi baseada nas diferenças relativas dos valores da temperatura eutetóide e das solubilidades de C nas fases Fe(γ) e Fe(α) entre reações eutetóides estável e metaestável do sistema Fe-C [56].

1. Estável, $\text{Fe}(\gamma, 2.97\%\text{C}) \rightarrow \text{Fe}(\alpha, 0.096\%\text{C}) + \text{C}(\text{grafite})$ a 740°C ;
2. Metaestável, $\text{Fe}(\gamma, 3.46\%\text{C}) \rightarrow \text{Fe}(\alpha, 0.104\%) + \text{Fe}_3\text{C}$ a 727°C .

Nesse sentido, foi assumido que a reação eutetóide estável, $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_3\text{Si}$, ocorre em uma temperatura ligeiramente superior (10K) do que a reação eutetóide metaestável, $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$. Adicionalmente os valores de solubilidade de Si nas fases Ti(α) e Ti(β) da reação eutetóide estável foram considerados menores (~80%) do que os valores da reação eutetóide metaestável (vide tabela 9). Finalmente, o erro absoluto nos valores experimentais das temperaturas incongruentes foram assumidos como equivalentes à 10K e os erros nos valores de solubilidade de Si nas fases Ti(L), Ti(α), Ti(β) e Ti_5Si_3 variaram de valores absolutos na fração atômica de Si em solução de 0,01 (líquido) a 0,001 (Ti(α)) em fração atômica. os valores de entalpias de formação das fases intermetálicas são mostrados na tabela 9 [57-63].

Tabela 9: Entalpias de formação dos intermetálicos do sistema Ti-Si em kJ/mol.

Ti₅Si₃	Ti₅Si₄	TiSi	TiSi₂	Ti₃Si	Referência
- 72,52	-	-	-	-	[57]
-	-	-	- 56,97	-	[58]
- 72,42	-	-	-	-	[59]
- 78,1	- 75,9	71,5	- 53,5	-	[60]
- 73,8	- 78,5	- 72,6	-	-	[61]
-	-	-	-55	- 49	[62]
- 72,53	-74,63	- 72,23	-	- 47,11	[63]

Finalmente, foram realizadas duas otimizações do sistema Ti-Si: primeiramente foi otimizado o diagrama Ti-Si metaestável e depois o diagrama Ti-Si estável. As variáveis da descrição termodinâmica da fase Ti_5Si_3 foram calculadas durante a otimização do sistema Ti-Si metaestável (suspendendo a fase Ti_3Si). O valor destas variáveis foram então fixadas para o cálculo da energia da formação da fase Ti_3Si , do sistema Ti-Si estável. O arquivo POP usado nestas otimizações termodinâmicas do sistema Ti-Si estão descritas no apêndice C do presente trabalho.

A medida da significância de cada variável é dada pelo valor do desvio padrão relativo (DPR). Sugere-se que os valores de DPR sejam menores que 0,5 - vide equação A.2 do apêndice A [47]. O valor da soma reduzida de erros do método dos mínimos quadrados é dado na última linha do comando LIST_ALL_VARIABLES. Caso seu valor seja menor do que 1, significa que, em média, todos os dados experimentais foram bem ajustados durante o procedimento de otimização [47]. A soma reduzida de erros do método dos mínimos quadrados pode ser calculada através da equação B.3 do apêndice B.

4. Resultados e discussão

4.1 Diagramas estável e metaestável calculados pelo banco de dados COST507

Para fins de comparação, os diagramas estável e metaestável do sistema Ti-Si foram obtidos usando o banco de dados COST507 [53] através do programa Thermocalc. Nas figuras 13 e 14 estão os diagramas estáveis Ti-Si (geral e canto rico em titânio), observando-se uma grande semelhança com o diagrama proposto por Seifert et al. [25]. Esta semelhança já era esperada, visto que este trabalho [25] é uma das referências do banco de dados COST507 [53].

Os diagramas metaestáveis - obtidos com a suspensão da fase Ti_3Si dos cálculos - podem ser observados nas figuras 15 e 16. As sobreposições entre os diagramas estável e metaestável são mostradas nas figuras 17 e 18. Observa-se na figura 19 que houve um pequeno aumento na faixa de solubilidade da fase Ti_5Si_3 , para o diagrama Ti-Si metaestável. A temperatura eutetóide aumentou no diagrama Ti-Si estável em comparação com o diagrama Ti-Si metaestável e os valores de solubilidade de Si das fases $Ti(\alpha)$ e $Ti(\beta)$ diminuíram, em acordo com a termodinâmica de equilíbrios estáveis e metaestáveis [64]. Nota-se, ainda, uma diferença na comparação da posição da linha solvus da fase $Ti(\alpha)$ entre o diagrama metaestável e o diagrama estável (figura 18). Observou-se um aumento inesperado da solubilidade de Si na fase $Ti(\alpha)$ com a redução da temperatura no diagrama metaestável, enquanto que no diagrama estável ocorreu uma diminuição da solubilidade de Si na fase $Ti(\alpha)$ com a redução da temperatura. Estes resultados indicam que o canto rico em Ti do diagrama Ti-Si merece ser otimizado através de uma nova descrição das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si ; e da correção dos dados experimentais da reação eutetóide estável.

Figura 13: Diagrama Ti-Si estável do banco de dados COST507 [53].

Figura 14: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável do banco de dados COST507 [53].

Figura 15: Diagrama Ti-Si metaestável do banco de dados COST507 [53].

Figura 16: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si metaestável do banco de dados COST507 [53]

Figura 17: Diagrama Ti-Si calculado pelo banco de dados COST507 [53]. Diagrama metaestável em linha cheia e diagrama estável em linha pontilhada.

Figura 18: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si calculado pelo banco de dados COST507 [53]. Diagrama metaestável em linha cheia e diagrama estável em linha pontilhada

4.2. Otimização do diagramas estável e metaestável do sistema Ti-Si

Os resultados da otimização da fase Ti_5Si_3 do presente modelamento estão descritos na tabela 10, que indica os valores das variáveis calculadas e os seus respectivos desvios padrões relativos. Adicionalmente, comparam-se os valores calculados com os valores obtidos por Seifert et al [25].

Tabela 10: Variáveis calculadas para as fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si . Vi1 em $(J.(mols\ de\ átomos)^{-1})$; Vi2 e Vi3 in $(J.(mols\ de\ átomos)^{-1}).K^{-1})$.

Descrição	Variáveis otimizáveis	Valores calculados	DRP*	Valores de Seifert et al. [25]	Diferença (%)
Energia livre de formação do Ti_3Si_5	V11	-360707,460	100	-206191,45	75
	V12	15,4134911	592	16,4953	7
Energia livre de formação do Ti_5Si_3	V21	-592931,498	0.006	-583564,31	2
	V22	3,78463760	0.6	2,68514	41
Energia livre de formação do Ti_6Si_2	V31	-141301,038	764	417375,85	134
	V32	22,2273728	109	33,81017	34
Energia de excesso (*:Ti,Si:Ti)	V41	47538,3043	0.7	43024.29	10
	V42	-4,64574985	6.4	-3,44194	35
Energia de excesso (Si,Ti: *:Ti)	V51	-266180,152	37	-500000,0	47
	V52	27,3581605	220	40,0	31
Energia livre de formação do Ti_3Si	V1	-186823,828	0.002	-500000,0	62
	V2	-92,5387205	0.471	0,79981	12600
	V3	11,6727301	0.49	-	-

*DPR: Desvio padrão relativo das variáveis calculadas

A soma reduzida do erro pelo método dos mínimos quadrados foi igual a 10,4 para a otimização do metaestável, e 9,9 para o estável. Estes valores são acima do valor de 1,0, recomendado por Lukas et al [47]. Adicionalmente, os valores dos desvios relativos das variáveis V11 e V12 (usadas na descrição da energia livre de formação do composto hipotético Ti_3Si_5); as variáveis V31 e V32 (usadas na descrição da energia livre de formação do composto hipotético Ti_6Si_2); e as variáveis V51 e V52 (usadas na descrição dos termos de excesso $Ti, Si:Ti$) foram acima de 0,5, valor sugerido por Lukas et al. [47]. Estes resultados indicam que o procedimento de otimização ainda pode ser melhorado, provavelmente usando outro modelo de descrição termodinâmica para a fase líquido.

Seifert et al. [25], por exemplo, usaram o modelo do líquido iônico para descrever a fase líquido a fim de obter um melhor ajuste entre os resultados do sistema Ti-Si calculado e experimental para a maioria das reações envolvendo a fase líquido (quando comparados os diagramas de fases usando o modelo do líquido iônico e de solução regular). Porém, como os valores dos desvios relativos e soma reduzida do erro pelo método dos mínimos quadrados não estavam presentes em seu trabalho, não foi possível fazer a comparação entre as otimizações.

Os valores calculados das variáveis usadas para descrever a fase Ti_5Si_3 foram comparados com os valores calculados por Seifert et al. [25] usando o modelo de solução regular para a fase líquido. Essa comparação mostrou a mesma ordem de grandeza nos valores das variáveis. As maiores diferenças se deram em V11 (usada na descrição da energia livre de formação do composto hipotético Ti_3Si_5), V32 (usada na descrição da energia livre de formação do composto hipotético Ti_6Si_2), e V2 (usada na descrição da energia livre de formação da fase Ti_3Si) provavelmente pelo fato do presente trabalho calcular as variáveis da fase Ti_5Si_3 durante a otimização do sistema Ti-Si metaestável (suspendendo a fase Ti_3Si).

De acordo com o manual do Thermocalc [53], variáveis do tipo Vi1, com valores aproximados de 10^5 podem indicar que há muitas variáveis descrevendo a fase Ti_5Si_3 ou que não foram colocados os pesos apropriados no arquivo experimental. No presente trabalho, somente uma variável Vi1 ficou com valor abaixo de 10^5 . Em relação às variáveis do tipo Vi2, o manual [53] sugere que os valores não devem estar na ordem de 10 ou mais, porém, na otimização termodinâmica do presente trabalho, somente 50% destes valores de Vi2 ficaram abaixo da ordem de 10. Estes resultados sugerem que tanto a presente otimização

quanto a otimização realizada por Seifert et al. [25] podem ser melhoradas, provavelmente por uma melhor distribuição de pesos dos dados experimentais e pelo uso de uma descrição mais complexa da fase líquido.

O presente trabalho, no entanto, foi capaz de identificar as regiões críticas do canto rico em titânio do diagrama de fases Ti-Si, e com necessidade de mais trabalhos e dados experimentais confiáveis, principalmente nos campos adjacentes às reações peritetóide e eutetóide do diagrama estável.

4.3. Diagrama Ti-Si estável

A figura 19 mostra o diagrama de fases do sistema Ti-Si estável, enquanto a figura 22 mostra em detalhe o canto rico em titânio do diagrama Ti-Si, apresentando a reação eutetóide ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$) e a reação peritetóide ($\beta + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$). Observa-se na figura 20 os pontos experimentais das reações invariantes do trabalho de Svechnikov et al. [17], retirados da tabela 10. As posições dos limites de campo das fases do diagrama estável calculados na presente investigação estão de acordo com o trabalho de Seifert et al. [25] e com o trabalho experimental de Svechnikov et al. [17], porém, há uma evidente falta de dados experimentais para o posicionamento das linhas solvus das fases $\text{Ti}(\alpha)$ e $\text{Ti}(\beta)$.

Figura 19: Diagrama Ti-Si estável calculado no presente trabalho.

Figura 20: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável calculado no presente trabalho, detalhe da reação eutetóide.

4.4. Diagrama Ti-Si metaestável

A figura 21 mostra o diagrama Ti-Si metaestável e a figura 22 mostra em detalhes o canto rico em titânio do diagrama de fases do sistema Ti-Si metaestável, apresentando a reação eutetóide, $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$.). Observa-se nas figuras 21 e 22 os pontos experimentais lidos no diagrama de fases do trabalho de Hansen [14], Sutcliffe [15,16] e Plichta et al. [18,19]. As posições dos limites de campo das fases do diagrama metaestável calculadas no presente trabalho estão de acordo com os diagramas experimentais anteriores [16-18,20-21], mostrando um decréscimo nos valores de solubilidade de Si nas fases $\text{Ti}(\alpha)$ e $\text{Ti}(\beta)$ e um aumento no valor da temperatura eutetóide, quando comparadas com o eutetóide estável.

Figura 21: Diagrama Ti-Si metaestável calculado no presente trabalho.

Figura 22: Canto rico em Ti do diagrama Ti-Si metaestável calculado no presente trabalho, detalhe da reação eutetóide.

4.5. Comparação entre o diagrama Ti-Si estável e metaestável

A figura 23 mostra a comparação entre o diagrama calculado estável e metaestável do sistema Ti-Si, enquanto as figuras 24 e 25 mostram em maior detalhe as reações eutetóides e a faixa de solubilidade de Ti_5Si_3 para os diagramas Ti-Si estável e metaestável e os detalhes. Na figura 24 pode-se ver em detalhes as diferenças entre a reação eutetóide estável e metaestável, indicando a redução na solubilidade de silício das linhas solvus das fases $\text{Ti}(\alpha)$ e $\text{Ti}(\beta)$ e um aumento na temperatura eutetóide do diagrama metaestável quando comparado com diagrama estável. Observa-se na figura 25 uma faixa de solubilidade um pouco mais estreita da fase Ti_5Si_3 do diagrama estável junto ao campo bifásico $\text{Ti}_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$.

Figura 23: Sobreposição dos diagramas Ti-Si metaestável e estável. O diagrama metaestável está representado em linha cheia, enquanto o diagrama estável está representado pela linha tracejada.

Figura 24: Sobreposição dos cantos rico dos diagramas Ti-Si metaestável e estável. O diagrama metaestável está representado em linha cheia, enquanto o diagrama estável está representado pela linha tracejada.

Figura 25: Sobreposição dos diagramas Ti-Si metaestável e estável, mostrando em detalhe a faixa de solubilidade da fase Ti_5Si_3 . O diagrama metaestável está representado em linha cheia, enquanto o diagrama estável está representado pela linha tracejada.

4.6. Comparação entre os dados experimentais e os valores calculados

A tabela 11 compara os dados experimentais com os valores calculados no presente trabalho para os diagramas de fases do sistema Ti-Si estável e metaestável. Cinco dos 37 equilíbrios calculados apresentaram uma diferença relativa acima de 5% em relação aos dados experimentais.

A maioria das divergências entre os valores experimentais e os valores calculados foi encontrada nos equilíbrios que envolviam a fase líquido, como na reação $L \rightarrow \beta + \text{Ti}_5\text{Si}_3$, que apresentou um desvio de 20% do valor de solubilidade de silício na fase $\text{Ti}(\beta)$ e de 9,5% do valor de solubilidade de silício na fase líquido. Esses desvios envolvendo a fase líquido podem ser diminuídos usando outro modelo para a descrição desta fase, como, por exemplo, o modelo de líquidos iônicos com duas sub-redes, o modelo de líquido associado, ou então o modelo "quasi-químico".

Os outros desvios com valores acima de 5% foram encontrados somente no diagrama estável calculado, mais especificamente na reação peritetóide $\beta + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$, que apresenta um desvio de 30% na solubilidade de silício na fase $\text{Ti}(\beta)$; e na reação eutetóide, $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$, que apresenta desvio de 7,5% na solubilidade de silício na fase $\text{Ti}(\alpha)$. Há uma necessidade de dados experimentais confiáveis para nessas reações: os resultados da reação peritetóide são baseados no único trabalho de Svechnikov et al. [17]; e dados experimentais da reação eutetóide e suas linhas de solubilidade adjacentes ($\text{Ti}(\alpha)$ e $\text{Ti}(\beta)$) não são encontrados na literatura.

Neste sentido, a presente otimização termodinâmica identificou regiões críticas da região rica em titânio do sistema Ti-Si, que ainda necessitam de dados experimentais confiáveis.

Em relação às entalpias de formação, os valores calculados para as fases estão descritos na tabela 12, onde se realizou uma comparação com a média dos valores experimentais descritos na tabela 9. O desvio entre os valores calculados e experimentais ficou abaixo de 6%.

Tabela 11: Valores experimentais e calculados para os equilíbrios estável e metaestável do diagrama de fases Ti-Si. Desvios acima de 5% foram marcados com (*).

Reação	Parâmetro	Experimental	Calculado	Desvio (%)
$L \rightarrow Ti_5Si_3$	T (K)	2403	2441	1,58
	$X^{Si}(Ti_5Si_3)$	0,375	0,376	0,27
$L \rightarrow TiSi_2$	T (K)	1773	1757	0,90
	$X^{Si}(TiSi_2)$	0,667	0,667	0
$L \rightarrow \beta + Ti_5Si_3$	T (K)	1613	1638	1,55
	$X^{Si}(L)$	0,137	0,124	9,49*
	$X^{Si}(\beta)$	0,05	0,04	20*
	$X^{Si}(Ti_5Si_3)$	0,36	0,356	1,11
$L \rightarrow TiSi_2 + Si$	T (K)	1603	1604	0,06
	$X^{Si}(L)$	0,86	0,815	5,23*
	$X^{Si}(TiSi_2)$	0,667	0,667	0
	$X^{Si}(Si)$	1	1	0
$L \rightarrow TiSi_2 + TiSi$	T (K)	1743	1747	0,23
	$X^{Si}(L)$	0,641	0,637	0,62
	$X^{Si}(TiSi)$	0,5	0,5	0
	$X^{Si}(TiSi_2)$	0,667	0,667	0
$L + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_5Si_4$	T (K)	2193	2172	0,96
	$X^{Si}(L)$	0,48	0,503	4,79
	$X^{Si}(Ti_5Si_3)$	0,398	0,394	1,01
	$X^{Si}(Ti_5Si_4)$	0,444	0,444	0
$L + Ti_5Si_4 \rightarrow TiSi$	T (K)	1843	1843	0
	$X^{Si}(L)$	0,60	0,604	0,67
	$X^{Si}(Ti_5Si_4)$	0,444	0,444	0
	$X^{Si}(TiSi)$	0,5000	0,50	0
$\beta + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$	T (K)	1443	1443	0
	$X^{Si}(\beta)$	0,04	0,028	30*
	$X^{Si}(Ti_5Si_3)$	0,36	0,359	0,28
	$X^{Si}(Ti_3Si)$	0,25	0,25	0
$\beta \rightarrow \alpha + Ti_3Si$	T (K)	1149	1143	0,52
	$X^{Si}(\beta)$	0,009	0,0088	2,22
	$X^{Si}(\alpha)$	0,004	0,0037	7,50*
	$X^{Si}(Ti_5Si_3)$	0,25	0,25	0
$\beta \rightarrow \alpha + Ti_5Si_3$	T (K)	1130	1140	0,88
	$X^{Si}(\beta)$	0,011	0,0114	3,64
	$X^{Si}(\alpha)$	0,005	0,0048	4,00
	$X^{Si}(Ti_5Si_3)$	0,375	0,3651	2,64

Tabela 12: Entalpias de formação para as fases do sistema Ti-Si estável e metaestável em kJ/mol.

Fase	Média dos valores experimentais	Valores calculados		Desvio entre os valores calculados e experimentais
		Sistema Ti-Si estável	Sistema Ti-Si metaestável	
Ti₅Si₃	-73,874	-	-74,12	0,33%
Ti₅Si₄	-76,343	-	-79,03	3,39%
TiSi	-73,33	-	-77,53	5,41%
TiSi₂	-55,516	-	-58,35	4,86%
Ti₃Si	-48,055	-47,57	-	1,02%

4.7. Comparação entre os diagramas calculados e os diagramas obtidos usando o banco de dados COST507

A figura 26 apresenta a sobreposição do lado rico em Ti do diagrama Ti-Si diagrama estável calculado no presente trabalho com o diagrama estável obtido pelo banco de dados COST507 [53] (sem modificação). Observa-se que o diagrama calculado na presente investigação apresenta menor solubilidade de Si das linhas solvus das fases $Ti(\alpha)$ e $Ti(\beta)$. Adicionalmente, o diagrama calculado apresenta uma temperatura eutetóide comparativamente maior.

A figura 27 apresenta a sobreposição do lado rico em Ti do diagrama Ti-Si diagrama metaestável calculado no presente trabalho com o diagrama metaestável obtido pelo banco de dados COST507 [53] (sem modificação). Observa-se que o diagrama calculado apresenta menor solubilidade de Si das linhas solvus das fases $Ti(\alpha)$ e $Ti(\beta)$. Adicionalmente, o diagrama calculado apresenta uma temperatura eutetóide comparativamente maior. A variação da solubilidade de Si na linha solvus da fase $Ti(\alpha)$ com a redução de temperatura é bastante diferente na comparação dos dois diagramas, sugerindo que o comportamento da linha solvus da fase $Ti(\alpha)$ com a variação da temperatura obtida pelo COST507 [53] não é muito comum. Finalmente, o diagrama metaestável calculado se mostrou muito mais próximo dos dados experimentais [15-19] do que o diagrama metaestável obtido pelo banco de dados COST507 [53].

Figura 26: Sobreposição do canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável, comparando o presente trabalho (linha cheia) com o diagrama obtido pelo uso do banco de dados COST507 [53], representado em linha tracejada.

Figura 27: Sobreposição do canto rico em Ti do diagrama Ti-Si estável, comparando o presente trabalho (linha cheia) com o diagrama obtido pelo uso do banco de dados COST507 [53], representado em linha tracejada.

4.8. Comentários finais sobre a estabilidade das fases Ti_3Si e Ti_5Si_3

Como comentado na revisão bibliográfica, a ausência da fase Ti_3Si no binário Ti-Si resulta na reação eutetóide dada por $\beta \rightarrow \alpha + Ti_5Si_3$, ao invés das reações peritetóide, $Ti(\beta) + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$, e eutetóide, $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_3Si$. A estabilidade e a cinética de precipitação das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si são importantes no desenvolvimento de microestruturas de ligas comerciais do sistema Ti-X-Si, que necessitam que as fases intermetálicas do sistema Ti-Si sejam estáveis e resistentes à oxidação em altas temperaturas de serviço, além de propiciarem bastante silício em solução sólida na fase matriz para melhorar a resistência à oxidação destas ligas [9,29,30,33,66–68].

Wakelkamp et. al. [69] em 1991 sugeriram a fase Ti_3Si se desestabiliza com a presença de oxigênio e carbono, mesmo que em pequenas proporções. Salpadoru et. al. [66] publicaram em 1995 um estudo do sistema Ti-Si-Zr, no qual a fase Ti_3Si foi encontrada para tratamentos térmicos de 800°C por 50 dias e 1050°C por 100 dias. Foi sugerido pelos autores que a fase Ti_3Si não seria observada em ligas comerciais de titânio devido à sua lenta cinética de precipitação. Em 2004, Kozlov et.al. [70] publicaram um artigo onde encontraram a presença de fase Ti_3Si à 670°C. Ramos et al. [71] em 2005 estudaram o sistema Ti-Si usando apenas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise EDS. A fase Ti_3Si só foi encontrada em ligas com teores maiores de 37,5 at.% Si na temperatura de 1100°C, contrário ao diagrama estável Ti-Si calculado por Seifert et al. [25], vide figura 9, que mostra nesta temperatura a presença de fase estável Ti_5Si_3 . Os autores sugeriram que a fase Ti_3Si se formaria preferencialmente em ligas com "altas concentrações de silício", propondo ainda então que a fase Ti_3Si seria estável em ligas de alta pureza. Costa et al. [72] em 2009 sugeriram que ligas Ti-Si sem "contaminação" por O e N estabilizariam a fase Ti_3Si , enquanto que ligas "com a contaminação" por O e N estabilizariam a fase Ti_5Si_3 . Este trabalho apresentou a presença do campo $\alpha + Ti_3Si$ a 1000°C, contrário ao diagrama Ti-Si proposto por Seifert et al. [25], vide figura 9, que mostra a presença do campo $\beta + Ti_3Si$ nesta temperatura. Por outro lado, outros autores como Bulanov et al. [40,41] e Azevedo et al. [9,38,39] não encontraram a fase Ti_3Si durante os estudos dos sistemas Ti-Si e Ti-Al-Si.

Em suma, a maioria dos trabalhos experimentais [9,15,16,38–41,43,70-78], não usaram análise química para determinar o teor de intersticiais nas ligas

investigadas. Algumas das contradições mostradas acima sobre a presença ou estabilidade das fases Ti_3Si e Ti_5Si_3 nos diagramas de fases dos sistemas Ti-Si e Ti-X-Si poderiam, talvez, ser explicadas pela presença de intersticiais. Neste sentido, a presença de fase Ti_3Si a 1493K, ao invés da presença da fase Ti_5Si_3 , como proposta por Seifert et al. [25], vide figura 9, sugere uma contaminação das amostras usadas no clássico trabalho de Svechnikov et al. [17], que alterou de modo radical os diagramas calculados do sistema Ti-Si desde a década de 70, que passaram a incluir as reações peritetóide, $Ti(\beta) + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$, e eutetóide, $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_3Si$ no canto rico em Ti do binário Ti-Si [20-25].

Estas incoerências experimentais confirmam a sugestão feita por Plichta e Aaronson et al. [18,19] em 1976 que mais trabalhos experimentais (em condições controladas para evitar a contaminação de intersticiais e com controle por análise química) seriam necessários para entender o canto rico em titânio do sistema Ti-Si. Recentemente, Poletaev et al. [79] indicaram via cálculo *ab initio* do sistema Ti-Si que a fase Ti_5Si_3 é na verdade mais estável que a fase Ti_3Si a 0K, adicionando uma nova “força motriz” na discussão sobre a estabilidade das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si . É importante que a estabilidade das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si seja finalmente entendida através de novos trabalhos experimentais em setores críticos do diagrama de fases Ti-Si, como as regiões próximas às reações eutetóide e peritetóide do canto rico em titânio do diagrama Ti-Si estável.

5. Conclusões

- Observou-se na comparação do canto rico em Ti dos diagramas Ti-Si metaestável e estável calculados pelo uso do banco de dados COST507 que houve um aumento inesperado da solubilidade de Si na fase $Ti(\alpha)$ com a redução da temperatura no diagrama metaestável, enquanto que no diagrama estável ocorreu uma diminuição da solubilidade de Si na fase $Ti(\alpha)$ com a redução da temperatura.
- Os dados experimentais e o uso de novas descrições termodinâmicas das fases Ti_5Si_3 e Ti_3Si permitiram o cálculo de novos diagramas de fases estável e metaestável do sistema Ti-Si.
- Observou-se na comparação do canto rico em Ti dos diagramas metaestável e estável que a temperatura da reação eutetóide metaestável é menor; que a linha solvus do $Ti(\beta)$ do diagrama metaestável tem maior solubilidade de Si junto à reação eutetóide; que a linha solvus do $Ti(\alpha)$ do diagrama metaestável junto à reação eutetóide tem maior Si solubilidade; e que em ambos os diagramas ocorreu redução da solubilidade de Si na fase $Ti(\alpha)$ com a redução da temperatura.
- Observou-se boa consistência entre os resultados experimentais e as linhas solvus das fases $Ti(\alpha)$ e $Ti(\beta)$ junto à reação eutetóide para o diagrama Ti-Si calculado metaestável.
- A comparação dos dados experimentais com os valores calculados para os equilíbrios indicou que as maiores divergências envolviam reações contendo a fase líquido. Adicionalmente, a reação peritetóide, $Ti(\beta) + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$, apresentou um desvio de 30% na solubilidade de silício na fase $Ti(\beta)$; e que a reação eutetóide, $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_3Si$, apresentou um desvio de 7,5% na solubilidade de silício na fase $Ti(\alpha)$.
- O presente trabalho foi capaz de identificar as regiões críticas do canto rico em titânio do diagrama estável Ti-Si que necessitam de novos resultados experimentais: áreas ao redor das reações peritetóide, $Ti(\beta) + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$, e eutetóide, $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_3Si$.
- Baseando-se no resultados de otimização termodinâmica (valores da soma reduzida dos erros pelo método dos mínimos quadrados e desvios relativos padrão), nota-se que o procedimento de otimização ainda pode ser melhorado pelo uso de uma

descrição mais complexa da fase líquido e de novos trabalhos experimentais em regiões críticas do diagrama Ti-Si.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Realizar investigação junto às regiões de reação eutetóide e peritetóide em condições ideais de controle de intersticiais e usando longos tempos de tratamentos isotérmicos.

Realizar uma nova otimização do sistema Ti-Si usando uma descrição mais complexa da fase líquido e a incorporação de trabalhos experimentais em regiões críticas do diagrama Ti-Si.

7. Referências bibliográficas

- [1] LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications*. Weinheim: DGM, 2003.
- [2] KLASSEN, T.; SURYANARAYANA, C.; et al. *Low-temperature superplasticity in ultrafine-grained Ti_5Si_3 -TiAl composites*. Scripta Materialia, v. 59, n. 4, p. 455–458, 2008.
- [3] ALMAN, D.E. *Reactive sintering of TiAl- Ti_5Si_3 in situ composites*. Intermetallics, v. 13, n. 6, p. 572–579, 2005.
- [4] SENKOV, O.N.; CAVUSOGLU, M.; et al. *Synthesis and characterization of a TiAl/ Ti_5Si_3 composite with a submicrocrystalline structure*. Materials Science and Engineering A, v. 300, n. 1-2, p. 85–93, 2001.
- [5] ZHANG, W.; ZHU, Z.; et al. *A literature review of titanium metallurgical processes*. Hydrometallurgy, v. 108, n. 3-4, p. 177–188, 2011.
- [6] SANTOS, J.F. *Relatório técnico 36 - Perfil do Titânio*. Ministério de minas e Energia MME, p. 1–29, 2010.
- [7] ASM committee. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. American Society for Metals Handbook., v. 2, p. 3470, 2001.
- [8] MAKI, K.; SHIODA, M.; et al. *Effect of silicon and niobium on oxidation resistance of TiAl intermetallics*. Materials Science and Engineering: A, v. 153, n. 1-2, p. 591–596, 1992.
- [9] AZEVEDO, C.R.F. *Phase Diagram and Phase Transformations in Ti-Al-Si System*. Dissertação (Doutorado). Imperial college of Science, Technology and Medicine, Department of Materials, 1996.
- [10] APPEL, F.; PAUL, J. D. H.; OEHRING, M. *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, p. 5–11, 2011.
- [11] SUWAS, S.; SINGH, a K.; et al. *Textural changes during thermomechanical processing of Ti-24Al-11Nb alloy*. Acta Metallurgica, v. 35, n. 7, p. 897–902, 1996.
- [12] CES Edupack 2016 Software (Granta Design Limited). 2016.
- [13] ZHANG, H.; HE, L.L.; et al. *On orientation relationship of the Ti_5Si_3 precipitates in a TiAl alloy*. Materials Science and Engineering A, v. 360, n. 1-2, p. 415–419, 2003.

- [14] HANSEN, M.; KRESSLER, H. D.; MCPHERSON, D.J. The Titanium-Silicon system. *Journal of metals*, p. 518–538, 1952.
- [15] SUTCLIFFE, D. A. *Titanium-silicon alloys*. Metal treatment and drop forging, n.4, 181- 197, 1954.
- [16] SUTCLIFFE, D. A. *Alliage de titane et de silicium*. *Revue de Metallurgie*, n.3, 524- 536, 1954.
- [17] SVECHNIKOV V. N., KOCHERZHISKY Y. A., YUPKO L.M., KULIK, O.G., SHINSHKIN, E.A. *Phase Diagram of the Titanium-Silicon System*. Dokl. Akad. SSSR, v. 193, n. 2, p. 393-396, 1970.
- [18] PLICHTA M. R. ; WILLIAMS, J. C. AND AARONSON, H. I.. *On the existence of the $\beta \rightarrow \alpha_m$ transformation in the alloy systems Ti-Ag, Ti-Au, and Ti-Si*. *Metallurgical Transactions A*, v. 8A, pp. 1885-1892. 1977
- [19] PLITCHA, M.R.; AARONSON, H.I. *The thermodynamic and kinetics of the $\beta \rightarrow \alpha_m$ transformation in three Ti-X systems*. *Acta Metallurgica*, v. 26, pp. 1293-1305, 1978
- [20] KAUFMAN, L. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-VI*. *Calphad*, v. 3, n. 1, p. 45–76, 1979.
- [21] LIANG, H.; CHANG, Y. *A Thermodynamic modeling of the Nb-Si-Ti ternary system*. *Intermetallics*, v. 7, n. June 1998, p. 561–570, 1999.
- [22] YANG, Y.; BEWLAY, B.P.; et al. Thermodynamic modeling of the Hf-Ti-Si ternary system. *Intermetallics*, v. 15, n. 2, p. 168–176, 2007.
- [23] VAHLAS, C.; CHEVALIER, P.Y.; BLANQUET, E.A. *A thermodynamic evaluation of four Si-M (M = Mo, Ta, Ti, W) binary systems*. *Calphad*, v. 13, n. 3, p. 273–292, 1989.
- [24] MURRAY, J.L. *Phase diagrams of titanium binary alloys*. ASM International, Ohio, p. 289-293, 1987.
- [25] SEIFERT, H.J.; LUKAS, H.L.; PETZOW, G. *Thermodynamic Optimization of the Ti-Si system*. *Mettalkd*, v. 87, p. 2–13, 1996.
- [26] SAUTHOFF, G. *Intermetallics*. VCH, Weinheim, Germany, p. 14–37, 1995.
- [27] VILLARS P. *Material Phases Data System (MPDS), CH-6354 Ti₅Si₃* Vitznau, Switzerland ed. Springer Materials.
- [28] WILLIAMS, J.J.; YE, Y.Y.; et al. *Theoretical calculations and experimental measurements of the structure of Ti₅Si₃ with interstitial additions*. *Change*, v. 8, p. 937–943, 2000.

- [29] ROSENKRANZ, R.; FROMMEYER, G. *Microstructures and properties of high melting point intermetallic Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ compounds*. Materials Science and Engineering: A, v. 152, n. 1-2, p. 288–294, 1992.
- [30] KIRIHARA, S.; Tomota, Y.; *Application of an intermetallic compound Ti_5Si_3 to functionally graded materials*. Materials Science and Engineering: A, v. 239-240, p. 600–604, 1997.
- [31] MORT, M.; VOJT, D. *Surface protection of titanium by Ti_5Si_3 silicide layer prepared by combination of vapour phase siliconizing and heat treatment*. v. 464, p. 179–184, 2008.
- [32] KISHIDA, K.; FUJIWARA, M.; ADACHI, H.; TANAKA, K.; INUI, H. *Plastic deformation of single crystals of Ti_5Si_3 with the hexagonal $D8_8$ structure*. Acta Materialia, v. 58, n. 3, p. 846–857, 2010.
- [33] RAO, K. P.; ZHOU, J.B. *Characterization and mechanical properties of in situ synthesized $Ti_5Si_3/TiAl$ composites*. Materials Science and Engineering A, v. 356, n. 1-2, p. 208–218, 2003.
- [34] MITRA, R. *Microstructure and Mechanical Behavior of Reaction Hot- Pressed Titanium Silicide and Titanium Silicide – Based Alloys and Composites*. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 29, n. 6, p. 1629–1641, 1998.
- [35] VILLARS, P. , *Material Phases Data System (MPDS), CH-6354 Ti_3Si Vitznau, Switzerland*.ed. Springer Materials.
- [36] CROSSLEY, F. A.; TURNER, D.H. *Studies of phase relationships and transformation process of the $Ti-Al-Si$ system*. Trans. AIME, v. 10, p. 674–679, 1958.
- [37] MANESH, H.; FLOWER, H.M. *Liquidus projection of $Ti-Al-Si$ ternary system in vicinity of γ alloys*. v. 10, n. August, p. 674–680, 1994.
- [38] AZEVEDO, C.R.F.; FLOWER, H. M. *Calculated ternary diagram of $Ti-Al-Si$ system*. Materials Science and Technology. v.16, p.372-381, 1999.
- [39] AZEVEDO, C.R.F.; FLOWER, H. M. *Experimental and calculated Ti -rich Corner of the $Ti-Al-Si$ Ternary Phase Diagram*. Calphad, v.26, p.353-373, 2002.
- [40] BULANOVA, M.; TRETYACHENKO L.; GOLOVKOVA M. *Phase Equilibria in the Ti -Rich Corner of the $Ti-Si-Al$ System*. Metallkd, V.88, p. 256-65, 1997.
- [41] BULANOVA, M.; TRETYACHENKO, L.; et al. *Phase Equilibria in the α - $Ti-Al-Si$ Region of the $Ti-Si-Al$ System*. Journal of Phase Equilibria & Diffusion, v. 25, n. 3, p. 209–229, 2004.

- [42] PIERRE, P. *Al-Si-Ti (Aluminium - Silicon - Titanium)*. Light Metal Systems. Part 4 Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, V.11, P. 1-15, 2006.
- [43] LI, Z.; LIAO, C.; et al. 700 °C *Isothermal Section of the Al-Ti-Si Ternary Phase Diagram*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, v. 35, n. 5, p. 564–574, 2014.
- [44] GUAN, Z.; PFULLMANN, T.; et al. *Phase formation during ball milling and subsequent thermal decomposition of Ti-Al-Si powder blends*. Journal of Alloys and Compounds, v. 252, n. 1-2, p. 245–251, 1997.
- [45] RAO, K.P.; DU, Y.J.; et al. *In situ composite formation in Ti-Al-Si ternary system*. Journal of Materials Processing Technology, v. 89-90, p. 361–366, 1999.
- [46] WANG, H.; ZHA, M.; et al. *Reaction pathway and phase transitions in Al-Ti-Si system during differential thermal analysis*. Solid State Sciences, v. 12, n. 8, p. 1347–1351, 2010.
- [47] LUKAS, H. L., FRIES, S. G., SUNDMAN, B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 2007.
- [48] ELENIO, L. T. F. *Dados empíricos e ab initio no método CALPHAD os sistemas Fe-Cr-Mo-C e Nb-Ni-Si*. Dissertação (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2012.
- [49] COSTA E SILVA, A. L. V. *Modelos de soluções*. Apostila de Termodinâmica aplicada a Aciaria, Universidade Federal Fluminense, p.1-16, 1998.
- [50] HILLERT, M., STAFFANSSON, L. I. *The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts*. Acta Chemica Scandinavica, v. 24, p.3618–3626, 1970.
- [51] HILLERT, M. *The compound energy formalism*. Journal of Alloys and Compounds, v. 320 p. 161–176, 2001.
- [52] TANAKA, T.; GOKCEN, N.A.; MORITA, Z. *Relationship between Partial Enthalpy of Mixing and Partial Excess Entropy of Solute Elements in Infinitely Dilute Solutions of Liquid Binary Alloys*. Metallkde, v. 81, n. 5, 1990.
- [53] Thermocalc User's Guide. 2003.
- [54] SUNDMAN, B.; AGREN, J. *A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications*. 1. Phys. Chem. Solids. v.42, p.297-301, 1981.
- [55] DINSDALE, A. T. *SGTE data for pure elements*. CALPHAD. v. 25, p. 317-425, 1991.

- [56] OKAMOTO H. *The C-Fe (Carbon-Iron) System*. Journal of Phase Equilibria, v. 13, p. 543- 565, 1992.
- [57] ROBINS, D.A.; JENSKINS, I. *The heats of formation of some transition metal silicides*. Acta Metallurgica. v.3, p.598-603, 1955
- [58] TOPOR, L.; KLEPPA, O.J. *Standard enthalpies of formation of $TiSi_2$ and VS_i_2 by high-temperature calorimetry*. Metallurgical Transactions A. v.17(A), p.1217-1221, 1986.
- [59] MASLOV, V.M.; NEGANOV, A.S.; et al. *Self-propagating high-temperature synthesis as a method for determination of the heat of formation of refractory compounds*. Combust. Explos. Shock Waves, v. 14, n. 6, p. 759–767, 1978.
- [60] KEMATICK, R.J.; MYERS, C.E. *Thermodynamics of the Phase Formation of the Titanium Silicides*. Chemistry of Materials, v. 8, n. 1, p. 287–291, 1996.
- [61] MESCHEL, S.; KLEPPA, O. *Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry*. Journal of Alloys and Compounds, v. 267, n. 1-2, p. 128–135, 1998.
- [62] COELHO, G.C.; DAVID, N.; et al. *Entalpias de formação de fases intermetálicas dos sistemas Ti-Si, Ti-B e Ti-Si-B medidas por calorimetria de síntese direta*. In: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Anais do 61º congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, Brasil. São Paulo, ABM. p. 1300-13083
- [63] COLINET, C.; TEDENAC, J.C. *First-principles calculations of phase stability in the Ti-Zr-Si ternary system*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 37, p. 94–99, 2012.
- [64] PORTER, D. A., EASTERLING, K.E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Chapman & Hall, London, n. 2, p. 227, 1992.
- [66] SALPADORU, N.H.; FLOWER, H.M. *Phase Equilibria and Transformations in a Ti-Zr-Si system*. v. 41, n. 2, p. 387–398, 1993.
- [67] ZHANG L. ; WU, J. *Ti_5Si_3 and Ti_5Si_3 -based alloys: alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation*. Acta mater. v. 46, pp. 3535-3546, 1998.
- [68] KASTENHUBER, M.; RASHKROVA, B.; CLEMENS, H.; MAYER, S. *Enhancement of creep properties and microstructural stability of intermetallic β -solidifying γ -TiAl based alloys*. Intermetallics, v. 63, pp. 19-26, 2015
- [69] WAKELKAMP, W.J.J.; VAN LOO, F.J.J.; METSELAAR, R. *Phase relations in the Ti-Si-C system*. v. 14, p. 585–587, 1972.

- [70] KOZLOV, A. Y., PAVLYUK, V. V. *Investigation of the interaction between the components in the Ti-{Si, Ge}-Sb systems at 670 K.* Journal of Alloys and Compounds, v. 367, p. 76–79, 2004
- [71] RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; COELHO, G.C. *On the peritectoid Ti_3Si formation in Ti-Si alloys.* Materials Characterization, v. 56, n. 2, p. 107–111, 2006.
- [72] COSTA, A. M. S.; LIMA, G. F.; et al. *Evaluation of Ti_3Si phase stability from heat-treated, rapidly solidified Ti-Si alloys.* Journal of Phase Equilibria and Diffusion, v. 31, n. 1, p. 22–27, 2010.
- [73] FLOWER, H.M.; SWANN, P.R.; et al. *Silicide precipitation in the Ti-Zr-Al-Si system.* Metallurgical and Materials Transactions B, v. 2, n. 12, p. 3289–3297, 1971.
- [74] WINSTONE, M.R.; RAWLINGS, R.D.; et al. *The creep behaviour of some silicon-containing titanium alloys.* Journal of the Less Common Metals, v. 39, n. 2, p. 205–217, 1975.
- [75] CHUMBLEY, L.S.; MUDDLE, B.C.; et al. *The crystallography of the precipitation of Ti_5Si_3 in Ti-Si alloys.* Acta Metallurgica, v. 36, n. 2, p. 299–310, 1988.
- [76] AZEVEDO, C.R.D.F.; FLOWER, H.M. *Calculated ternary diagram of Ti-Al-Si system.* v. 16, n. April, p. 372–381, 2000.
- [77] HSU, H.C.; WU, S.C.; et al. *Structure and mechanical properties of as-cast Ti-Si alloys.* Intermetallics, v. 47, p. 11–16, 2014.
- [78] ZHAN, Y.; ZHANG, X.; et al. *Evolution of the microstructure and hardness of the Ti-Si alloys during high temperature heat-treatment.* Journal of Alloys and Compounds, v. 479, n. 1-2, p. 246–251, 2009.
- [79] POLETAEV, D.O.; LIPNITSKII, A. G.; et al. *Ab initio-based prediction and TEM study of silicide precipitation in titanium.* Computational Materials Science, v. 95, p. 456–463, 2014.

Apêndices

Apêndice A - Cálculo do desvio padrão relativo

O desvio padrão relativo (DPR) é calculado através do desvio padrão (DP) dado pela equação [48]:

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X - \bar{X})^2}{N-1}} \quad \text{A.1}$$

Onde é N é o número de medidas, X é valor da medida e $\bar{X}$ é a média deste valores. Portanto o DPR pode ser calculado por:

$$DPR = \frac{DP}{\bar{X}} \quad \text{A.2}$$

Apêndice B - Cálculo da soma reduzida de erro pelo método dos mínimos quadrados

A soma reduzida de erros é calculada através do método dos mínimos quadrados e a soma dos mínimos quadrados é dada pela equação [48]:

$$Soma\ dos\ mínimos\ quadrados = \sum \left(Peso_i \frac{(valor\ experimental)_i - (valor\ calculado)_i}{(incerteza\ estimada)_i} \right)^2 \quad B.1$$

$$\begin{matrix} graus\ de \\ liberdade \end{matrix} = \begin{matrix} quantidade\ de \\ experimentos\ i \end{matrix} - \begin{matrix} número\ de \\ variáveis \\ otimizáveis \end{matrix} \quad B.2$$

A soma reduzida de erros pelo método dos mínimos quadrados é dada pela soma dos quadrados dividido pelos graus de liberdade do sistema:

$$\begin{matrix} Soma\ reduzida\ de\ erros \\ pelo\ método\ dos\ mínimos\ quadrados \end{matrix} = \frac{Soma\ dos\ quadrados}{graus\ de\ liberdade} \quad B.3$$

Apêndice C - Arquivos POP

C.1. Dados experimentais da otimização sistema Ti-Si metaestável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$)

=====

\$

DIAGRAMA TI-SI

\$

REAÇÕES INVARIANTES

\$

\$CONGRUENTE L=SI3TI5

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SI3TI5=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5,X(LIQUID,SI)-X(SI3TI5,SI)=0
EXPERIMENT T=2403:10
EXPERIMENT X(SI)=0.375:0.005
S A S V 2400 Y
```

\$CONGRUENTE L=SI2TI

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 20,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SI2TI=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5,X(LIQUID,SI)-X(SI2TI,SI)=0
EXPERIMENT T=1773:10
EXPERIMENT X(SI)=0.6666:0.0001
S A S V 1750 Y
```

\$EUTÉTICA L=BCC+SI3TI5

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 30,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SI3TI5=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1613:10
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.137:0.005 X(BCC_A2,SI)=0.05:0.0009
EXPERIMENT X(SI3TI5,SI)=0.36:0.005
S_A_S_V 1630 Y
S-S-C LIQUID TI
S-S-C BCC TI
```

\$EUTÉTICA \quad L=SI^2TI+SI

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 40,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SI2TI,DIAMOND_A4=FIX 1
```

```

SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1603:10
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.86:0.02
EXPERIMENT X(SI2TI,SI)=0.6666:0.0001
EXPERIMENT X(DIAMOND_A4,SI)=1.0:0.0001
S_A_S_V 1610 Y

```

\$EUTÉTICA L=SITI+SI2TI

```

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 50,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SITI,SI2TI=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1747:10
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.641:0.005 X(SITI,SI)=0.5:0.0001
EXPERIMENT X(SI2TI,SI)=0.6666:0.0001
S_A_S_V 1750 Y

```

\$PERITÉTICA L+SI3TI5=SI4TI5

```

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 60,1
CHANGE_STATUS PHASE SI4TI5,LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SI3TI5=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=2193:10
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.475:0.005 X(SI3TI5,SI)=0.3977:0.005
EXPERIMENT X(SI4TI5,SI)=0.4444:0.0001
S_A_S_V 2180 Y

```

\$PERITÉTICA L+SI4TI5=SITI

```

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 70,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,SI4TI5=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SITI=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1843:10
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.6:0.005 X(SI4TI5,SI)=0.4444:0.0001
EXPERIMENT X(SITI,SI)=0.5:0.0009
S_A_S_V 1840 Y

```

\$EUTETÓIDE BCC=HCP+SI3TI5

```

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 90,1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE HCP_A3,SI3TI5=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1130:10
EXPERIMENT X(BCC_A2,SI)=0.011:0.0001 X(HCP_A3,SI)=0.005:0.0005
EXPERIMENT X(SI3TI5,SI)=0.375:0.005
S_A_S_V 1150 Y

```

S-S-C HCP TI
S-S-C BCC TI

```
$-----
$                               ENTALPIAS DE FORMACAO
$-----
```

\$A) ENTALPIAS DE FORMACAO TI5SI4

```
TABLE_HEAD 100
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE SI3TI5 SI4TI5=ENT 1
SET-CONDITION P=1E5 T=298 N(SI)=0.44 N(TI)=0.55
EXPERIMENT HMR(SI4TI5)=@1:@2
TABLE_VALUES
$ENTAL.          ERRO          [REFERENCIA]
-78500            2100          [MES]
-75900            5000          [KEM]
-74630            1000          [COL]
TABLE_END
```

\$B) ENTALPIAS DE FORMACAO TI5SI3

```
TABLE_HEAD 200
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE @1=FIX 1
SET_CONDITION T=@2:5, P=1E5, x(SI)=@10
SET_REFERENCE_STATE TI @3,,,,
SET_REFERENCE_STATE SI @4,,,,
EXPERIMENT HMR(@1)=@5:@8
TABLE_VALUES
$ FASE      (K)    REF(TI) REF(SI)    ENT.    X    X    Erro    REF    x(SI)
SI3TI5     298    HCP      DIA      -73800  1    1    1000    [COL]   .375
SI3TI5     298    HCP      DIA      -78100  1    1    1000    [COE]   .375
SI3TI5     298    HCP      DIA      -72530  1    1    1000    [COL]   .375
SI3TI5     298    HCP      DIA      -72420  1    1    1000    [COE]   .375
SI3TI5     298    HCP      DIA      -72520  1    1    1000    [COE]   .375
TABLE_END
```

\$C) ENTALPIAS DE FORMACAO TISI

```
TABLE_HEAD 300
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE HCP_A3 DIA SITI=ENT 1
```

SET-CONDITION P=1E5 T=298 N(SI)=0.5 N(TI)=0.5

EXPERIMENT HMR(SITI)=@1:@2

TABLE_VALUES

\$ENTAL.	ERRO	[REFERENCIA]
-72600	1900	[MES]
-71500	5000	[KEM]
-72230	1000	[COL]

TABLE_END

\$D) ENTALPIAS DE FORMACAO TISI2

TABLE_HEAD 400

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4 SI2TI=ENT 1

SET-CONDITION P=1E5 T=298 N(SI)=0.66 N(TI)=0.33

EXPERIMENT HMR(SI2TI)=@1:@2

TABLE_VALUES

\$ENTAL.	ERRO	[REFERENCIA]
-53500	5000	[KEM]
-55000	1000	[COE]
-56970	2760	[TOP]

TABLE_END

\$-----
 \$ TIE-LINES
 \$-----

\$1) CAMPOS LÍQUIDO+SI3TI5

\$A) T=2200K

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1000,1

CHANGE-STATUS PHASE LIQUID,SI3TI5=FIX 1

SET-CONDITION P=1E5 T=2200:10

EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=.27:0.01 X(SI3TI5,SI)=0.365:0.005

S-A-S-V Y

SET-START-VALUE X(SI)=0.3

S-S-C LIQUID TI

S-W 3,,

\$B) T=2000K

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1010,1

CHANGE-STATUS PHASE LIQUID,SI3TI5=FIX 1

SET-CONDITION P=1E5 T=2000:10

EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=.21:0.01 X(SI3TI5,SI)=0.355:0.005

S-A-S-V Y

SET-START-VALUE X(SI)=0.3

S-S-C LIQUID TI

S-W 3,,

\$-----

\$2) CAMPOS BCC_A2+SI3TI5 (SUTCLIFFE)

\$A) T=1187K

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1080,1
 CHANGE-STATUS PHASE BCC_A2,SI3TI5=FIX 1
 SET-CONDITION P=1E5 T=1187:10
 EXPERIMENT X(BCC_A2,SI)=.0012:0.002 X(SI3TI5,SI)=0.363:0.005
 S-A-S-V Y
 SET-START-VALUE X(SI)=0.25
 S-W 3,,

\$B) T=1310K

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1090,1
 CHANGE-STATUS PHASE BCC_A2,SI3TI5=FIX 1
 SET-CONDITION P=1E5 T=1310:10
 EXPERIMENT X(BCC_A2,SI)=.0024:0.002 X(SI3TI5,SI)=0.364:0.005
 S-A-S-V Y
 SET-START-VALUE X(SI)=0.25
 S-W 3,,

\$-----

\$3) CAMPOS HCP_A3+SI3TI5

\$A) T=1100K

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1110,1
 CHANGE-STATUS PHASE HCP_A3,SI3TI5=FIX 1
 SET-CONDITION P=1E5 T=1100:10
 EXPERIMENT X(HCP_A3,SI)=.0048:0.001 X(SI3TI5,SI)=0.367:0.005
 S-A-S-V Y
 SET-START-VALUE X(SI)=0.25
 S-W 3,,

C.2. Dados experimentais da otimização do sistema Ti-Si estável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$)

=====

\$

DIAGRAMA TI-SI

\$

REAÇÕES INVARIANTES

\$

\$CONGRUENTE L=SI3TI5

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SI3TI5=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5,X(LIQUID,SI)-X(SI3TI5,SI)=0
EXPERIMENT T=2403:10
EXPERIMENT X(SI)=0.375:0.005
```

\$EUTÉTICA L=BCC+SI3TI5

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 30,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,SI3TI5=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1613:10
EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.137:0.005 X(BCC_A2,SI)=0.05:0.0009
EXPERIMENT X(SI3TI5,SI)=0.36:0.005
S_A_S_V 1630 Y
S-S-C BCC TI
S_A_S_V 2180 Y
```

\$PERITETÓIDE BCC+SI3TI5=SITI3

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 80,1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,Si3Ti5=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE SiTi3=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1443:10
EXPERIMENT X(BCC_A2,Si)=0.04:0.01 X(Si3Ti5,Si)=0.36:0.01
EXPERIMENT X(SiTl3,Si)=0.25:0.001
S A S V 1450 Y
```

\$EUTETÓIDE BCC=HCP+SITI3

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 90,1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE HCP_A3,SITI3=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
EXPERIMENT T=1149:5
EXPERIMENT X(BCC_A2,SI)=0.009:0.001 X(HCP_A3,SI)=0.004:0.001
```

EXPERIMENT X(SITI3,SI)=0.25:0.001

S_A_S_V 1149 Y

S-S-C HCP TI

S-S-C BCC TI

```
$-----
$                               ENTALPIAS DE FORMACAO
$-----
```

\$A) ENTALPIAS DE FORMACAO TI5SI3

TABLE_HEAD 200

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE @1=FIX 1

SET_CONDITION T=@2:5, P=1E5, x(SI)=@10

SET_REFERENCE_STATE TI @3,,,,

SET_REFERENCE_STATE SI @4,,,,

EXPERIMENT HMR(@1)=@5:@8

TABLE_VALUES

\$ FASE	(K)	Ref(TI)	Ref(SI)	ENT.	X	X	Erro	Ref.	x(SI)
SI3TI5	298	HCP	DIA	-73800	1	1	1000	[COL]	.375
SI3TI5	298	HCP	DIA	-78100	1	1	1000	[COE]	.375
SI3TI5	298	HCP	DIA	-72530	1	1	1000	[COL]	.375
SI3TI5	298	HCP	DIA	-72420	1	1	1000	[COE]	.375
SI3TI5	298	HCP	DIA	-72520	1	1	1000	[COE]	.375

TABLE_END

\$B) ENTALPIAS DE FORMACAO TI3SI

TABLE_HEAD 500

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE @1=FIX 1

SET_CONDITION T=@2:5, P=1E5, x(SI)=@10

SET_REFERENCE_STATE TI @3,,,,

SET_REFERENCE_STATE SI @4,,,,

EXPERIMENT HMR(@1)=@5:@8

TABLE_VALUES

\$ FASE	(K)	Ref(TI)	Ref(SI)	EN	Erro	Ref.	x(SI)
SITI3	298	HCP	DIA	-47110	1 1 1000	[COL]	.25
SITI3	298	HCP	DIA	-48000	1 1 1000	[COE]	.25

TABLE_END

Apêndice D - Descrições Termodinâmicas

D.1. Descrições Termodinâmicas para o sistema Ti-Si metaestável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$)

LIQUID

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: SI, TI

$$G(\text{LIQUID}, \text{SI}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) =$$

$$298.15 < T < 1687.00: +50696.4 - 30.0994 * T + 2.09307E-21 * T^{**7} + \text{GHSERSI}$$

$$1687.00 < T < 6000.00: +49828.2 - 29.5591 * T + 4.20369E+30 * T^{**(-9)} + \text{GHSERSI}$$

$$G(\text{LIQUID}, \text{TI}; 0) - H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$298.15 < T < 1300.00: +12194.415 - 6.980938 * T + \text{GHSERTI}$$

$$1300.00 < T < 1941.00: +368610.36 - 2620.99904 * T + 357.005867 * T * \ln(T)$$

$$- .155262855 * T^{**2} + 1.2254402E-05 * T^{**3} - 65556856 * T^{**(-1)} + \text{GHSERTI}$$

$$1941.00 < T < 6000.00: +104639.72 - 340.070171 * T + 40.9282461 * T * \ln(T)$$

$$- .008204849 * T^{**2} + 3.04747E-07 * T^{**3} - 36699805 * T^{**(-1)} + \text{GHSERTI}$$

$$L(\text{LIQUID}, \text{SI}, \text{TI}; 0) = -255852.17 + 21.87411 * T$$

$$L(\text{LIQUID}, \text{SI}, \text{TI}; 1) = +25025.35 - 2.00203 * T$$

$$L(\text{LIQUID}, \text{SI}, \text{TI}; 2) = +83940.65 - 6.71526 * T$$

BCC_A2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: SI, TI : VA

$$G(\text{BCC_A2}, \text{SI}; \text{VA}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = +47000 - 22.5 * T + \text{GHSERSI}$$

$$G(\text{BCC_A2}, \text{TI}; \text{VA}; 0) - H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$298.15 < T < 1155.00: -1272.064 + 134.71418 * T - 25.5768 * T * \ln(T)$$

$$-6.63845E-04 * T^{**2} - 2.78803E-07 * T^{**3} + 7208 * T^{**(-1)}$$

$$1155.00 < T < 1941.00: +6667.385 + 105.366379 * T - 22.3771 * T * \ln(T)$$

$$+ .00121707 * T^{**2} - 8.4534E-07 * T^{**3} - 2002750 * T^{**(-1)}$$

$$1941.00 < T < 4000.00: +26483.26 - 182.426471 * T + 19.0900905 * T * \ln(T)$$

$$- .02200832 * T^{**2} + 1.228863E-06 * T^{**3} + 1400501 * T^{**(-1)}$$

$$L(\text{BCC_A2}, \text{SI}, \text{TI}; \text{VA}; 0) = -275629.1 + 42.5094 * T$$

$$L(\text{BCC_A2}, \text{SI}, \text{TI}; \text{VA}; 1) = +25025.35 - 2.00203 * T$$

$$L(\text{BCC_A2}, \text{SI}, \text{TI}; \text{VA}; 2) = +83940.65 - 6.71526 * T$$

DIAMOND_A4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: SI, TI

$$G(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = +\text{GHSERSI}$$

$$G(\text{DIAMOND_A4}, \text{TI}; 0) - H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) = +25000 + \text{GHSERTI}$$

$$L(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}, \text{TI}; 0) = +80 * T$$

HCP_A3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 1: .5

CONSTITUENTS: SI, TI : VA

$$G(\text{HCP_A3}, \text{SI:VA}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = +49200 - 20.8 * T + \text{GHSERSI}$$

$$G(\text{HCP_A3}, \text{TI:VA}; 0) - H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) = +\text{GHSERTI}$$

$$L(\text{HCP_A3}, \text{SI}, \text{TI:VA}; 0) = -302731.04 + 69.08469 * T$$

$$L(\text{HCP_A3}, \text{SI}, \text{TI:VA}; 1) = +25025.35 - 2.00203 * T$$

$$L(\text{HCP_A3}, \text{SI}, \text{TI:VA}; 2) = +83940.65 - 6.71526 * T$$

SI2TI

2 SUBLATTICES, SITES 2: 1

CONSTITUENTS: SI : TI

$$G(\text{SI2TI}, \text{SI:TI}; 0) - 2 H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$-175038.5 + 4.548 * T + \text{GHSERTI} + 2 * \text{GHSERSI}$$

SI3TI5

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

3 SUBLATTICES, SITES 2: 3: 3

CONSTITUENTS: SI, TI : SI, TI : TI

$$G(\text{SI3TI5}, \text{SI:SI:TI}; 0) - 5 H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 3 H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$+V11 + V12 * T + 5 * \text{GHSERSI} + 3 * \text{GHSERTI}$$

$$G(\text{SI3TI5}, \text{TI:SI:TI}; 0) - 3 H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 5 H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$+V21 + V22 * T + 5 * \text{GHSERTI} + 3 * \text{GHSERSI}$$

$$G(\text{SI3TI5}, \text{SI:TI:TI}; 0) - 2 H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 6 H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$+V31 + V32 * T + 2 * \text{GHSERSI} + 6 * \text{GHSERTI}$$

$$G(\text{SI3TI5}, \text{TI:TI:TI}; 0) - 8 H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) = +40000 + 20 * T + 8 * \text{GHSERTI}$$

$$L(\text{SI3TI5}, \text{SI}, \text{TI:SI:TI}; 0) = +V51 + V52 * T$$

$$\begin{aligned}
 L(\text{SI3TI5}, \text{SI}:\text{SI}, \text{TI}:\text{TI}; 0) &= +V41 + V42 * T \\
 L(\text{SI3TI5}, \text{TI}:\text{SI}, \text{TI}:\text{TI}; 0) &= +V41 + V42 * T \\
 L(\text{SI3TI5}, \text{SI}, \text{TI}:\text{TI}:\text{TI}; 0) &= +V51 + V52 * T
 \end{aligned}$$

SI4TI5

2 SUBLATTICES, SITES 4: 5
 CONSTITUENTS: SI : TI

$$\begin{aligned}
 &G(\text{SI4TI5}, \text{SI}:\text{TI}; 0) - 4 \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 5 \\
 &\text{H298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) = \\
 &\quad -711000 + 22.37355 * T + 4 * \text{GHSERSI} + 5 * \text{GHSERTI}
 \end{aligned}$$

SITI

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1
 CONSTITUENTS: SI : TI

$$\begin{aligned}
 &G(\text{SITI}, \text{SI}:\text{TI}; 0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - \text{H298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) \\
 &= -155061.7 \\
 &\quad + 7.6345 * T + \text{GHSERSI} + \text{GHSERTI}
 \end{aligned}$$

D.2. Descrições Termodinâmicas para o sistema Ti-Si estável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$)

LIQUID

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: SI, TI

$$G(\text{LIQUID}, \text{SI}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) =$$

$$298.15 < T < 1687.00: +50696.4 - 30.0994 * T + 2.09307E-21 * T^{**7} + \text{GHSERSI}$$

$$1687.00 < T < 6000.00: +49828.2 - 29.5591 * T + 4.20369E+30 * T^{**(-9)} + \text{GHSERSI}$$

$$G(\text{LIQUID}, \text{TI}; 0) - H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$298.15 < T < 1300.00: +12194.415 - 6.980938 * T + \text{GHSERTI}$$

$$1300.00 < T < 1941.00: +368610.36 - 2620.99904 * T + 357.005867 * T * \ln(T)$$

$$- .155262855 * T^{**2} + 1.2254402E-05 * T^{**3} - 65556856 * T^{**(-1)} + \text{GHSERTI}$$

$$1941.00 < T < 6000.00: +104639.72 - 340.070171 * T + 40.9282461 * T * \ln(T)$$

$$- .008204849 * T^{**2} + 3.04747E-07 * T^{**3} - 36699805 * T^{**(-1)} + \text{GHSERTI}$$

$$L(\text{LIQUID}, \text{SI}, \text{TI}; 0) = -255852.17 + 21.87411 * T$$

$$L(\text{LIQUID}, \text{SI}, \text{TI}; 1) = +25025.35 - 2.00203 * T$$

$$L(\text{LIQUID}, \text{SI}, \text{TI}; 2) = +83940.65 - 6.71526 * T$$

BCC_A2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: SI, TI : VA

$$G(\text{BCC_A2}, \text{SI}; \text{VA}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = +47000 - 22.5 * T + \text{GHSERSI}$$

$$G(\text{BCC_A2}, \text{TI}; \text{VA}; 0) - H_{298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) =$$

$$298.15 < T < 1155.00: -1272.064 + 134.71418 * T - 25.5768 * T * \ln(T)$$

$$- 6.63845E-04 * T^{**2} - 2.78803E-07 * T^{**3} + 7208 * T^{**(-1)}$$

$$1155.00 < T < 1941.00: +6667.385 + 105.366379 * T - 22.3771 * T * \ln(T)$$

$$+ .00121707 * T^{**2} - 8.4534E-07 * T^{**3} - 2002750 * T^{**(-1)}$$

$$1941.00 < T < 4000.00: +26483.26 - 182.426471 * T + 19.0900905 * T * \ln(T)$$

$$- .02200832 * T^{**2} + 1.228863E-06 * T^{**3} + 1400501 * T^{**(-1)}$$

$$L(\text{BCC_A2}, \text{SI}, \text{TI}; \text{VA}; 0) = -275629.1 + 42.5094 * T$$

$$L(\text{BCC_A2}, \text{SI}, \text{TI}; \text{VA}; 1) = +25025.35 - 2.00203 * T$$

$$L(\text{BCC_A2}, \text{SI}, \text{TI}; \text{VA}; 2) = +83940.65 - 6.71526 * T$$

DIAMOND_A4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: SI, TI

$$\begin{aligned} G(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - H298(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) &= +\text{GHSERSI} \\ G(\text{DIAMOND_A4}, \text{TI}; 0) - H298(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) &= +25000 + \text{GHSERTI} \\ L(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}, \text{TI}; 0) &= +80 * T \end{aligned}$$

HCP_A3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 1: .5

CONSTITUENTS: SI, TI : VA

$$\begin{aligned} G(\text{HCP_A3}, \text{SI:VA}; 0) - H298(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) &= +49200 - 20.8 * T + \text{GHSERSI} \\ G(\text{HCP_A3}, \text{TI:VA}; 0) - H298(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) &= +\text{GHSERTI} \\ L(\text{HCP_A3}, \text{SI}, \text{TI:VA}; 0) &= -302731.04 + 69.08469 * T \\ L(\text{HCP_A3}, \text{SI}, \text{TI:VA}; 1) &= +25025.35 - 2.00203 * T \\ L(\text{HCP_A3}, \text{SI}, \text{TI:VA}; 2) &= +83940.65 - 6.71526 * T \end{aligned}$$

SI2TI

2 SUBLATTICES, SITES 2: 1

CONSTITUENTS: SI : TI

$$\begin{aligned} G(\text{SI2TI}, \text{SI:TI}; 0) - 2 H298(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - \\ H298(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) &= \\ -175038.5 + 4.548 * T + \text{GHSERTI} + 2 * \text{GHSERSI} \end{aligned}$$

SI3TI5

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

3 SUBLATTICES, SITES 2: 3: 3

CONSTITUENTS: SI, TI : SI, TI : TI

$$\begin{aligned} G(\text{SI3TI5}, \text{SI:SI:TI}; 0) - 5 H298(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 3 \\ H298(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) &= \\ +V11 + V12 * T + 5 * \text{GHSERSI} + 3 * \text{GHSERTI} \\ G(\text{SI3TI5}, \text{TI:SI:TI}; 0) - 3 H298(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 5 \\ H298(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) &= \\ +V21 + V22 * T + 5 * \text{GHSERTI} + 3 * \text{GHSERSI} \\ G(\text{SI3TI5}, \text{SI:TI:TI}; 0) - 2 H298(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 6 \\ H298(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) &= \\ +V31 + V32 * T + 2 * \text{GHSERSI} + 6 * \text{GHSERTI} \\ G(\text{SI3TI5}, \text{TI:TI:TI}; 0) - 8 H298(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) &= \\ +40000 + 20 * T + 8 * \text{GHSERTI} \\ L(\text{SI3TI5}, \text{SI}, \text{TI:SI:TI}; 0) &= +V51 + V52 * T \\ L(\text{SI3TI5}, \text{SI:SI}, \text{TI:TI}; 0) &= +V41 + V42 * T \\ L(\text{SI3TI5}, \text{TI:SI}, \text{TI:TI}; 0) &= +V41 + V42 * T \\ L(\text{SI3TI5}, \text{SI}, \text{TI:TI:TI}; 0) &= +V51 + V52 * T \end{aligned}$$

SI4TI5

2 SUBLATTICES, SITES 4: 5
CONSTITUENTS: SI : TI

$$\begin{aligned} & G(\text{SI4TI5}, \text{SI:TI}; 0) - 4 \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 5 \\ & \text{H298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) = \\ & -711000 + 22.37355 * T + 4 * \text{GHSERSI} + 5 * \text{GHSERTI} \end{aligned}$$

SITI

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1
CONSTITUENTS: SI : TI

$$\begin{aligned} & G(\text{SITI}, \text{SI:TI}; 0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - \text{H298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) \\ & = -155061.7 \\ & + 7.6345 * T + \text{GHSERSI} + \text{GHSERTI} \end{aligned}$$

SITI3

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3
CONSTITUENTS: SI : TI

$$\begin{aligned} & G(\text{SITI3}, \text{SI:TI}; 0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - 3 \\ & \text{H298}(\text{HCP_A3}, \text{TI}; 0) = +V1 + V2 * T \\ & + V3 * T * \text{LN}(T) + \text{GHSERSI} + 3 * \text{GHSERTI} \end{aligned}$$

Apêndice E - Dados de resultados das otimizações gerados pelo Thermocalc

E.1. Resultados da otimização do sistema Ti-Si metaestável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_5\text{Si}_3$)

== OPTIMIZING CONDITIONS ==

RELATIVE STANDARD DEVIATIONS FOR EXPERIMENTS: N

MINIMUM SAVE ON FILE: Y

RELATIVE STEP FOR CALCULATION OF DERIVATIVES =
1.00000000E-04

ARGUMENTS FOR SUBROUTINE VA05AD (HSL)

MAXFUN = 100 DMAX = 1.00000000E+02 H = 1.00000000E-04

ACC = (INITIAL SUM OF SQUARES) * 1.00000000E-03

== OPTIMIZING VARIABLES ==

AVAILABLE VARIABLES ARE V1 TO V00

VAR.	VALUE	START VALUE	SCALING FACTOR	REL.STAND.DEV
V11	-3.60707460E+05	-2.06191450E+05	-2.06191450E+05	9.99980456E+01
V12	1.54134911E+01	1.64953100E+01	1.64953100E+01	5.92603850E+02
V21	-5.92931498E+05	-5.83564310E+05	-5.83564310E+05	5.73132089E-03
V22	3.78463760E+00	2.68514000E+00	2.68514000E+00	6.14391117E-01
V31	-1.41301038E+05	4.17372850E+05	4.17372850E+05	7.64304224E+02
V32	2.22273728E+01	3.38101700E+01	3.38101700E+01	1.09304544E+02
V41	4.75383043E+04	4.30242900E+04	4.30242900E+04	7.01836597E-01
V42	-4.64574985E+00	-3.44194000E+00	-3.44194000E+00	6.35271594E+00
V51	-2.66180152E+05	-5.00000000E+05	-5.00000000E+05	3.68123566E+01
V52	2.73581605E+01	4.00000000E+01	4.00000000E+01	2.19664757E+02

NUMBER OF OPTIMIZING VARIABLES : 10

ALL OTHER VARIABLES ARE FIX WITH THE VALUE ZERO

THE SUM OF SQUARES HAS CHANGED FROM 2.83865171E+03 TO
4.34929206E+02

DEGREES OF FREEDOM 42. REDUCED SUM OF SQUARES
1.03554573E+01

```

== OPTIMIZING VARIABLES ==
AVAILABLE VARIABLES ARE U1 TO U00

VAR.    VALUE                START VALUE                SCALING FACTOR                REL. STAND. DEV
U11     -3.60707460E+05      -2.06191450E+05          -2.06191450E+05              9.99980456E+01
U12     1.54134911E+01       1.64953100E+01           1.64953100E+01              5.92603850E+02
U21     -5.92931498E+05      -5.83564310E+05          -5.83564310E+05              5.73132089E-03
U22     3.78463760E+00       2.68514000E+00           2.68514000E+00              6.14391117E-01
U31     -1.41301038E+05      4.17372850E+05           4.17372850E+05              7.64304224E+02
U32     2.22273728E+01       3.38101700E+01           3.38101700E+01              1.09304544E+02
U41     4.75383043E+04       4.30242900E+04           4.30242900E+04              7.01836597E-01
U42     -4.64574985E+00      -3.44194000E+00          -3.44194000E+00              6.35271594E+00
U51     -2.66180152E+05      -5.00000000E+05          -5.00000000E+05              3.68123566E+01
U52     2.73581605E+01       4.00000000E+01           4.00000000E+01              2.19664757E+02

NUMBER OF OPTIMIZING VARIABLES : 10
ALL OTHER VARIABLES ARE FIX WITH THE VALUE ZERO
THE SUM OF SQUARES HAS CHANGED FROM 2.83865171E+03 TO 4.34929206E+02
DEGREES OF FREEDOM 42. REDUCED SUM OF SQUARES 1.03554573E+01

===== BLOCK NUMBER 1

10 T=2403                2441.                10.                37.61                3.761
10 X(SI)=3.75E-1         0.3757                5.00E-03          6.5197E-04          0.1304
20 T=1773                1757.                10.                -15.78               -1.578
20 X(SI)=6.666E-1       0.6667                1.00E-04          6.6667E-05          0.6667
30 T=1613                1638.                10.                25.37                2.537
30 X(LIQUID,SI)=1.37E-1 0.1243                5.00E-03          -1.2712E-02         -2.542
30 X(BCC_A2,SI)=5E-2     4.0009E-02           9.00E-04          -9.9906E-03         -11.10      *
30 X(SI3TI5,SI)=3.6E-1  0.3563                5.00E-03          -3.6884E-03         -0.7377
40 T=1603                1604.                10.                1.273                0.1273
40 X(LIQUID,SI)=8.6E-1   0.8149                2.00E-02          -4.5132E-02         -2.257
40 X(SI2TI,SI)=6.666E-1 0.6667                1.00E-04          6.6667E-05          0.6667
40 X(DIAMOND_A4,SI)=1    1.000                1.00E-04          -3.5145E-11         -3.5145E-07
50 T=1747                1747.                10.                0.4036               0.4035E-02
50 X(LIQUID,SI)=6.41E-1 0.6365                5.00E-03          -4.4734E-03         -0.8947
50 X(SITI,SI)=5E-1       0.5000                1.00E-04          0.000                0.000
50 X(SI2TI,SI)=6.666E-1 0.6667                1.00E-04          6.6667E-05          0.6667
60 T=2193                2172.                10.                -21.16               -2.116
60 X(LIQUID,SI)=4.75E-1 0.5034                5.00E-03          2.8440E-02          5.688      *
60 X(SI3TI5,SI)=3.977E-1 0.3971                5.00E-03          -5.5677E-04         -0.1114
60 X(SI4TI5,SI)=4.444E-1 0.4444                1.00E-04          4.4444E-05          0.4444
70 T=1843                1843.                10.                -0.1676              -1.6760E-02
70 X(LIQUID,SI)=6E-1     0.6044                5.00E-03          4.4230E-03          0.8846
70 X(SI4TI5,SI)=4.444E-1 0.4444                1.00E-04          4.4444E-05          0.4444
70 X(SITI,SI)=5E-1       0.5000                9.00E-04          0.000                0.000
90 T=1130                1140.                10.                9.652                0.9652
90 X(BCC_A2,SI)=1.1E-2   1.1446E-02           1.00E-04          4.4586E-04          4.459
90 X(HCP_A3,SI)=5E-3     4.7937E-03           5.00E-04          -2.0634E-04         -0.4127
90 X(SI3TI5,SI)=3.75E-1 0.3651                5.00E-03          -9.9491E-03         -1.990
100 HMR(SI4TI5)=-78500   -7.9003E+04           2.10E+03          -503.4               -0.2397
101 HMR(SI4TI5)=-75900   -7.9003E+04           5.00E+03          -3103.               -0.6207
102 HMR(SI4TI5)=-74630   -7.9003E+04           1.00E+03          -4373.               -4.373
200 HMR(SI3TI5)=-73800   -7.4116E+04           1.00E+03          -316.4               -0.3164
201 HMR(SI3TI5)=-78100   -7.4116E+04           1.00E+03          3984.                3.984
202 HMR(SI3TI5)=-72530   -7.4116E+04           1.00E+03          -1586.               -1.586
203 HMR(SI3TI5)=-72420   -7.4116E+04           1.00E+03          -1696.               -1.696
204 HMR(SI3TI5)=-72520   -7.4116E+04           1.00E+03          -1596.               -1.596
300 HMR(SITI)=-72600      -7.7534E+04           1.90E+03          -4934.               -2.597
301 HMR(SITI)=-71500      -7.7534E+04           5.00E+03          -6034.               -1.207
302 HMR(SITI)=-72230      -7.7534E+04           1.00E+03          -5304.               -5.304      *
400 HMR(SI2TI)=-53500     -5.8349E+04           5.00E+03          -4849.               -0.9699
401 HMR(SI2TI)=-55000     -5.8349E+04           1.00E+03          -3349.               -3.349
402 HMR(SI2TI)=-56970     -5.8349E+04           2.76E+03          -1379.               -0.4998
1000 X(LIQUID,SI)=2.7E-1 0.2519                1.04E-02          -1.8065E-02         -1.741
1000 X(SI3TI5,SI)=3.65E-1 0.3716                5.00E-03          6.6185E-03          1.323
1010 X(LIQUID,SI)=2.1E-1 0.2027                1.03E-02          -7.2833E-03         -0.7104
1010 X(SI3TI5,SI)=3.55E-1 0.3676                5.01E-03          1.2627E-02          2.523
1080 X(BCC_A2,SI)=1.2E-3 1.3567E-02           2.05E-03          1.2367E-02          6.021      *
1080 X(SI3TI5,SI)=3.63E-1 0.3643                5.00E-03          1.2896E-03          0.2578
1090 X(BCC_A2,SI)=2.4E-3 1.9903E-02           2.08E-03          1.7503E-02          8.430      *
1090 X(SI3TI5,SI)=3.64E-1 0.3622                5.00E-03          -1.7551E-03         -0.3508
1110 X(HCP_A3,SI)=4.8E-3 4.7551E-03           1.00E-03          -4.4916E-05         -4.4913E-02
1110 X(SI3TI5,SI)=3.67E-1 0.3661                5.01E-03          -8.5465E-04         -0.1707

```

Figura 28: "Print Screen" do comando LIST_RESULT do Thermocalc para a otimização do sistema Ti-Si metaestável.

E.2. Resultados da otimização do sistema Ti-Si estável ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$)

== OPTIMIZING CONDITIONS ==

RELATIVE STANDARD DEVIATIONS FOR EXPERIMENTS: N
 MINIMUM SAVE ON FILE: Y
 RELATIVE STEP FOR CALCULATION OF DERIVATIVES =
 1.00000000E-04
 ARGUMENTS FOR SUBROUTINE VA05AD (HSL)
 MAXFUN =1000 DMAX = 1.00000000E+02 H = 1.00000000E-04
 ACC = (INITIAL SUM OF SQUARES) * 1.00000000E-03

== OPTIMIZING VARIABLES ==

AVAILABLE VARIABLES ARE V1 TO V00

VAR.	VALUE	START VALUE	SCALING FACTOR	REL.STAND.DEV
V1	-1.86823828E+05	-1.86805147E+05	-1.86805147E+05	2.16572048E-02
V2	-9.25387205E+01	-9.25387205E+01	-9.25387205E+01	4.74147016E-01
V3	1.16727301E+01	1.16703961E+01	1.16703961E+01	4.90127724E-01
V11	-3.60707460E+05			
V12	1.54134911E+01			
V21	-5.92931498E+05			
V22	3.78463760E+00			
V31	-1.41301038E+05			
V32	2.22273728E+01			
V41	4.75383043E+04			
V42	-4.64574985E+00			
V51	-2.66180152E+05			
V52	2.73581605E+01			

NUMBER OF OPTIMIZING VARIABLES : 3
 ALL OTHER VARIABLES ARE FIX WITH THE VALUE ZERO
 THE SUM OF SQUARES HAS CHANGED FROM 1.78226977E+02 TO
 1.78208281E+02
 DEGREES OF FREEDOM 18. REDUCED SUM OF SQUARES
 9.90046008E+00

```

== OPTIMIZING VARIABLES ==
AVAILABLE VARIABLES ARE U1 TO U00

VAR.    VALUE          START VALUE      SCALING FACTOR    REL.STAND.DEV
U1      -1.86823828E+05  -1.86805147E+05  -1.86805147E+05   2.16572048E-02
U2      -9.25387205E+01  -9.25387205E+01  -9.25387205E+01   4.74147016E-01
U3       1.16727301E+01   1.16703961E+01   1.16703961E+01   4.90127724E-01
U11     -3.60707460E+05
U12      1.54134911E+01
U21     -5.92931498E+05
U22      3.78463760E+00
U31     -1.41301038E+05
U32      2.22273728E+01
U41      4.75383043E+04
U42     -4.64574985E+00
U51     -2.66180152E+05
U52      2.73581605E+01

NUMBER OF OPTIMIZING VARIABLES :    3
ALL OTHER VARIABLES ARE FIX WITH THE VALUE ZERO
THE SUM OF SQUARES HAS CHANGED FROM  1.78226977E+02 TO  1.78208281E+02
DEGREES OF FREEDOM  18.  REDUCED SUM OF SQUARES  9.90046008E+00

=====  BLOCK NUMBER  1

10 T=2403                2441.          10.          37.61          3.761
10 X(SI)=3.75E-1         0.3757         5.00E-03     6.5197E-04     0.1304
30 T=1613                1638.          10.          25.37          2.537
30 X(LIQUID,SI)=1.37E-1  0.1243         5.00E-03    -1.2712E-02    -2.542
30 X(BCC_A2,SI)=5E-2     4.0009E-02     9.00E-04    -9.9906E-03    -11.10      *
30 X(SI3TI5,SI)=3.6E-1  0.3563         5.00E-03    -3.6884E-03    -0.7377
80 T=1443                1443.          10.          5.8363E-02     5.8363E-03
80 X(BCC_A2,SI)=4E-2     2.7770E-02     1.00E-02    -1.2230E-02    -1.223
80 X(SI3TI5,SI)=3.6E-1  0.3599         1.00E-02    -7.6337E-05    -7.6337E-03
80 X(SITI3,SI)=2.5E-1    0.2500         1.00E-03     0.000          0.000
90 T=1149                1143.          5.0          -6.097         -1.219
90 X(BCC_A2,SI)=9E-3     8.8432E-03     1.00E-03    -1.5684E-04    -0.1568
90 X(HCP_A3,SI)=4E-3     3.7494E-03     1.00E-03    -2.5056E-04    -0.2506
90 X(SITI3,SI)=2.5E-1    0.2500         1.00E-03     0.000          0.000
200 HMR(SI3TI5)=-73800  -7.4116E+04    1.00E+03    -316.4         -0.3164
201 HMR(SI3TI5)=-78100  -7.4116E+04    1.00E+03     3984.          3.984
202 HMR(SI3TI5)=-72530  -7.4116E+04    1.00E+03    -1586.         -1.586
203 HMR(SI3TI5)=-72420  -7.4116E+04    1.00E+03    -1696.         -1.696
204 HMR(SI3TI5)=-72520  -7.4116E+04    1.00E+03    -1596.         -1.596
500 HMR(SITI3)=-47110   -4.7576E+04    1.00E+03    -465.6         -0.4655
501 HMR(SITI3)=-48000   -4.7576E+04    1.00E+03     424.4          0.4244

```

Figura 29: "Print Screen" do comando LIST_RESULT do programa Themocalc para a otimização do sistema Ti-Si estável.