

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE
FASES DO SISTEMA Fe-Al-Mo
CUBICO DE CORPO CENTRADO
POR CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Pablo Guillermo Gonzales Ormeño.

*Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
de São Paulo, para obtenção do
Título de Doutor em Ciências.*

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP - Orientadora).

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IFUSP).

Prof. Dr. Affonso Augusto Guidão Gomes (CBPF).

Prof. Dr. Ferdinando Luiz Cavallante (EP/USP).

Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez (PUC/RJ).

São Paulo
-2002-

Prof. Armando Corbani Ferraz
residente da Comissão de Pós Graduação

SBI-IFUSP



305M810T3736

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3736
ex. 1

538

G 643 d

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Gonzales Ormeño, Pablo Guillermo

Determinação dos Diagramas de Fases do Sistema
Fe-Al-Mo Cúbico de Corpo Centrado por Cálculos de
Primeiros Princípios.

São Paulo 2002

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento Física dos Materiais e
Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Cálculos de Primeiros Princípios;
2. Magnetismo;
3. Método Variacional de *Clusters*;
4. Diagramas de Fases: Composição por Temperatura.

USP/IF/SBI-062/2002

There is infinite number of incorrect theories correctly describing a finite number of correct experiments.

Há um número infinito de teorias incorretas, descrevendo corretamente um número finito de experiências corretas.

N. Bohr

Aos meus pais e minha família.
LAM “gracias por comprender”.

Agradecimentos

Aos meus pais: Guillermo e Teresa, às minhas filhas Lia e Andréa, e a Cristina pela ajuda e compreensão.

Aos professores, colegas e amigos do Instituto de Física da USP, pelo apoio durante o tempo que fiz o Mestrado (1995-1997) e pelos momentos agradáveis que compartilhamos. Agradeço especialmente a Professora Helena Petrilli pela orientação no mestrado e pela proposta do plano do trabalho para o doutorado e orientação do mesmo.

Ao professor Cláudio Schön pela capacitação e discussões do método CVM e pela co-orientação neste trabalho.

Ao grupo das professoras Lucy Vitória Assali e Wanda Valle Machado por ser aceito em seu grupo nas discussões do método FP-LAPW.

Aos professores, colegas e amigos da Engenharia Metalúrgica, especialmente aos do grupo do Professor Cláudio Schön, Luiz, Andreza, Renata e Silvana por fazer agradável e amena a minha estada na Metalurgia.

Aos professores R. Kikuchi e G. Inden por orientar meu trabalho durante a visita ao Laboratório de Computação em Ciências dos Materiais (LCCMat) do professor Cláudio Schön.

Aos funcionários das Biblioteca da Física e da Metalurgia pela sua colaboração na procura de bibliografias.

Sendo esta Tese o ponto final de um longo caminho gostaria de lembrar das pessoas com as quais compartilhe momentos agradáveis. Obviamente, seria difícil lembrar de todos os nomes, porém, vou indicar o nome das instituições onde tive a minha formação acadêmica:

Aos meus professores, colegas e amigos da Escola “Gran Unidad Escolar Mariscal Caceres” de Ayacucho e “Colegio Militar Leoncio Prado” de Lima, especialmente aos da promoção 31, do SENATI (“Servicio Nacional de Adiestramiento em Trabajo Industrial”), da “Pontificia Universidad Católica del Perú”, da Universidade Nacional “Federico Villarrela”, tanto da Faculdade de Ciências Naturais e Matemática (escola de Física) como da Faculdade de Educação, tudo isto no Peru. .

Finalmente, ao CNPq pelo apoio financeiro que viabilizou este projeto.

ÍNDICE

Lista de Figuras.	VIII
Lista de Tabelas.	X
Lista de Símbolos.	XII
Resumo.	XVI
Abstract.	XVII
Introdução.	18
1.- METODOLOGIA E SISTEMA ESCOLHIDO.	21
1.1 Metodologia.	21
1.2 Escolha do sistema estudado.	29
1.3 Breve revisão da literatura.	31
2.- MÉTODO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS.	36
2.1 O esquema de Kohn-Sham.	36
2.2 Descrição do Método FP-LPAW.	45
2.2.1 Representação da densidade de carga e do potencial.	48
2.2.2 Solução da equação de Poisson.	49
2.2.3 A matriz Hamiltoniana.	51
2.2.4 A energia total.	52
2.2.5 A auto-consistência no FP-LAPW.	53

3.-	MÉTODO VARIACIONAL DE CLUSTERS.	57
3.1	Definições.	57
3.1.1	Espécie.	57
3.1.2	Variável configuracional.	57
3.1.3	<i>Cluster</i> .	58
3.1.4	Probabilidade de <i>Cluster</i> .	59
3.1.5	Probabilidade configuracional.	59
3.1.6	Energia livre de Gibbs de Mixtura.	61
3.2	Termodinâmica de sistemas multicomponentes.	64
3.2.1	Minimização da energia livre.	65
3.3	Esquema do CVM.	70
3.3.1	Ensemble micro-canônico.	72
3.3.2	Probabilidade de <i>cluster</i> na aproximação do tetraedro.	73
3.3.3	Entropia.	75
3.3.4	Energia interna.	76
3.3.5	Componentes com momento magnético.	79
4.-	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	Convergência na energia total.	81
4.2	Escolha do termo de correlação e troca.	84
4.3	Sistemas binários.	84
4.3.1	Sistema Fe-Al.	84
4.3.1.1	Cálculos sem polarização de <i>spin</i> .	88

4.3.1.2	Cálculos com polarização de <i>spin</i> .	94
4.3.1.3	Cálculos com inclusão do $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ obtidos por <i>ab-initio</i> .	100
4.3.1.4	Cálculos com $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ ajustados experimentalmente.	103
4.3.2	Sistema Fe-Mo.	108
4.3.3	Sistema Mo-Al.	114
4.4	Sistema ternário.	119
5.-	CONCLUSÕES	137
	Apêndice “A” : Conceitos básicos.	141
	Apêndice “B” : Energia de formação.	143
	Apêndice “C” : Obtenção de $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ por <i>ab-initio</i>.	146
	Apêndice “D” : Escolha empírica do $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$.	151
	Apêndice “E” : Estimação da energia de formação do composto $Fe_2AlMo - L2_1$.	154
	Apêndice “F” : Densidades de estados dos compostos estudados.	156
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

Lista de Figuras:

Fig. I-1.-	<i>Termodinâmica computacional.</i>	23
Fig. I-2.-	<i>Métodos de primeiros princípios, dentro da DFT.</i>	25
Fig. I-3.-	<i>Aliança dos métodos apresentados nas figuras I-1 e I-2.</i>	25
Fig. I-4.-	<i>Digramas de fases do sistema Fe-Al, obtido por termodinâmica computacional, com o formalismo CALPHAD [60].</i>	35
Fig. II-1.-	<i>Divisão do espaço no FP-LAPW.</i>	46
Fig. II-2.-	<i>Processo autoconsistente na versão do WIEN-97 no método Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW).</i>	56
Fig. III-1.-	<i>Exemplo do processo de minimização da energia de Gibbs, sob vínculos dos potenciais químicos μ_A e μ_B. (a) Energia molar de Gibbs de uma solução sólida homogênea como função da composição da liga. (b) A função E_m [82].</i>	67
Fig. III-2.-	<i>A figura mostra duas células BCC. Os sítios numerados com: 1,2,8,9,10,11,12,18 são os vértices e 32 o centro da primeira célula; os sítios 2,3,4,9,10,12,13,14 são os vértices e 33 o centro da segunda célula. As posições α, β, γ e δ (unidas pelas linhas de cor verde) formam o tetraedro irregular no sistema BCC. A face inferior do tetraedro é formada por α, γ e δ indicado pelo plano hachurado. A figura representa a estrutura B2 do sistema Fe-Al.</i>	71
Fig. IV-1.-	<i>Variação da energia total em função de : (A) RKMAX, (B) LMAX e (C) pontos-k na primeira zona irreductível de Brillouin.</i>	83
Fig. IV-2.-	<i>Fase B2 da estequiometria FeAl. As fases A2, B32 e DO₃ do sistema binário Fe-Al são obtidas seguindo a legenda da figura (ver texto). Os átomos de Fe são de cor vermelha os de Al de cor azul</i>	86
Fig. IV-2A.-	<i>Fase B32 da estequiometria FeAl. Os átomos de Fe são de cor vermelha os Al de cor azul.</i>	87
Fig. IV-2B.-	<i>Fase DO₃ da estequiometria Fe₃Al. Os átomos de Fe são de cor</i>	87

vermelha os Al de cor azul.

- Fig. IV-3.-** *Diagrama do estado fundamental do Fe-Al sem polarização de spin obtido neste trabalho.* 93
- Fig. IV-4.-** *Diagrama de fases do sistema Fe-Al sem polarização de spin obtido neste trabalho.* 93
- Fig. IV-5.-** *Entalpias de formação do sistema Fe-Al, nos estados de referencia dos componentes paramagnéticos BCC [97].* 96
- Fig. IV-6.-** *Diagrama do estado fundamental do Fe-Al com polarização de spin obtido neste trabalho.* 99
- Fig. IV-7.-** *Diagrama de fases do sistema Fe-Al com polarização de spin obtido neste trabalho.* 99
- Fig. IV-8.-** *DF do sistema Fe-Al com polarização de spin, incluindo o $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ obtidos por (A) cálculo ab-initio e (B) ajuste experimental.* 102
- Fig. IV-9.-** *Momento magnético no Fe nos compostos do Fe-Al, como função do número de átomos de Al na sua primeira vizinhança.* 107
- Fig. IV-10.-** *Diagrama do estado fundamental do sistema Fe-Mo com polarização de spin. A linha vermelha é o equilíbrio heterogêneo.* 110
- Fig. IV-11.-** *Diagrama de fases do sistema Fe-Mo com polarização de spin.* 111
- Fig. IV-12.-** *Diagrama de fases do sistema Fe-Mo obtido por termodinâmica computacional, com o formalismo CALPHAD [60].* 111
- Fig. IV-13.-** *Comportamento do momento magnético no sítio do Fe nos compostos do sistema Fe-Mo, como função do número de átomos de Mo na sua primeira vizinhança.* 113
- Fig. IV-14.-** *Diagrama do estado fundamental para o sistema Mo-Al. A linha pontilhadas de cor preto refere-se ao zero de energia e a de cor vermelha aos equilíbrios heterogêneos.* 117
- Fig. IV-15.-** *Diagrama de fases do sistema Mo-Al obtido neste trabalho.* 117
- Fig. IV-16.-** *Diagrama de fases do sistema Mo-Al obtido experimentalmente [57].* 118
- Fig. IV-17.-** *Sistema ternário Fe_2AlMo , estruturas: (A) $L2_1$, tem as posições I e II de Fe, III de Mo e IV de Al. (B) $F43m$, tem as posições I e IV de Fe, II de Al e III de Mo. Os átomos de Fe estão em vermelho,* 120

Al em azul e Mo em cinza.

Fig. IV-18.-	<i>Análise do sistema ternário, na temperatura 3000 K, baseados nos sistemas binários.</i>	124
Fig. IV-19.-	<i>Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 3000 K.</i>	126
Fig. IV-20.-	<i>Potenciais químicos (μ^*) do Al e Mo na temperatura 3000 K.</i>	128
Fig. IV-21.-	<i>Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2750 K.</i>	129
Fig. IV-22.-	<i>Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2500 K.</i>	129
Fig. IV-23.-	<i>Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2250 K.</i>	130
Fig. IV-24.-	<i>Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2000 K.</i>	130
Fig. IV-25.-	<i>Diagrama de Fase experimentalmente na temperatura 115 °C (1423 K) [57].</i>	132
Fig. IV-26.-	<i>Momento magnético no Fe nos compostos do sistema ternário Fe-Mo-Al, como função do número de átomos de Al na primeira vizinhança.</i>	135
Fig. A-1.-	<i>Densidades de estados totais, LDOS, por célula unitária dos 21 compostos estudados.</i>	157

Lista de Tabelas:

Tab. III-1.-	Números de coordenação $q^{\{\lambda\}}$, coeficientes de Kikuchi-Barker $a^{\{\lambda\}}$ para os sub-clusters do tetraedro irregular BCC. Te-Ir = tetraedro irregular. Ti-Is = triângulo isósceles. 1viz = par de primeiro vizinhos. 2viz = par de segundos vizinhos.	73
Tab. III-2.-	<i>Estruturas baseadas nas probabilidades de ponto.</i>	75
Tab. IV-1.-	<i>Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistema binário Fe-Al, sem polarização de spin.</i>	89
Tab. IV-2.-	<i>Sistema Fe-Al, sem polarização de spin: energia de formação ($^f E$), por átomo, em diferentes unidades.</i>	90

Tab. IV-3.-	<i>Sistema Fe-Al sem polarização de spin: dados de entrada para o CVM em unidades de $k_B K$.</i>	90
Tab. IV-4.-	<i>Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN-97 do método FP-LAPW para o sistema binário Fe-Al, com polarização de spin.</i>	95
Tab. IV-5.-	<i>Sistema Fe-Al, com polarização de spin: energia de formação ($^f E$), por átomo, em diferentes unidades.</i>	95
Tab. IV-6.-	<i>Sistema Fe-Al, com polarização de spin: dados de entrada para o CVM em unidades de $k_B K$.</i>	97
Tab. IV-7.-	<i>Momento Magnético do Fe nos compostos do sistema Fe-Al, em unidades de μ_B. Os valores experimentais, quando disponíveis são apresentados.</i>	98
Tab. IV-8.-	<i>Comparação quantitativa da temperatura (K) dos diferentes diagramas de fases calculados do sistema Fe-Al com o valor experimental.</i>	104
Tab. IV-9.-	<i>Comparação do parâmetro de rede nos compostos do sistema Fe-Al, em unidades de Ångstroms (Å). Os valores experimentais, quando disponíveis são apresentados.</i>	105
Tab. IV-10.-	<i>Momento magnético no sítio de Fe nas posições indicadas.</i>	105
Tab. IV-11.-	<i>Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistema binário Fe-Mo, com polarização de spin.</i>	109
Tab. IV-12.-	<i>Energia de formação ($^f E$), por átomo, em diferentes unidades para o sistema binário Fe-Mo com polarização de spin.</i>	109
Tab. IV-13.-	<i>Dados de entrada do sistema Fe-Mo, com polarização de spin, para o CVM em unidades de $K k_B$.</i>	110
Tab. IV-14.-	<i>Parâmetro de rede em unidades de Ångstroms (Å) e momento magnético, no sítio do Fe, em unidades de magneton de Bohr (μ_B) para o sistema Fe-Mo. O valor entre parênteses é experimental.</i>	112
Tab. IV-15.-	<i>Parâmetro de rede, em Ångstroms (Å), para o sistemas Mo-Al.</i>	114

Tab. IV-16.-	<i>Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistema binário Mo-Al.</i>	115
Tab. IV-17.-	<i>Energia de formação ($^f E$), por átomo, do sistema Mo-Al.</i>	115
Tab. IV-18.-	<i>Sistema Mo-Al: dados de entrada para o CVM em unidades de $k_B K$.</i>	116
Tab. IV-19.-	<i>Resumo dos parâmetros de entrada do CVM dos sistemas binários.</i>	119
Tab. IV-20.-	<i>Posições dos átomos para os sistemas ternários.</i>	121
Tab. IV-21.-	<i>Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistemas ternário Fe-Mo-Al, com polarização de spin.</i>	122
Tab. IV-22.-	<i>Energia de formação ($^f E$), por átomo, do sistema Fe-Al-Mo.</i>	122
Tab. IV-23.-	<i>Dados de entrada para o CVM do sistema Fe-Al-Mo.</i>	123
Tab. IV-24.-	<i>Composição das fases em equilíbrio $L2_1$ e $A2$ em torno do ponto (15) da Figura IV-19.</i>	127
Tab. IV-25.-	<i>Parâmetro de rede em unidades de Ångstroms (Å) e momento magnético em unidades de magneton de Bohr (μ_B), no sítio de Fe, para os 6 compostos do sistema Fe-Al-Mo.</i>	135

Lista de Símbolos:

DF	Diagramas de fases.
c-T	Composição por temperatura.
CVM	Método Variacional de <i>Clusters</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>

KS	Equações de Kohn-Sham.
LDA	<i>Local Density Approximation.</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation.</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
FP-LAPW	<i>Full-Potential Linear Augmented Plane Wave</i>
WIEN97	Código do método FP-LAPW.
LMTO	<i>Linear Muffin Tin Orbitals.</i>
FP-LMTO	<i>Full-Potential Linear Muffin Tin Orbitals.</i>
TB-LMTO-ASA	<i>Tight-binding Linear Muffin Tin Orbital – Atomic Sphere Approximation.</i>
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
ASW	<i>Augmented Spherical Wave</i>
CE	<i>Real-space cluster expansion</i>
CALPHAD	<i>Calculation of Phases Diagram</i>
MC	Método de Monte Carlo
ABW	Aproximação de Bragg-Williams
T _c	Temperatura crítica de ordenamento.
T _F	Ponto de fusão
\hat{T}_e	Operador energia cinética dos elétrons.
\hat{T}_N	Operador energia cinética dos núcleos.
\hat{V}_{NN}	Operador energia potencial da interação dos núcleos.
\hat{V}_{Ne}	Operador energia potencial da interação dos elétrons com os núcleos.
\hat{V}_{ee}	Operador energia potencial da interação dos elétrons.

$T_s[\rho]$	O funcional energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes.
$E_c[\rho]$	Energia da interação Coulombiana entre os elétrons.
$E_{xc}[\rho]$	Funcional energia de troca-correlação.
$\varepsilon_{xc}(\rho)$	Energia de troca-correlação.
$\rho(\vec{r})$	densidade de carga uniforme dos elétrons.
$V^{efe}[\rho(\vec{r})]$	Energia potencial efetiva.
E_T	Energia total.
$^f E$	Energia de formação.
$\Delta^f H$	Entalpia de formação.
$\vec{\sigma}$	Uma configuração.
$\rho(\vec{\sigma})$	Probabilidade de um <i>cluster</i> .
ν_{tot}	Número total de probabilidades configuracionais.
ν_p	Número de somatórias parciais.
G	Energia de Gibbs.
G_m	Energia de Gibbs molar.
H	Entalpia.
S	Entropia.
μ	Potencial químico.
$\{x_j\}$	Frações molares dos componentes.
Ω_{GP}	Potencial Grande-canônico.
$\{\Lambda\}$	Ensemble micro-canônico.

$q^{\{\lambda\}}$	Número de coordenação do <i>cluster</i> $\{\lambda\}$.
$a^{\{\lambda\}}$	Coefficientes de Kikuchi-Barker.
$\rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$	Probabilidade da configuração $\{i, j, k, l\}$ sobre $\{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$.
U	Energia interna do sistema.
$\mathcal{E}_{magnética}$	Energia magnética do sistema.
$\mathcal{E}_{configuracional}$	Energia configuracional do sistema.
FCC ou CFC	<i>Face centered cubic</i> - cúbica de face centrada
BCC ou CCC	Body centered cubic – cúbica de corpo centrado.
Ry	Rydberg
KJ/mol	kilo Joule/mol
$k_B K$	Kelvin vezes constante de Boltzmann.
K_B	Constante de Boltzmann: 8.3145 J/mol-K
Fm	Ferromagnética.
Pm	Paramagnética.
Afm	Anti-ferromagnético
μ_B	Magneton de Bohr.
g	Razão giromagnética.

RESUMO

Os métodos de primeiros princípios dentro da Teoria do Funcional Densidade têm se desenvolvido bastante, devido aos avanços computacionais ocorridos nas últimas décadas. Por outro lado, a Termodinâmica e a Mecânica Estatística têm representado um papel importante na compreensão da Física de Materiais, em especial no estudo dos materiais intermetálicos ordenados. A aliança entre estas duas abordagens têm se tornado cada vez mais factível, uma vez que os cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios são hoje capazes de proporcionar resultados extremamente precisos para energias de formação de compostos estequiométricos. É dentro deste contexto que neste trabalho investigamos o diagrama de fases composição-temperatura do sistema Fe-Al-Mo, na estrutura cúbica de corpo centrado utilizando o método *Full-Potential Linear Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) aliado ao Método Variacional de *Clusters* (CVM) na aproximação do tetraedro irregular. Através do método FP-LAPW determinamos a energia total de configurações cristalinas do sistema Fe-Mo-Al cúbico de corpo centrado. Estes valores são utilizados como parâmetros de entrada do CVM para a determinação do potencial termodinâmico do sistema em suas diferentes fases e os correspondentes equilíbrios entre estas fases em função da composição e da temperatura, ou seja, o diagrama de fases do sistema. Embora o Fe-Al tenha grande interesse tecnológico, o seu comportamento magnético é bastante complicado e normalmente mal descrito pelos métodos de cálculos usuais. Este trabalho procura enfrentar este problema com ferramentas “estados de arte” e apontam para as limitações inerentes ao procedimento geral aqui utilizado.

ABSTRACT

First-principles methods within the framework of Density Functional Theory, have been developed sufficiently, due to the computational advances occurrences in the last decades. On the other hand, the Thermodynamics and the Statistical Mechanics have represented an important role in the understanding of the Physics of Materials, in special in the study to ordered intermetallic compounds. The alliance between these two approaches has become each more feasible with the time due to the fact that electronic structure calculations of first principles are today to provide almost exact results for the formations energies of stoichiometric compounds. It is inside of this context that in this work we investigate the composition-temperature phases diagram of the Fe-Al-Mo system, in the body centered cubic structure (BCC), using the Full-Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method allied to the Cluster Variation Method (CVM) in the irregular tetrahedron approximation. Through the FP-LAPW method we determined the total energy of crystalline configurations of BCC Fe-Mo-Al system. These values are used as input parameters of the CVM for the determination of the thermodynamic potential of the system in its different phases and corresponding to the equilibria between these phases as a function of the composition and the temperature, that is, the phase diagram of the system . Although the Fe-Al has great technological interest, its magnetic behavior is complicated and badly described by the methods used in the actual ab-initio calculations. This work faces this problem with state-of-art tools and points to the inherent limitations of the general procedure used here.

INTRODUÇÃO

A metalurgia moderna é um vasto campo de pesquisa onde tem havido um rápido avanço tecnológico nos últimos tempos. A busca por novos materiais com propriedades interessantes é atrativa tanto do ponto de vista tecnológico quanto do acadêmico. O crescente aprimoramento de técnicas experimentais que permitem a confecção e a análise de uma vasta gama de sistemas sólidos, tem renovado e estimulado o estudo teórico dos mesmos [1]. Dentre estes novos materiais, os chamados materiais intermetálicos têm recebido a atenção das engenharias nas últimas décadas devido a uma série de características únicas que os tornam particularmente atraentes para aplicações a temperaturas altas e moderadas ($600\text{K} \leq T \leq 1200\text{K}$), tornando-se possíveis concorrentes dos aços inoxidáveis [2]. Um passo importante no desenvolvimento destes materiais é o conhecimento do diagrama de fases (**DF**) dos respectivos sistemas principalmente na forma de diagramas composição por temperatura (**c-T**) [3]. Pesquisadores em ciências de materiais estão acostumados a pensar em **DF** na forma **c-T**. No entanto, outras variáveis (pressão total ou parcial, potencial químico, etc) podem ser expressas nos **DF** [4].

A termodinâmica clássica tem sempre representado um papel fundamental na física do estado sólido, no contexto de que as propriedades dos materiais, tais como compostos metálicos, cerâmicos ou semi-condutores, podem ser descritos como uma função de temperatura, pressão e composição por meio de potenciais termodinâmicos como o potencial de Gibbs [5]. O estado de equilíbrio de um sistema é determinado pela competição entre as diferentes formas nas quais os componentes do sistema⁽¹⁾ podem ser arranjados no espaço visando minimizar seu potencial termodinâmico. Estes diferentes arranjos são por definição as fases que compõem o sistema. O formalismo de fases foi estabelecido por Gibbs [5, 6], tendo mais de 100 anos de idade. Apesar disto apenas a popularização dos computadores permitiu o cálculo em larga escala de **DF** criando uma disciplina conhecida como “termodinâmica computacional”. Dentre os métodos usados

⁽¹⁾ Aqui entendido como qualquer grau de liberdade configuracional do sistema, por exemplo: estados de *spin*, de ionização ou simplesmente componentes.

na termodinâmica computacional o Método Variacional de *Clusters* (CVM) [7] adquire importância excepcional no contexto do cálculo de diagramas de fases por métodos de primeiros princípios devido à identidade com o método de expansões de *clusters* [8].

Sabemos hoje que grande parte das propriedades físicas da matéria provém da interação entre átomos ou moléculas e que os elétrons são responsáveis por uma série de fenômenos importantes em sólidos. São os elétrons que determinam se um sólido é condutor, semi-condutor ou isolante e são responsáveis pelas propriedades de transporte. O cálculo da estrutura eletrônica de um material que fornece a descrição dos seus estados eletrônicos é portanto de fundamental importância. Para este tipo de cálculo, atualmente temos uma grande variedade de métodos cujo objetivo é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. Nos referiremos nesta tese aos denominados métodos *ab-initio* [9] também chamados “de primeiros princípios” dentro da teoria do funcional densidade (*Density Functional Theory* - DFT) [10] quer seja na aproximação da densidade local [11] (*Local Spin Density Approximation* – LSDA, quando por *spin*) ou na aproximação de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) nas suas diferentes parametrizações. Nestes métodos (definido o funcional) não há parâmetros ajustáveis para a obtenção das propriedades estruturais e/ou eletrônicas sendo que os dados de entrada necessários são apenas os números atômicos (Z) e as posições atômicas no cristal, do(s) elemento(s) que constituem o sistema. Principalmente, procura-se obter com muita precisão a energia total o que nos permite em princípio obter as demais propriedades físicas relacionadas a ela. Esses métodos tiveram grande desenvolvimento nas última décadas, devido ao enorme avanço nas facilidades computacionais e algoritmos numéricos utilizados para o cálculo. Atualmente os esforços para melhorar as aproximações para os funcionais dentro do DFT, uns com mais sucesso que outros, constituem uma vasta área de pesquisa. Por exemplo, neste trabalho utilizaremos a chamada PBE96 [12]. Dentro da DFT, é interessante a precisão atingida em cálculos de energia total de sistemas periódicos metálicos, realizados utilizando o método *Full-Potential Linear Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) na versão do código computacional WIEN-97 desenvolvido pelo grupo de P. Blaha e K. Schwarz em Viena na Áustria [13].

Com estas duas ferramentas, FP-LAPW e CVM bastante desenvolvidas, cada uma em sua linha de pesquisa, pretendemos estudar o **DF** na forma composição em função da temperatura, **c-T**, do sistema Fe-Al-Mo. Este é um estudo multidisciplinar que envolve Engenharia de Materiais, Mecânica Estatística e Física Quântica. Nesta mesma linha, alguns sistemas metálicos foram estudados por S.H. Wei *et. al* [14]. Um procedimento análogo foi recentemente utilizado por L. Kühn para o estudo de semicondutores utilizando porém outras ferramentas [15]. Porém este estudo computacional para o sistema Fe-Al-Mo é completamente inédito na literatura mundial. Procuramos assim delimitar as exigências mínimas necessárias para validar tal procedimento além do estudo do material em si, que é bastante controverso.

O trabalho está organizado da seguinte forma:

No **capítulo 1** discutiremos a metodologia utilizada para fazer os **DF c-T** assim como discutiremos a escolha do sistema estudado. No **capítulo 2** abordaremos de forma bastante sucinta o método FP-LAPW na versão de WIEN-97, que foi utilizados em nossos cálculos. No **capítulo 3** abordaremos o método CVM, inicialmente através de alguns conceitos básicos. No **capítulo 4** discutiremos os nossos resultados iniciando pelos sistemas binários (Fe-Al, Fe-Mo e Mo-Al) e depois o sistema ternário Fe-Al-Mo. Finalmente no **capítulo 5** apresentamos nossas conclusões.

Sendo que o desenvolvimento desta tese corresponde a um esforço interdisciplinar nas áreas de Física e Engenharia Metalúrgica, no Apêndice “A” apresentaremos alguns conceitos básicos que são utilizados na Engenharia Metalúrgica.

CAPÍTULO 1

METODOLOGIA E SISTEMA ESTUDADO

Iniciaremos este capítulo expondo a metodologia utilizada para obter **DF** na representação, **c-T**. Depois indicaremos o que nos motivou a escolher o sistema estudado, fazendo uma descrição dos trabalhos que consideramos mais relevantes sobre este sistema.

1.1. Metodologia.

DF são representações gráficas entre duas ou mais variáveis (termodinâmicas) de estado que associam a cada ponto ordenado (ou seja a cada estado do sistema) a fase correspondente ao equilíbrio homogêneo ou fases correspondentes ao equilíbrio heterogêneo para este estado. Os **DF** são de grande interesse prático na Ciência dos Materiais. Um método tradicional para a determinação de **DF** envolve a elaboração de diversas ligas com composição diferentes e cobrindo toda a região que se deseja estudar no **DF**. Amostras são retiradas de cada liga e tratadas a diferentes temperaturas (tipicamente $500^{\circ}\text{C} < T < 1200^{\circ}\text{C}$) por um tempo suficiente (tipicamente até 740 horas) para que o equilíbrio seja estabelecido. A microestrutura de cada amostra na temperatura de equilíbrio (ou seja quais fases, com que composição e em que quantidade, estão presentes na amostra) é investigada, por exemplo, por têmpera (resfriamento brusco em um meio como água ou salmoura com o objetivo de se “congelar” o estado de alta temperatura) e análise metalográfica de onde se obtém o **DF** na representação **c-T** através da comparação entre as microestruturas obtidas para equilíbrios de composição e temperaturas similares. Esta metodologia foi utilizada, por exemplo, para se obter o **DF c-T** do sistema Ti-Fe [16].

Uma alternativa a este procedimento é utilizar outros métodos experimentais (difração de raios-X, difração em altas temperaturas, microscopia eletrônica de transmissão, etc) combinados a modelos termodinâmicos, tais como CVM, método de Monte Carlo (MC) [17], formalismo de CALPHAD (*Calculation of Phases Diagram*) [18], etc. Isto é, se utilizam resultados obtidos por métodos experimentais, tais como atividade química dos componentes, energia de formação em função da composição, temperatura crítica de ordenamento (T_c), etc., como dados de entrada para um formalismo teórico onde se obtém o respectivo **DF**. Esta combinação é possível devido à chamada “autoconsistência” termodinâmica: Um modelo termodinâmico capaz de reproduzir o diagrama de fases do sistema deve automaticamente reproduzir outras propriedades termodinâmicas e vice-versa [19]. Na Figura I-1 representamos esquematicamente este procedimento. Esta metodologia recebe o nome de termodinâmica computacional. Este termo, foi cunhado no Instituto Real de Tecnologia (KTH) de Estocolmo, Suécia na década de 90, onde corresponde a uma cátedra do departamento de metalurgia física. Vem se popularizando continuamente e está sendo adotado em diversos grupos dedicados à física dos materiais e à metalurgia física no mundo, principalmente na Ásia e na Europa. No Brasil existem alguns grupos de termodinâmica computacional em fase inicial de formação, com especial destaque para os grupos da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, da Escola de Engenharia Metalúrgica e Industrial de Volta Redonda e da Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro [42-A].

Como exemplo, entre os inúmeros trabalhos, citaremos a título de ilustração duas publicações que utilizam a termodinâmica computacional.

1. C.E. Dahmani *et al.* estudaram o **DF** do sistema Ni-Pt [20]. Foram utilizados difração de raios-X e medidas *in situ*⁽¹⁾ da resistividade elétrica para a determinação das temperaturas de transformação das fases $L1_0$ ⁽²⁾ e $L1_2$ ⁽²⁾ na fase desordenada FCC-Al⁽²⁾. As temperaturas de Curie foram medidas para fases ordenadas e desordenadas. O método termodinâmico utilizado foi o CVM. Os autores indicam que o método da

⁽¹⁾ Termo em latim que significa “no local”, refere-se fundamentalmente a medidas feitas nas condições de solitação da amostra para a qual ocorrem os fenômenos que estão sendo estudados. No presente caso refere-se a medidas de resistividade elétrica em altas temperaturas.

aproximação de Bragg-Williams (ABW) [21 e 22] não reproduz a transição de primeira ordem na estequiometria AB. O resultado do CVM, mostra uma boa concordância na topologia do diagrama com o observado experimentalmente. O máximo das linhas de separação das fases, os valores das temperaturas também estão em boa concordância com os valores obtidos experimentalmente. É importante ressaltar que esta concordância é consequência do ajuste dos parâmetros e, portanto, não é surpreendente.

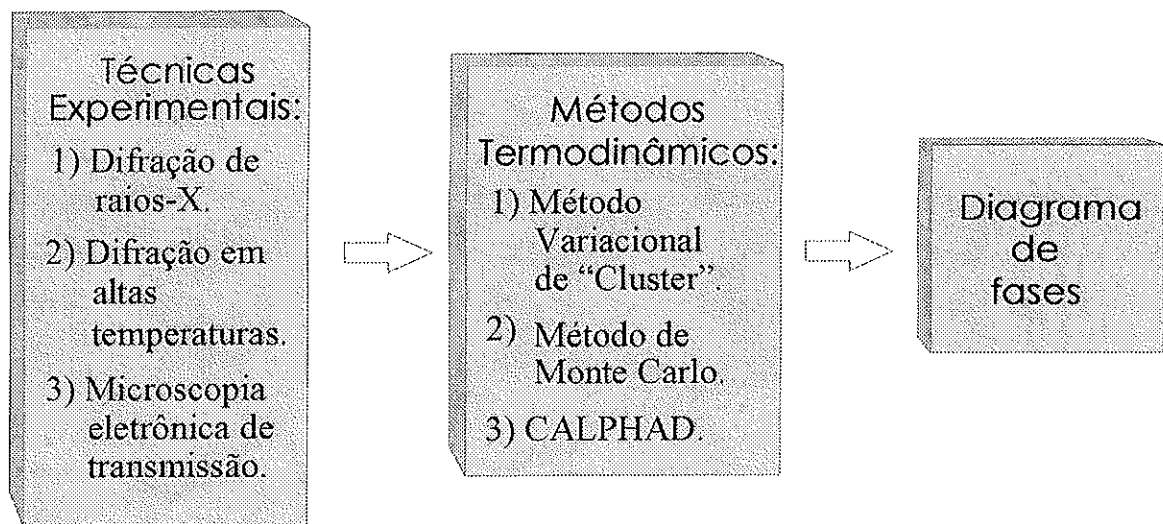


Figura I-1.- Termodinâmica computacional.

2. N. Dupin *et. al.* estudaram o DF do sistema ternário Al-Cr-Ni [23]. Foi utilizado o formalismo CALPHAD para o cálculo do DF. Neste trabalho são modeladas com uma única equação a fase desordenada BCC-A2⁽²⁾ e a fase ordenada B2⁽²⁾.

O formalismo CALPHAD é frequentemente utilizado na indústria para fazer o DF c-T, estando incluído no formalismo geral da termodinâmica computacional. Uma grande porcentagem de diagramas de fases (binários e ternários) que existem na literatura foram feitos utilizando esta metodologia, isto é, combinando resultados experimentais e modelos termodinâmicos incluídos no formalismo CALPHAD [24]. Note-se que, o termo

⁽²⁾ Corresponde à notação de Strukturbericht, que está indicado no Apêndice "A".

CALPHAD é também utilizado como nome de uma revista de publicação seriada. O formalismo CALPHAD mistura uma grande quantidade de resultados experimentais, e os modelos ali incorporados utilizam uma grande quantidade de parâmetros (chamados de “parâmetros livres”) para obter os **DF**. Os modelos incorporados neste formalismo são baseados em expansões polinomiais de energia livre de excesso^[Apêndice “A”] com diferentes graus de sofisticação. Estes modelos produzem algoritmos extremadamente rápidos, necessários para o modelamento de processos envolvendo sistemas de interesse tecnológico (o que usualmente corresponde a sistemas multicomponentes, isto é com cinco ou mais componentes), porém a sua simplicidade resulta em pouca consistência física. Por exemplo, mostra-se que determinadas equações ainda quando obedecem à relação de Gibbs-Duhem, estando incorretas no significado termodinâmico [25].

A introdução de modelos com um embasamento físico mais consistente no formalismo CALPHAD, tem sido proposta na literatura [26]. As justificativas para isto são: uma maior confiança nas extrapolações da energia livre molar de Gibbs de uma determinada fase para regiões do diagrama inacessíveis ao experimento, um maior grau de autoconsistência termodinâmica⁽³⁾ e principalmente uma maior compatibilidade com os métodos de primeiros princípios. Um destes modelos com maior embasamento físico é o CVM.

Paralelamente a estes desenvolvimentos os avanços obtidos nos métodos de primeiros princípios, permitiram determinar com grande precisão propriedades estruturais (parâmetro de rede, energia total, etc.) e eletrônicas (densidade de estados, etc.) de um sistema qualquer partindo apenas do número de elétrons (Z) de cada componente desse sistema e suas respectivas posições no cristal, como esta indicado esquematicamente na Figura I-2.

A continuação lógica destes desenvolvimentos é a combinação dos dois procedimentos, a termodinâmica computacional e os métodos *ab-initio*, com os resultados dos últimos substituindo parcial ou totalmente os resultados experimentais requeridos para o primeiro.

⁽³⁾ Demonstrada pela necessidade de um menor número de parâmetros do modelo para a descrição da mesma quantidade de informação.

Através de uma aliança entre o modelo termodinâmico (da termodinâmica computacional) com os métodos *ab-initio* poderemos, em princípio, obter os diagramas de fases de um determinado sistema conhecendo apenas o número de elétrons de cada componente do sistema e sua respectiva posição no cristal, como está esquematizado na Figura I-3.



Figura I-2.- Métodos de primeiros princípios, dentro da DFT.

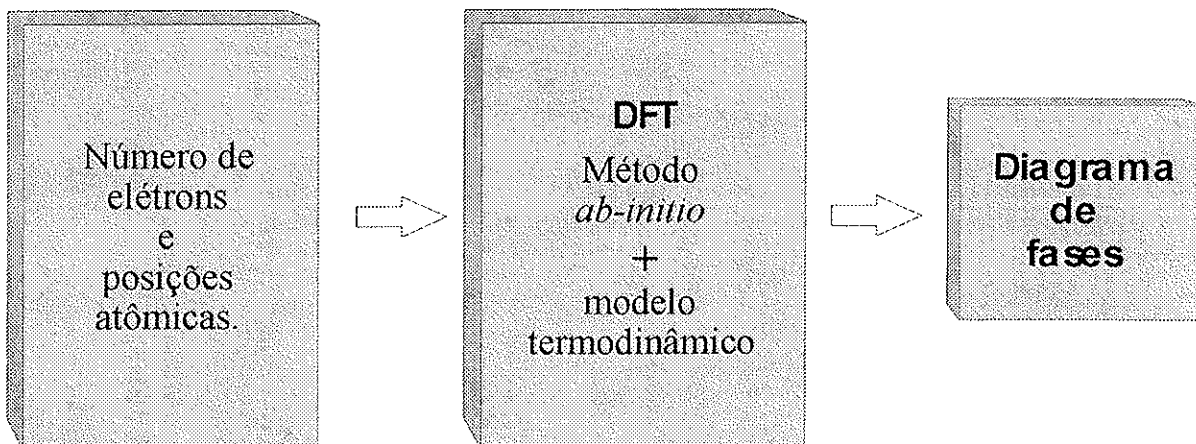


Figura I-3.- Aliança dos métodos apresentados nas figuras I-1 e I-2.

Esta metodologia foi denominada termodinâmica de primeiros princípios em uma revisão feita por De Fontaine [27]. No entanto, as atividades de pesquisa usando esta metodologia são muito anteriores a esta data. Uma palavra de cautela deve ser dita a

respeito destas nomenclaturas: o desenvolvimento destas atividades de pesquisa é razoavelmente recente e alguns termos ainda não estão consolidados na literatura. Tal é o caso do termo acima, já que diversos trabalhos que se encaixam na definição de De Fontaine não o mencionam. No presente trabalho adota-se integralmente a definição dada por este autor. A seguir indicaremos alguns destes trabalhos, entre os inúmeros que existem na literatura, a título de ilustração.

3. M. Sluiter *et al.* estudaram o **DF** do sistema Al-Li [28]. Foi utilizado o método FP-LAPW combinado com o formalismo CVM. O cálculo do equilíbrio metaestável no sistema Al-Li é interessante do ponto de vista tecnológico por causa da precipitação da fase Al_3Li que é responsável pelo endurecimento de ligas ricas em alumínio. Ligas de Al-Li são de confecção extremamente difícil principalmente devido à alta reatividade com o oxigênio e à alta pressão de vapor do lítio que prejudicam a investigação experimental. Além disto, cálculos de primeiros princípios têm a vantagem de fornecer uma visão mais transparente das transições ordem-desordem observadas no sistema. Devemos ressaltar que a metodologia utilizada nesta publicação é a mesma utilizada no presente trabalho. O que nos diferencia, é que trabalhamos um sistema ternário tendo o Fe como um elemento de nosso sistema o que permitirá analisar o efeito do magnetismo, sobre o **DF**.
4. Mark Asta *et al.* estudaram o **DF c-T** do sistema Ti-Al baseado na estrutura FCC [29]. Foi utilizado o método de primeiros princípios *Full-Potential Linear Muffin Tin Orbitals* (FP-LMTO) com o CVM. Os compostos intermetálicos ordenados encontrados no sistema Ti-Al são particularmente promissores para aplicações aeroespaciais porque, além de possuírem alta resistência mecânica em alta temperatura, na concentração equiatômica (50% de cada componente) são menos densos do que as super ligas à base de Ni, usadas tradicionalmente para estas aplicações. O interesse em se desenvolver um estudo por termodinâmica de primeiros princípios neste caso, é causado pela dificuldade de obtenção destas ligas. Isto ocorre devido à tendência de absorção de oxigênio e nitrogênio da atmosfera, o que tem forte influência sobre os equilíbrios entre as fases do sistema [30]. Um ano mais tarde, Mark Asta [31]

apresenta novamente o diagrama de fases (**c-T**) do mesmo sistema, Ti-Al, mas desta vez baseados nas estruturas FCC e HCP.

5. A. Pasturel *et. al.* estudaram o **DF** Ni-Al baseados na estrutura FCC e BCC [32]. Foi utilizado o método *Linear Muffin Tin Orbitals* (LMTO) e o CVM. O sistema Ni-Al apresenta interesse tanto tecnológico como teórico. Os aluminetos de níquel apresentam propriedades interessantes tais como baixa densidade, elevado ponto de fusão e possuem elevada resistência em altas temperaturas. Além disto a fase $L1_2 - Ni_3Al$ é a base da liga comercial IC-221M que apresenta um incremento da resistência mecânica com o aumento da temperatura, ao contrário do que ocorre para a grande maioria dos materiais. Na parte teórica, no resultado do cálculo *ab-initio*, o estudo da densidades de estados (DOS), é também de interesse para determinar a contribuição da banda *d* do Ni, sobre o sistema Ni-Al. Tem-se evidencia de uma forte hibridização entre a banda *d* do Ni e *p* do Al [33].

Entre os trabalhos que não usam o termo “termodinâmica de primeiros princípios”, mas utilizam esta metodologia, citamos a título de ilustração os seguintes:

6. C. Colinet e A. Pasturel realizaram cálculos teóricos dos sistemas Cu-Ni, Ag-Ni e Au-Ni baseados na estrutura FCC [34]. Estes autores utilizaram o método FP-LMTO juntamente com o CVM para calcular o domo de imiscibilidade^[Apêndice “A”] dos sistemas Cu-Ni, Au-Ni e Ag-Ni, com máximos aproximadamente nas temperaturas 900K, 1200K e 4000K respectivamente. Neste trabalho, foi incrementada mais uma contribuição na energia total, pelo uso do modelo de Debye para calcular a energia livre vibracional.
7. F. Lechermann e M. Fähnle estudaram o **DF** do sistema NiAl baseado na estrutura BCC [35]. Foi utilizado o método *ab-initio real-space cluster expansion* (CE) e o CVM. Neste trabalho mostra-se que quando se considera a contribuição das vacâncias (ou lacunas, na terminologia metalúrgica) para a energia livre, o **DF** é substancialmente modificado. Mostra-se também que a temperatura de transição

B2/A2 prevista está na ordem de 8000 K. Neste trabalho os autores utilizam a denominação “Mecânica Estatística *ab-initio*” para este esquema.

Nesta brevíssimas citações de trabalhos, que correspondem à metodologia chamada “termodinâmica computacional” ou “termodinâmica de primeiros princípios”, pode-se notar que o assunto é objeto de pesquisa bastante intensa com aplicações tanto no domínio tecnológico quanto no acadêmico. Além disso, o procedimento está sendo constantemente aprimorado na tentativa de descrever sistemas cada vez mais complexos. No presente trabalho, utilizamos a “termodinâmica de primeiros princípios”. Obtemos o **DF** utilizando o método *ab-initio* FP-LAPW juntamente com o formalismo CVM. Escolhemos trabalhar com o FP-LAPW, porque é reconhecido na literatura como uma ferramenta eficiente para cálculos de estrutura eletrônica, especialmente para o cálculo da energia total, de sistemas metálicos. A adoção do CVM para o presente trabalho se deve ao fato de ser este um método versátil, que permite calcular facilmente o potencial termodinâmico de sistemas com um número arbitrário de componentes, em oposição às simulações de MC. Além do mais o método de MC por ser numericamente exato, tem um alto custo computacional para a obtenção de propriedades termodinâmicas. Por outro lado o CVM por ser um método aproximado requer um investimento computacional muito menor. Como na literatura as duas metodologias têm fornecido resultados semelhantes (por exemplo, no estudo do sistema Cu-Ag [36], Fe-Al [37], Fe-Si, Fe-Al, Fe-Co, e V-Mn [38] assim como Gd [39]), escolhemos trabalhar com o CVM. Recentemente L.G. Ferreira *et. al.*, estudaram tanto o CVM como o MC [40]. Note-se entretanto, que na literatura também se encontram críticas com relação ao uso do CVM. Alguns autores o consideram muito “lento” para as aplicações comerciais, que exigem a realização de diversos cálculos de equilíbrio em curto espaço de tempo, advogando o uso dos métodos do formalismo CALPHAD [41]. Outros autores já consideram o CVM como “muito simplificado”, advogando o uso de algoritmos de MC no cálculo das propriedades termodinâmicas.

No futuro próximo, com o aprimoramento e ganho em eficiência nestas duas metodologias FP-LAPW e CVM, esperamos que a termodinâmica de primeiros princípios possa vir a ser de utilidade em aplicações comerciais.

1.2. Escolha do sistema estudado.

Os materiais intermetálicos ordenados, utilizados para “fins estruturais”, e em particular os aluminetos de metais de transição têm atraído a atenção do circuito das engenharias nas últimas décadas devido a uma série de características únicas que os tornam particularmente atraentes para aplicações a temperaturas altas e moderadas [29, 2 e 42]. Entre estas pode-se citar:

- A) alta estabilidade estrutural devido às estruturas cristalinas complexas (em comparação às ligas metálicas desordenadas) e altas temperaturas de fusão;
- B) boa resistência específica devido aos altos teores de alumínio, que reduzem a densidade do material;
- C) de boa a excelente resistência à oxidação, à carbonetação e à sulfetação devido à formação de camadas passivantes compostas de óxidos de alta entalpia de formação (nos aluminetos: Al_2O_3).

Segundo S.C. Deevi *et. al* “... aluminetos de Ni e Fe possuem concentrações suficientemente elevadas de Al (isto é, da ordem de 8 até 32% de peso) para formar uma camada de alumina contínua e aderente. Em contraste, quase 98% de ligas e super-ligas capazes de operar acima de 700°C em ambientes oxidantes contém menos que 2% de peso do Al e invariavelmente o Cr em concentrações ao redor de 18% de peso para promover resistência da oxidação. As ligas que contêm Cr formam Cr_2O_3 na exposição ao ar ou ao oxigênio e a dissociação de Cr_2O_3 para CrO_3 limita sua resistência à oxidação até 950°C ” [43]. A estas propriedades favoráveis, que tornam estes materiais possíveis concorrentes dos aços inoxidáveis para aplicações em alta temperatura, contrapõe-se uma baixa ductilidade^[Apêndice “A”] e tenacidade^[Apêndice “A”] em temperatura ambiente [29, 2 e 42]. Entre os materiais intermetálicos ordenados, atualmente em desenvolvimento, podemos citar: as ligas baseadas no sistema Ti-Al [2] que apresentam densidades ainda mais reduzidas, mesmo em relação aos outros intermetálicos e as ligas baseadas no sistema Ni-Al, principalmente na forma da fase B2 (NiAl) que é estável em uma ampla faixa de composições e temperaturas [35]. Entretanto, tanto o Ni como o Ti são o que se costuma denominar de “materias-primas estratégicas” para as quais há reservas minerais

limitadas no mundo, tornando-se materiais de alto custo intrínseco [42]. Acrescente-se a isto o alto custo de produção destas ligas. Isto se deve ao fato de que o Ti-Al apresenta alta afinidade por nitrogênio e oxigênio, às altas temperaturas de processamento e o Ni-Al apresenta elevada fragilidade a frio. A consequência disto é que estas ligas são adequadas apenas para a produção de componentes de alto valor agregado, tipicamente na indústria aero-espacial. Por outro lado o Fe é abundante na natureza, quer seja na forma de reservas minerais ou na forma de sucata, o que contribui para uma forte redução do custo intrínseco. Neste sentido, o sistema Fe-Al, abre uma “janela de mercados” na concorrência comercial com os aços inoxidáveis e com as “superligas” à base de níquel e de cobalto para uso em altas temperaturas [42]. Isto justifica o investimento em pesquisa e desenvolvimento deste material e o presente trabalho se insere neste esforço.

Sabe-se que o sistema Fe-Al tem boas propriedades mecânicas a quente⁽⁴⁾, que fazem dele um candidato para aplicações estruturais em ambientes hostis (por exemplo, atmosferas oxidantes) e em temperaturas intermediárias [44]. Exemplos de aplicações são: (i) a Aeronáutica, nas construções de palhetas de turbinas de aviões, (ii) nas centrais termo-elétricas, nas construções das palhetas de turbinas, (iii) em aplicações automotivas, como válvulas de câmaras de combustão [2]. Estas propriedades são:

- a) baixa densidade, já que a densidade do Al é 2.70 g/cm^3 e a do Fe é 7.86 g/cm^3 [45]; ligas baseadas na fase B2-FeAl apresentam densidades ao redor de 6 g/cm^3 [42];
- b) alta resistência mecânica a temperaturas elevadas (aproximadamente até 800 K) [44];
- c) é resistente à oxidação [44];
- d) tem baixo custo de fabricação [42].

O Fe-Al, além das propriedades mencionadas acima, é considerado um sistema protótipo para estudar as reações de ordenação atômica (configuracional) de ligas do tipo

⁽⁴⁾ Propriedades mecânicas a quente se referem às propriedades medidas acima de temperaturas onde os fenômenos de difusão passam a ser notados, tipicamente da ordem de 50% da temperatura de fusão (absoluta) do material. Para ligas Fe-Al nas composições aqui estudadas estas temperaturas devem ser superiores a aproximadamente 1000 K.

BCC, uma vez que esta é a estrutura estável sobre uma ampla faixa de composição que vai desde o Fe puro até quase 50 at.% Al. [46]. As interações de ordem magnética também são importantes neste sistema. Por exemplo, existe uma controvérsia na literatura entre medidas experimentais e resultados teóricos sobre o sistema FeAl (B2) apresentar ou não magnetismo. Este será um dos aspectos abordados neste trabalho. Entretanto, o sistema Fe-Al tem baixa ductilidade e tenacidade na temperatura ambiente [29], o que nos motiva a investigar um possível aprimoramento neste aspecto deste material.

Existe na literatura uma grande quantidade de trabalhos, enfocando tanto o ponto de vista acadêmico como o tecnológico direcionados a entender os fenômenos envolvidos na deformação plástica do sistema Fe-Al, com o objetivo de contornar esta fragilidade a frio. Alguns indícios sugerem que a transição entre o comportamento dúctil (de alta temperatura) e o frágil (de baixa temperatura) em ligas com a estrutura Fe₃Al (DO₃) está associada à transição de fases de segunda ordem entre a fase DO₃ e a fase B2 [47]. Neste sentido o conhecimento de diagramas de fases destes sistemas é fundamental para a compreensão destes fenômenos.

A seguir mencionaremos alguns trabalhos que consideramos mais relevantes sobre o Fe-Al, referentes especificamente à obtenção dos **DF c-T**. Posteriormente mencionaremos alguns estudos na direção da inclusão de outros elementos para aprimorar este sistema.

1.3. Breve revisão da literatura.

Com relação a resultados experimentais podemos mencionar:

8. P.R. Swann *et al.* estudaram as modificações microestruturais durante a transição de fases entre as fases BCC FeAl e Fe₃Al por meio de microscopia eletrônica de transmissão [48].
9. W. Köster e T. Gödecke [49] investigaram o mesmo sistema por análise térmica (calor de reação, coeficiente de expansão volumétrica e modulo de elasticidade como

função da temperatura) com porcentagem entre 10 e 50% at. de Al para posteriormente determinar o diagrama de fases e confirmar a fase existente entre 22 e 35% at. de Al abaixo de 600 °C.

10. G. Inden e W. Pepperhoff [46] estudaram o sistema Fe-Al na região rica em Fe por difração em altas temperaturas; as temperaturas críticas assim como as medidas de calor específico foram determinadas.

Na linha da “termodinâmica computacional”, podemos citar a título de ilustração os seguintes trabalhos:

11. S.V. Semenovskaya [50] utilizou espalhamento difuso de raios-X na parte experimental e na parte teórica a ABW para traçar o diagrama de fases Fe-Al até 50% at. de Al. Neste trabalho mostraram que os dados obtidos na parte experimental dependem essencialmente da magnetização do sistema (para a energia livre total proveniente da contribuição do Fe) e conseqüentemente afetam dependência sobre a temperatura e concentração no **DF**.
12. C. Bichara e G. Inden [51] utilizaram como parte experimental espalhamento difuso de nêutrons, em 1013 K e como parte teórica o método MC para traçar o diagrama de fases. Esta temperatura foi considerada suficientemente acima da T_C para que os efeitos magnéticos, sobre o **DF**, fossem desprezados.

O sistema Fe-Al (além de ter as propriedades interessantes mencionadas acima) foi também utilizado como sistema teste para formalismos teóricos.

13. B. Dünweg e K. Binder [37] utilizaram o Fe-Al com uma componente magnética, para fazer um estudo comparativo dos métodos ABW, MC e CVM. Como já mencionamos na seção 1.1, este trabalho demonstra que o **DF** obtido através dos métodos MC e CVM são bastante semelhantes e que ambos são substancialmente diferentes do **DF** obtido utilizando a ABW.

14. Um ano mais tarde, 1988, D.A. Contreras *et al.* [52] fizeram uma revisão do estudo comparativo (com o mesmo sistema Fe-Al), utilizando como uma das referências o trabalho de B. Dünweg e K. Binder, mas desta vez utilizando só a ABW e o CVM, concluindo novamente que a ABW não reproduz o diagrama observado experimentalmente.

Objetivando ainda o aprimoramento das propriedades mencionadas acima, o sistema Fe-Al também foi estudado, na literatura, com a inclusão de um terceiro componente. Mencionaremos a seguir alguns destes trabalhos.

15. Sabe-se que o B aumenta dramaticamente a ductilidade de ligas policristalinas baseadas na fase Ni_3Al aumentando a coesão dos contornos de grão. L.M. Pike e C.T. Liu [53] estudaram o efeito do B em ligas Fe-Al e concluíram que o mecanismo de ductilização é diferente nessas ligas em comparação às Ni_3Al .
16. Propriedades mecânicas de várias ligas baseadas numa composição nominal de Fe-Al com 40% at. de Al, na qual foram adicionadas pequenas quantidades de C, Zr, Hf ou B puros ou em várias combinações foram investigadas. Os sistemas estudados foram produzidas pela técnica de extrusão a quente do pó atomizado a gás. Propriedades de tração foram determinadas no intervalo de temperatura de 300 para 1100 K. Foi observado que as adições de Zr e Hf aumentam a resistência até aproximadamente 900 K de temperatura, que foi relacionado a uma combinação do refinamento de grão e o endurecimento por precipitação [54].
17. Dentro da termodinâmica computacional foi estudado o sistema Fe-Al-Ti na estrutura BCC. Várias técnicas experimentais, entre elas a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram utilizadas juntamente com o CVM [55]. Nesse trabalho os autores concluíram que a adição do Ti no sistema Fe-Al na região rica em Fe, estabiliza as fases B2 (FeAl) e $D0_3$ (Fe_3Al), resultando num incremento na temperatura crítica de desordenamento para ambas fases.

18. C. Colinet *et. al.* estudaram o sistema Fe-Co-Al baseado na estrutura BCC [56]. Foram utilizados dados experimentais tais como temperatura crítica e entalpia de formação para obter os parâmetros de entrada para o CVM. Neste trabalho analisaram a transição magnética no **DF**, pelo que cada elemento do sistema foi tratado com polarização de spin ($A \uparrow$ e $A \downarrow$, com $A = \text{Fe, Co e Al}$) no CVM.

No presente trabalho incluiremos como terceiro componente dentro do estudo sistemático do sistema Fe-Al, o Mo. Este, é um elemento interessante para formar ligas ternárias especialmente com aluminetos porque possui ponto de fusão excepcionalmente alto ($T_F = 2623^\circ\text{C}$) e forma fases intermetálicas com numerosos elementos, com alto ponto de fusão. Um exemplo é a fase binária Mo_3Al com $T_F = 2150^\circ\text{C}$ [57]. Além disso, o Mo tem um raio covalente da ordem de 1.30 Å (do Fe é 1.16 Å e do Al é 1.25 Å) [58] e contribuirá para um forte efeito de endurecimento por soluções sólidas. Desta forma, incrementa-se o limite do escoamento^[Apêndice "A"] de material [59]. Adicionando o Mo temos um aumento na densidade do sistema ternário uma vez que ele tem uma densidade de 10.28 g/cm^3 [45]. Neste trabalho é a primeira vez que, do nosso conhecimento um diagrama de fases do sistema ternário Fe-Mo-Al é obtido através da termodinâmica de primeiros princípios. Na Figura I-4, apresentamos o diagrama de fases do sistema Fe-Al, obtido por termodinâmica computacional utilizando o formalismo CALPHAD [60]. Aqui, como em muitos outros diagramas de fases de diferentes sistemas, pode-se distinguir: (a) Uma solução sólida aqui designada como α (para uma estrutura do tipo BCC) e γ (para uma estrutura do tipo FCC) (b) outras estruturas intermetálicas que não sejam BCC ou FCC, mas que têm um intervalo de estabilidade e (c) uma fase líquida.

Chamamos a atenção para o fato de que no presente trabalho só a estrutura sólida do tipo BCC será analisada, tanto para os sistemas binários Fe-Al, Fe-Mo e Al-Mo como para o sistema ternário Fe-Al-Mo, ignorando as outras fases do diagrama. Isto se justifica porque a fase BCC e as estruturas ordenadas dela derivadas (na figura, as fases FeAl e Fe_3Al) dominam uma grande parte do sistema Fe-Al e pode-se prever que ela permanecerá estável em função da adição de Mo em uma ampla faixa de concentrações.

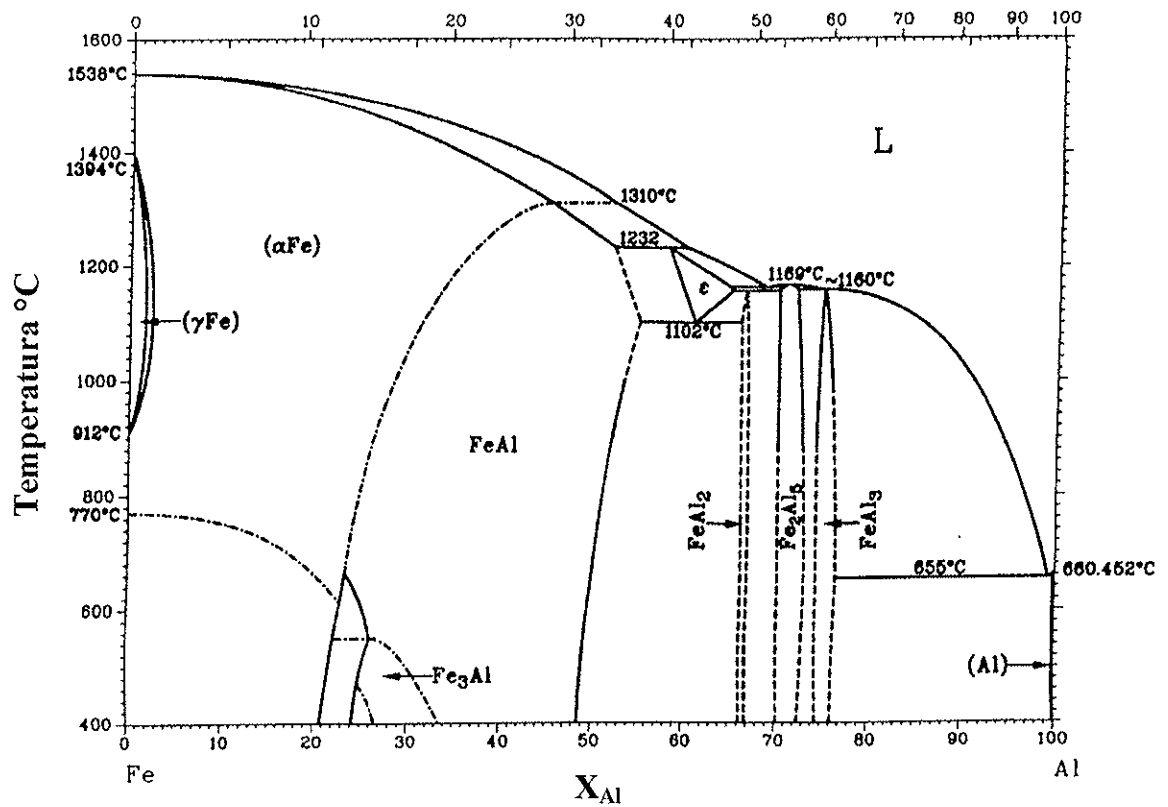


Figura I-4.- Diagramas de fases do sistema Fe-Al, obtido por termodinâmica computacional, com o formalismo CALPHAD [60].

CAPÍTULO 2

MÉTODO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Neste capítulo mencionamos inicialmente as aproximações que são feitas para que a equação de Schrödinger (que envolve muitos corpos num sólido e que conduz na maioria dos casos a uma inviabilidade da sua solução) se converta numa expressão tratável computacionalmente conhecida como conjunto de equações de Kohn-Sham (KS). Este esquema é bastante conhecido na literatura e já foi tratado exhaustivamente em diversos textos [61, 9, 62 e referências que ali estão]. Por este motivo, nos limitaremos a discorrer brevemente sobre o assunto. Posteriormente faremos uma descrição do método de primeiros princípios utilizado neste trabalho, o *Full-Potential Linearized-Augmented-Plane-Wave* (FP-LAPW), que resolve as equações de KS para os compostos estudados. O método FP-LAPW também é bastante conhecido na literatura [63, 64, 13 e referências que ali estão] e sendo assim não é nosso objetivo neste capítulo fazer uma descrição detalhada deste método, mas sim colocar os pontos mais importantes para uma visão geral da abordagem que utilizamos.

2.1. O esquema de Kohn-Sham.

Sabe-se que as propriedades físicas da matéria são devidas às interações entre átomos ou moléculas e que os elétrons são responsáveis por uma série de fenômenos importantes na física do estado sólido. São estas interações que determinam se um sólido é condutor, semi-condutor ou isolante, além de serem responsáveis pelas propriedades de transporte.

O cálculo da estrutura eletrônica de um material é importante no estudo de suas características físicas, assim como de seu comportamento diante de condições externas

como pressão, temperatura, campos elétricos, etc. Ao falar de estrutura eletrônica estamos nos referindo à distribuição dos estados eletrônicos numa dada configuração espacial dos átomos. Para este tipo de cálculo temos atualmente uma grande variedade de métodos que têm como objetivo básico resolver a equação de Schrödinger independente do tempo [9 e 62]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad , \quad (\text{II-1})$$

onde o operador hamiltoniano \hat{H} , para um sistema com m -elétrons e N -núcleos é dado por [9 e 62],

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad . \quad (\text{II-2})$$

Nesta expressão, \hat{T}_e é o operador energia cinética dos elétrons, \hat{T}_N é o operador energia cinética dos núcleos, \hat{V}_{NN} é o operador energia potencial da interação dos núcleos, \hat{V}_{Ne} é o operador energia potencial da interação dos elétrons com os núcleos e, finalmente \hat{V}_{ee} é o operador energia potencial da interação dos elétrons. Estes operadores são definidos por:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^m \nabla_i^2 \quad ; \quad \nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (\text{II-2A})$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (\text{II-2B})$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha, \beta}^N \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} e^2 \quad (\text{II-2C})$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{\alpha}^N \sum_i^m \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} e^2 \quad (\text{II-2D})$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i^m \sum_{i < j}^m \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-2E})$$

Aqui \vec{r} e \vec{R} denotam coordenadas eletrônicas e coordenadas nucleares, respectivamente e o laplaciano foi escrito, por simplicidade, em coordenadas cartesianas.

Para sistemas de muitos corpos, a solução da equação de Schrödinger torna-se extremamente trabalhosa e, na maioria dos casos de interesse, é impossível obter soluções exatas devido ao enorme número de partículas envolvidas, como é o caso de materiais compostos por núcleos e elétrons interagentes. Uma maneira de contornar este problema é a utilização de algumas aproximações que descreveremos brevemente a seguir (uma vez que se acham descritos em livros textos usuais da área).

A primeira aproximação consiste em desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos, esta aproximação é conhecida como “aproximação de Born-Oppenheimer” ou “aproximação adiabática” [65]. Devido à massa dos núcleos ser muito maior do que a do elétron ($m/M \approx 10^{-4}$ a 10^{-5}), os elétrons deslocam-se muito mais rapidamente que os núcleos, justificando o uso desta aproximação. A função de onda total $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ que é a solução da equação de Schrödinger:

$$[\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad , \quad (\text{II-3})$$

pode ser expandida como:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \Phi_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad . \quad (\text{II-4})$$

Consideremos apenas a parte eletrônica da equação de Schrödinger [9 e 62]:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}] \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{II-5})$$

onde não se considera o movimento dos núcleos, e portanto \hat{T}_N é desprezado. Neste caso, a posição nuclear, \vec{R} , não é uma variável dinâmica e sim um parâmetro, e \vec{r} é a variável coletiva da posição eletrônica $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$. A solução da parte eletrônica, equação (II-5), determina um conjunto completo de autovalores $\varepsilon_n(\vec{R})$ e autofunções $\psi_n(\vec{r}, \vec{R})$. Substituindo a equação (II-4) em (II-3) e usando o resultado da parte eletrônica, teremos na aproximação adiabática [62]:

$$[\hat{T}_N + \varepsilon_n(R)] \Phi_n(R) = E \Phi_n(R) \quad (\text{II-6})$$

A energia eletrônica total $\varepsilon_n(R)$, a qual também inclui a repulsão núcleo-núcleo, tem um papel de energia potencial. Desta forma o efeito resultante dos elétrons é acoplar os núcleos juntos, como uma mola, onde, para cada estado eletrônico, esta mola tem uma constante de força diferente. Consequentemente dentro da aproximação de Born-Oppenheimer as equações (II-5) nos dão informações sobre os estados eletrônicos do sistema e as equações (II-6) sobre o movimento nuclear.

A segunda aproximação, tem como objetivo transformar o problema de muitos corpos num problema de um só corpo. Para isto, utilizaremos a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT) de Hohenberg-Kohn [10] no chamado esquema de Kohn e Sham – KS [11] que é constituída basicamente de dois teoremas válidos para um sistema de elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$, que pode ser considerado como um potencial Coulombiano devido aos núcleos. Numa versão bem objetiva os teoremas podem ser escritos como:

1.- “A energia total do estado fundamental de um sistema eletrônico, sob a influência de um campo externo, é um funcional único de sua densidade eletrônica” [10 e 64]

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-7})$$

Note-se que, para um sistema com polarização de *spin*, onde a densidade de carga é formada pela soma das densidades dos *spins up* (\uparrow) e *down* (\downarrow), o funcional energia total será [64]

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad . \quad (\text{II-8})$$

2.- “Esse funcional energia total tem seu valor mínimo para a densidade correta do estado fundamental, levando-se em conta a conservação do número de partículas do sistema”.

O funcional energia total do estado fundamental pode ser escrito na forma,

$$E_T[\rho] = V_{ext}[\rho] + F[\rho] \quad . \quad (\text{II-9})$$

Aqui $V_{ext}[\rho]$ é também um funcional único da densidade eletrônica, expresso em termos do potencial $v_{ext}(\vec{r})$ por

$$V_{ext}[\rho] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad , \quad (\text{II-10})$$

e $F[\rho]$ é um funcional da densidade eletrônica, onde está incluída a energia cinética e os termos de interação elétron-elétron. $F[\rho]$ pode ser escrito como

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_c[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad , \quad (\text{II-11})$$

onde $T_s[\rho]$ denota o funcional energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes, $E_c[\rho]$ é a energia devida a interação Coulombiana entre os elétrons, chamada também de energia de Hartree, dada (em unidades de Hartree, $e^2 = 1$) por

$$E_c[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad , \quad (\text{II-12})$$

e $E_{xc}[\rho]$ é, por definição, o funcional energia de troca-correlação (*exchange-correlation*) para o sistema formado por elétrons interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$. No esquema de KS, em $E_{xc}[\rho]$, além de haver todos os efeitos de muitos corpos, há também uma contribuição devida à energia cinética dos elétrons, já que o termo $T_s[\rho]$ representa apenas a parte da energia cinética devida a um sistema de elétrons não interagentes. Na equação (II-11), o problema do desconhecimento da forma exata de $F[\rho]$ não foi resolvido, mas apenas redefinido, já que a forma exata do funcional $E_{xc}[\rho]$ também não é conhecida.

Com as expressões acima, o funcional energia total fica [62] :

$$E_T[\rho] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] . \quad (II-13)$$

De acordo com o “princípio variacional”, tomando a variação de $E(\rho)$, com o vínculo do número total de elétrons ser fixo, chega-se a [62]:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] - \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho} \right\} d\vec{r} = 0 . \quad (II-14)$$

Aqui $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial de troca-correlação, dado por

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} . \quad (II-15)$$

Ao se estudar um sistema de m -elétrons adota-se o formalismo de uma partícula no qual um sistema é descrito por orbitais $\varphi_i(\vec{r})$. Estes orbitais são preenchidos com dois elétrons cada (num formalismo sem polarização de *spin*), em ordem crescente de suas energias, de tal forma que a densidade eletrônica pode ser escrita em termos de φ_i e de seus complexos conjugados φ_i^* como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^m |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \sum_i^m \varphi_i^* \cdot \varphi_i \quad (\text{II-16})$$

Substituindo a equação (II-16) na equação (II-14) chega-se ao seguinte conjunto de equações de uma partícula, expressa em unidades de Rydberg como:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{efe}[\rho(\vec{r})] \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad , \quad i = 1 \dots m \quad (\text{II-17})$$

Aqui ε_i são as energias de uma partícula relacionadas com os orbitais φ_i e $V^{efe}[\rho(\vec{r})]$ é a energia potencial efetiva, dada por [66 e 67]

$$V^{efe}[\rho(\vec{r})] = V_c[\vec{r}, \rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (\text{II-18})$$

sendo que V_c corresponde à energia potencial eletrostática chamada também de potencial de Coulomb, que contém a interação núcleo-elétron e a interação entre os elétrons, isto é [66 e 67]

$$V^{efe}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad . \quad (\text{II-19})$$

Nesta expressão, o primeiro termo refere-se ao potencial nuclear sobre o elétron em \vec{r} , Z_{α} é o número atômico do núcleo na posição R_{α} , o segundo termo é o potencial eletrostático devido aos demais elétrons e finalmente temos o potencial de troca-correlação.

É assim que a equação de Schrödinger (com resolução inviável na grande maioria dos casos pois representa uma equação para n partículas) se converte num conjunto de n equações, equações (II-17), para uma só partícula (com resolução viável), conhecido como equações de KS. Gostaríamos de ressaltar que as equações de KS são ainda

conhecidas em alguns textos e publicações como “equações de Schrödinger para 1 partícula” ou “equações tipo Schrödinger”.

Para que as equações de KS sejam resolvidas, auto-consistentemente, é necessário conhecer o termo V_{xc} , equação (II-15). Para isto adota-se alguma forma explícita para $E_{xc}[\rho]$. Note-se que se conhecêssemos exatamente E_{xc} e V_{xc} , todos os efeitos de muitos corpos estariam em princípio incluídos. Entretanto na prática isto não é possível, porém existem várias aproximações para este termo [62 e 68]. Neste trabalho apresentaremos duas aproximações mais utilizadas para o termo de troca-correlação, $E_{xc}[\rho]$.

A primeira é a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation* – LDA) com suas diversas parametrizações e extensões para o caso com polarização de *spin* onde é chamada de LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Alguns exemplos são: Hedin-Lundqvist, [69]; Moruzzi, Janak e Williams [70] e Perdew e Wang [71]. Na LDA, assume-se que a variação da densidade de carga, $\rho(\vec{r})$, é suficientemente lenta e o termo $E_{xc}[\rho]$ é dado por [62]:

$$E_{xc}[\rho] = E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (II-20)$$

Aqui o termo $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca-correlação e corresponde à energia, por elétron, de um gás de elétrons interagentes com densidade de carga uniforme $\rho(\vec{r})$.

A segunda, é a aproximação de gradiente generalizada (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) com suas diversas versões. Alguns exemplo são: PW86 [72]; B88 [73]; EV93 [74] e PBE96 [12]. Nesta aproximação, ε_{xc} é função da densidade de carga local e também do gradiente da densidade, ou seja:

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla \rho] d\vec{r} \quad (II-21)$$

O objetivo é fazer uma melhor descrição, com a informação adicional contida no gradiente da densidade de carga.

Para calcular a estrutura eletrônica de um sistema resolvendo as equações de KS é necessário escolher uma aproximação para o $E_{xc}[\rho]$ (LDA ou GGA no caso). No capítulo IV discutiremos esta escolha para o presente trabalho, e nossa opção pelo GGA. Escolhida uma aproximação, as equações de KS são resolvidas em um processo iterativo ou auto-consistente, o que descrevemos a seguir.

Primeiramente, escolhemos uma densidade inicial $\rho^{(0)}$ que vai fornecer o potencial efetivo, equação (II-19), para o sistema estudado. Este potencial, inserido nas equações de KS, (II-17), fornece os estados φ_i , que por sua vez devem produzir uma nova densidade de carga $\rho^{(1)}$ utilizando a equação (II-16). Comparamos as densidades de carga inicial $\rho^{(0)}$ e final $\rho^{(1)}$. Se elas diferirem apenas dentro de um erro pré-estabelecido inicialmente, dizemos que o sistema esta “convergiado”. Caso contrário, utiliza-se $\rho^{(1)}$ no lugar de $\rho^{(0)}$ para o novo processo iterativo, até atingir a convergência. Este procedimento geral cumpre-se para qualquer método que desenvolva as equações de KS auto-consistentemente. Entretanto existem diferentes maneiras de implementar este processo segundo a conveniência e adequação para cada tipo de problema⁽⁵⁾.

As equações de KS, para o caso de um cristal período podem ser reescritas como:

$$[\hat{T} + \hat{V}^{efe}(\vec{r})]\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{n\vec{k}}\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad . \quad (II-22)$$

Aqui $\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ são as funções de onda de Bloch [45] referentes a um estado de vetor de onda \vec{k} que pertence à banda n e $\varepsilon_{n\vec{k}}$ são os auto-valores que fornecem as bandas de energia do sistema estudado. Aqui por simplicidade descreveremos somente o tratamento não relativístico.

Para obter a energia total, dentro da teoria do funcional da densidade, expressaremos o funcional energia cinética, $T_s[\rho]$, a partir das equações de KS.

⁽⁵⁾ Note-se também que através deste processo pode-se obter também os estados desocupados que são porem usualmente não muito bem descritos.

Para isto multiplicamos por φ_i^* a equação (II-22), onde $i = n\bar{k}$, fazendo depois a integração:

$$\int \varphi_i^* \hat{T} \varphi_i d\tau + \int \varphi_i^* \hat{V}^{efe} \varphi_i d\tau = \varepsilon_i \int \varphi_i^* \varphi_i d\tau . \quad (\text{II-23})$$

Por construção (condição de ortonormalidade) a integral do lado direito é igual à unidade e do lado esquerdo \hat{T} e \hat{V}^{efe} são operadores. Em seguida realiza-se a somatória sobre todos os estados ocupados, \sum_i , obtendo-se:

$$\sum_i \int \varphi_i^* \hat{T} \varphi_i d\tau + \sum_i \int \varphi_i^* \hat{V}^{efe} \varphi_i d\tau = \sum_i \varepsilon_i , \quad (\text{II-24})$$

o primeiro termo do lado esquerdo fornece a energia cinética em função da densidade, $T_s[\rho]$ e o segundo termo também se expressa em termos da densidade, equação (II-18). Desta forma a energia cinética fica,

$$T[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int V^{efe}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (\text{II-25})$$

Substituindo a equação acima, (II-25), na equação (II-13) obteremos a energia total, E_T .

Descreveremos nas próximas seções o método FP-LAPW que foi adotado no presente trabalho.

2.2. Descrição do Método FP-LAPW.

O método FP-LAPW desenvolve auto-consistentemente as equações de KS, no esquema descrito na seção anterior e como será detalhado na seção 2.2.5. O FP-LAPW se

desenvolve na mesma linha do método APW (*Augmented Plane Wave*), proposto por J.C. Slater [75] onde o espaço cristalino é dividido em duas regiões e diferentes expansões de base são usadas nessas regiões (Figura II-1). Denotamos por “I”, as regiões que são esferas de raio R não sobrepostas e centradas nas posições atômicas, e por “II”, a outra por ser a região intersticial entre as esferas. Dentro das esferas a base é construída por uma combinação linear de funções radiais vezes harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\hat{r})$, onde ℓ e m são números quânticos orbital e magnético, respectivamente.

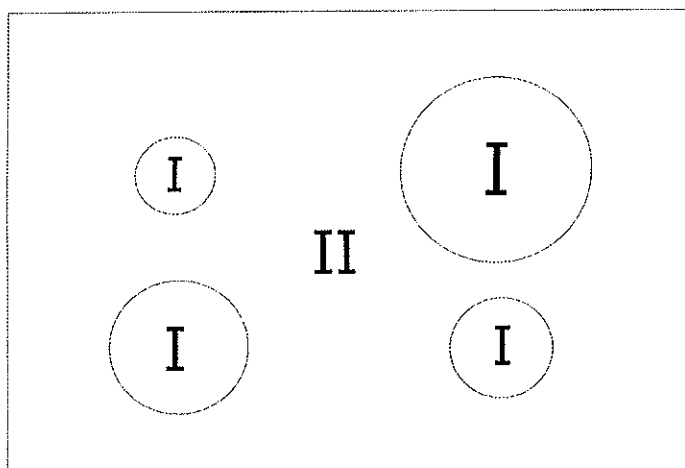


Figura II-1.- Divisão do espaço no FP-LAPW.

No LAPW as funções de base são combinações lineares de uma função radial $u_{\nu\ell}(E_{\nu}, r)$, para cada valor de ℓ , e sua derivada com relação à energia, $\dot{u}_{\nu\ell}(E_{\nu}, r)$, avaliada numa energia fixa E_{ν} , normalmente escolhida no centro da banda correspondente. $u_{\nu\ell}$ é a solução da equação radial [76 e 64]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{\nu} \right\} \cdot r u_{\nu\ell}(r) = 0 \quad , \quad (\text{II-26})$$

onde $V(r)$ é a componente esférica do potencial cristalino dentro da esfera. A função $\dot{u}_{\nu\ell}(E_{\nu}, r)$ satisfaz uma equação semelhante, porém não homogênea.

Na região intersticial (II), onde o potencial é aproximadamente constante, a expansão da função de onda é obtida através de ondas planas, $\exp(i\vec{K}\vec{r})$, onde:

$$\vec{K} = \vec{k} + \vec{G} \quad , \quad (\text{II-27})$$

sendo que \vec{G} é um vetor de translação da rede recíproca e \vec{k} um vetor de onda restrito à parte irredutível da primeira zona de Brillouin. As funções de base do LAPW, $\phi_{\vec{K}}(\vec{r})$, são definidas então como [64 e 67]:

$$\phi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \exp(i\vec{K}\vec{r}) & \dots \dots \dots , \text{para } r \in II \\ \sum_{\ell,m} [A_{\ell,m}(\vec{K})u_{\ell}(E_{\nu},r) + B_{\ell,m}(\vec{K})\tilde{u}_{\ell}(E_{\nu},r)] Y_{\ell,m}(\hat{r}), & \text{para } r \in I \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

Estas funções são usadas para a expansão das autofunções de KS [67] na forma:

$$\psi_{\vec{k},i}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{K}| < K^{wf}} C_i(\vec{K}) \phi_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad . \quad (\text{II-29})$$

Na equação (II-29), o “corte das funções de onda”, K^{wf} , limita o número destes vetores e conseqüentemente a dimensão da base. Na equação (II-28), Ω é o volume da célula, $A_{\ell,m}(\vec{K})$ e $B_{\ell,m}(\vec{K})$ são coeficientes de expansão que são obtidos quando se impõe: a continuidade da função na fronteira da esfera, $r = R$, e a continuidade da derivada da função em $r = R$. Neste tratamento as funções dentro e fora da esfera são resolvidas separadamente, mas devem ser “casadas” na superfície da esfera afim de garantir a continuidade da densidade de carga. O fato de incluir a derivada da função radial, em relação à energia, na expansão da função de onda na região da esfera juntamente com a utilização do parâmetro E_{ν} , no método LAPW, introduz um erro da ordem de $(\varepsilon - E_{\nu})^2$ na função de onda, o qual leva a um erro de $(\varepsilon - E_{\nu})^4$ na energia da banda. É assim que

as “LAPWs” formam uma boa base em um razoável intervalo de energia, permitindo, na maioria dos casos e particularmente em metais, tratar a banda de valência com um único conjunto de E_v e obter as bandas de energia para um determinado ponto \vec{k} da zona de Brillouin. Além disto, pode-se introduzir também os chamados “orbitais locais” [64] para melhorar a base.

2.2.1. Representação da densidade de carga e do potencial.

A eficiência da base do LAPW está na escolha das funções de onda nas duas regiões: expansões em harmônicos esféricos dentro das esferas e expansões em ondas planas na região intersticial. Variações rápidas das funções de onda implicam numa rápida variação da densidade de carga e do potencial, o que requer uma representação igualmente flexível para os mesmos. A solução é também utilizar uma representação dual para a densidade de carga e potencial. Entretanto, a utilização direta desta representação resulta num grande número de coeficientes a serem determinados. Uma maneira de reduzir este número é usar expansões que levem em conta a simetria do sistema. No LAPW, continuando o esquema dual, a expansão na região intersticial é feita em “estrelas” e dentro dos átomos não equivalentes em “harmônicos de rede”. As estrelas, $\Phi_s(\vec{r})$, são definidas como [64]:

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-tR)} \quad , \quad (\text{II-30})$$

aqui R são os componentes rotacionais das operações do grupo espacial e N_{op} é o número de operações do grupo espacial. As harmônicas de rede são definidas por [64]:

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{\ell,m}(r - R_\alpha) \quad , \quad (\text{II-31})$$

sendo R_α a posição do centro do átomo α .

Assim, a densidade de carga é dada por [64]:

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_s \alpha_s \Phi_s(\vec{r}) & , \text{ para } \vec{r} \in II \\ \sum_v \rho_v(\vec{r}) K_v(\vec{r}) & , \text{ para } \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

Coerente com o estabelecido para a expansão da função de onda e para a densidade, o potencial do sistema é descrito por [67]:

$$V^{efe}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{|\vec{G}| \leq G^{\max}} V_{\vec{G}}^{efe} \exp(i\vec{G}\vec{r}) & , \text{ para } \vec{r} \in II \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m, \alpha}^{efe}(r_\alpha) Y_{\ell m}(\hat{r}_\alpha) & , \text{ para } \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

Assim nenhuma aproximação de forma é introduzida. A qualidade desta descrição do potencial total (*full-potential*: FP) é controlada pelo parâmetro de corte G^{\max} para os vetores da rede recíproca \vec{G} .

2.2.2. Solução da equação de Poisson.

O potencial efetivo usado nas equações de KS contém o potencial de troca-correlação e o potencial de Coulomb, $V_c(\vec{r})$, equação (II-18). O $V_c(\vec{r})$ é determinado pela densidade de carga (eletrônica mais nuclear) através da equação de Poisson (em unidades atômicas, $e^2 = 1$) [64 e 77]:

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad , \quad (\text{II-34})$$

e pode ser escrita como uma serie de Fourier [77]:

$$V_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_c(\vec{G}) \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad , \quad (\text{II-35})$$

com [64 e 77]:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{|\vec{G}|^2} \quad . \quad (\text{II-36})$$

Dadas as condições de contorno, a integração da equação (II-34) pode ser executada eficientemente numa pequena região. Entretanto, em geral a solução no espaço real não é uma solução facilmente obtida. A equação de Poisson no espaço recíproco, equação (II-36), tem solução em principio trivial [64]. Infelizmente, no método LAPW, há uma rápida variação da densidade de carga dentro das esferas resultando isto no fato de que a expansão em serie de Fourier, $\rho(G)$ não seja convergente. Para solucionar este problema, D.R. Hamann [78] e E. Wimmer *et al.* [79] desenvolveram um método baseado em potenciais de multipolos com o “problema de Dirichlet” para uma esfera [80]. O esquema consiste em substituir a verdadeira densidade de carga dentro das esferas por uma pseudo-carga, que tenha os mesmos momentos de multipolos e que na sua representação de Fourier possua uma rápida convergência. Esta pseudo-carga é utilizada para obter o potencial de Coulomb correto no espaço todo, ou seja, tanto na região intersticial como dentro das esferas. O potencial dentro das esferas é obtido resolvendo-se o problema de contornos usando a densidade de carga verdadeira da região.

2.2.3. A matriz Hamiltoniana.

Os elementos da matriz de sobreposição, $S_{\vec{G}\vec{G}'}$, e os elementos da matriz hamiltoniana, $H_{\vec{G}\vec{G}'}$, estão definidos por [64]:

$$S_{\vec{G}\vec{G}'} = \langle \phi_{\vec{G}} / \phi_{\vec{G}'} \rangle \quad (\text{II-37})$$

e

$$H_{\vec{G}\vec{G}'} = \langle \phi_{\vec{G}} / H / \phi_{\vec{G}'} \rangle \quad (\text{II-38})$$

Estas equações podem ser decompostas numa parte intersticial e numa parte dentro da esfera. No caso da hamiltoniana, a parte dentro da esfera pode ainda ser dividida em parte esférica (energia cinética mais a parte do potencial para $\ell = 0$) e parte não esférica. Com isto, pode-se escrever a matriz de sobreposição, como [64]:

$$S_{\vec{G}\vec{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}} \Theta(\vec{r}) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\vec{G}, \vec{G}') \quad (\text{II-39})$$

aqui $S_{\alpha}(\vec{G}, \vec{G}')$ é a contribuição da esfera α para o termo de sobreposição, $\Theta(\vec{r})$ é a função degrau, definida como zero dentro de qualquer esfera e um na região intersticial.

A matriz hamiltoniana pode ser escrita como:

$$H_{\vec{G}\vec{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} \Theta(\vec{r}) e^{-i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} [T + V_{PW}] \cdot e^{i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-40})$$

$$+ \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(\vec{G}, \vec{G}') + V_{\alpha}^{NS}(\vec{G}, \vec{G}')]$$

onde T é o operador energia cinética, V_{PW} a parte do potencial na região intersticial, $H_\alpha(\vec{G}, \vec{G}')$ é a contribuição esférica para a hamiltoniana e $V_\alpha^{NS}(\vec{G}, \vec{G}')$ a contribuição não esférica, $\ell \neq 0$, do potencial na esfera α .

2.2.4. A energia total.

A energia total é uma importante grandeza física a ser calculada neste método e através de sua determinação podemos obter outras propriedades tais como parâmetro de rede, compressibilidade, etc. Note-se que no formalismo FP-LAPW não está incluída a temperatura, o que quer dizer que nossos cálculos são realizados para o estado fundamental, onde a temperatura é $T=0$ K.

Utilizamos a equação (II-25) substituindo-se a equação (II-33) que descreve o potencial total na expressão da energia total, no FP-LAPW. Note-se que esta é uma característica importante deste tipo de abordagem (FP), o que permite obter a energia total com uma boa precisão. Assim, a energia total adquire, no FP-LAPW, a forma [66]:

$$E_{Total}[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int_{\Omega} d\vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \left[\frac{1}{2} V_c(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} V_M(\vec{R}_{\alpha}) + E_{xc} . \quad (II-41)$$

Aqui ($V_M(\vec{R}_{\alpha})$) é o potencial de Coulomb, em \vec{R}_{α} , devido a todas as cargas no cristal à exceção da carga nuclear neste sítio, Z_{α} , [66]

$$V_M(\vec{R}_{\alpha}) = \int \frac{\rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} - \sum_{\beta} \frac{Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\beta} - \vec{R}_{\alpha}|} . \quad (II-42)$$

Finalmente, é interessante lembrar que no caso de sólidos a energia será a soma da energia eletrônica mais a energia vibracional. Sabe-se no entanto que a energia eletrônica é na maioria dos casos, muito maior que a energia vibracional o que nos permite resolver as equações de KS só para a parte eletrônica. No presente trabalho nos

limitaremos ao tratamento da parte eletrônica não abordando as contribuições vibracionais.

2.2.5. A auto-consistência no FP-LAPW.

Na descrição da auto-consistência que faremos nesta seção, os nomes em maiúscula, que estão entre parênteses, são os utilizados no código computacional WIEN-97 e que são mostrados na Figura II-2.

Por ser um método de primeiros princípios (dentro da teoria do funcional da densidade) o FP-LAPW requer unicamente como dados de entrada o número de elétrons e as posições de cada componente do sistema a ser estudado. Com estes dados geramos nossa célula unitária. Nela o espaço é dividido em esferas sendo que, por exemplo, para o sistema Fe₃Al, serão 3 esferas para os Fe e uma para o Al, cada uma centrada no correspondente sítio da rede. O primeiro passo é a verificação de que as esferas não se sobrepõem (NN). Isto dependerá de uma conveniente escolha dos raios das esferas. Geralmente escolhe-se como raio a metade da distância dos primeiros vizinhos. Com esta escolha as esferas vão estar tangentes, tendo muito pouco espaço intersticial, o que nos leva a utilizar uma menor quantidade de ondas planas. Mas, se pretendemos fazer uma otimização do parâmetro de rede, o que significa ter de comprimir o sistema, pode acontecer uma sobreposição das esferas com esta escolha de raio. Para que isto não aconteça, o raio da esfera tem que ser menor que a metade da distância dos primeiros vizinhos. Note-se entretanto que, em princípio, respeitando o fato de que não haja sobreposição o resultado deve independer da escolha do raio, embora o custo computacional envolvido varie bastante. O passo seguinte é realizar um cálculo tipo atômico (embora confinado ao raio da esfera) (LSTART) para obter a energia total e a densidade eletrônica de cada átomo que compõe o sistema. Aqui definimos como serão tratados no cálculo os diferentes orbitais, se como caroço ou valência. Em seguida são geradas as operações de simetria (SYMMETRY), assim como também os harmônicos de rede e as matrizes de rotação locais. Posteriormente gera-se os pontos- \vec{k} (KGEN) na parte irredutível da primeira zona de Brillouin. Até aqui, geramos as condições para se

obter a densidade eletrônica inicial, ρ^0 , do cristal, o que é feito sobrepondo as densidades eletrônicas de cada átomo (DSTART). Com a densidade eletrônica inicial calculamos o potencial total (LAPW0), fazendo a soma do potencial de Coulomb e o potencial de troca-correlação. Com este potencial construímos os elementos da matriz hamiltoniana, que depois de ser diagonalizada (resolução das equações de KS) nos proporciona os autovalores e autovetores (LAPW1), ou seja, obtemos os auto-estados de 1 partícula ψ_i . É assim que conseguimos a densidade eletrônica dos estados de valência em cada ponto- \vec{k} (LAPW2) através da soma sobre todos os estados ocupados calculados até a energia de Fermi. Os estados de caroço (LCORE) são obtidos num cálculo atômico, porém na presença do potencial do sólido. Para obter a nova densidade eletrônica, fazemos a soma entre os estados de caroço e valência. Comparamos então as densidades de entrada e saída do processo. Caso elas difiram dentro de um critério pré-estabelecido nosso sistema estará convergido. Caso contrário fazemos uma mistura para estabilizar a convergência, entre as densidades de entrada e de saída, utilizando um fator de mistura Q :

$$\rho_{mistura}(r) = (1-Q) \cdot \rho^{entrada}(r) + Q \cdot \rho^{saida}(r) \quad (II-43)$$

Com a densidade eletrônica misturada reiniciamos o processo iterativo até atingir a autoconsistência conforme o esquema da Figura II-2.

Neste trabalho utilizamos a densidade de carga como indicador de critério de convergência. No código WIEN-97, além da densidade de carga pode-se utilizar a energia total ou a força como indicadores de critérios de convergência. Os parâmetros que definem a base ou procedimentos numéricos e podem ser variados na obtenção da convergência, são:

1. **LMAX** .- Este parâmetro nos define a quantidade de ondas parciais que serão usadas dentro da esfera.
2. **RKMAX** .- Este parâmetro nos define, de forma indireta a quantidade de ondas planas utilizadas, segundo:

$$RKMAX = \min(R_\alpha) \max(|\vec{G}|) \quad (\text{II-44})$$

onde R_α é o raio da esfera α e \vec{G} percorre os vetores da rede recíproca.

3. **O número de pontos- \vec{k}** .- Número de pontos na parte irredutível da primeira zona de Brillouin, no espaço recíproco.

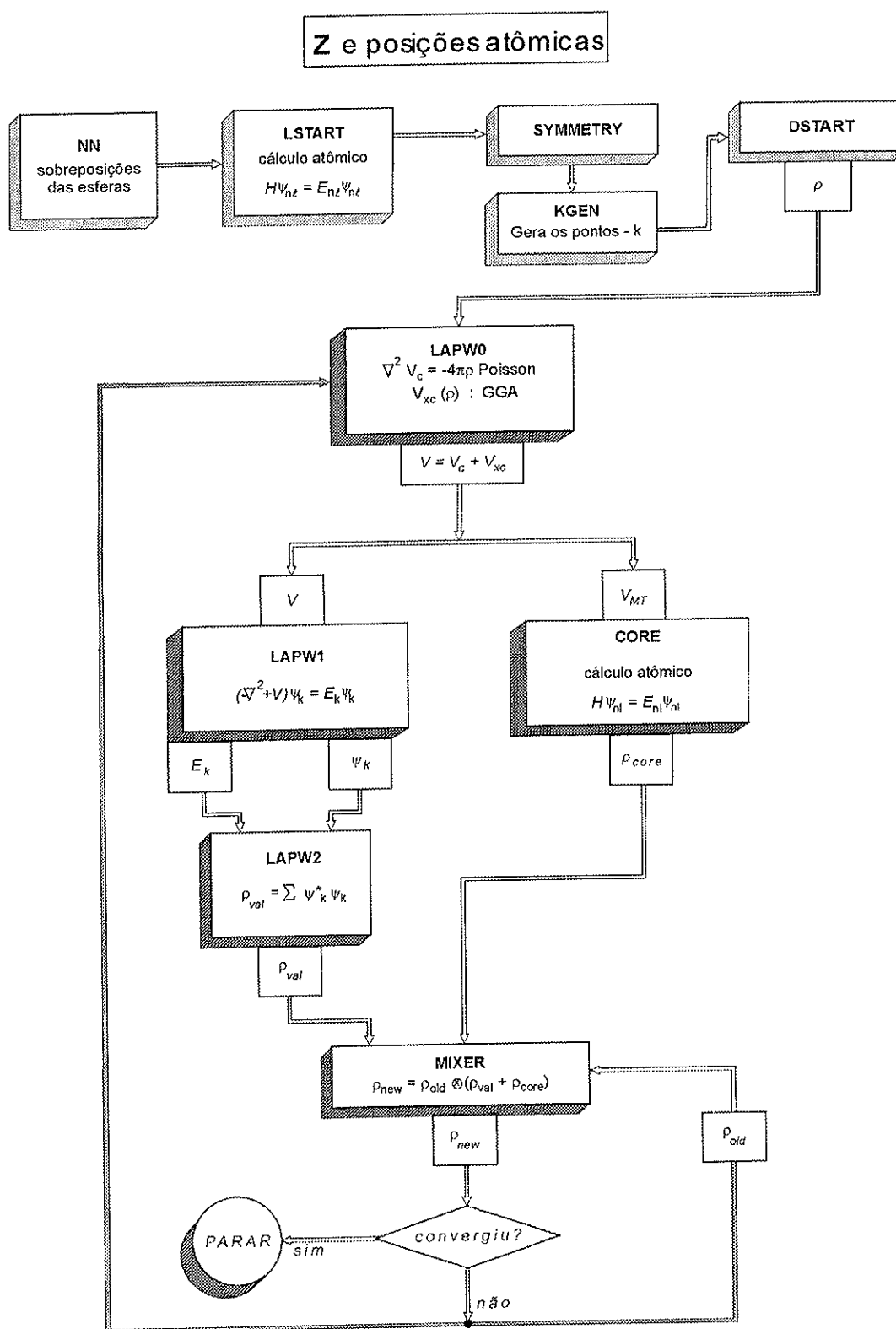


Figura II-2.- Processo autoconsistente na versão WIEN-97 no método Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW).

CAPÍTULO 3

MÉTODO VARIACIONAL DE CLUSTERS

Neste capítulo apresentamos o Método Variacional de *Clusters* (CVM). Primeiramente serão apresentados alguns conceitos básicos, em termodinâmica, para uma melhor compreensão do método. Posteriormente a termodinâmica de sistemas multi-componentes será discutida para finalmente descrevermos o CVM.

3.1. Definições.

3.1.1. Espécie.

Por espécie entende-se uma classe de átomos que se distinguem dos outros por alguma característica física peculiar. Exemplos de espécies são os elementos químicos, elementos químicos em diferentes projeções de spin no eixo “z” ou íons com diferentes graus de ionização.

3.1.2. Variável configuracional.

Consideremos um sistema cristalino com N sítios e K espécies. Definimos por N_i o número de átomos da espécie i ($i = A, B, C, \dots$) sendo N a soma sobre todas as espécies atômicas, $N = \sum_i N_i$ [81]. Por exemplo, para um composto binário do tipo Fe_3Al , teremos duas espécies ($K = 2$) onde $A = Fe$ e $B = Al$, alternativamente para um sistema composto do tipo Fe_2AlMo teremos três espécies ($K = 3$) onde $A = Fe$, $B = Al$ e $C = Mo$.

A distribuição das espécies atômicas sobre os sítios da rede define uma configuração. Para especificar a configuração precisamos de um operador que identifique as espécies atômicas sobre um sítio n qualquer da rede. Neste sentido, escolhemos o operador σ_n que associa números inteiros identificando as diferentes espécies atômicas que ocupam o sítio n , isto é, $\sigma_n = 1, 2, 3, \dots, K$. Note-se que embora existam outras escolhas esta é a mais freqüentemente utilizada. Assim uma configuração do cristal é especificada pelo vetor $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N)$. O número total de configurações possíveis é K^N [81]. Por exemplo, para um sistema binário AB, sem momento magnético, $\sigma_n = 1, 2$ o que significa que, no sítio n teremos o número 1 quando este for ocupado por um *Fe* e o número 2 quando for por um *Al*. Analogamente, a posição 1 da rede pode ser ocupada por um *Fe* ou um *Al*, isto é, $\sigma_1 = Fe$ ou $\sigma_1 = Al$ ($\sigma_1 = 1$ ou $\sigma_1 = 2$). Duas configurações diferentes são por exemplo:

- i. $\vec{\sigma} = (Fe, Al, Fe, \dots, Al)$ ou $\vec{\sigma} = (1, 2, 1, \dots, 2)$.
- ii. $\vec{\sigma} = (Fe, Fe, Al, \dots, Fe)$ ou $\vec{\sigma} = (1, 1, 2, \dots, 1)$.

Para um composto binário AB, com momento magnético presente no átomo “A” (no caso das espécies serem definidas por: $A \uparrow$ e $A \downarrow$), teremos $\sigma_n = 1, 2, 3$ ($A \uparrow = 1$, $A \downarrow = 2$ e $B = 3$). O operador σ_n é chamado também de variável de *spin* devido à correspondência formal com o modelo de Ising. Qualquer função de σ_n , incluindo o próprio σ_n é chamada “variável configuracional” [81].

3.1.3. Cluster.

Para um sistema cristalino com N muito grande é impossível trabalhar com todas as configurações diferentes. A natureza estatística do problema, entretanto, garante que [81] apenas um sub-conjunto pequeno e altamente degenerado⁽⁶⁾ destas configurações influencia as propriedades do sistema. Desta forma, uma solução aproximada pode ser

⁽⁶⁾ São as configurações que têm a mesma energia.

obtida considerando-se apenas as configurações pertencentes a este sub-conjunto. Uma estratégia para se escolher este sub-conjunto, é a utilização de uma configuração correspondente a uma unidade muito pequena chamada *cluster*.

Definimos um *cluster* como um conjunto de pontos da rede: $1, 2, 3, \dots, r$ com $r \ll N$. Uma configuração sobre este *cluster* é dada por: $\vec{\sigma}_r = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_r)$. O menor *cluster* é o ponto, isto é, $\vec{\sigma}_{r=1} = (\sigma_1)$ o seguinte é o par de pontos, isto é, $\vec{\sigma}_{r=2} = (\sigma_1, \sigma_2)$ a seguir o triplete e assim por diante. Desse modo num *cluster* de r sítios temos K^r configurações diferentes, sendo este número muito menor do que K^N . Um sub-conjunto de um *cluster* também é um *cluster*. Para diferencia-lo do *cluster* escolhido para representar o sistema iremos designá-lo por “sub-*cluster*”.

3.1.4. Probabilidade de Cluster.

As configurações de r sítios podem então ser agrupados segundo o número de *clusters* equivalentes com a configuração $\vec{\sigma}_r$, $M(\vec{\sigma}_r)$. Entretanto, ao invés de $M(\vec{\sigma}_r)$, é comum utilizar as assim chamadas “probabilidades de *cluster*”, ρ , dados por:

$$\rho(\vec{\sigma}_r) = \frac{M(\vec{\sigma}_r)}{M_r} \quad (\text{III-1})$$

onde M_r é o número de *clusters* de tamanho r contidos no sistema com N -sítios. As probabilidades de *cluster* especificam a configuração na aproximação de *clusters* com r -sítios e constituem a mais importante variável configuracional do sistema.

3.1.5. Probabilidade configuracional.

As funções termodinâmicas de um sistema vão depender da probabilidade do *cluster* escolhido e de todas as probabilidades dos sub-*clusters* contidos neste *cluster* de

r -sítios que descreve uma configuração. Definimos assim, o número total de probabilidades configuracionais, ν_{tot} , dado por [81]

$$\nu_{tot} = \binom{r}{1}K + \binom{r}{2}K^2 + \dots + \binom{r}{r}K^r = (K+1)^r - 1 \quad (\text{III-2})$$

Aqui para um ponto há K escolhas de ser ocupado por um elemento e $\binom{r}{1}$ combinações⁽⁷⁾ de um ponto no *cluster*, para um par há K^2 escolhas de dois elementos e $\binom{r}{2}$ combinações de um par de pontos neste *cluster*, e assim por diante.

Para a expressão (III-2) foi utilizada a expansão binomial:

$$(K+1)^r = \binom{r}{0}K^0 + \binom{r}{1}K^1 + \dots + \binom{r}{r}K^r \quad (\text{III-3})$$

Entretanto, as contribuições parciais para a ν_{tot} (probabilidades configuracionais de ponto, duplas, etc.) não são todas independentes. Se as probabilidades de um *cluster* são dadas, então as probabilidades de todos os sub-*clusters* podem ser obtidas por somatórias parciais. Por exemplo, para um sub-*cluster* de 3-pontos temos [81]

$$\rho(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = \sum_{\sigma_4, \dots, \sigma_r} \rho(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \dots, \sigma_r) \quad (\text{III-4})$$

onde o índice das somatórias percorre todos os possíveis valores de $\sigma_4, \dots, \sigma_r$.

O número de somatórias parciais, ν_p , é definido como [81]

⁽⁷⁾ As combinações possíveis de y objetos idênticos em n posições é: $\binom{n}{y} = \frac{n!}{y!(n-y)!}$.

$$v_p = \binom{r}{1}K + \binom{r}{2}K^2 + \dots + \binom{r}{r-1}K^{r-1} \quad (\text{III-5})$$

Lembramos que, por definição a soma das probabilidades de um *cluster* é igual à unidade. Conseqüentemente, utilizando as equações (III-2) e (III-5), o número de probabilidades independentes é dado por [81]

$$v = v_{tot} - v_p - 1 = K^r - 1 \quad (\text{III-6})$$

Considerando um *cluster* de 4 pontos, teremos $2^4 - 1 = 15$ probabilidades de *cluster* num sistema binário. No mesmo caso, para um sistema ternário o número de probabilidades de *cluster* será $3^4 - 1 = 80$. O *cluster* de 4 pontos, será utilizado no método CVM no presente trabalho. Note-se que não utilizamos um *cluster* de N pontos (solução exata) porque é praticamente impossível levar em conta todas interações dos pares, dos tripletos, dos quadrupletos, etc. O número assim obtido se refere ao caso mais geral. A existência de uma rede cristalina entretanto impõe degenerescências às configurações devido à simetria cristalográfica. Isso reduz ainda mais a dimensionalidade do problema. Por exemplo, para uma rede centro-simétrica as configurações $\{\sigma_1, \sigma_2\} = \{m, n\}$ e $\{\sigma_1, \sigma_2\} = \{n, m\}$ serão equivalentes, implicando na igualdade das probabilidades de pares $P(n, m) = P(m, n)$.

3.1.6. Energia livre de Gibbs de Mistura.

Estabeleceremos a seguir de maneira bastante sucinta algumas definições padrão em termodinâmica. Uma descrição bastante clara e detalhada pode ser encontrada na referencia que aqui utilizamos [4].

a) **Potencial de Gibbs (G).**- A energia de Gibbs de um sistema é definida em termos da entalpia (H), da entropia (S) e da temperatura (T), como:

$$G = H - TS \quad (III-7)$$

O estado de equilíbrio de um sistema à temperatura e pressão constantes é definido por um mínimo de G .

b) Energia livre de Gibbs molar (G_m).- Define-se a energia livre de Gibbs molar como $G_m = G/N$ em unidades de J/mol .

c) Energia livre de Gibbs molar parcial.- Para um sistema qualquer pode-se definir a energia livre de Gibbs molar pela relação:

$$G = \sum_{i=1}^K N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j, j \neq i} \quad (III-8)$$

A quantidade entre parênteses recebe o nome de energia livre de Gibbs molar parcial da espécie i (\bar{G}_m^i). Por exemplo, a energia livre de Gibbs molar parcial de uma solução ideal será dada por:

$$\bar{G}_m^i = {}^o\bar{G}_m^i + RT \ln(x_i) \quad (III-9)$$

onde R é a constante dos gases, ${}^o\bar{G}_m^i$ é a energia de Gibbs molar padrão definida para o estado de referência, no caso $P=1$ atm. e x_i é a fração molar da espécie i .

Por definição temos:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j, j \neq i} \quad (III-10)$$

Desta forma obtemos uma das identidades fundamentais da termodinâmica, também conhecida como potencial químico, μ_i :

$$\mu_i = \bar{G}_m^i \quad . \quad (\text{III-11})$$

d) Energia livre de Gibbs molar parcial de uma solução qualquer.- Para uma solução qualquer teremos por definição:

$$\bar{G}_m^i = {}^o\bar{G}_m^i + RT \ln(a_i) \quad , \quad (\text{III-12})$$

onde a_i é chamada atividade da espécie i . Por comparação com (III-9) podemos definir o coeficiente de atividade (γ_i):

$$\bar{G}_m^i = {}^o\bar{G}_m^i + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i) \quad . \quad (\text{III-13})$$

De onde temos que

$$a_i = \gamma_i x_i \quad , \quad (\text{III-14})$$

sendo a a atividade. Para o caso de soluções ideais, temos que $a_i = x_i$.

e) Energia livre de mistura.- Substituindo a expressão (III-13) em (III-8), podemos escrever:

$$G = \sum_{i=1}^K {}^o\bar{G}_m^i N_i + RT \sum_{i=1}^K N_i \ln(a_i) \quad . \quad (\text{III-15})$$

O primeiro termo do lado direito da equação acima é idêntico à energia livre de um sistema hipotético composto pelas K espécies do sistema caso não houvesse interação entre elas. O segundo termo contém, portanto, toda a informação sobre a interação entre as espécies. Por definição denominamos estas quantidades: Energia livre de Gibbs de referência (${}^oG^{ref}$) e Energia livre de Gibbs de mistura (ΔG^{mix}). Desde que o mesmo

estado de referência seja escolhido para cada espécie do sistema, o termo de referência não irá influir no equilíbrio entre as fases.

Os cálculos CVM apresentados no presente trabalho usam todos o mesmo estado de referência para todas as espécies (fase BCC na temperatura do cálculo) e, portanto, apenas o termo de mistura precisa ser considerado no cálculo dos **DF**.

3.2. Termodinâmica de sistemas multicomponentes.

Seguiremos nesta seção basicamente o mesmo desenvolvimento realizado na referência [82]. No estudo da termodinâmica de sistemas multicomponentes, é natural utilizarmos como variáveis a pressão P , o volume V , a temperatura T , o número total de átomos N (constante) e o conjunto das frações molares dos componentes $\{x_i\}$. Um estado de equilíbrio é então definido pelo mínimo da energia livre de Gibbs, dado por [6]:

$$G(N, T, P, \{x_i\}) = U(N, T, P, \{x_i\}) - TS(N, T, P, \{x_i\}) + PV(N, T, P, \{x_i\}) \quad , \quad (\text{III-16})$$

sendo U a energia interna definida por:

$$U(N, T, P, \{x_i\}) = TS(N, T, P, \{x_i\}) - PV(N, T, P, \{x_i\}) + N \sum_i^K \mu_i x_i \quad , \quad (\text{III-17})$$

onde K é o número de espécies e μ_i o potencial químico da espécie i , já definido em 3.1.6.

Em sistemas condensados o termo PV frequentemente é desconsiderado, em primeira aproximação, nas equações (III-16) e (III-17), o que também faremos neste trabalho. Isto porque, a variação do volume é usualmente pequena em comparação com as demais grandezas físicas, tendo assim pouca influência no mínimo de G . A versão do algoritmo do CVM usado no presente trabalho desconsidera este termo.

A dependência de G com o número de átomos de cada espécie (expresso através de $\{x_i\}$), não é adequada para uso prático nos cálculos de diagrama de fases. Isto se deve ao fato de que usualmente o sistema pode ser encontrado em um estado heterogêneo, isto é, onde duas ou mais fases co-existem em equilíbrio, para determinados valores de T e $\{x_i\}$. Entretanto o que se mantém constante em todas as fases é o potencial químico $\{\mu_i\}$ de cada espécie. Para uma dada temperatura, o equilíbrio de duas fases φ e ξ , é definido pela relação:

$$\mu_i|_{\varphi} = \mu_i|_{\xi} \quad , \quad \forall i \quad \text{(III-18)}$$

Para um sistema binário A-B, por exemplo, teríamos:

$$\mu_A^{\varphi} = \mu_A^{\xi} \quad , \quad \mu_B^{\varphi} = \mu_B^{\xi} \quad . \quad \text{(III-19)}$$

É conveniente assim expressar a equação (III-16) em função de $\{\mu_i\}$ ao invés de $\{x_i\}$. Isto pode ser obtido aplicando a correspondente transformada de Legendre sobre G [6]. O equilíbrio do sistema neste caso será dado pelo máximo do Potencial Grande-canônico, $\Omega_{GP}(N, T, \{\mu_i\})$, que pode ser obtido com o conhecimento da função $x_i(N, T, \{\mu_i\})$. A determinação desta função, entretanto, não é tarefa trivial e portanto o uso de Ω_{GP} para a solução do problema é pouco prático. Um método alternativo para a minimização de G sob a restrição de μ_i é empregado na literatura e será descrito a seguir.

3.2.1 Minimização da energia livre.

Um exemplo do processo de minimizar a energia de Gibbs sob a restrição dos potenciais químicos constantes para o caso de um sistema binário, é ilustrado na Figura

III-1 [82]. A parte (a) dessa figura mostra a curva da energia livre de Gibbs molar de uma solução sólida binária homogênea em uma dada temperatura. Os potenciais químicos dos componentes μ_A e μ_B são dados pela interseção da tangente com os eixos numa determinada composição x_o e note-se que o mínimo da curva não corresponde a essa composição. A parte (b), da mesma Figura III-1, mostra a função F_m , definida pela diferença entre G_m e a tangente em x_o ; neste caso o mínimo da curva corresponde à composição de x_o .

Devemos observar que os potenciais químicos, μ_A e μ_B , para um dada composição, x_o , não são todos independentes, já que estão relacionados com a tangente à curva da energia livre em função da composição, sendo que essa tangente é única.

A função F é definida para um sistema com um número arbitrário de componentes como [82]

$$F(N, T, \{x_i\}, \{\mu_i\}) = G(N, T, \{x_i\}) - N \sum_{i=1}^K \mu_i x_i \quad . \quad (\text{III-20})$$

Deve-se observar que, para o sistema em questão (V é constante), no equilíbrio termodinâmico teremos a identidade:

$$G_m = \sum_i \mu_i x_i \quad . \quad (\text{III-21})$$

Desta forma a função F , definida na equação (III-20), assume valor zero em todo o estado de equilíbrio. Kikuchi denomina esta função “Potencial zero” [83 e 84]. Deve-se notar, entretanto, que o valor da função se distancia de zero para os estados vizinhos do equilíbrio. Na literatura [56], F tem sido associado ao grande potencial Ω_{GP} . Seus valores numéricos no estado de equilíbrio são efetivamente idênticos, porém as propriedades topológicas das duas funções diferem e os dois potenciais não devem ser confundidos. A estratégia para reduzir o número de variáveis de potencial na equação será descrita a seguir.

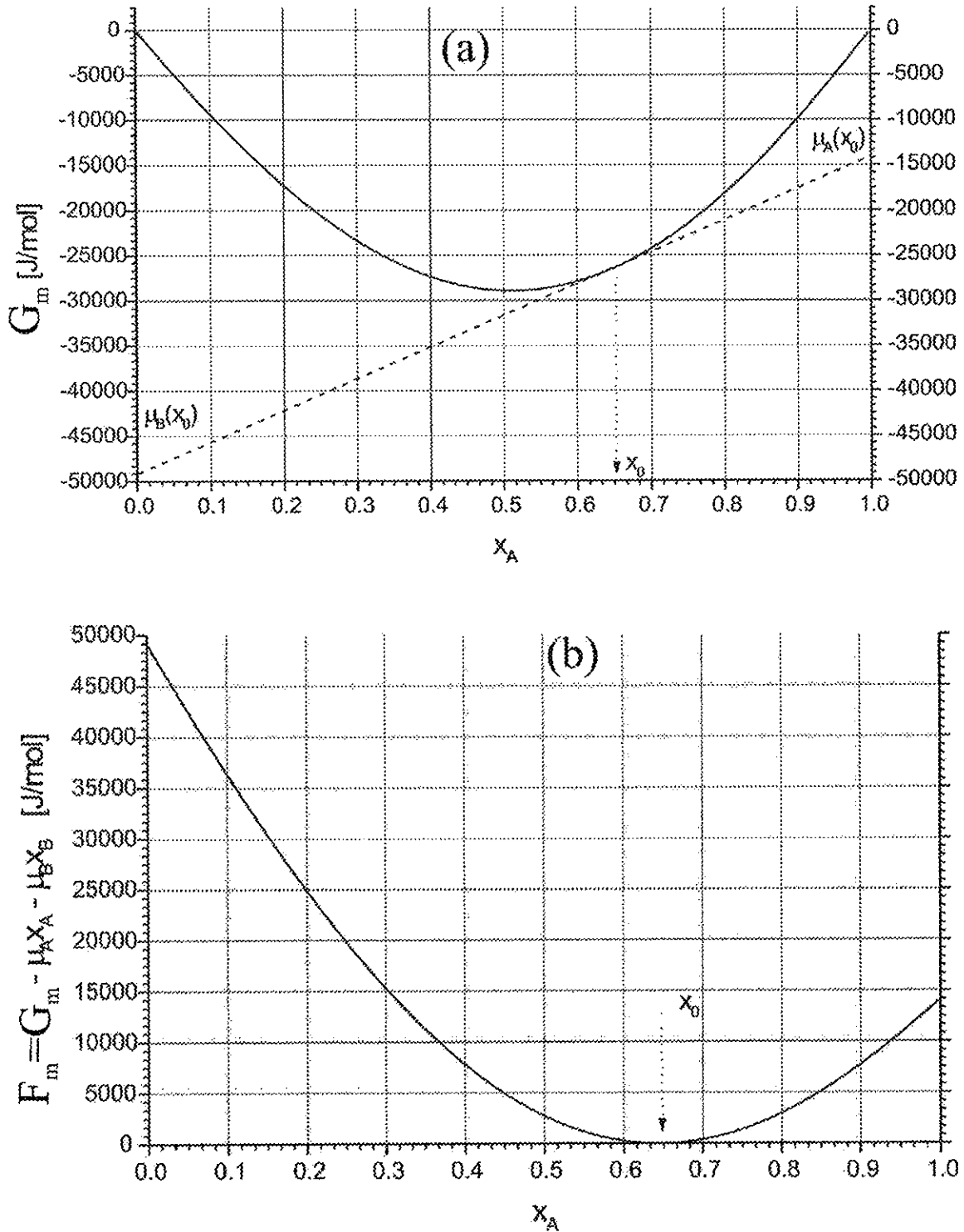


Figura III-1.- Exemplo do processo de minimização da energia de Gibbs, sob vínculos dos potenciais químicos μ_A e μ_B . (a) Energia molar de Gibbs de uma solução sólida homogênea como função da composição da liga, (b) A função F_m [82].

Para um sistema binário (A e B), temos:

$$F = G - N\mu_A x_A - N\mu_B x_B \quad (\text{III-22})$$

Fazendo:

$$F = G - Nx_A \left[\left(\frac{\mu_A - \mu_B}{2} \right) + \left(\frac{\mu_A + \mu_B}{2} \right) \right] + Nx_B \left[\left(\frac{\mu_A - \mu_B}{2} \right) - \left(\frac{\mu_A + \mu_B}{2} \right) \right]. \quad (\text{III-23})$$

Lembrando que $x_A + x_B = 1$, obtemos:

$$F + N \left(\frac{\mu_A + \mu_B}{2} \right) = G - N \left(\frac{\mu_A - \mu_B}{2} \right) (x_A - x_B) \quad (\text{III-24})$$

Definimos [82]

$$\mu_A^* = \frac{\mu_A - \mu_B}{2} \quad \text{e} \quad \mu_B^* = \frac{\mu_B - \mu_A}{2}, \quad (\text{III-25})$$

de forma que:

$$\mu_A^* = -\mu_B^* \quad (\text{III-26})$$

Como o fator $N(\mu_A + \mu_B/2)$ é uma constante aditiva para F (para uma dada composição), ele não afeta a posição do mínimo. Desta forma podemos redefinir a função F como [82]:

$$F = G - N(\mu_A^*)(x_A - x_B) = G - N\mu_A^* x_A + N\mu_A^* x_B \quad (\text{III-27})$$

Para o caso geral de um sistema com um número arbitrário de componentes [82]:

$$\mu_i^* = \mu_i - \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K \mu_j \quad . \quad (\text{III-28})$$

Devemos notar que:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i^* = 0 \quad . \quad (\text{III-29})$$

Portanto, minimizar a energia livre em função da composição é equivalente a minimizar F em função dos potenciais μ_i^* . Estes potenciais, são importantes para o formalismo do CVM.

O procedimento da minimização da energia livre que o CVM utiliza é o chamado método de iteração natural (The Natural Iteration Method- NIM), desenvolvido por Kikuchi [85] , no qual a função F é minimizada com relação às probabilidades do tetraedro por um algoritmo iterativo autoconsistente.

Para obter um **DF** calculamos o estado de equilíbrio, isto é onde os potenciais químicos (equação III-28) para duas fases são iguais e comparamos os valores correspondentes da função F (equação III-27). Com este procedimento, as fases mais estáveis são obtidas para uma dada composição. Uma “transição de primeira ordem” é detectada pela interseção da função F de duas fases para determinados valores dos potenciais químicos. Este valor produz uma composição diferente para cada fase a qual define a *tie-line*⁽⁸⁾ das duas fases em equilíbrio. Uma “transição de segunda ordem” é contínua, portanto a função F para a fase mais ordenada (menos simétrica) converge continuamente para a função F da fase menos ordenada (mais simétrica) na linha de transição de fase. O algoritmo usado no programa para este caso admite que a linha de transição de fase será obtida quando a diferença das funções F para ambas as fases for menor que um critério de convergência. A posição da linha de transição de fases será portanto dependente deste valor.

⁽⁸⁾ A literatura em português sobre diagramas de fases freqüentemente adota o termo “linha de ligação” como tradução desta palavra.

3.3. ESQUEMA DO CVM.-

O CVM foi proposto por Kikuchi em 1951. Em seu artigo pioneiro [7] introduziu uma expressão geral para a entropia de sistemas cristalinos em função das probabilidades de ocupação de pontos, pares, triângulos, etc., até um número pré-estabelecido de sítios no sistema cristalino, por isto o método é aproximado. A expressão da entropia configuracional, S , de sistemas cristalinos é deduzida por Kikuchi através de um método fundamentalmente geométrico e probabilístico, uma característica do trabalho desse autor. Desde então o método tem sofrido vários aperfeiçoamentos. A idéia básica do método conforme o artigo original (ainda não denominada *Cluster Variation Method* - CVM), é introduzir uma figura geométrica no sistema cristalino e contar todas as possíveis configurações considerando as interações entre os átomos dessa figura escolhida. Posteriormente essa figura recebeu o nome de *cluster*. Neste sentido a primeira coisa a fazer no CVM é definir um *cluster* básico.

No presente trabalho utilizamos como *cluster* básico o tetraedro irregular, por ser o mais simples, aplicado ao reticulado BCC. Conforme a notação desenvolvida na seção 3.1.3, este sistema seria definido pelo vetor $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$ ou ainda podemos chamar de $\vec{\sigma} = (\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \sigma_\gamma, \sigma_\delta)$. No que segue, entretanto, é conveniente utilizar uma notação diferente, que será enunciada ao longo do texto. Embora, consideremos inicialmente um sistema binário e depois um sistema ternário, as equações são aplicadas para um sistema de multi-componentes sem nenhuma modificação nos códigos [86].

Na Figura III-2 temos duas células BCC: representando cada uma delas, os sítios numerados por 1,2,8,9,10,11,12 e 18 são os vértices e 32 o centro da primeira célula; 2,3,4,9,10,12,13 e 14 são os vértices e 33 o centro da segunda célula. Nesta mesma figura mostramos o *cluster* básico usado no presente trabalho, onde as posições α , β , γ e δ (unidas pelas linhas de cor verde) formam o tetraedro irregular; também salientamos uma das faces do tetraedro formado por α , γ e δ . A figura mostrada corresponde ao composto B2 do sistema binário Fe-Al. Consideremos agora os sub-*cluster* formado pelos pares $\alpha - \beta$ e $\gamma - \delta$. Estes átomos estão separados pela distância correspondente a

segundos vizinhos na rede BCC. Da mesma forma os pares $\alpha-\gamma$, $\alpha-\delta$, $\beta-\gamma$ e $\beta-\delta$ correspondem a pares de primeiros vizinhos [86].

Os sub-clusters do cluster básico, tetraedro irregular, são:

- A) Pontos.
- B) Pares de primeiros vizinhos, que serão representados por: 1viz.
- C) Pares de segundos vizinhos, que serão representados por: 2viz.
- D) Pontos que formam um triângulo isósceles, que serão representados por: Ti-Is.
- E) O tetraedro irregular mesmo, que vai ser representado por Te-Ir.

As configurações de um sub-clusters são definidas de maneira análoga às do cluster. Uma configuração espacial do tetraedro é representado pelo conjunto $\{i, j, k, l\}$ onde i, j, k e l indicam quais espécies ocupam as posições α, β, γ e δ , respectivamente.

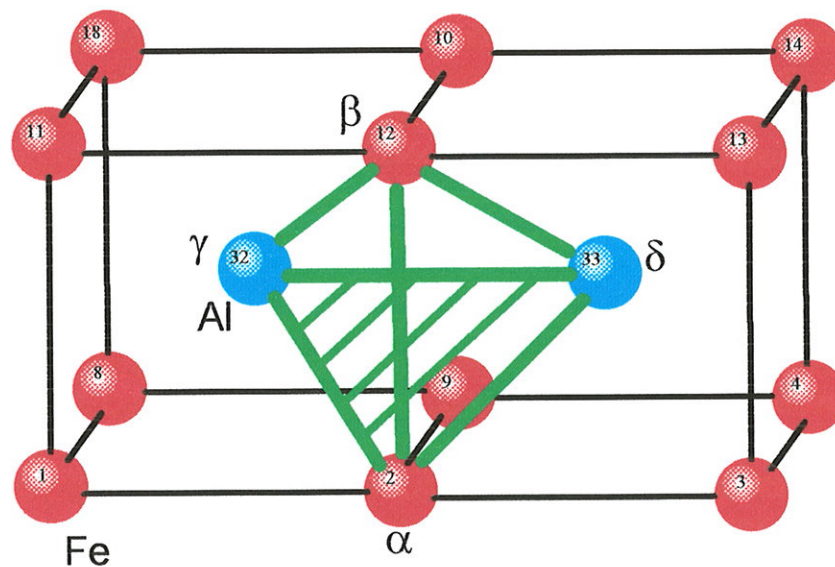


Figura III-2 .- A figura mostra duas células BCC. Os sítios numerados com: 1,2,8,9,10,11,12,18 são os vértices e 32 o centro da primeira célula; os sítios 2,3,4,9,10,12,13,14 são os vértices e 33 o centro da segunda célula. As posições α, β, γ e δ (unidas pelas linhas de cor verde) formam o tetraedro irregular, no sistema BCC. A face inferior do tetraedro é formada por α, γ e δ indicado pelo plano hachurado. A figura corresponde ao composto B2 do sistema Fe-Al. Os átomos de Fe são de cor vermelha os Al de cor azul.

Para calcular a entropia configuracional, precisamos estabelecer como está formado o “ensemble micro-canônico” e definir as probabilidades de *cluster*. Isto será feito a seguir.

3.3.1. Ensemble micro-canônico.

O ensemble micro-canônico, $\{\Lambda\}$, do sistema é determinado por todos os arranjos possíveis de *clusters* no sistema [82].

Seja q do conjunto $\{\lambda\}$, escrito como $q^{\{\lambda\}}$, que representa o número de coordenação do *cluster* $\{\lambda\}$, isto é, o número de *clusters* $\{\lambda\}$ por posição de rede numa determinada estrutura cristalina. O número, $N^{\{\lambda\}}$ de *clusters* $\{\lambda\}$ na rede é dado portanto por:

$$N^{\{\lambda\}} = q^{\{\lambda\}} N \quad , \quad (\text{III-30})$$

onde N foi definido anteriormente como o número de sítios do sistema cristalino.

Os valores de $q^{\{\lambda\}}$ são fornecidos na Tabela III-1 para os sub-*clusters* do tetraedro irregular. Por exemplo, $q^{\{\lambda\}}$ para o *cluster* de pares da primeira vizinhança, é obtido da seguinte maneira: o ponto de referencia é o sítio α , com o plano perpendicular à direção $[0,0,1]$ que o contém. Na Figura III-2, pode-se contar 4 pares de primeira vizinhança acima desse plano, mais 4 pares abaixo do plano dando um total de 8. Este número é dividido por 2, porque a contagem se repete quando tomarmos como referência o segundo ponto pertencente ao par. Finalmente dividimos pela quantidade de pares distinguíveis da primeira vizinhança (que são 4) para obter como resultado o valor 1, assim como esta indicado na Tabela III-1.

Os coeficientes de Kikuchi-Barker, $a^{\{\lambda\}}$, da Tabela III-1, que serão utilizados mais adiante, são definidos pela relação [82]:

$$\alpha^{(r)} = 1 - \sum_{s=0}^{r-1} \alpha^{(4-s)} \frac{q^{(4-s)}}{q^{(r)}} n_{4-s}^r, \quad (\text{III-31})$$

sendo que o n_{4-s}^r representa o número de sub-clusters de tipo r contidos no sub-clusters $(4-s)$, por exemplo, para o caso de n_4^3 representa o número de triângulos contidos no tetraedro.

Tabela III-1 .- Números de coordenação $q^{(\lambda)}$, coeficientes de Kikuchi-Barker $\alpha^{(\lambda)}$ para os sub-clusters do tetraedro irregular BCC. Te-Ir = tetraedro irregular. Ti-Is = triângulo isósceles. 1viz = par de primeiro vizinhos. 2viz = par de segundos vizinhos.

Cluster (λ)	Configurações	$q^{(\lambda)}$	$\alpha^{(\lambda)}$
Te-Ir	$\{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$	6	1
Ti-Is	$\{\alpha, \beta, \gamma\}, \{\alpha, \gamma, \delta\}, \{\alpha, \beta, \gamma\}$ e $\{\beta, \gamma, \delta\}$	3	-1
2viz	$\{\alpha, \beta\}$ e $\{\gamma, \delta\}$	3/2	1
1viz	$\{\alpha, \gamma\}, \{\alpha, \delta\}, \{\beta, \gamma\}$ e $\{\beta, \delta\}$	1	1
Ponto	$\{\alpha\}, \{\beta\}, \{\gamma\}$ e $\{\delta\}$	1/4	-1

3.3.2. Probabilidade de cluster na aproximação do tetraedro.

Seja $\lambda = \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$ o cluster básico, tetraedro irregular. A probabilidade de obter uma configuração $\{i, j, k, l\}$ sobre as posições α, β, γ e δ é dada por [82]

$$\rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} = \frac{N_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}}{q^{(\lambda)} N}, \quad (\text{III-32})$$

onde $N_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ é o número de *clusters* λ com a dada configuração $\{i, j, k, l\}$ no sistema. Na estrutura B2, Figura III-2, pela simetria pode-se trocar as posições i e j , assim como k e l , sem mudar o valor da probabilidade.

Podemos obter as probabilidades de sub-*cluster* a partir das probabilidades de tetraedro com as chamadas “relações de redução” que correspondem a somas parciais sobre os índices da configuração de tetraedro. Para as probabilidades de triângulo temos, por exemplo:

$$\rho_{i,k,l}^{\alpha,\gamma,\delta} = \sum_{j'} \rho_{i,j',k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \quad , \quad \text{(III-33-A)}$$

ou ainda:

$$\rho_{k,i,j}^{\gamma,\alpha,\beta} = \sum_{l'} \rho_{i,j,k,l'}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \quad , \quad \text{(III-33-B)}$$

As probabilidades dos sub-*clusters*, portanto, não são independentes e estão relacionadas às probabilidades de tetraedro, “relações de redução”.

Usando o tetraedro irregular para o sistema BCC binário, podemos definir algumas estruturas com base nas probabilidades de ponto, assim como esta mostrado na Tabela III-2 onde usamos a notação Strukturbericht [ver Apêndice “A”]:

1. **A2** .- A estrutura desordenada BCC é chamada de A2 quando as posições α , β , γ e δ têm a mesma probabilidade de serem ocupadas.
2. **B2** .- A estrutura ordenada BCC é chamada de B2 quando as posições α e β têm a mesma probabilidade de serem ocupadas, assim como as posições γ e δ , estas ultimas, sendo porém diferentes das anteriores.
3. **B32** .- A estrutura ordenada BCC é chamada de B32 quando as posições α e γ têm a mesma probabilidade de serem ocupadas, assim como as posições β e δ , sendo porém diferentes das anteriores.

4. **DO₃** .- A estrutura ordenada BCC é chamada de DO₃ quando as posições α , β têm a mesma probabilidade de serem ocupadas mas que diferem da probabilidade da posição γ e da probabilidade da posição δ ($\gamma \neq \delta$).

Em um sistema binário A-B é possível definir-se seis configurações não equivalentes:

- 1.- A2 da estequiometria A.
- 2.- A2 da estequiometria B.
- 3.- DO₃ da estequiometria A₃B.
- 4.- DO₃ da estequiometria AB₃.
- 5.- B2 da estequiometria AB.
- 6.- B32 da estequiometria AB.

Tabela III-2 .- Estruturas baseadas nas probabilidades de ponto.

Nome da estrutura	Restrições sobre as probabilidades de ponto
A2	$\rho_i^{(\alpha)} = \rho_i^{(\beta)} = \rho_i^{(\gamma)} = \rho_i^{(\delta)}$
B2	$\{\rho_i^{(\alpha)} = \rho_i^{(\beta)}\} \neq \{\rho_i^{(\gamma)} = \rho_i^{(\delta)}\}$
B32	$\{\rho_i^{(\alpha)} = \rho_i^{(\gamma)}\} \neq \{\rho_i^{(\beta)} = \rho_i^{(\delta)}\}$
DO ₃	$\{\rho_i^{(\alpha)} = \rho_i^{(\beta)}\} \neq \{\rho_i^{(\gamma)} \neq \rho_i^{(\delta)}\}$

3.3.3. Entropia.

O princípio fundamental do CVM é calcular a entropia configuracional do “ensemble micro-canônico” do sistema em termos das probabilidades de *cluster*. A entropia do sistema é dada por [82]

$$S = -q^{\{\lambda\}} N k_B \sum_{i,j,k,l} \rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \ln \rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} - N \cdot k_B \sum_{\nu \subset \lambda} q^\nu a^\nu \sum_{confi} \rho^\nu \ln \rho^\nu, \quad (\text{III-34})$$

onde $k_B = 8.3145 J/mol(K)$ é a constante de Boltzmann.

A primeira somatória da equação (III-34) considera todas as configurações do tetraedro, $\{\lambda\}$, enquanto a segunda é sobre todos os sub-clusters de $\{\lambda\}$ e suas configurações (*confi*). Os a^ν são os “coeficientes de Kikuchi-Barker” para os sub-clusters de $\{\lambda\}$, indicados na Tabela III-1. Note-se que a soma simbólica é feita sobre todos os sub-clusters ν contidos em λ .

3.3.4. Energia Interna.

Uma vez definido o *cluster* básico e suas probabilidades, podemos escrever a energia livre do sistema em função dessas probabilidades. A energia interna é dada por [82]

$$U^{\{\lambda\}} = q^{\{\lambda\}} N \sum_{i,j,k,l} \varepsilon_{i,j,k,l}^{\{\lambda\}} \rho_{i,j,k,l}^{\{\lambda\}}, \quad (\text{III-35})$$

onde os termos $\varepsilon_{i,j,k,l}^{\{\lambda\}}$ são auto-energias da configuração $\{i, j, k, l\}$ no tetraedro $\{\lambda\}$, também chamadas de interação de *cluster*.

Para o caso do tetraedro irregular, as interações podem ser escritas em forma de combinações lineares de interações de pares e interações de maior ordem,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i,j,k,l}^{\{\lambda\}} = & \frac{1}{6} (\varepsilon_{i,k}^{(1)} + \varepsilon_{i,l}^{(1)} + \varepsilon_{j,k}^{(1)} + \varepsilon_{j,l}^{(1)}) + \frac{1}{4} (\varepsilon_{i,j}^{(2)} + \varepsilon_{k,l}^{(2)}) + \\ & \frac{1}{2} (\tilde{\varepsilon}_{i,k,j} + \tilde{\varepsilon}_{i,l,j} + \tilde{\varepsilon}_{k,j,l} + \tilde{\varepsilon}_{k,j,l}) + \tilde{\varepsilon}_{i,j,k,l} \end{aligned} \quad (\text{III-36})$$

Na expressão de acima, as interações entre pares são indicadas pelos sobrescritos (1) para os primeiros vizinhos e, (2) para os segundos vizinhos. Os outros parâmetros, indicados por um til (\sim), são as interações entre triângulos e entre conjuntos de quatro átomos, ressaltando que não devem ser levados em conta, novamente, as interações de pares. As frações são necessárias porque os pares de primeiros vizinhos são compartilhados entre 6 tetraedros, os pares de segundos vizinhos são compartilhados entre 4 tetraedros e finalmente os triângulos são compartilhados entre 2 tetraedros.

O sistema de equações (uma equação para cada configuração $\{i, j, k, l\}$) da expressão (III-36) pode ser simplificado pela definição da mistura mecânica dos componentes como estado de referência para a energia. Isto equívale a substituir os parâmetros em (III-36) por [82],

$$\begin{aligned}\tilde{w}_{i,j,k,l} &= \tilde{\varepsilon}_{i,j,k,l} - \frac{1}{4} \sum_{m=i,j,k,l} \tilde{\varepsilon}_{m,m,m,m} \\ \tilde{w}_{i,j,k} &= \tilde{\varepsilon}_{i,j,k} - \frac{1}{3} \sum_{n=i,j,k} \tilde{\varepsilon}_{n,n,n} \\ \tilde{w}_{i,j}^{(d)} &= \tilde{\varepsilon}_{i,j}^{(d)} - \frac{1}{2} \tilde{\varepsilon}_{i,i}^{(d)} - \frac{1}{2} \tilde{\varepsilon}_{j,j}^{(d)}\end{aligned}\tag{III-37}$$

Uma simplificação maior pode ser obtida se considerarmos as degenerêscências das interações de *cluster* devido à simetria da rede BCC. Após a consideração de todos os elementos de simetria da rede BCC conclui-se que um sistema binário apresenta 4 parâmetros de interação não equivalentes. Por razões históricas prefere-se trabalhar com as contribuições dos pares ($d = 1, 2$), $w_{AB}^{(1)}$ e $w_{AB}^{(2)}$, que correspondem às contribuições da primeira e segunda vizinhança, respectivamente, completando-se o sistema de equações com duas interações relativas a configurações de tetraedro, w_{ABAB} e w_{ABBB} , que correspondem as contribuições das estruturas B32 (AB) e D0₃ (AB₃), respectivamente. Note que as energias de formação das duas fases A2 são nulas devido à escolha do estado de referência. Estes serão chamados de parâmetros de interações binárias do sistema A energia de formação dos compostos calculados com o método FP-LAPW podem ser relacionadas aos parâmetros de interação pelo seguinte sistema de equações [82]:

$$\begin{pmatrix} U_{DO_3-A_3B}^f \\ U_{B_2}^f \\ U_{B_{32}}^f \\ U_{DO_3-AB_3}^f \end{pmatrix} = 6N \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/4 & 1/3 \\ 0 & 0 & 0 & 2/3 \\ 1 & 0 & 1/2 & 1/3 \\ 0 & 1 & 1/4 & 1/3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \tilde{w}_{ABAB} \\ \tilde{w}_{ABBB} \\ \tilde{w}_{AB}^{(2)} \\ \tilde{w}_{AB}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (III-38)$$

Desenvolvendo a equação (III-38), obteremos 4 equações correspondentes aos parâmetros de interações binárias, que são:

$$+ 4\tilde{w}_{AB}^{(1)} = U_{B_2}^f \quad (III-39-A)$$

$$+ 2\tilde{w}_{AB}^{(1)} + \frac{3}{2}\tilde{w}_{AB}^{(2)} = U_{DO_3-A_3B}^f \quad (III-39-B)$$

$$+ 2\tilde{w}_{AB}^{(1)} + 3\tilde{w}_{AB}^{(2)} + 6\tilde{w}_{ABAB} = U_{B_{32}}^f \quad (III-39-C)$$

$$+ 2\tilde{w}_{AB}^{(1)} + \frac{3}{2}\tilde{w}_{AB}^{(2)} + 6\tilde{w}_{ABBB} = U_{DO_3-AB_3}^f \quad (III-39-D)$$

Para um sistema ternário A-B-C, com estrutura BCC, são necessários 18 parâmetros de interações. Destes, 12 correspondem aos parâmetros de interações binárias, que são 4 parâmetros do binário A-B, 4 do binário B-C mais 4 do binário A-C. As configurações ternárias do sistema fornecem mais seis parâmetros, os quais são obtidos desenvolvendo a equação (III-38) para um sistema ternário, e que são:

$$6\tilde{w}_{AABC} + \frac{3}{2}\tilde{w}_{BC}^{(2)} + 2\{\tilde{w}_{AB}^{(1)} + \tilde{w}_{CA}^{(1)}\} = U_{L_{21-A_2CB}}^f \quad (III-40-A)$$

$$6\tilde{w}_{ABAC} + \frac{3}{2}\{\tilde{w}_{AB}^{(2)} + \tilde{w}_{CA}^{(2)}\} + \tilde{w}_{AB}^{(1)} + \tilde{w}_{CA}^{(1)} + \tilde{w}_{BC}^{(1)} = U_{F_{43m-A_2CB}}^f \quad (III-40-B)$$

$$6\tilde{w}_{BBCA} + \frac{3}{2}\tilde{w}_{CA}^{(2)} + 2\{\tilde{w}_{BC}^{(1)} + \tilde{w}_{AB}^{(1)}\} = U_{L2_1-B_2CA}^f \quad (\text{III-40-C})$$

$$6\tilde{w}_{BCBA} + \frac{3}{2}\{\tilde{w}_{AC}^{(2)} + \tilde{w}_{AB}^{(2)}\} + \tilde{w}_{AB}^{(1)} + \tilde{w}_{CA}^{(1)} + \tilde{w}_{BC}^{(1)} = U_{F43m-B_2CA}^f \quad (\text{III-40-D})$$

$$6\tilde{w}_{CCAB} + \frac{3}{2}\tilde{w}_{AB}^{(2)} + 2\{\tilde{w}_{CB}^{(1)} + \tilde{w}_{CA}^{(1)}\} = U_{L2_1-C_2AB}^f \quad (\text{III-40-E})$$

$$6\tilde{w}_{CACB} + \frac{3}{2}\{\tilde{w}_{BC}^{(2)} + \tilde{w}_{CA}^{(2)}\} + \tilde{w}_{AB}^{(1)} + \tilde{w}_{CA}^{(1)} + \tilde{w}_{BC}^{(1)} = U_{F43m-C_2AB}^f \quad (\text{III-40-F})$$

Note-se que nas equações (III-40-A) e (III-40-B) a composição é a mesma, isto é A_2CB , mas as estruturas são diferentes sendo a primeira chamada de $L2_1$ e a segunda de $F43m$, respectivamente. Analogamente isto acontece com as composições B_2CA e C_2AB .

Para nosso sistema Fe-Al-Mo, substituiremos $A=Fe$, $B=Al$ e $C=Mo$ nas equações (III-40).

3.3.5. Componentes com momento magnético.

Para o caso com componentes magnéticos, primeiro redefinimos a Hamiltoniana dentro da estrutura BCC que estamos utilizando, isto é, para o tetraedro irregular a Hamiltoniana de Ising vai ser dada por [82]

$$E = q^{BCC} \left\{ \sum_{clusters} \frac{J^{(1)}(\sigma_\alpha \sigma_\gamma + \sigma_\alpha \sigma_\delta + \sigma_\beta \sigma_\gamma + \sigma_\beta \sigma_\delta)}{6s^2} + \frac{J^{(2)}(\sigma_\alpha \sigma_\beta + \sigma_\gamma \sigma_\delta)}{4s^2} \right\} - \frac{g\mu_B H_e}{s} \sum_{clusters} \frac{(\sigma_\alpha + \sigma_\beta + \sigma_\gamma + \sigma_\delta)}{4} \quad (\text{III-41})$$

Neste caso σ_x ($x = \alpha, \beta, \delta, \gamma$) são os operadores de projeção de *spin*, $J^{(1)}$ representa a energia de interação magnética entre primeiros vizinhos, $J^{(2)}$ a interação magnética entre segundos vizinhos, $q^{BCC} = 6$ é o número de coordenação do tetraedro, H_e representa o módulo de um campo magnético externo, g é a razão giromagnética, μ_B é o magneton de Bohr e s é o número quântico de *spin*; neste trabalho utilizaremos o valor $s = 1$ para descrever o magnetismo do Fe.

Fazendo uma média da hamiltoniana sobre todos os tetraedros do sistema, obtemos o funcional F [82]

$$F(T, H, [\rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}]) = N \left\{ \sum_{i,j,k,l=1}^{2s+1} (q^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \varepsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} - \mu_{i,j,k,l}^*) \rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \right\} - TS^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \quad (\text{III-42})$$

com:

$$\varepsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} = \frac{J^{(1)}(s_i s_k + s_i s_l + s_j s_k + s_j s_l)}{6s^2} + \frac{J^{(2)}(s_i s_j + s_k s_l)}{4s^2} + \varepsilon_{\text{configuracional}} \quad (\text{III-43})$$

Note-se que $\varepsilon_{\text{configuracional}}$ foi definida em (III-38). Lembramos que:

$$U = 6 \times \varepsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \quad (\text{III-44})$$

onde U é a energia de formação calculada a partir da energia total, E_T , obtida no cálculo de estrutura eletrônica utilizando o método FP-LAPW.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos inicialmente os critérios para obter a convergência na energia total (E_T) com o método FP-LAPW, e discutimos a escolha entre LSDA e GGA como funcional de correlação e troca. Apresentaremos então os resultados para os sistemas binários: (i) Fe-Al sem polarização de *spin*, (ii) Fe-Al com polarização de *spin*, (iii) Fe-Mo com polarização de *spin*, e (iv) Mo-Al sem polarização de *spin*. Finalmente, mostrarei os resultados do sistema ternário Fe-Al-Mo, em diversas temperaturas.

4.1. Convergência na energia total.

No capítulo II indicamos que, para a convergência na E_T no método FP-LAPW na versão WIEN-97 pode-se variar três parâmetros: RKMAX, LMAX e os números de pontos-k na primeira zona irreduzível de Brillouin. Destes parâmetros escolhemos um para que seja o primeiro a convergir enquanto os outros são mantidos fixos. Analogamente repetimos o procedimento com o segundo parâmetro e depois com o terceiro. Desta forma temos vários caminhos alternativos para chegar à convergência do sistema. O resultado final, entretanto, deve independer do caminho utilizado. Isto foi testado para algumas estruturas calculadas, verificando-se sua validade.

Neste trabalho utilizamos 10^{-4} Rydberg como critério de convergência final, na E_T para cada processo autoconsistente. O procedimento utilizado será agora brevemente descrito.

Na Figura IV-1 utilizamos como exemplo o caso do Fe na estrutura BCC e com polarização de *spin*. Na parte (A) da Figura IV-1, aumentamos o valor do RKMAX, fixando LMAX=10 e 20 pontos-k, até obter a convergência. Nota-se uma grande variação

da E_T ao incrementar o RKMAX de 8 para 9 e uma variação menor de 9 para 10. Utilizamos esses valores iniciais porque estamos estudando sistemas metálicos e que foram determinados pela nossa experiência anterior. Posteriormente fixamos o RKMAX=10 e incrementamos o LMAX mantendo fixos os 20 pontos-k. O resultado está mostrado na parte (B) da Figura IV-1. Observa-se que E_T varia muito pouco ao incrementar o LMAX, o que nos permite escolher LMAX=10 ou 11 para a etapa final do procedimento. Finalmente fixamos o RKMAX=10 e LMAX=11, obtidos nas etapas anteriores e incrementamos o número de pontos-k da forma mostrada na parte (C) da Figura IV. Observa-se a convergência final do sistema. Note-se que o sistema está convergido ao trabalhar com 286 pts-k (terceiro ponto) ou com 165 pts-k (segundo ponto). Note-se que a resolução da escala de E_T vai se tornando sucessivamente mais fina quando se passa da Figura IV-(A) para IV-(B) e deste para IV-(C). Este é um indicativo importante da convergência do cálculo.

O uso de parâmetros altos para RKMAX, LMAX e número de pontos-k implica no aumento do custo computacional do cálculo, desta forma a escolha dos valores finais para os mesmos deve levar em conta uma relação do tipo custo/benefício. No exemplo apresentado, portanto, escolhe-se RKMAX=10, LMAX=11 e 165 pts-k, já que estes valores são os menores para que o sistema esteja convergido.

O procedimento descrito acima é feito apenas uma vez para uma estrutura estudada, por exemplo para o Fe, mantendo-se o valor do parâmetro de rede fixo. Finalizado o procedimento, RKMAX, LMAX e número de pontos-k são mantidos constantes e o parâmetro de rede é variado. A curva E_T vs parâmetro de rede se assemelha a uma parábola e o ponto mínimo define o valor de equilíbrio do parâmetro de rede e a E_T de equilíbrio para a presente estrutura. Este procedimento, parte é ilustrado para o Fe-BCC na Figura IV-1, foi testado de forma iterativa em todo o sistema Fe-Al apresentado neste trabalho. Nossa conclusão deste estudo é que basta apenas o procedimento descrito na Figura IV-1 para encontrar o melhor conjunto de parâmetros, RKMAX, LMAX e número de pontos-k.

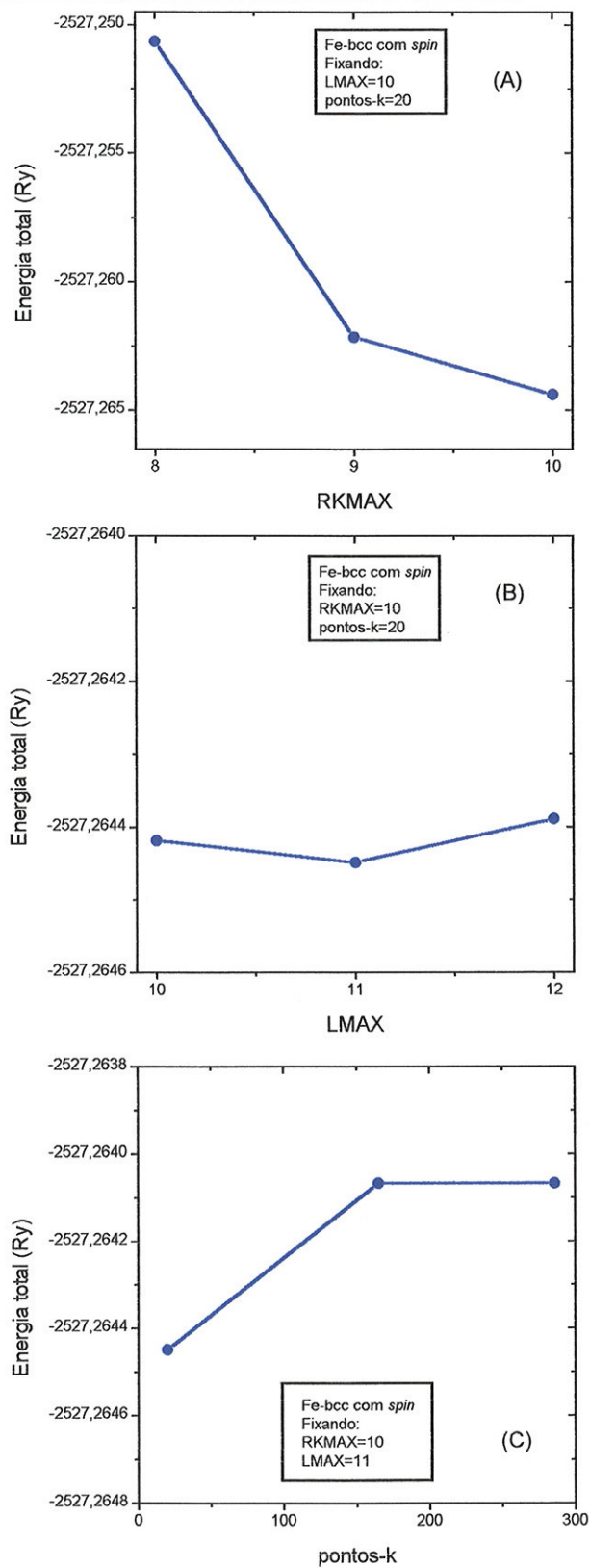


Figura IV-1.- Variação da energia total em função de : (A) RKMAX, (B) LMAX e (C) pontos-k na primeira zona irreduzível de Brillouin.

4.2. Escolha do termo de correlação e troca.

Na literatura existem várias aproximações para descrever o termo de correlação e troca sendo os mais utilizados o LSDA e GGA nas suas diferentes parametrizações [62 e 68]. Escolhemos novamente o Fe como sistema teste pelo fato de que este apresenta experimentalmente momento magnético no estado fundamental e é um exemplo bastante estudado na literatura. Observa-se que utilizando a LSDA e fazendo cálculos sem polarização de *spin* o estado mais estável do Fe corresponde à estrutura FCC. Quando permitimos a formação de momento magnético no Fe (cálculo com polarização de *spin*) a energia da fase BCC diminui, porém a estrutura FCC continua sendo a mais estável. Este fato contradiz o resultado experimental, uma vez que a estrutura mais estável do Fe a baixas temperaturas é BCC e magnética [87]. Concluímos assim, de acordo com o já observado na literatura através de diferentes métodos [por exemplo, referências 88 e 89] que a LSDA não reproduz corretamente o estado fundamental do Fe. Por outro lado, observa-se que quando cálculos são realizados com GGA [12] e sem polarização de *spin* o estado mais estável corresponde à estrutura FCC, de maneira análoga ao resultado obtido com LSDA. Mas, quando permitimos a formação de momento magnético no Fe, obtém-se que a estrutura BCC é a mais estável, o que reproduz o observado experimentalmente. Por este motivo, este funcional GGA [12] foi escolhido para os demais cálculos deste trabalho.

4.3. SISTEMAS BINARIOS.

4.3.1. Sistema Fe-Al

O sistema Fe-Al é considerado um sistema protótipo para estudar o ordenamento de ligas do tipo BCC assim como as interações entre ordem atômica (configuracional) e magnética em ligas. É bastante investigado tanto por abordagens experimentais como teóricas. Pretendemos discutir, no presente trabalho, a influência do magnetismo, sobre o

diagrama de fases destes sistemas. Para tanto, realizamos cálculos tanto com, quanto sem, polarização de *spin*.

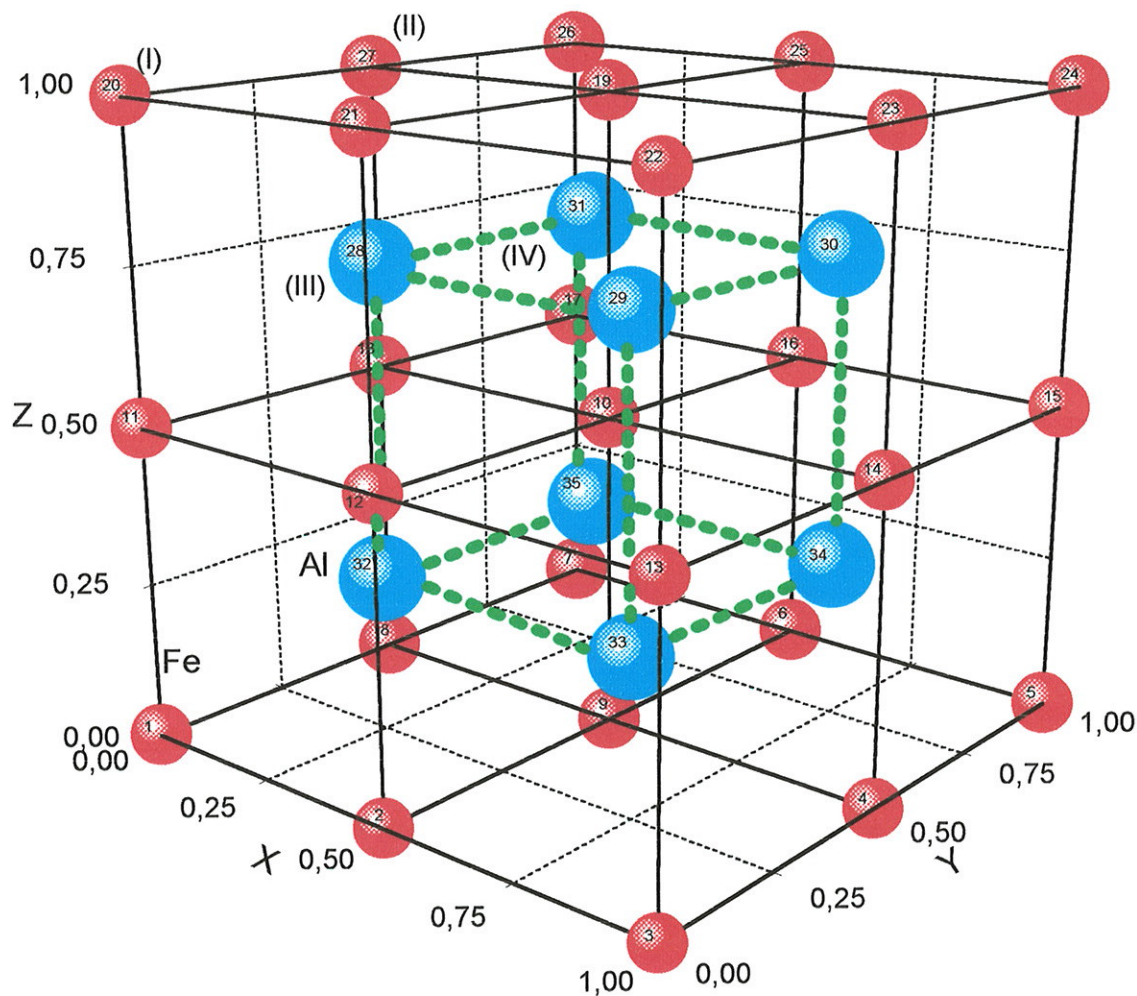
Calculamos a estrutura eletrônica e determinamos a energia total para os compostos Fe (na fase A2), Al (na fase A2), FeAl (nas fases B2 e B32), Fe₃Al e FeAl₃ (na fase DO₃) utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW. Estes 6 compostos têm estrutura do tipo BCC (ou são super-reticulados obtidos por ordenação a partir da estrutura BCC), tendo os átomos nas posições que mostramos nas Figuras IV-2, IV-2A e IV-2B [90 e 91]. Nestas figuras, as posições dos átomos estão numeradas de 1 até 35, por exemplo, a posição (0,0,0) está numerado com (1), a posição (0.25, 0.25, 0.25) está numerado com (32) e assim por diante. Também, nestas figuras, as posições com os números 20, 27, 28 e 31 levam os números romanos (I), (II), (III) e (IV) respectivamente. Dependendo do composto estas posições, de números romanos, poderão ser Fe (cor vermelha) ou Al (cor azul) como está indicado na legenda. Cada uma das Figuras IV-2, IV-2A e IV-2B representa uma célula convencional (com parâmetro de rede $a=1$) formada por 8 células BCC (com parâmetro de rede $0.5a$) sendo que as posições com os números 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 e 35 correspondem às posições dos átomos que estão no centro de cada célula. Por exemplo, uma célula BCC é o cubo pequeno formado pelos átomos numerados com 1, 2, 9, 8, 11, 12, 10, 18 e no centro do cubo o átomo 32. Olhando só os átomos que estão no centro das 8 células (28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 e 35) formam outro cubo, que nas figuras estão com linhas pontilhadas de cor verde. A seguir descreveremos os 6 compostos.

1.- Nos compostos A2 (Fe ou Al) as posições I, II, III e IV são equivalentes, ou seja, contém átomos de Fe ou Al respectivamente. Para estes sistemas utilizamos 2 átomos na célula convencional, nas posições (0, 0, 0) e (0.25, 0.25, 0.25).

2.- No composto B2 (FeAl) (Figura IV-2) as posições I e II são átomos de Fe, as posições III e IV são átomos de Al. Utilizamos 2 átomos na célula convencional, nas posições (0, 0, 0) e (0.25, 0.25, 0.25) para o Fe e Al respectivamente.

3.- No composto B32 (FeAl) (Figura IV-2A) as posições I e IV são átomos de Fe e as posições II e III são átomos de Al. Utilizamos 4 átomos na célula convencional, nas posições (0, 0, 0) e (0.25, 0.25, 0.25) para o Fe, (0.5, 0.5, 0.5) e (0.75, 0.75, 0.75) para Al.

Note-se que o parâmetro de rede da fase B32 será desta forma, aproximadamente o dobro da fase B2.



(*) Estrutura B2 (FeAl):
posição I e II são Fe.
posição III e IV são Al.

(*) Estrutura B32 (FeAl):
posição I e IV são Fe.
posição II e III são Al.

(*) Estrutura A2 (Fe):
posição I até IV são Fe

(*) Estrutura DO₃ (Fe₃Al):
posição I, III e IV são Fe.
posição II são Al.

(*) Estrutura DO₃ (FeAl₃):
posição I, III e IV são Al.
posição II são Fe.

(*) Estrutura A2 (Al):
posição I até IV são Al.

Figura IV-2.- Fase B2 da estequiometria FeAl. As fases A2, B32 e DO₃ do sistema binário Fe-Al são obtidas seguindo a legenda da figura (ver texto). Os átomos de Fe são de cor vermelha os Al de cor azul.

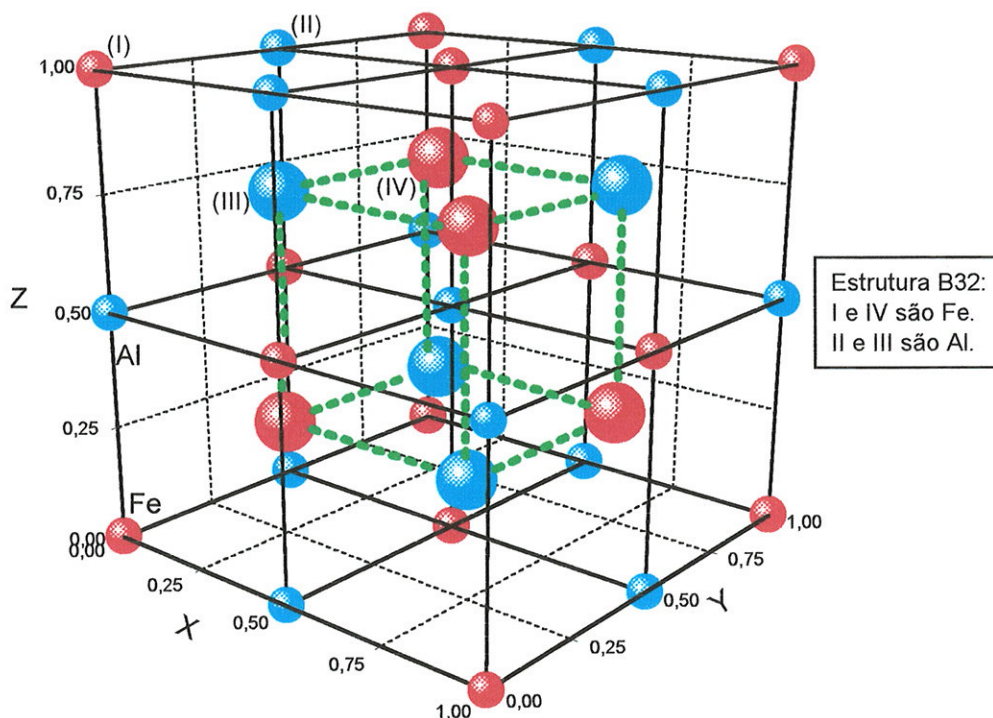


Figura IV-2A.- Fase B32 da estequiometria $FeAl$. Os átomos de Fe são de cor vermelha os Al de cor azul.

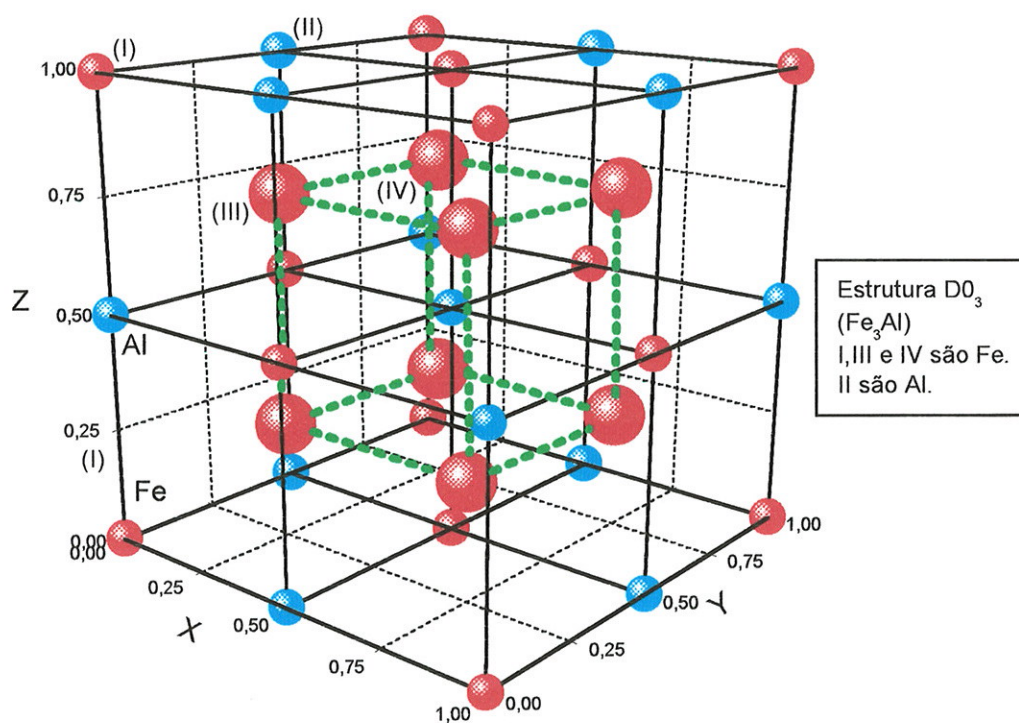


Figura IV-2B.- Fase D0₃ da estequiometria Fe_3Al . Os átomos de Fe são de cor vermelha os Al de cor azul.

4.- No composto $D0_3$ (Fe_3Al) (Figura IV-2B) as posições I, III e IV são átomos de Fe e a posição II é Al. Utilizamos 4 átomos na célula convencional, nas posições (0, 0, 0), (0.25, 0.25, 0.25) e (0.75, 0.75, 0.75) para o Fe e (0.5, 0.5, 0.5) para o Al.

5.- Para o composto $D0_3$ ($FeAl_3$) utilizamos a distribuição inversa de átomos com respeito ao Fe_3Al , isto é, as posições I, III e IV são átomos de Al e a posição II é do Fe. Utilizamos 4 átomos na célula convencional, um Fe na posição (0.5, 0.5, 0.5) e Al nas posições restantes.

É conveniente chamar a atenção para a notação, isto é, os compostos Fe, Al, FeAl (B2 e B32), Fe_3Al e $FeAl_3$ são 6 elementos do conjunto (ou sistema) Fe-Al.

Foi utilizado um raio de esfera no sítio atômico, $RMT = 2.0$ unidades atômicas (u.a.) para o átomo de Fe e de $RMT = 2.1$ u.a. para o átomo de Al, ao longo de todo o trabalho.

Primeiramente serão apresentados os cálculos sem polarização de *spin* para posteriormente mostrar os resultados dos cálculos com polarização de *spin*.

4.3.1.1. Cálculos sem polarização de *spin*.

Os resultados da E_T dos compostos do sistema Fe-Al sem polarização de *spin* são apresentados na Tabela IV-1. Também mostramos os valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência dentro do código WIEN97 do método FP-LAPW (seção 2.2.5). Observa-se nessa tabela que o Al e FeAl (B32) convergem com a mesma quantidade de pontos-k; os compostos $D0_3$ (Fe_3Al e $FeAl_3$) convergem com os mesmos parâmetros. Com estes resultados de E_T calculamos as energias de formação, fE , como esta indicado no Apêndice “B”. A comparação entre valores das fE e dados da literatura exige que ambos sejam expressos em um mesmo referencial termodinâmico. O referencial comumente usado nos cálculos de diagrama de fases é a chamada “mistura mecânica dos componentes” [82].

Na Tabela IV-2, apresentamos os resultados que obtivemos para as fE , por átomo, em unidades de Rydberg (Ry), kilo Joule/mol (kJ/mol) e Kelvin vezes constante

de Boltzmann ($k_B K$), utilizando a equivalência de unidades mostradas abaixo da mesma tabela; por este ser um trabalho interdisciplinar, para fácil referência, expressamos a ${}^f E$ nestas três diferentes unidades.

Na Tabela IV-3, estão apresentados os parâmetros de entrada para o formalismo CVM, em unidades de $k_B K$; note-se que utilizamos só duas cifras decimais. Estes dados foram obtidos utilizando os resultados da Tabela IV-2 com as expressões do capítulo III, seção 3.3.4. O procedimento é o seguinte: a ${}^f E$ da fase B2 (Fe-Al), em unidades de $k_B K$, é igualada à expressão (III-39-A) de onde vamos obter o valor de $w_{AB}^{(1)}$; o valor da ${}^f E$ de Fe_3Al é igualada à expressão (III-39-B) para obter $w_{AB}^{(2)}$ utilizando-se o valor de $w_{AB}^{(1)}$ determinado anteriormente; de forma análoga, a ${}^f E$ de B32 (Fe-Al) é igualada à expressão (III-39-C) para obter o w_{ABAB} e o mesmo fazemos com $FeAl_3$ e a expressão (III-39-D) para obter w_{ABBB} .

Tabela IV-1.- Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistema binário Fe-Al, sem polarização de spin.

Fe-Al sem polarização de spin					
Sistema	Fase	RKMAX	LMAX	Pts-k	E_T (Ry)
Fe	A2	11	12	888	-2527.2272
Al	A2	12	12	286	-484.7191
FeAl	B2	11	12	560	-3012.0368
FeAl	B32	11	12	286	-6023.9827
Fe_3Al	DO ₃	11	12	413	-8066.4957
$FeAl_3$	DO ₃	11	12	413	-3981.4511

Na Tabela IV-3 pode-se observar que os valores de $w_{AB}^{(1)}$ e $w_{AB}^{(2)}$ (que aqui designaremos por w_{AB}^s) tem sinal negativo, o que significa que eles contribuem para a

estabilização das fases ordenadas; observa-se também que w_{ABAB} e w_{ABBB} , pelo sinal positivo que tem, contribuem, parcialmente, para a desestabilização das fases ordenadas.

Tabela IV-2.- Sistema Fe-Al, sem polarização de spin: energia de formação ($^f E$), por átomo, em diferentes unidades.

Fe-Al sem polarização de spin		$^f E$ em diferentes unidades		
Sistema	Fase	Ry	kJ/mol	$k_B K$
Fe	A2	0	0	0
Al	A2	0	0	0
FeAl	B2	-0.0453	-59.4057	-7144.6590
FeAl	B32	-0.0225	-29.5781	-3557.3296
Fe ₃ Al	DO ₃	-0.0238	-31.1798	-3749.9591
FeAl ₃	DO ₃	-0.0167	-21.8587	-2628.9187

$$\text{Com: } 1Ry = 1312833.06 \text{ J/mol} \quad \text{e} \quad 1k_B K = 8.3147 \text{ J/mol}$$

Tabela IV-3.- Sistema Fe-Al sem polarização de spin: dados de entrada para o CVM em unidades de $k_B K$.

$w_{AB}^{(1)}$	$w_{AB}^{(2)}$	w_{ABAB}	w_{ABBB}
-1786.16	-118.43	+61.71	+176.84

Na Figura IV-3, apresentamos o diagrama do estado fundamental (*ground-state phase diagram*) [32] correspondente aos dados da Tabela IV-2, em unidades de k-J/mol. Com o auxílio deste diagrama podemos deduzir as fases estáveis do sistema no limite de baixa temperatura, zero graus Kelvin (0 K). Nesta figura, o composto B2 (FeAl) apresenta o menor valor de $^f E$ e por isto é chamado de composto mais estável. As linhas pontilhadas, que unem o composto B2 às duas fases A2 (Fe e Al) correspondem aos equilíbrios heterogêneos B2+A2(Fe) do lado esquerdo, e B2+A2(Al) do lado direito.

A comparação da fE das duas fases $DO_3(Fe_3Al)$ e $FeAl_3$ com as retas mostram que a fE da fase $DO_3(Fe_3Al)$ é mais negativa que a energia do equilíbrio heterogêneo enquanto que para a fase $DO_3(FeAl_3)$ o equilíbrio heterogêneo tem energia mais negativa, correspondendo este portanto ao equilíbrio estável a 0 K. O sistema apresentará, portanto quatro fases estáveis a baixa temperatura: A2 (Fe), A2 (Al), B2 (FeAl) e $DO_3(Fe_3Al)$, sendo que a região rica em Al do diagrama de fases ($x_{Al} > 0.5$) apresentará um equilíbrio heterogêneo entre as fases A2 do Al e B2 do FeAl. É importante ressaltar que estas conclusões se referem apenas ao equilíbrio entre as fases derivadas da estrutura BCC. Na realidade, compostos baseados em outras estruturas [92] são estáveis no sistema Fe-Al para $x_{Al} > 0.5$. Os equilíbrios apresentados neste diagrama para $x_{Al} > 0.5$ devem ser, portanto, considerados metaestáveis.

Na Figura IV-4, apresentamos o **DF** obtido utilizando os parâmetros da Tabela IV-3. A topologia do **DF** na região rica em Fe ($x_{Al} < 0.5$) está de acordo com o **DF** obtido experimentalmente (Figura I-4); note-se que a escala de temperatura da figura I-4 está em °C. Faremos a seguir uma análise didática do **DF** de forma a permitir a sua leitura por não especialistas no assunto.

Entre $0.5 < x_{Al} < 1.0$ temos um campo de duas fases A2(Al)+B2 iniciados a 0 K e que fecha num ponto tricrítico a $T=2025$ K e $x_{Al} = 0.84$ (indicado com o número (1) na Figura IV-4). Acima deste ponto temos uma linha de segunda ordem que separa os campos das fases B2/A2, sendo que o máximo desta linha (número (2) na Figura) se encontra na temperatura $T=6025$ K e $x_{Al} = 0.48$. Por meio de um cálculo fenomenológico [55] que reproduz os resultados experimentais a temperaturas menores que $T=1480$ K, o máximo da linha B2/A2 é estimado na temperatura de $T=1780$ K e $x_{Al} = 0.5$. O resultado teórico é 239% maior que este valor.

A linha de segunda ordem termina na região rica em Fe onde temos outro campo de duas fases, referente a equilíbrios de primeira ordem envolvendo a fase $DO_3(Fe_3Al)$. Este equilíbrio de primeira ordem se inicia em um ponto tricrítico, (3), a $T=236$ K e $x_{Al} = 0.20$, envolvendo as fases B2 e DO_3 . O campo de duas fases se amplia com o decréscimo do teor de Al até cruzar a linha de segunda ordem para o equilíbrio B2/A2

(descrito anteriormente). Nesta temperatura ($T=234$ K) a fase B2 se transforma continuamente na fase A2 e o equilíbrio de primeira ordem passa a ser entre as fases $D0_3$ e A2. Para teores crescentes de Al, referente ao ponto (3) o equilíbrio é de segunda ordem e passa por um máximo, (4), a $T=276$ K e $x_{Al} = 0.25$. No cálculo fenomenológico [55] este máximo se situa a $T=820$ K e $x_{Al} = 0.28$. Neste caso, o resultado teórico é 66% menor que o fenomenológico. Resultados experimentais para o máximo de $D0_3/B2$, (4), fornecem valores como $T=813$ K [46] e $T=820$ K [93].

As linhas verdes são conhecidas como *tie lines* e unem as composições das fases em equilíbrio para uma dada composição dentro de um campo de duas fases. Ao se variar a composição ao longo da uma *tie line* teremos uma variação da fração molar das fases, mas suas composições permanecerão constantes.

Apesar desta concordância com a topologia do **DF**, a escala do mesmo discorda fundamentalmente do observado experimentalmente. Isto é, o máximo de temperatura crítica dos equilíbrios B2/A2 e $D0_3(Fe_3Al)/B2$, não estão de acordo com os valores obtidos experimentalmente ou estimados pelo cálculo fenomenológico.

Outro dado importante é a comparação entre os valores experimentais da entalpia de formação ($\Delta^f H$) para as fases B2 e $D0_3$ a $x_{Al} = 0.5$ e $x_{Al} = 0.25$, respectivamente [94, 95 e 96]. Estes valores experimentais, após a conversão ao estado de referência usado no presente trabalho fornecem: -21.4 kJ/mol para a fase $D0_3$ (Fe_3Al) e -35 kJ/mol para a fase B2 ($FeAl$) [97]. Uma comparação com os valores apresentados na Tabela IV-2, para essas fases, mostra-se que os valores para o presente cálculo são significativamente mais negativos, o que reforça a discrepância discutida acima.

A discrepância entre o cálculo atual e os valores experimentais mencionados anteriormente indicam claramente que algum fator importante foi desconsiderado na descrição da física do sistema. O candidato mais provável é a desconsideração dos graus de liberdade referentes ao magnetismo do Fe e da fase $D0_3$ (Fe_3Al) observados experimentalmente [92]. Este ponto será discutido a seguir.

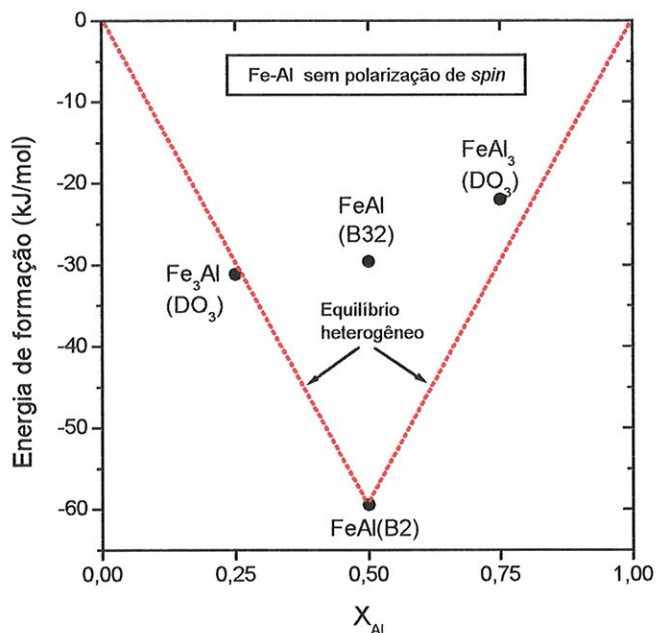


Figura IV-3.- Diagrama do estado fundamental do Fe-Al sem polarização de spin obtido neste trabalho.

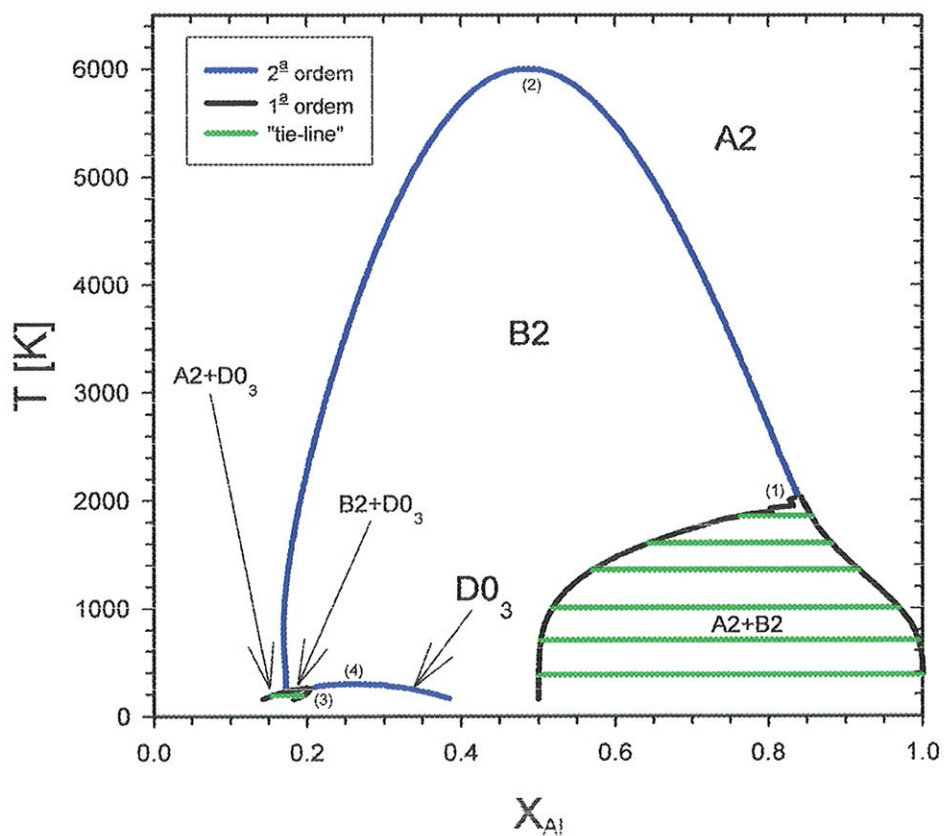


Figura IV-4.- Diagrama de fases do sistema Fe-Al sem polarização de spin obtido neste trabalho.

4.3.1.2. Cálculos com polarização de *spin*.

Na Tabela IV-4 apresentamos os resultados para E_T com inclusão da polarização de *spin* no cálculo de estrutura eletrônica dos compostos assim como os parâmetros utilizados quando o cálculo atinge convergência.

Na Tabela IV-5 mostramos os resultados para fE , por átomo. Fazendo uma comparação com os dados da Tabela IV-2 (cálculos sem polarização de *spin*) observamos que temos uma diminuição, no valor absoluto, de 38%, 15%, 31% e 56% das fases B2(FeAl), B32(FeAl), D0₃(Fe₃Al) e D0₃(FeAl₃) respectivamente. Mais significativo que isto, uma comparação destes resultados com os valores experimentais mencionados na seção anterior fornecem valores virtualmente idênticos: -35 kJ/mol [97] comparado a -36.5 kJ/mol para B2 (FeAl) e -21.4 kJ/mol [97] comparado a -21.3 kJ/mol para D0₃ (Fe₃Al). Estes valores experimentais são mostrados na Figura IV-5 referidos à entalpia de formação (equivalentes as energias de formação determinadas no presente trabalho) do sistema Fe-Al nos estados de referência dos componentes paramagnéticos BCC [97].

Na Figura IV-5 pode-se observar que os cálculos fenomenológicos feitos com o CVM para determinar a posição da linha de segunda ordem B2/A2, que reproduzem os valores experimentais, não reproduzem as entalpias de formação experimentais resultando em valores menores. Na mesma figura, a linha marcada como *non-magnetic* corresponde ao cálculo fenomenológico onde os graus de liberdade magnéticos do Fe foram desconsiderados. A introdução destes graus de liberdade (linhas marcadas como *magnetic*) propiciam uma aproximação dos resultados fenomenológicos aos experimentais, porém uma concordância perfeita não pode ser obtida mesmo neste caso. Isto foi interpretado na referência de C.G. Schön [82] como evidência de que ainda há algum grau de liberdade termodinâmico desconsiderado no modelo utilizado e que tem forte influência sobre a termodinâmica do sistema.

Os compostos B32 (FeAl) e D0₃ (FeAl₃) não são estáveis no diagrama experimental, portanto não há evidência experimental. Desta forma a discrepância em relação às energias de formação foi completamente superada pela introdução da polarização de *spin* no cálculo *ab-initio*. Para verificar se isto se refletirá sobre o **DF** calculado iremos agora, como primeira aproximação, utilizar estes valores no cálculo do

DF simplesmente os substituindo no procedimento usado na seção 4.3.1.1. Isto significa que iremos ignorar os graus de liberdade magnéticos no cálculo termodinâmico, apesar de tê-los considerado no cálculo de estrutura eletrônica.

Tabela IV-4.- Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN-97 do método FP-LAPW para o sistema binário Fe-Al, com polarização de spin.

Fe-Al com polarização de spin					
Sistema	Fase	RKMAX	LMAX	Pts-k	E_T (Ry)
Fe	A2	10	11	286	-2527.2641
Al	A2	12	12	286	-484.7191
FeAl	B2	10	11	560	-3012.0388
FeAl	B32	10	10	413	-6024.0432
Fe ₃ Al	DO ₃	11	12	560	-8066.5764
FeAl ₃	DO ₃	10	12	413	-3981.4503

Tabela IV-5.- Sistema Fe-Al, com polarização de spin: energia de formação ($^f E$), por átomo, em diferentes unidades.

Fe-Al com polarização de spin		$^f E$ em diferentes unidades		
Sistema	Fase	Ry	kJ/mol	K _B K
Fe	A2	0	0	0
Al	A2	0	0	0
FeAl	B2	-0.0278	-36.4968	-4389.4258
FeAl	B32	-0.0192	-25.2064	-3031.5459
Fe ₃ Al	DO ₃	-0.0163	-21.3992	-2573.6562
FeAl ₃	DO ₃	-0.0072	-9.4524	-1136.8297

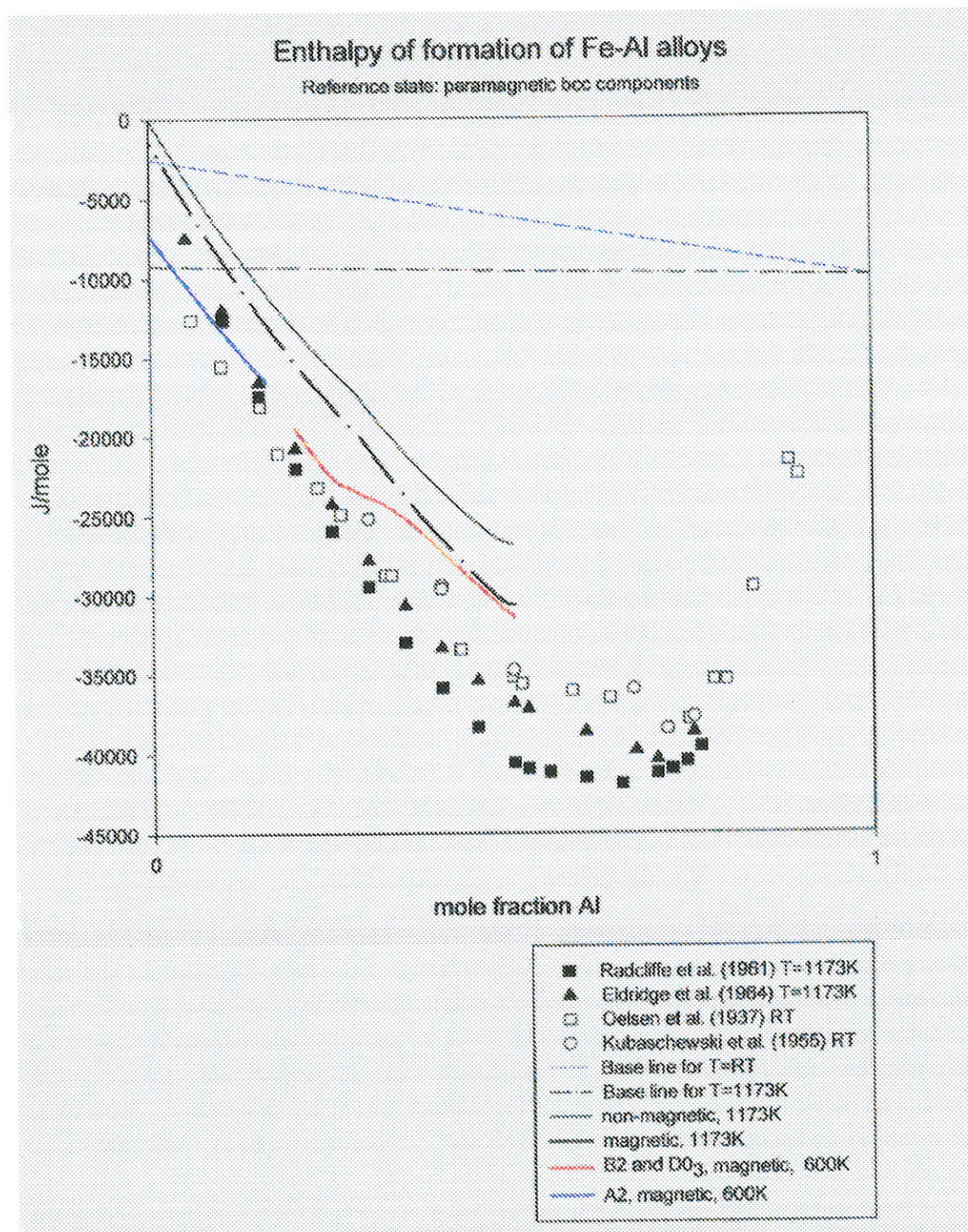


Figura IV-5.- Entalpias de formação do sistema Fe-Al, nos estados de referencia dos componentes paramagnéticos BCC [97].

Na Tabela IV-6, estão os dados para o uso no cálculo CVM, em $k_B K$. Observa-se que os w_{AB}^s e w_{ABAB} vão contribuir para estabilizar as fases ordenadas; no entanto o w_{ABBB} vai contribuir para desestabilizar parcialmente DO_3 ($FeAl_3$).

Na Figura IV-6 apresentamos o diagrama do estado fundamental que corresponde aos dados da Tabela IV-5, em unidades de kJ/mol. Podemos observar que a fase B2 ($FeAl$) continua sendo a fase mais estável pelo fato de que continua tendo o menor valor da fE . Fazendo a comparação com a Figura IV-3, do cálculo sem polarização de *spin*, vemos que a distância entre as fases B2 e B32, notoriamente diminuiu: de 29.83 kJ/mol, Figura IV-3, (sem polarização de *spin*) para 11.29 kJ/mol, Figura IV-6, (com polarização de *spin*).

Tabela IV-6.- Sistema *Fe-Al*, com polarização de *spin*: dados de entrada para o CVM em unidades de $k_B K$.

$w_{AB}^{(1)}$	$w_{AB}^{(2)}$	w_{ABAB}	w_{ABBB}
-1097.36	-252.62	-13.16	+239.47

O DF correspondente ao cálculo com polarização de *spin*, encontra-se na Figura IV-7. Para efeito de comparação com os resultados do cálculo sem polarização de *spin*, Figura IV-4, a Figura IV-7 foi desenhada na mesma escala de energia. Isto permite notar que, apesar dos dois diagramas apresentarem a mesma topologia houve uma notável redução na temperatura do máximo de B2/A2. Esta redução, entretanto, não é suficiente para resultar em uma concordância aceitável com o valor estimado no cálculo fenomenológico. O ponto tricrítico, (1), está na temperatura $T=2470$ K e $x_{Al} = 0.65$, o máximo da linha de segunda ordem B2/A2, (2), está em $T=3225$ K e $x_{Al} = 0.47$. Comparando com o resultado do cálculo fenomenológico ($T=1780$ K e $x_{Al} = 0.50$ para (2)) nosso cálculo teórico é 81% maior, na temperatura. O outro ponto tricrítico, (3), está em $T=537$ K e $x_{Al} = 0.21$ e o máximo da linha de segunda ordem $DO_3/B2$, (4), está em

$T=587$ K e $x_{Al} = 0.27$. Novamente, comparando com o resultado fenomenológico ($T=820$ K e $x_{Al} = 0.28$ para (4)) nosso cálculo teórico é 28% menor, na temperatura.

Como mencionado anteriormente, apesar de considerarmos os graus de liberdade magnéticos no cálculo de estrutura eletrônica, ignoramos totalmente sua contribuição para a termodinâmica do sistema. Iremos agora verificar as conseqüências disto para o cálculo do DF. Para tanto necessitamos de dois parâmetros extras, $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ que serão referidos simplesmente com J^s , quando não houver necessidade de diferenciá-los. Isto será feito na próxima seção. Antes, porém apresentamos na Tabela IV-7, o momento magnético total obtidos através do cálculo *ab-initio* de estrutura eletrônica para os compostos do sistema Fe-Al. Comentaremos sobre estes valores na seção 4.3.1.4.

Tabela IV-7.- *Momento Magnético do Fe nos compostos do sistema Fe-Al, em unidades de μ_B . Os valores experimentais, quando disponíveis são apresentados.*

Momento magnético (μ_B)		
Sistema	Teórico	Experimental
Fe – A2	2.29	2.22 ^(a)
Al – A2	0.0	-
FeAl – B2	0.73	0.0 ^(b)
FeAl – B32	2.03	-
Fe ₃ Al – D0 ₃	2,09	1.69 ^(b)
FeAl ₃ – D0 ₃	< 0.01	-

^(a) [58].

^(b) [90].

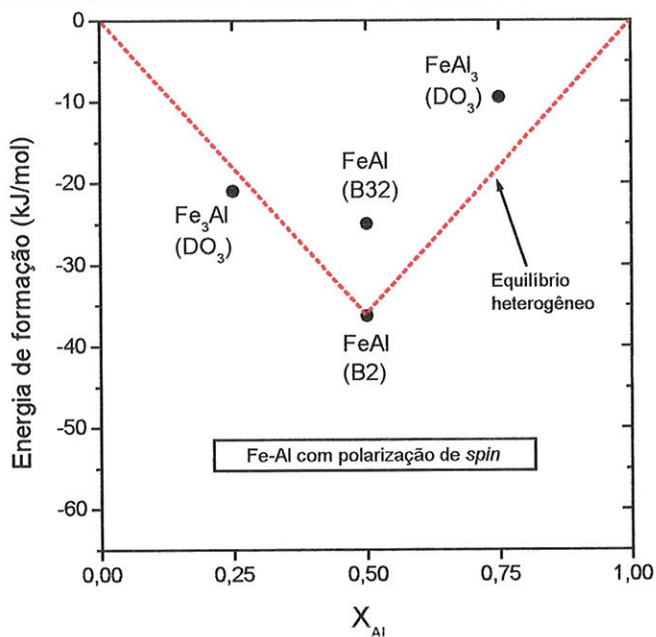


Figura IV-6.- Diagrama do estado fundamental do Fe-Al com polarização de spin obtido neste trabalho.

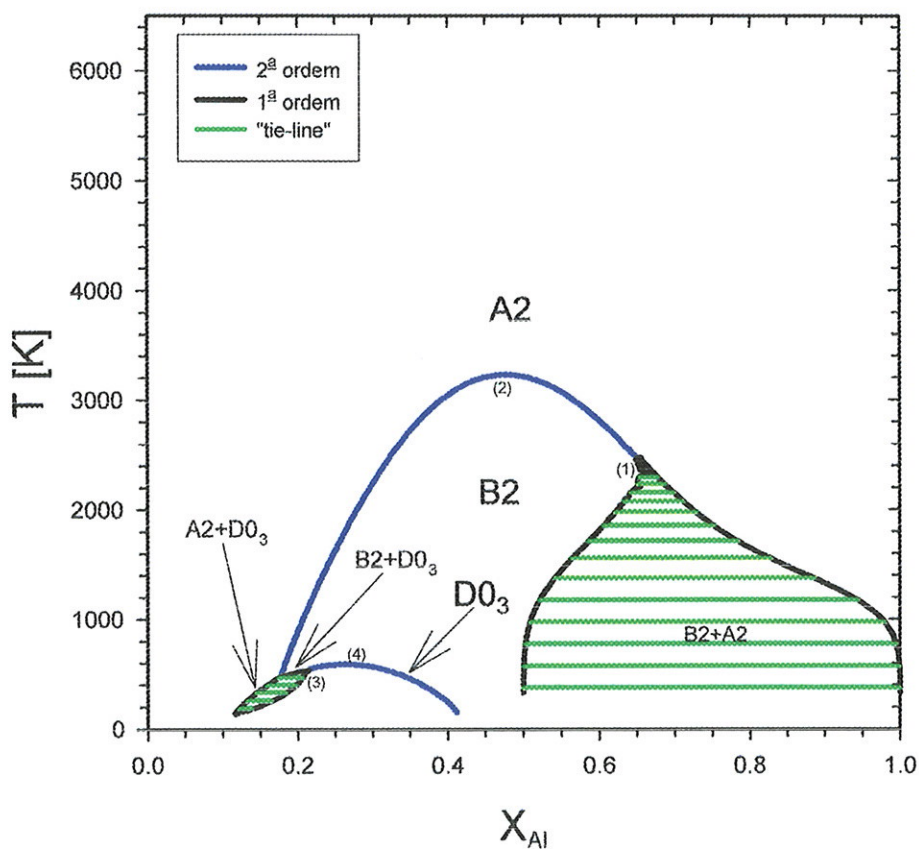


Figura IV-7.- Diagrama de fases do sistema Fe-Al com polarização de spin obtido neste trabalho.

4.3.1.3. Cálculos com inclusão do $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ obtidos por *ab-initio*.

As interações magnéticas (com os J^s) nos permitirão, para o caso do Fe, determinar os campos das fases ferromagnética (fm) e paramagnética (pm) (fm/pm). Experimentalmente [98] é conhecido que esta transformação de fase ocorre numa temperatura de 1040 K na fase A2 do Fe, conhecida também como a temperatura Curie deste elemento.

Para incluir esta contribuição no contexto do modelo descrito na seção 3.3.5 devemos primeiramente decidir qual número quântico de *spin* utilizaremos para descrever os componentes do sistema. Vemos na Tabela IV-7 que o Al (A2) não apresenta momento magnético. Isto nos leva a concluir que ele pode ser tratado como possuindo *spin* zero ($s = 0$) no contexto do presente modelo. Já o Fe-BCC apresenta um momento magnético de $2.22 \mu_B$, experimentalmente, ou $2.29 \mu_B$, como calculado. Assumindo um fator giromagnético (ou fator g de *spin*) $g = 2.0$ [58 e 99] o presente resultado aponta para um *spin* $s = 1$ para o Fe puro, com o momento restante de $0.22 \mu_B$ (ou $0.29 \mu_B$) atribuído à polarização dos elétrons de condução (sp). Desta forma o Fe será descrito como possuindo *spin* $s = 1$ e, portanto, podendo apresentar-se em três orientações distintas, Fe_{+1} , Fe_0 e Fe_{-1} . O sistema Fe-Al deverá ser, assim, considerado como um sistema quaternário (Fe_{+1} , Fe_0 , Fe_{-1} e Al) e a magnetização espontânea será determinada pela diferença do número de átomos do tipo Fe_{+1} e Fe_{-1} na estrutura. Para a determinação dos parâmetros J^s para este cálculo iremos, primeiramente utilizar o procedimento delineado no Apêndice “C” [82 e 100] obtendo:

$$J^{(1)} = -664.73 \text{ k}_B\text{K} \quad E \quad J^{(2)} = -105.79 \text{ k}_B\text{K}$$

Incluídos os J^s nos cálculos refizemos o **DF** que mostramos na parte (A) da Figura IV-8 (note-se que a escala de temperatura foi alterada para $T=4000$ K em relação à Figura IV-7). Nesta figura observa-se que a topologia do **DF** muda em função da introdução de três novas fases: A2-fm, B2-fm e D0₃-fm, e seus equilíbrios associados (a linha de segunda ordem para o equilíbrio A2-pm/A2-fm e para o equilíbrio B2-pm/B2-fm) que apresenta adicionalmente dois pontos tricríticos a $T=977$ K, $x_{Al} = 0.45$ e $T=212$ K,

$x_{Al} = 0.50$. Se abstrairmos os efeitos das fases ferromagnéticas sobre o **DF**, a topologia básica dos **DF** anteriores (Figura IV-4 e Figura IV-7) poderão ser reconhecidos. Associando-se os aspectos topológicos dos **DF** (ponto (1) a (4)) poderemos comparar os resultados dos diferentes cálculos e verificamos que os valores não mudam. Observamos, por exemplo, uma ligeira diminuição (~50 K) na temperatura do máximo de B2/A2, ponto (2), que se desloca em direção ao valor estimado no cálculo fenomenológico. O máximo de D0₃/B2, ponto (4), entretanto se desloca no sentido oposto ao valor experimental.

Agora nos concentraremos na linha de segunda ordem que separa os campos fm/pm e inicia-se na temperatura $T=3207$ K, (5), na fase A2 do Fe. O valor experimental correspondente esta na temperatura $T=1043$ K [58], o que significa que nossos cálculos superestimam em 208% o valor experimental. Esta linha corta a outra de segunda ordem que separa as fases B2/A2, (6), na temperatura $T=2087$ K e $x_{Al} = 0.30$. Continuando essa linha, vemos que ela termina na fase B2 abrindo-se num campo de duas fases B2(fm) + B2(pm) num ponto tricrítico, (7), na temperatura $T=977$ K e $x_{Al} = 0.46$. Era de se esperar que esta linha terminasse perto da composição Fe 50%, pelo fato de que em nossos cálculos com o método FP-LAPW encontramos que a fase B2 apresenta momento magnético da ordem de $0.73 \mu_B$. A porção da linha compreendida entre (5) e (6) separa o campo fm/pm da fase A2 do Fe e a porção da linha de (6) até o final separa o campo fm/pm da fase B2.

Resumindo os principais resultados observados até aqui, temos que: no cálculo sem polarização de *spin* obtivemos um resultado superestimado com relação ao valor experimental para o máximo da linha de segunda ordem B2/A2, 239% a mais; neste cálculo, entretanto, não havia sido considerada a polarização de *spin* do Fe. Quando esta foi incluída o ajuste melhorou muito, sendo que a diferença caiu para 81% a mais do que o valor experimental. No caso da inclusão no modelo dos parâmetros J^s determinados por *ab-initio*, ainda assim as temperaturas de transição fm/pm são muito superestimadas em relação aos valores experimentalmente observados. Este resultado sugere que o procedimento usado para a determinação dos parâmetros magnéticos é inadequado e devemos optar por um procedimento alternativo, que será discutido a seguir.

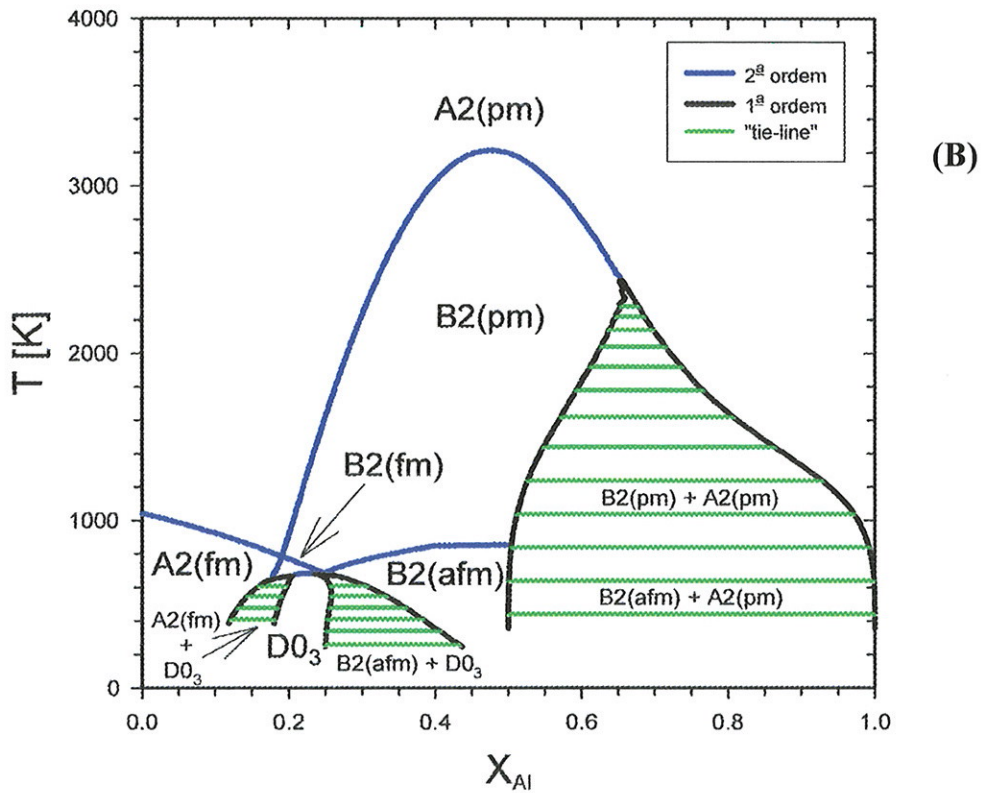
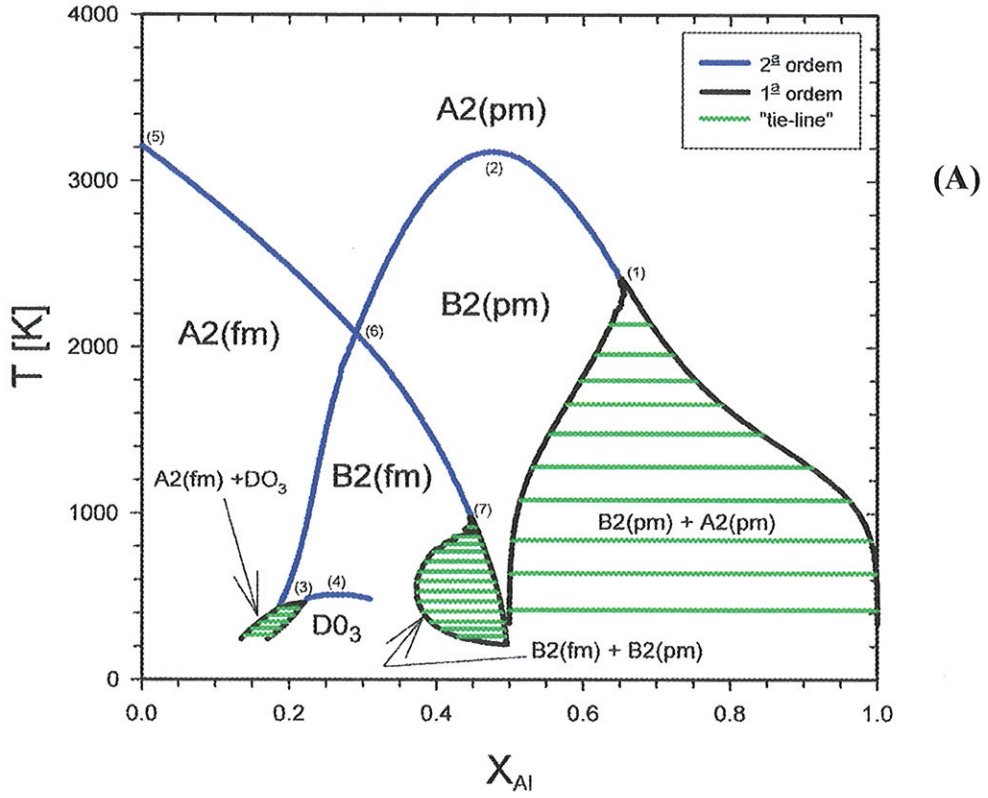


Figura IV-8.- DF do sistema Fe-Al com polarização de spin, incluindo o $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ obtidos por (A) cálculo ab-initio e (B) ajuste experimental.

4.3.1.4. Cálculos com $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ ajustados experimentalmente.

Decidimos, para tanto, utilizar um ajuste aos valores experimentais para obter os J^s . O esquema utilizado está mostrado no Apêndice “D”. Os parâmetros obtidos são:

$$J^{(1)} = -467.91 \text{ k}_B\text{K} \quad \text{e} \quad J^{(2)} = 266.0 \text{ k}_B\text{K}$$

O valor positivo de $J^{(2)}$ irá estabilizar uma fase anti-ferromagnética (afm) no **DF** ao contrário do caso apresentado na seção 4.3.1.3. Com estes dados, novamente recalculamos o **DF** que esta mostrado na parte (B) da Figura IV-8. Observa-se que o início da linha de segunda ordem fm/pm corresponde agora à temperatura de $T=1040 \text{ K}$, ponto (5), de acordo com o valor experimental (ao qual foi ajustado), já que a temperatura de Curie do Fe foi uma das quantidades utilizadas no ajuste dos parâmetros J^s . Depois esta linha corta a outra linha de segunda ordem, (6), no ponto onde a temperatura é $T=756 \text{ K}$ e $x_{Al} = 0.19$, e finalmente termina abrindo-se num campo de duas fases, (7), ao cruzar a linha de segunda ordem para o equilíbrio B2(afm)/B2(pm), (7)-(8). Este campo de duas fases, entretanto, difere do campo observado no cálculo anterior por se referir ao equilíbrio entre B2(afm) e $\text{DO}_3(\text{fm})$. A linha de segunda ordem do equilíbrio B2(afm)/B2(pm) por sua vez possui um máximo no ponto em que se encontra com o equilíbrio de primeira ordem das fases B2 e A2(Al), ponto (8). Este campo de primeira ordem será dividido, portanto, em duas partes nesta temperatura: acima dela o equilíbrio será referente às fases B2(pm) e A2(pm), abaixo as fases B2(afm) e A2(pm).

Com esta correção, o máximo da linha de segunda ordem que separa as fases DO_3 e B2 está na temperatura de $T=680 \text{ K}$, o que melhora muito com relação ao valor experimental, ficando apenas 17% abaixo do valor experimental.

Na Tabela IV-8 apresentamos um resumo quantitativo dos valores da temperatura obtidos nos diferentes **DF**, e que já foram discutidos, utilizando como referencia a numeração indicada nas respectivas figuras.

Na Tabela IV-9 apresentamos os parâmetro de rede em unidades de Ångstroms (Å) do sistema binário Fe-Al calculados sem e com polarização de *spin*. São apresentados os valores experimentais publicados na literatura para as fases estáveis do sistema.

Analisando os resultados com polarização de *spin*, pode-se observar uma diferença de 0.3%, 0.7% e 0.3% para os compostos Fe, FeAl (B2) e Fe₃Al (D0₃) respectivamente, com relação ao valor experimental. A concordância pode ser considerada muito boa uma vez que esta diferença é desprezível sendo da ordem da precisão das medidas experimentais. A comparação dos valores para as demais fases com dados experimentais não é possível, já que as mesmas não são termodinamicamente estáveis. Para o caso do Al-BCC pode-se comparar os resultados obtidos no presente trabalho com o obtido por outro método *ab-initio*, *Linear Muffin Tin Orbital* – LMTO, cujo valor é 3.18 Å [32]; este valor (obtido por este método menos preciso) é cerca de 2% menor que o determinado no presente trabalho. É importante ressaltar que as comparações aos resultados experimentais, na Tabela IV-9, usando os valores dos cálculos sem polarização de *spin* resultam em uma discrepância maior, o que é mais uma evidência para a importância de se considerar a polarização de *spin* nestes cálculos.

Tabela IV-8.- Comparação quantitativa da temperatura (K) dos diferentes diagramas de fases calculados do sistema Fe-Al com o valor experimental.

	Sem <i>spin</i>	Com <i>spin</i>	J ^s <i>ab-initio</i>	J ^s ajustado	Experimental
(1)	2025	2470	2418	2436	-
(2)	6025	3225	3173	3211	1583
(3)	236	537	465	670	
(4)	276	587	505	680	825
(5)	-	-	3207	1040	1040
(6)	-	-	2087	756	885
(7)	-	-	977	680	

Na Tabela IV-7, apresentamos as contribuições magnéticas do Fe para as estruturas do sistema Fe-Al. Na Tabela IV-10, mostramos o momento magnético no sítio do Fe, nas posições indicadas, do sistema Fe-Al e detalhamos a suas vizinhanças. No caso do Fe-BCC o valor calculado é 2.29 μ_B , sendo 3% maior que o valor experimental. Para o composto B2 (FeAl) é calculado o valor 0.73 μ_B , sendo que experimentalmente

este composto não apresenta momento magnético [90]. Isto significa que os 8 átomos de Al, que pertencem à primeira vizinhança do sítio de Fe, são suficientes para eliminar o seu momento magnético, mesmo que na segunda vizinhança existam 6 átomos de Fe, fato que não é reproduzido em nossos cálculos.

Tabela IV-9.- Comparação do parâmetro de rede nos compostos do sistema Fe-Al, em unidades de Ångstroms (Å). Os valores experimentais, quando disponíveis são apresentados.

Sistema	Parâmetro de rede em Å		
	Experimental	FP-LAPW com <i>spin</i>	FP-LAPW sem <i>spin</i>
Fe – A2	2.87 ^(c)	2.86	2.77
Al – A2	-	3.24	3.24
FeAl – B2	2.91 ^(d)	2.89	2.88
FeAl – B32	-	5.90	5.83
Fe ₃ Al – D0 ₃	5.79 ^(d)	5.77	5.67
FeAl ₃ – D0 ₃	-	6.01	5.99

^(c) [58].

^(d) [101].

Tabela IV-10.- Momento magnético no sítio de Fe nas posições indicadas.

Sistema Fe-Al	Posição do Fe	Nº de átomo na:			μ_B do Fe
		1ª vizinhança	2ª vizinhança	3ª vizinhança	
Fe – bcc	(0,0,0)	8Fe	6Fe	12Fe	2.29
Fe-Al (B2)	(0,0,0)	8Al	6Fe	12Fe	0.73
Fe-AL (B32)	(0,0,0)	4Al + 4Fe	6Al	12Fe	2.03
Fe ₃ Al	(0,0,0)	8Fe	6Al	12Fe	2.42
	($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)	4Al + 4Fe	6Fe	12Fe	1.93
FeAl ₃	($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	8Al	6Al	12Fe	0.003

Para a fase B32 não existem dados experimentais sobre o momento magnético, pois esta fase não é estável no sistema. Em nossos cálculos os dois átomos de Fe que pertencem a posições cristalográficas equivalentes, têm momento magnético $2.03 \mu_B$. Note-se que a primeira vizinhança deste sítio possui 4 átomos de Al e 4 de Fe. Para o composto Fe_3Al temos três átomos de Fe que podem ser divididos em duas posições cristalográficas equivalentes. O átomo que está na posição (0, 0, 0) tem um momento magnético de $2.42 \mu_B$ (maior do que no Fe-BCC). Na sua primeira vizinhança existem 8 átomos de Fe, semelhante ao Fe-BCC, pelo que se deveria esperar que o momento magnético estivesse na mesma ordem de grandeza. Experimentalmente [90] este momento corresponde a $2.14 \mu_B$. A diferença de $0.28 \mu_B$ representa um valor de 13% acima do experimental. Os outros dois átomos de Fe, com posições equivalentes, em nossos cálculos têm momento de $1.93 \mu_B$. Na sua primeira vizinhança existem 4 átomos de Fe e 4 de Al. O valor experimental é [90] $1.46 \mu_B$. A diferença de $0.47 \mu_B$ também representa um momento magnético superior ao experimental (32%). Para o momento médio do Fe calculamos $2.09 \mu_B$ e o valor experimental estimado é $1.69 \mu_B$, sendo assim a diferença teórico experimental $0.4 \mu_B$ (24% acima do valor experimental).

Como no caso da fase B32, a fase DO_3 com estequiometria $FeAl_3$ também não pode ser observada experimentalmente por não ser estável. Desta forma não há evidência experimental para se comparar com o valor calculado, entretanto o momento magnético do único Fe é praticamente zero ($0.003 \mu_B$). Este átomo possui Al apenas nas duas primeiras vizinhanças, corroborando o fato de que quando um átomo de Fe tem na sua primeira vizinhança apenas átomos de Al, o momento magnético do Fe é eliminado.

Na Figura IV-9 apresentamos os resultados para o momento magnético no sítio do Fe da Tabela IV-10, em função do número de átomos de Al na primeira vizinhança. Observa-se que na medida em que vão sendo incrementados os átomos de Al, o momento magnético no sítio de Fe decresce de uma forma regular.

Em contradição ao estado não magnético encontrado experimentalmente, todos os cálculos de estrutura eletrônica do composto B2 ($FeAl$), dentro da aproximação LSDA na literatura, produzem um estado fundamental ferromagnético. Esses resultados são obtidos utilizando-se diferentes tipos de metodologias: *Augmented Spherical Wave* –

ASW, *Full Potential Linear Muffin Tin Orbital* – FP-LMTO, Korringa-Kohn-Rostoker – KKR e FP-LAPW. Todos estes métodos produzem resultados similares para o momento magnético no sítio do Fe, aproximadamente $0.70 \mu_B$ [102]. Este é portanto, como já chamamos a atenção, um assunto bastante atual e controvertido. Recentemente, num cálculo *ab-initio* utilizando o funcional LSDA mais uma correção, LSDA+U, foi obtido (ajustando o valor de U de forma conveniente) um resultado onde o composto B2 não apresenta momento magnético [102]. Uma vez que esta fase é importante na determinação do **DF**, somos tentados a sugerir que esta discrepância seja uma indicação de problemas com o cálculo realizado para o sistema Fe-Al. Por exemplo, neste sistema, pode estar acontecendo o mesmo que aconteceu na determinação do estado fundamental do Fe, para o qual a escolha do termo de correlação e troca (GGA ao invés de LDA) correto tem um efeito importante na obtenção do estado fundamental correto. Deve-se considerar entretanto que os valores de energia de formação para as fases D0₃ (Fe₃Al) e B2 concordam bastante bem com as entalpias de formação experimentais para o sistema (ver seção 4.3.1.2), o que pode ser interpretado como uma evidência de que a correção desta discrepância, FeAl (B2), não traria alterações significativas ao **DF** calculado. A discrepância quanto ao **DF** calculado parece, portanto ser devida ao modelo termodinâmico utilizado e não do método *ab-initio* em si.

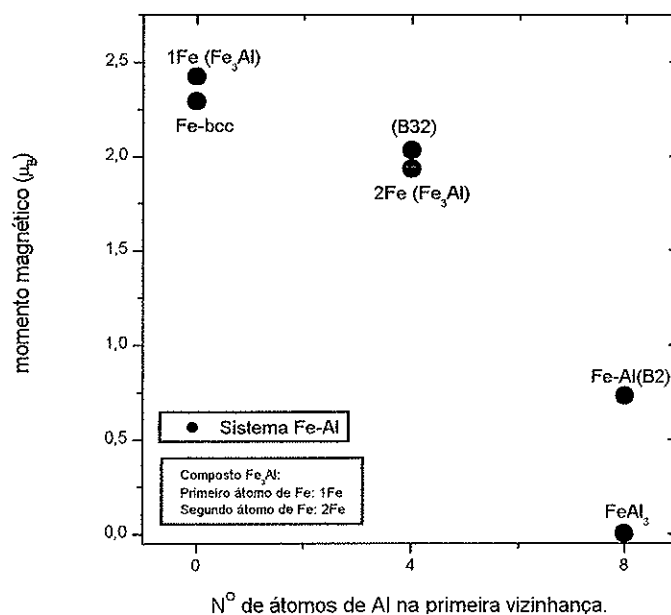


Figura IV-9.- Momento magnético no Fe nos compostos do Fe-Al, como função do número de átomos de Al na sua primeira vizinhança.

4.3.2. Sistema Fe-Mo

Os resultados apresentados na seção 4.3.1 evidenciam claramente a importância de se considerar a polarização de *spin* nos cálculos de energia total. Desta forma os resultados que se seguem foram obtidos permitindo-se a polarização de *spin*.

Calculamos a E_T dos compostos Mo (na estrutura A2), FeMo (nas estruturas B2 e B32), Fe₃Mo e FeMo₃ (na estrutura D0₃) todos eles com estrutura do tipo BCC, de forma análoga ao sistema Fe-Al. Para visualizar as posições dos átomos podemos utilizar a Figura IV-2 e substituir o átomo de Al por Mo. Para o Mo foi utilizado um raio de esfera no sítio atômico de RMT = 2.0 u.a., igual ao do Fe.

Na Tabela IV-11, são mostrados os resultados dos cálculos da E_T assim como os valores dos parâmetros obtidos após atingir a convergência utilizando o código WIEN-97. Observa-se que o FeMo (B32) e FeMo₃ (D0₃) atingem a convergência utilizando os mesmos parâmetros.

Na Tabela IV-12, apresentamos os resultados obtidos para a fE , por átomo. Note-se que todos os valores obtidos tem sinal positivo, o que significa que nenhuma destas estruturas apresenta-se estável no estado fundamental. Neste caso, assumimos que as fases mais estáveis, no estado fundamental, são as A2 (Fe e Mo) sendo que o **DF** será caracterizado por um domo de imiscibilidade A2 (Fe) + A2 (Mo) em baixas temperaturas.

Na Figura IV-10 apresentamos o diagrama do estado fundamental do sistema Fe-Mo. Pela análise da figura concluímos que a linha correspondente ao equilíbrio heterogêneo A2-Fe e A2-Mo (linha vermelha) será mais negativa que a energia de formação de todos os outros compostos do sistema. Desta forma o **DF** será dominado por este equilíbrio heterogêneo e apresentará um domo de imiscibilidade.

Na Tabela IV-13, apresentamos os dados de entrada ao CVM. De maneira similar notamos que todos os parâmetros tem sinal positivo.

Na Figura IV-11 apresentamos o **DF** do sistema Fe-Mo e, conforme o que foi discutido em nossa análise do diagrama de estado fundamental, o **DF** é dominado por um campo de duas fases, A2(Fe)+A2(Mo), chamado de domo de imiscibilidade. O máximo da linha de primeira ordem encontra-se na temperatura de T=2784 K com $x_{Mo} = 0.59$,

caindo para ambos lados. Acima da linha de primeira ordem só temos fase desordenada A2, sendo que à direita está a porção rica em Mo e à esquerda está a porção rica em Fe. As linhas de cor verde são às *tie lines* do equilíbrio heterogêneo, já definidas no sistema Fe-Al.

Tabela IV-11.- Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistema binário Fe-Mo, com polarização de spin.

Fe-Mo com polarização de spin					
Sistema	Fase	RKMAX	LMAX	Pts-k	E_T (Ry)
Mo	A2	11	12	406	-7954.6892
FeMo	B2	11	11	286	-10481.9285
FeMo	B32	10	11	165	-20963.8503
Fe ₃ Mo	DO ₃	10	11	286	-15536.4493
FeMo ₃	DO ₃	10	11	165	-26391.2868

Tabela IV-12.- Energia de formação ($^f E$), por átomo, em diferentes unidades para o sistema binário Fe-Mo com polarização de spin.

Fe-Mo com polarização de spin		$^f E$ em diferentes unidades		
Sistema	Fase	Ry	kJ/mol	k _B K
Fe	A2	0	0	0
Mo	A2	0	0	0
FeMo	B2	+0.0124	+16.2791	+1957.8734
FeMo	B32	+0.0141	+18.5109	+2226.2915
Fe ₃ Mo	DO ₃	+0.0081	+10.6339	+1278.9334
FeMo ₃	DO ₃	+0.0112	+14.7037	+1768.4018

Tabela IV-13.- Dados de entrada do sistema Fe-Mo, com polarização de spin, para o CVM em unidades de $k_B K$.

$w_{AB}^{(1)}$	$w_{AB}^{(2)}$	w_{ABAB}	w_{ABBB}
+487.47	+200.00	+107.89	+81.58

Na Figura IV-12 é mostrado o diagrama obtido por termodinâmica computacional utilizando o formalismo CALPHAD [60]. É importante ressaltar, neste sistema, que uma comparação direta não é possível, já que as fases intermetálicas do sistema (λ , μ , σ e R) não são baseadas na estrutura BCC [101]. Pela análise do diagrama experimental, entretanto, observamos soluções sólidas homogêneas da fase A2 contendo $x_{Mo} = 0.24$ estável a $T=1772$ K (1449 °C) e $x_{Mo} = 0.67$ estável a $T=1884$ K (1611 °C). Ambas as composições encontram-se dentro do campo de duas fases calculado e deveriam, portanto corresponder ao equilíbrio heterogêneo. Esta comparação mostra, portanto, que a escala do DF calculado no presente trabalho encontra-se superestimada, assim como no caso do sistema Fe-Al.

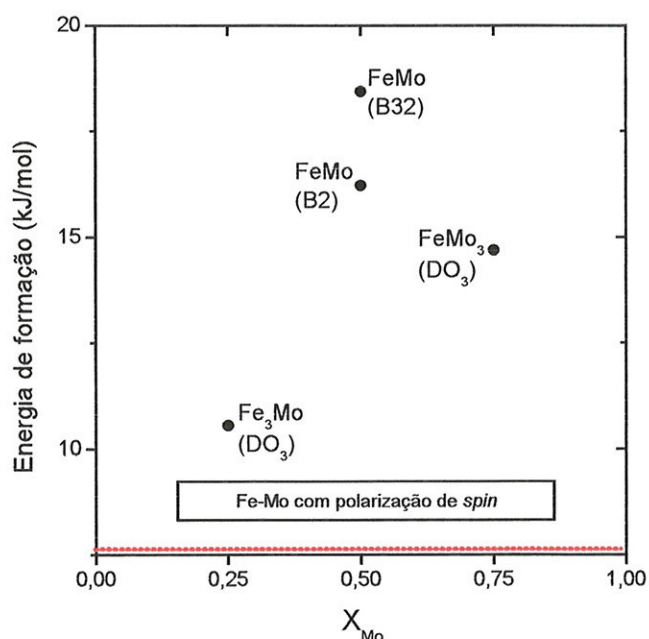


Figura IV-10.- Diagrama do estado fundamental do sistema Fe-Mo com polarização de spin. A linha vermelha é o equilíbrio heterogêneo.

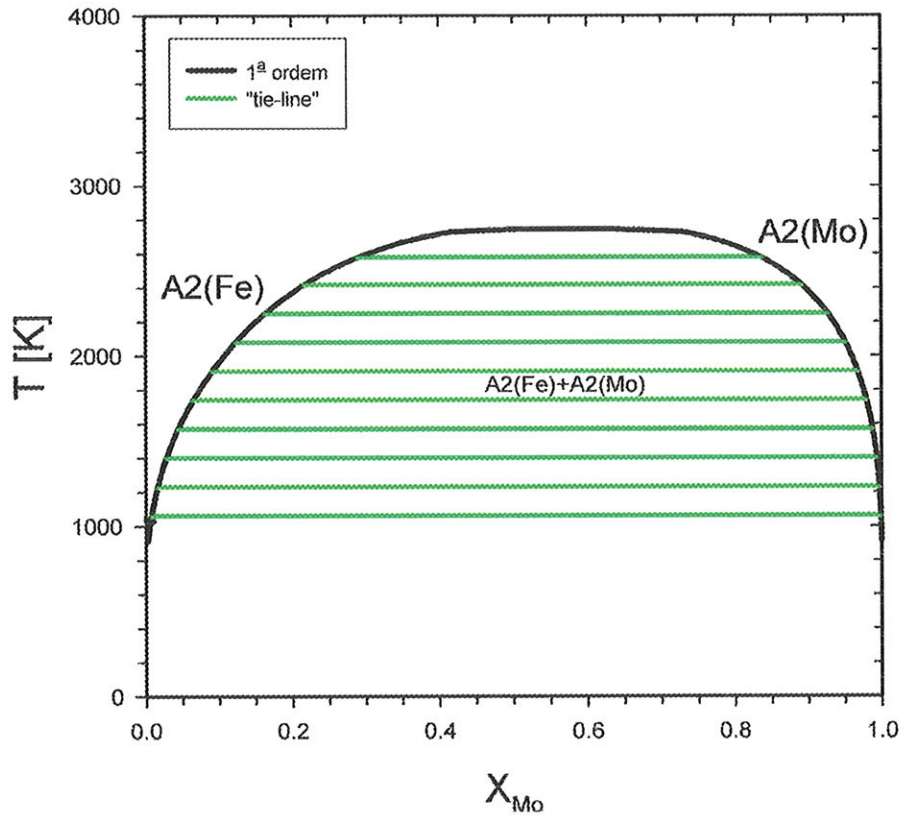


Figura IV-11.- Diagrama de fases do sistema Fe-Mo com polarização de spin.

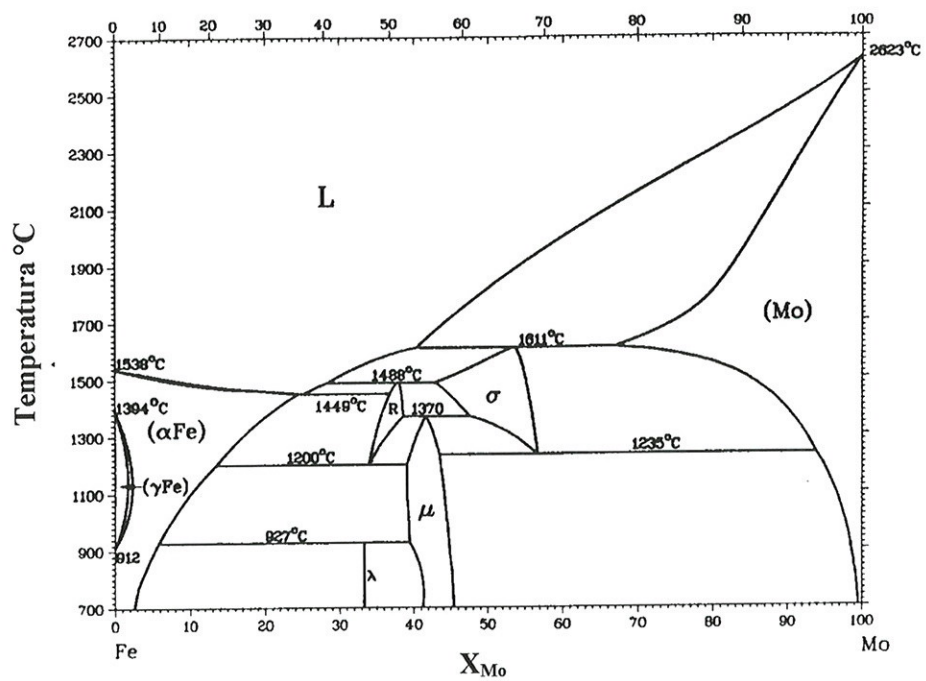


Figura IV-12.- Diagrama de fases do sistema Fe-Mo obtido por termodinâmica computacional, com o formalismo CALPHAD [60].

Na Tabela IV-14 apresentamos o parâmetro de rede assim como as contribuições magnéticas nos sítios de Fe, para o sistema Fe-Mo, obtidos em nossos cálculos. O parâmetro de rede experimental do Mo é 3.15 Å [101] e em nossos cálculos obtivemos o valor de 3.17. A diferença de 0.02 Å cima do valor experimental representa 0.6%, o que é bem pequeno.

Tabela IV-14.- Parâmetro de rede em unidades de Ångstroms (Å) e momento magnético, no sítio do Fe, em unidades de magneton de Bohr (μ_B) para o sistema Fe-Mo. O valor entre parênteses é experimental.

Sistema Fe-Mo	Posição do Fe	Nº de átomo na:		μ_B no sítio do Fe	Parâmetro de rede em (Å)
		1ª vizinhança	2ª vizinhança		
Mo (A2)	(0,0,0)	8Mo	6Mo	0.00	3.17 – (3.15)
Fe-Mo(B2)	(0,0,0)	8Mo	6Fe	2.06	3.03
Fe-Mo(B32)	(0,0,0)	4Mo + 4Fe	6Mo	2.04	6.06
Fe ₃ Mo (D0 ₃)	(0,0,0)	8Fe	6Mo	2.50	5.89
	(¼,¼,¼)	4Mo + 4Fe	6Fe	1.89	
FeMo ₃	(½,½,½)	8Mo	6Mo	2.07	6.22

O Mo não apresenta momento magnético assim como o Al. No composto B2 (Fe-Mo), o momento magnético do Fe é 2.06 μ_B . Na sua primeira vizinhança temos 8 átomos de Mo notando-se que, diferentemente do caso do Al, a presença de Mo conserva o momento magnético do Fe, com uma redução de 10% (0.23) em relação ao valor obtido em nossos cálculos para o Fe puro (A2-Fe). Para o composto B32 (Fe-Mo) o momento magnético é 2.04 μ_B . Na sua primeira vizinhança temos 4 átomos de Mo e 4 de Fe; aqui, assim como no caso anterior o momento do Fe é conservado e apresenta uma redução de 11% (0.25). Para Fe₃Mo, na posição (0,0,0) temos um momento magnético 2.50 μ_B onde, de forma similar ao mesmo sítio no Fe₃Al, o valor obtido é maior que o do Fe-BCC, quando sua primeira vizinhança contém 8 átomos de Fe. Os outros dois átomos de Fe que têm posições equivalentes possuem momento magnético 1.89 μ_B que é menor

que o obtido para o Fe_3Al na mesma situação. Na sua primeira vizinhança temos 4 átomos de Mo e 4 de Fe. Para o composto FeMo_3 , onde na sua primeira vizinhança temos 8 átomos de Mo, obtemos o valor de $2.07 \mu_B$, resultado que é semelhante ao B2 (Fe-Mo) que apresenta a mesma primeira vizinhança.

Na Figura IV-13 apresentamos os resultados da Tabela IV-14, para o momento magnético no sítio do Fe em função do número de átomos de Mo na primeira vizinhança. Observa-se que à medida em que vão sendo acrescentados os átomos de Mo, o momento magnético no sítio do Fe vai estabilizando-se ao redor de $2.0 \mu_B$. Este comportamento difere claramente do observado na Figura IV-9 para o Fe-Al onde o momento magnético do Fe praticamente decresce monotonicamente com o número de Al na sua primeira vizinhança.

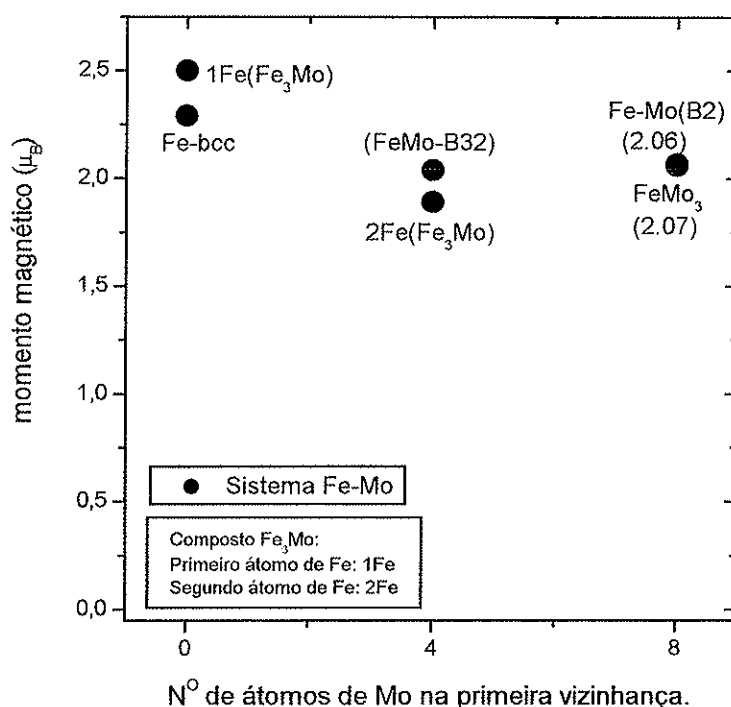


Figura IV-13.- Comportamento do momento magnético no sítio do Fe nos compostos do sistema Fe-Mo, como função do número de átomos de Mo na sua primeira vizinhança.

4.3.3. Sistema Mo-Al

Neste sistema nenhum dos dois componentes, Mo e Al, apresenta momento magnético. Os cálculos com o método FP-LAPW podem ser, portanto, realizados sem polarização de spin.

Os valores da E_T de A2-Al e A2-Mo foram apresentados nas seções 4.3.1 e 4.3.2, respectivamente. Apresentaremos portanto apenas a E_T de MoAl (nas fases B2 e B32), Mo₃Al e MoAl₃ (na fase D0₃). Para visualizar as posições dos átomos, também utilizaremos a Figura IV-3, esta vez trocando o átomo de Fe por Mo. Na Tabela IV-15, mostramos o valor do parâmetro de rede obtido em nossos cálculos para o sistema Mo-Al.

Tabela IV-15.- Parâmetro de rede, em Ångstrons (Å), para o sistema Mo-Al.

Sistema – Fase	Parâmetro de rede em Å
MoAl – B2	3.14
MoAl – B32	6.25
Mo ₃ Al – D0 ₃	6.31
MoAl ₃ – D0 ₃	6.29

Na Tabela IV-16, apresentamos os resultados de E_T e os valores dos parâmetros obtidos após atingir a convergência na versão WIEN-97 do método FP-LAPW.

Na Tabela IV-17, apresentamos a fE , por átomo, dos quatro compostos. Observa-se que o composto B32 (Mo-Al) tem a mais baixa fE , no estado fundamental, tornando-se o mais estável nesta estequiometria. Este resultado já havia sido obtido por Alonso e Rubiolo utilizando o método *Tight-binding Linear Muffin Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation* (TB-LMTO-ASA) [103] onde obtiveram que a fase B32 é a mais estável, sendo o valor de fE -22.79 k-J/mol. Em nossos cálculo obtivemos -29.60 k-J/mol para fE valor este que difere em aproximadamente 23% desta referencia, onde o respectivo DF não foi calculado.

Tabela IV-16.- Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistema binário Mo-Al.

Mo-Al					
Sistema	Fase	RKMAX	LMAX	Pts-k	E_T (Ry)
MoAl	B2	11	12	816	-8439.4173
MoAl	B32	10	11	286	-16878.9066
Mo ₃ Al	DO ₃	11	12	286	-24348.8143
MoAl ₃	DO ₃	10	11	413	-9408.8444

Tabela IV-17.- Energia de formação ($^f E$), por átomo, do sistema Mo-Al.

Mo-Al		$^f E$ em diferentes unidades		
Sistema	Fase	Ry	kJ/mol	K _B K
Mo	A2	0	0	0
Al	A2	0	0	0
MoAl	B2	-0.0045	-5.9077	-710.5186
MoAl	B32	-0.0225	-29.5387	-3552.5929
Mo ₃ Al	DO ₃	-0.0069	-9.0585	-1089.4618
MoAl ₃	DO ₃	+0.0005	+0.6564	+78.9465

Na Figura IV-14 apresentamos o diagrama do estado fundamental que corresponde aos dados da Tabela IV-17. Observa-se que a única fase que será estável no DF será a fase B32 (MoAl), uma vez que os outros compostos são menos estáveis que a linha do equilíbrio heterogêneo (B32-A2).

Na Tabela IV-18 mostramos os dados de entrada para o cálculo CVM. Na Figura IV-15, apresentamos o DF do sistema Mo-Al. Verificamos a presença isolada da fase B32, conforme o dito na análise do estado fundamental. A fase B32 é estável a partir de $x_{Al} \approx 0.33$ até $x_{Al} \approx 0.60$ no DF. O máximo da fase B32 corresponde à $T=3359$ K e $x_{Al} = 0.49$. O equilíbrio entre as fases B32 e A2 é de primeira ordem em todas as

temperaturas e o campo da fase B32 é, portanto, limitado por dois campos de duas fases A2+B32, um para teores de Al maiores que $x_{Al} = 0.49$ e outro para teores menores que este valor.

Tabela IV-18.- Sistema Mo-Al: dados de entrada para o CVM em unidades de $k_B K$.

$w_{AB}^{(1)}$	$w_{AB}^{(2)}$	w_{ABAB}	w_{ABBB}
-177.63	-489.47	-288.15	+194.74

Na Figura IV-16 apresentamos a versão mais recente do DF experimental Al-Mo [57]. Este diagrama apresenta diversas fases, entretanto apenas duas são baseadas na rede BCC: a solução sólida rica em Mo (A2-Mo) e a fase Mo-Al, estável em uma faixa limitada de temperaturas entre 1470 e 1720 °C (1743-1993 K) e por volta de $x_{Al} = 0.50$. A literatura atribui a esta fase a estrutura A2 [101]. Apesar disto não ser termodinamicamente proibido, é consideravelmente improvável pois exigiria uma forte contribuição não regular para a energia livre de excesso da fase A2. Estas considerações sugerem que a fase MoAl teria, na realidade, a estrutura B32. Esta hipótese carece, naturalmente, de confirmação experimental.

As densidades de estados dos sistemas binários Fe-Al, Fe-Mo e Mo-Al assim como do Fe, Al e Mo obtidas no presente trabalho estão no apêndice “F”.

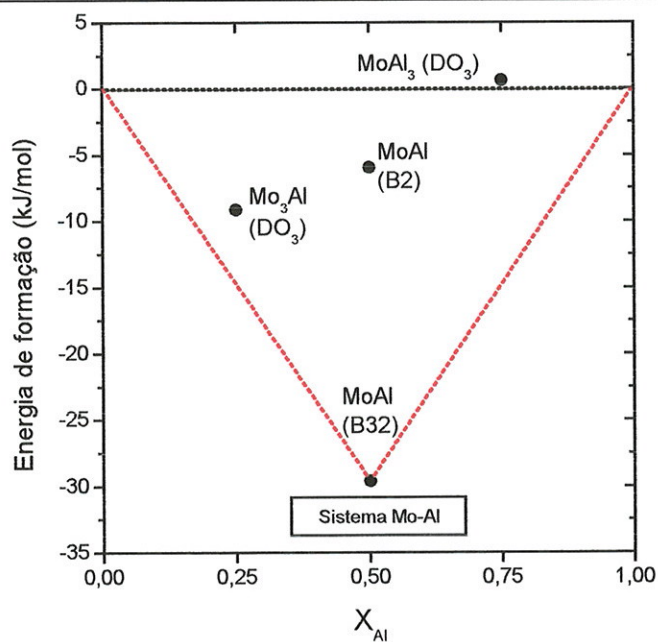


Figura IV-14.- Diagrama do estado fundamental para o sistema Mo-Al. A linha pontilhadas de cor preto refere-se ao zero de energia e a de cor vermelha aos equilíbrios heterogêneos.

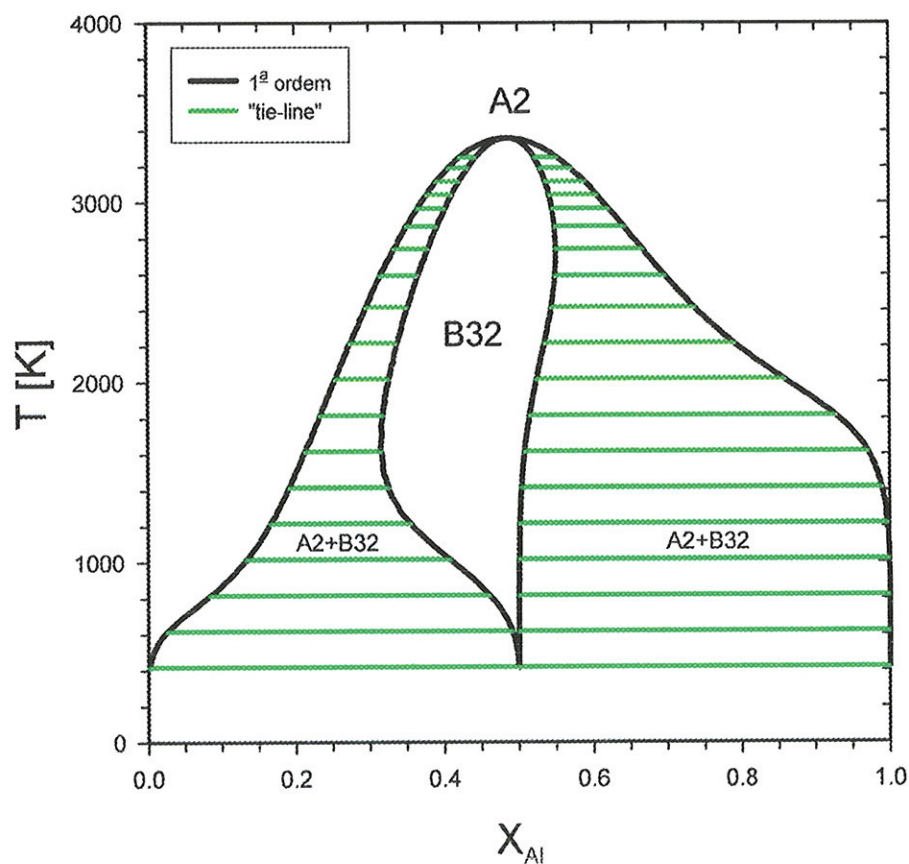


Figura IV-15.- Diagrama de fases do sistema Mo-Al obtido neste trabalho.

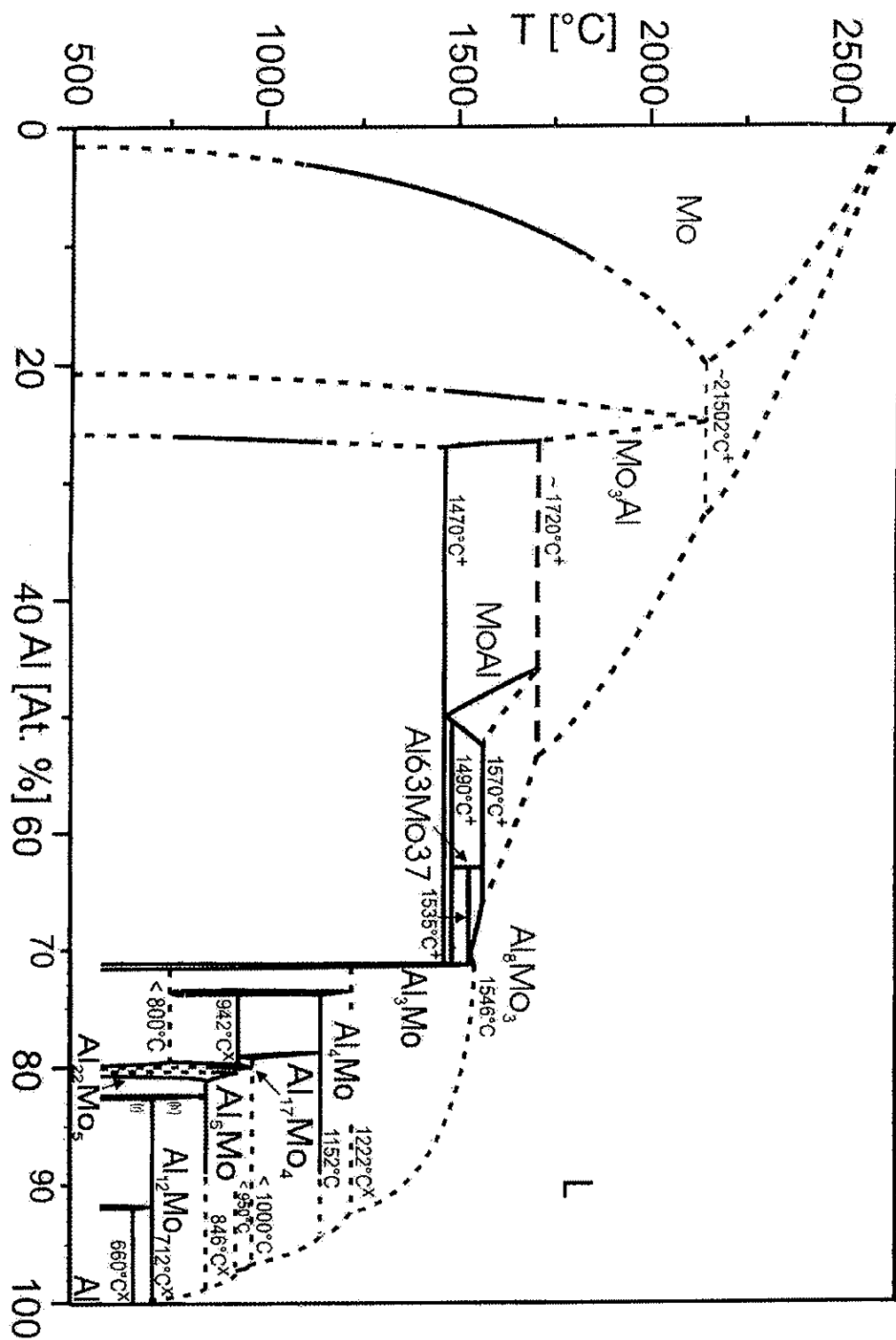


Figura IV-16.- Diagrama de fases do sistema Mo-Al obtido experimentalmente [57].

4.4. SISTEMA TERNARIO.

Para fazer o DF de um sistema ternário são necessários 21 compostos, como foi discutido no Capítulo III. Em cada sistema binário temos 4 compostos: B2, B32 e duas versões de D0₃. Como são 3 sistemas binários teremos 12 compostos; se adicionarmos os compostos A2 obtemos 15 casos correspondentes aos binários, os quais já foram calculados e analisados, resultando em um conjunto de parâmetros CVM para a descrição dos três binários. Na Tabela IV-19 apresentamos um resumo dos parâmetros de entrada do CVM dos sistemas binários.

Tabela IV-19.- *Resumo dos parâmetros de entrada do CVM dos sistemas binários.*

Sistemas Binários			
Parâmetros do CVM	Fe-Al (k _B K)	Fe-Mo (k _B K)	Mo-Al (k _B K)
$w_{AB}^{(1)}$	-1097.36	+487.47	-177.63
$w_{AB}^{(2)}$	-252.62	+200.00	-489.47
w_{ABAB}	-13.16	+107.89	-288.15
w_{ABBB}	+239.47	+81.58	+194.74

As 6 configurações remanescentes são características do sistema ternário propriamente dito. Estas configurações se agrupam duas-a-duas. Os grupos assim formados diferem apenas pela permutação das três espécies atômicas. Podemos, portanto, analisar as estruturas concentrando-nos em apenas um dos grupos. Para este fim iremos estudar as duas fases com estequiometria Fe₂AlMo, denominadas respectivamente L2₁ (Figura IV-17-A) e F43m (Figura IV-17-B)

1.- Na fase L2₁, Figura IV-17 parte (A), as posições I e II são ocupadas por átomos de Fe (cor vermelha), as posições III e IV são ocupados por átomos de Mo (cor cinza) e Al (cor azul) respectivamente.

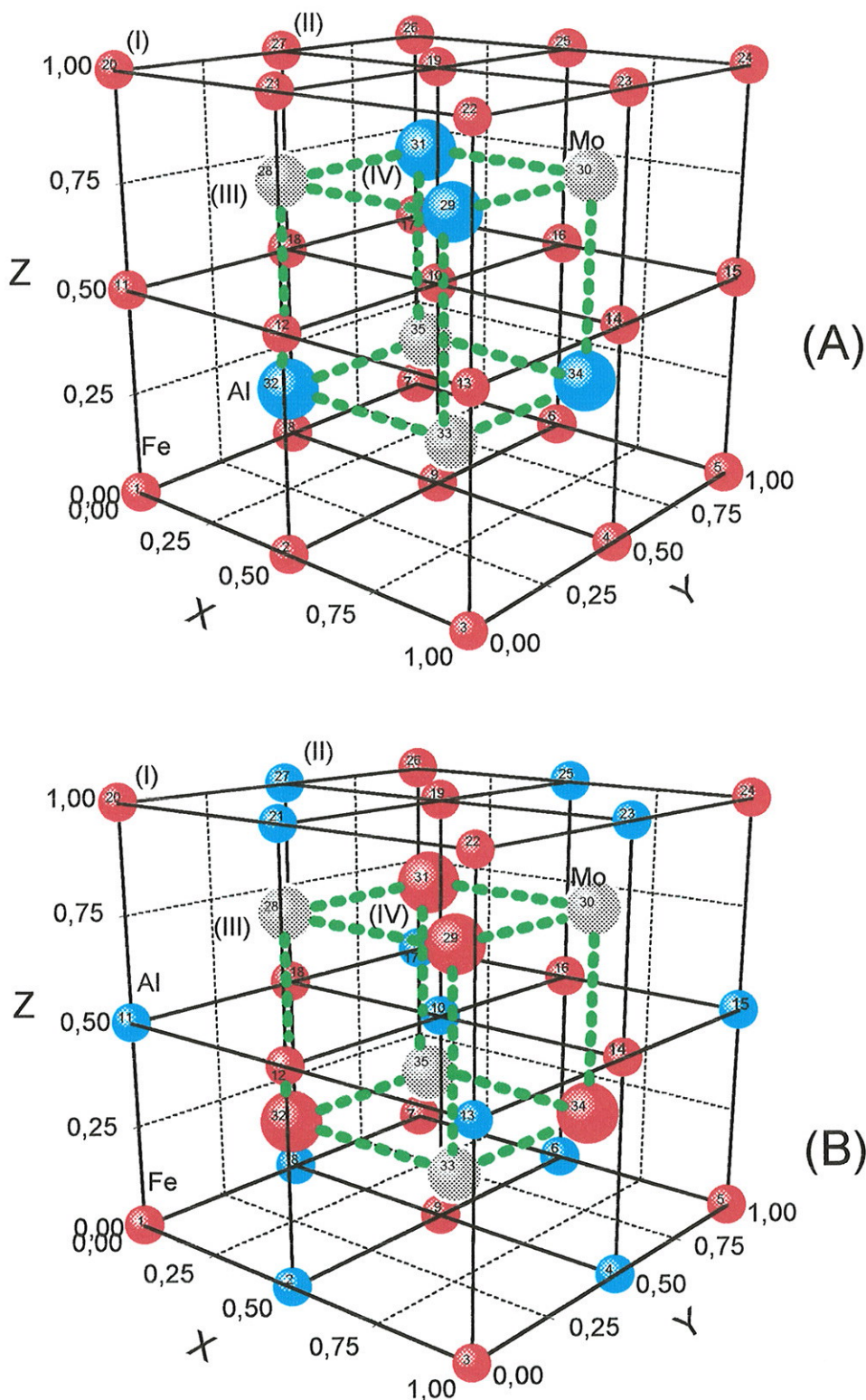


Figura IV-17.- Sistema ternário Fe_2AlMo , estruturas: (A) $L2_1$, tem as posições I e II de Fe, III de Mo e IV de Al. (B) $F43m$, tem as posições I e IV de Fe, II de Al e III de Mo. Os átomos de Fe estão em vermelho, Al em azul e Mo em cinza.

2.- Na fase F43m, Figura IV-17 parte (B), as posições I e IV são ocupadas por átomos de Fe, as posições II e III são ocupadas por átomos de Al e Mo respectivamente.

Para uma melhor compreensão, listamos na Tabela IV-20 as posições dos átomos das respectivas fases a serem estudadas.

Tabela IV-20.- Posições dos átomos para os sistemas ternários.

Sistemas ternários		Posições dos átomos			
Estequiometria	Fase	(0, 0, 0)	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$)
Fe ₂ AlMo	L2 ₁	Fe	Al	Fe	Mo
Fe ₂ AlMo	F43m	Fe	Mo	Al	Fe
Al ₂ MoFe	L2 ₁	Al	Fe	Al	Mo
Al ₂ MoFe	F43m	Al	Mo	Fe	Al
Mo ₂ FeAl	L2 ₁	Mo	Al	Mo	Fe
Mo ₂ FeAl	F43m	Mo	Al	Fe	Mo

Na Tabela IV-21 apresentamos os resultados da E_T dos 6 compostos do sistema ternário, assim como os valores dos parâmetros convergidos dentro do código WIEN 97 do método FP-LAPW. Note que os 6 compostos convergem com os mesmo parâmetros.

Na Tabela IV-22 apresentamos a fE , por átomo, dos 6 compostos do sistema ternário. Observa-se que o composto L2₁ (Fe₂MoAl) tem a mais baixa fE no estado fundamental dentre todos os compostos estudados neste trabalho, indicando uma forte estabilização desta fase no sistema. Este resultado terá fortes implicações sobre o DF calculado e irá ser discutido em detalhe mais adiante.

Uma análise do estado fundamental do sistema ternário também é possível [81], porém a utilidade de um diagrama de estado fundamental (como os das Figuras IV-3, IV-5, IV-9 e IV-13) fica diminuída em um sistema ternário devido a três razões principais: (a) o caráter tridimensional dos diagramas dificulta sua visualização; (b) os cálculos de diagramas ternários são feitos em seções isotérmicas e (c) os sistemas binários são casos-limites do sistema ternário quando um dos componentes fica infinitamente diluído. Estas

duas últimas razões, em particular, reduzem a importância do estado fundamental pois as temperaturas dos cálculos são geralmente muito maiores que 0 K e as informações dos cálculos binários podem ser usadas como ponto de partida para o cálculo ternário, assim como o estado fundamental é usado no caso binário. Este ponto voltará a ser discutido em detalhe mais adiante.

Tabela IV-21.- Energia total (E_T) e os correspondentes valores dos parâmetros utilizados quando o cálculo atinge a convergência utilizando o código WIEN97 do método FP-LAPW para o sistemas ternário Fe-Mo-Al, com polarização de spin.

Fe-Al-Mo com spin					
Estequiometria	Fase	RKMAX	LMAX	Pts-k	E_T (Ry)
Fe ₂ AlMo	L2 ₁	10	11	286	-13493.9876
Fe ₂ AlMo	F43m	10	11	286	-13493.9603
Al ₂ MoFe	L2 ₁	10	11	286	-11451.4349
Al ₂ MoFe	F43m	10	11	286	-11451.4351
Mo ₂ FeAl	L2 ₁	10	11	286	-18921.3582
Mo ₂ FeAl	F43m	10	11	286	-18921.3784

Tabela IV-22.- Energia de formação (fE), por átomo, do sistema Fe-Al-Mo.

Fe-Al-Mo		fE em diferentes unidades		
Estequiometria	Fase	Ry	kJ/mol	k _B K
Fe ₂ MoAl	L2 ₁	-0.0512	-67.2564	-8088.8592
Fe ₂ MoAl	F43m	-0.0239	-31.3242	-3767.3274
Al ₂ MoFe	L2 ₁	-0.0435	-57.1082	-6868.3463
Al ₂ MoFe	F43m	-0.0437	-57.4102	-6904.6616
Mo ₂ FeAl	L2 ₁	+0.0033	+4.3323	+521.0470
Mo ₂ FeAl	F43m	-0.0169	-22.1738	-2666.8130

Na Tabela IV-23 estão os dados de entrada para o CVM correspondente às 6 fases do sistema ternário (analogamente aos sistemas binários são aqui utilizadas também só duas cifras decimais). Observa-se que o composto Fe_2AlMo , na configuração $L2_1$, corresponde ao parâmetro de interação de *cluster* mais negativo de todo o sistema.

Tabela IV-23.- Dados de entrada para o CVM do sistema Fe-Al-Mo.

$w_{FeFeAlMo} - L2_1$	-1021.37 $k_B K$
$w_{FeAlFeMo} - F43m$	-483.58 $k_B K$
$w_{AlAlMoFe} - L2_1$	-767.75 $k_B K$
$w_{AlMoAlFe} - F433m$	-834.56 $k_B K$
$w_{MoMoFeAl} - L2_1$	+45.26 $k_B K$
$w_{MoFeMoAl} - F43m$	-238.71 $k_B K$

A representação gráfica de um **DF** ternário é dificultada pela sua característica tridimensional. Tradicionalmente representa-se um **DF** ternário por meio de seções bidimensionais do diagrama completo. Neste trabalho iremos utilizar unicamente seções isotérmicas, sendo que a temperatura dos cálculos será variada para visualizar a estrutura tridimensional do diagrama. A representação gráfica da seção isotérmica de um diagrama ternário é feita com o auxílio do chamado “triângulo de Gibbs” para respeitar a dependência entre as três variáveis de composição ($x_{Fe} + x_{Al} + x_{Mo} = 1$). Cada vértice representa uma estrutura A2 e cada lado do triângulo representa um sistema binário, que já foi estudado. A composição de cada elemento (Fe, Mo e Al) vai ser 1.0 (ou 100%) no vértice correspondente e 0% no lado oposto [104]. A leitura das concentrações em um triângulo de Gibbs é feita com o auxílio de linhas-guia. A linha-guia usada para se ler as coordenadas é indicada pela inclinação dos marcos de escala no respectivo eixo.

A Figura IV-18 mostra esquematicamente como se pode utilizar informações correspondentes aos sistemas binários calculados anteriormente para iniciar o cálculo da seção isotérmica do ternário. Como mencionado anteriormente cada sistema binário é um

caso limite do diagrama ternário, correspondente aos lados do triângulo de Gibbs. Na figura a seção isotérmica é indicada por uma linha pontilhada de cor vermelha na temperatura 3000 K em cada sistema binário. Teremos a informação, portanto, de que há um campo de fase B2 limitado por linhas de segunda-ordem do equilíbrio com soluções sólidas A2 no lado correspondente ao binário Fe-Al, enquanto que no lado correspondente ao binário Mo-Al há um campo de fase B32 limitado por campos de duas fases (B32+A2). As linhas dos equilíbrios do diagrama ternário deverão respeitar estes limites. Em contra-partida estes limites podem ser usados como pontos no processo exploratório de determinação das linhas de seção isotérmica inicial.

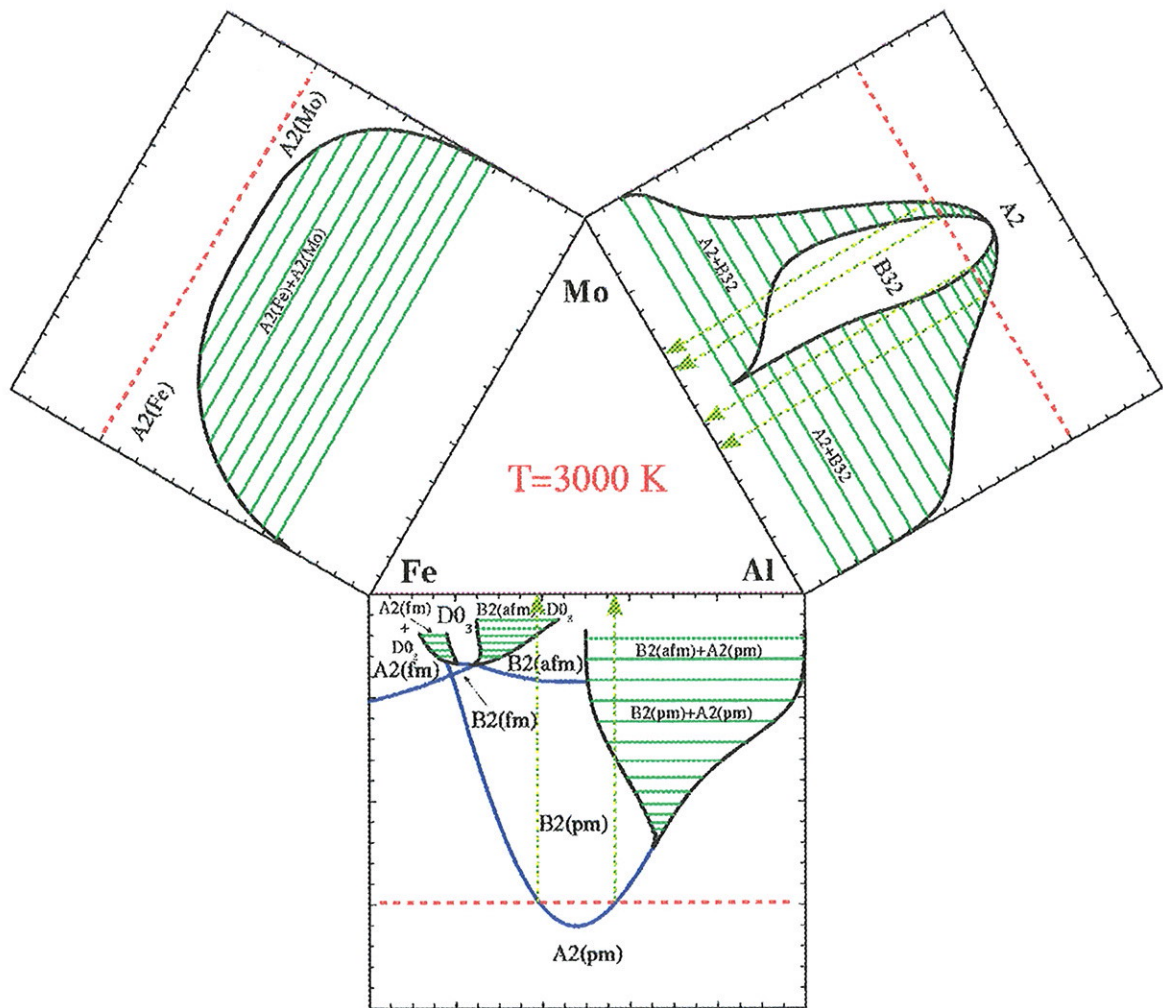


Figura IV-18.- Análise do sistema ternário, na temperatura 3000 K, baseado nos sistemas binários.

A seguir mostraremos os **DF** em diferentes temperaturas: 3000 K, 2750 K, 2500 K, 2250 K e 2000 K.

Na Figura IV-19 apresentamos o **DF** do sistema ternário Fe-Mo-Al na temperatura $T=3000\text{ K}$ e a seguir faremos a descrição detalhada do **DF**.

- Na região indicada com (1), temos o ponto inicial de uma linha de segunda ordem para o equilíbrio B2/A2 que termina em um campo de duas fases, (2). Esta linha de segunda ordem é um exemplo do limite mencionado no parágrafo anterior pois o teor de Mo do ponto (1) é nulo, pertencendo portanto ao sistema binário Fe-Al.

- As linhas de primeira ordem, (3)-(4) e (3)-(5), limitam um campo de duas fases que inicialmente se refere ao equilíbrio heterogêneo $L2_1+B2$, e que posteriormente se torna $L2_1+A2$ a partir do ponto (2) até (5), finalizando este campo na linha (4)-(5). Analogamente aos sistemas binários as linhas verdes são conhecidas como *tie lines*. Entretanto nos sistemas ternários à medida em que varia a temperatura, a orientação das *tie lines* também pode mudar.

- A *tie line* (4)-(5) forma um dos lados do triângulo (4)-(5)-(6), que chamaremos de *tie triangle* (I), envolvendo equilíbrios entre as fases A2, $L2_1$ e B32. Os *tie triangle* estão indicados em cor vermelha. Nestes triângulos, cada lado é representado por uma *tie line*. Os *tie triangle* unem as composições das fases em equilíbrio para uma dada composição dentro de um campo de três fases.

- De (6)-(8), temos o limite da fase B32 que o inicia no lado do sistema binário Mo-Al e se abre num campo de primeira ordem do equilíbrio $A2+B32$, tanto no lado rico em Al onde termina em (6)-(5) como no lado rico em Mo terminado em (8)-(9); este último pertence ao lado do *tie triangle* (II), onde coexistem as fases A2, $L2_1$ e B32.

- Na faixa entre (4)-(6) e (7)-(8) coexistem as fases $L2_1$ e B32. De (9)-(10)-(11) e (12) corresponde ao campo de primeira ordem onde coexistem as fases A2 e $L2_1$. De (12)-(13) também corresponde a uma linha de primeira ordem, coexistindo as fases B2 e $L2_1$. Isto quer dizer que, quando vamos na direção de (13)-(12) a fase B2 se transforma para A2 em um ponto intermediário.

- De (12)-(14) temos uma linha de segunda ordem, que termina no sistema binário Fe-Al. De (13)-(3) temos uma linha de segunda ordem, sendo que acima desta linha está a fase $L2_1$ e abaixo dela a fase B2.

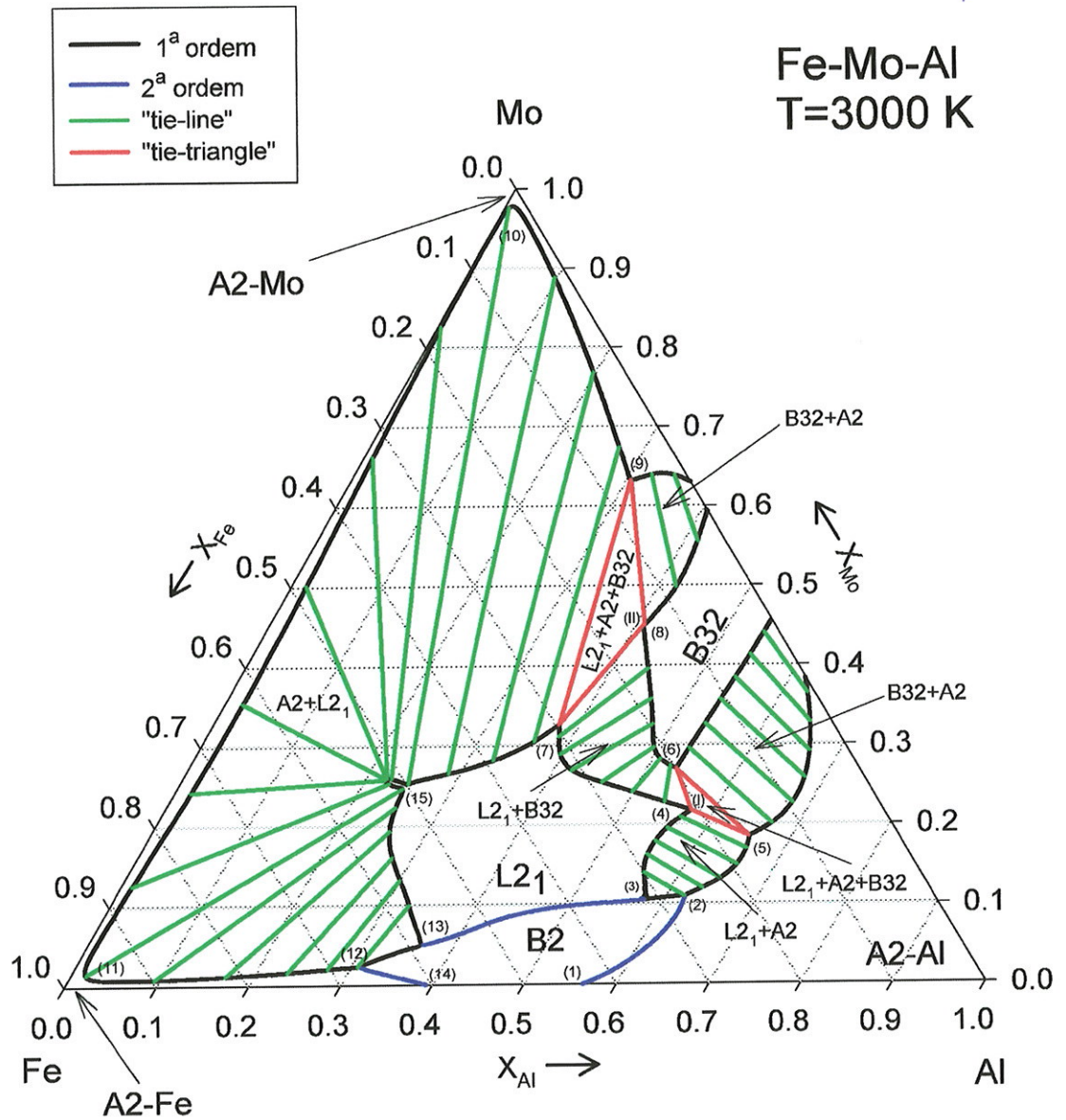


Figura IV-19.- Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 3000 K.

O diagrama da Figura IV-19 é caracterizado pelo extenso campo de duas fases envolvendo as fases $L2_1$ e A2 com composição próxima a do binário Fe-Mo. O campo de estabilidade da fase $L2_1$ também apresenta uma característica topológica inusitada marcada como ponto (15) no diagrama. Note-se que todas as fases A2 (desordenadas) do lado do binário Fe-Mo estão em equilíbrio com a fase $L2_1$, praticamente com a mesma composição, que se situa em torno de $Fe_{50}Al_{25}Mo_{25}$, no entanto para a fase A2 a variação da composição é muito grande, como pode se observar na Tabela IV-24.

Tabela IV-24.- Composição das fases em equilíbrio $L2_1$ e A2 em torno do ponto (15) da Figura IV-19.

		Fe	Mo	Al
(a)	$L2_1$	0.51	0.25	0.24
	A2	0.95	0.04	0.01
(b)	$L2_1$	0.50	0.25	0.25
	A2	0.02	0.97	0.01

Os pontos indicados com (a) e (b), da Tabela IV-24, são os correspondentes potenciais químicos desses pontos indicados na Figura IV-20, que mostra a mesma região (ponto (15) da Figura IV-19) em função dos potenciais químicos μ^* , isto é $\mu_{Al}^* \times \mu_{Mo}^*$; aqui se vê que a linha correspondente a este equilíbrio tem uma derivada suave, indicando uma variação extrema das linhas de isoatividade nos dois campos de fase adjacentes [105].

Na Figura IV-21 apresentamos o **DF** na temperatura de $T=2750$ K. Pode-se observar que a topologia do **DF** continua sendo a mesma da temperatura $T=3000$ K. As composições correspondentes aos vértices dos *tie triangle* se alteraram de forma a aumentar a sua área aparente. Na Figura IV-22 apresentamos o **DF** na temperatura $T=2500$ K. A grande diferença com as outras duas temperaturas anteriores, é que nela temos a interação com o domo de imiscibilidade do sistema binário Fe-Mo, formando um novo *tie triangle*, (III), onde vão coexistir as fases $L2_1$, A2(Fe) e A2(Mo). Outra diferença nota-se nos pontos (10) e (11); eles vão ficando mais próximos dos vértices do

triângulo. O comprimento da linha de segunda ordem (12)-(14) diminui. Observa-se a redução da curvatura na região (15). Uma característica que observamos à medida em que continuamos abaixando a temperatura é que o lado, (16)-(17), do *tie triangle* se desloca na direção do sistema binário Fe-Mo, além de aumentar o seu comprimento em ambas direções (tanto do Fe como do Mo). Este comportamento é análogo ao observado no sistema binário Fe-Mo, Figura IV-11. Na Figura IV-23 apresentamos o **DF** na temperatura $T=2250$ K. Nota-se na região (1)-(2), que a linha de segunda ordem vai mudando para uma linha de primeira ordem onde coexistem as fases B2+A2, como foi visto no sistema binário Fe-Al, no lado rico em Al. Na Figura IV-24 apresentamos o **DF** na temperatura $T=2000$ K. Nota-se o surgimento de um novo *tie triangle* com o desaparecimento da linha de segunda ordem, na região (1)-(2). Analogamente, na linha de segunda ordem (13)-(3) surge um campo de duas fases, coexistindo as fases L2₁ e B2. A linha de segunda ordem (12)-(14) praticamente desaparece. Na região (10) e (11) as linhas de primeira ordem estão sobre os lados do triângulo.

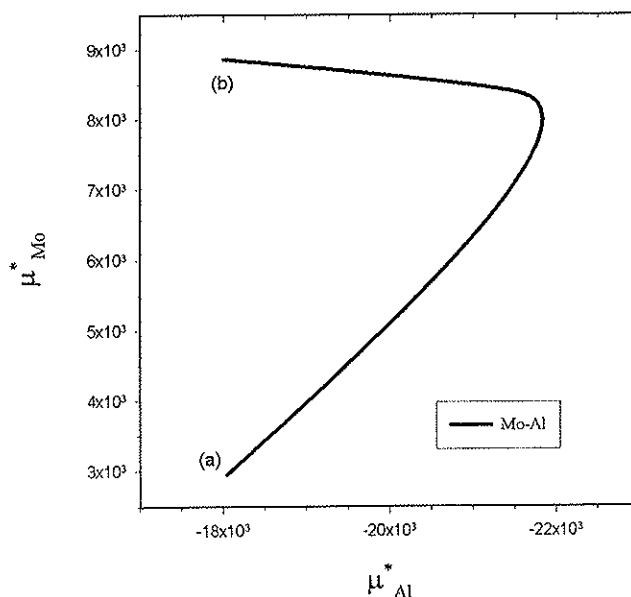


Figura IV-20.- Potenciais químicos (μ^*) do Al e Mo na temperatura 3000 K.

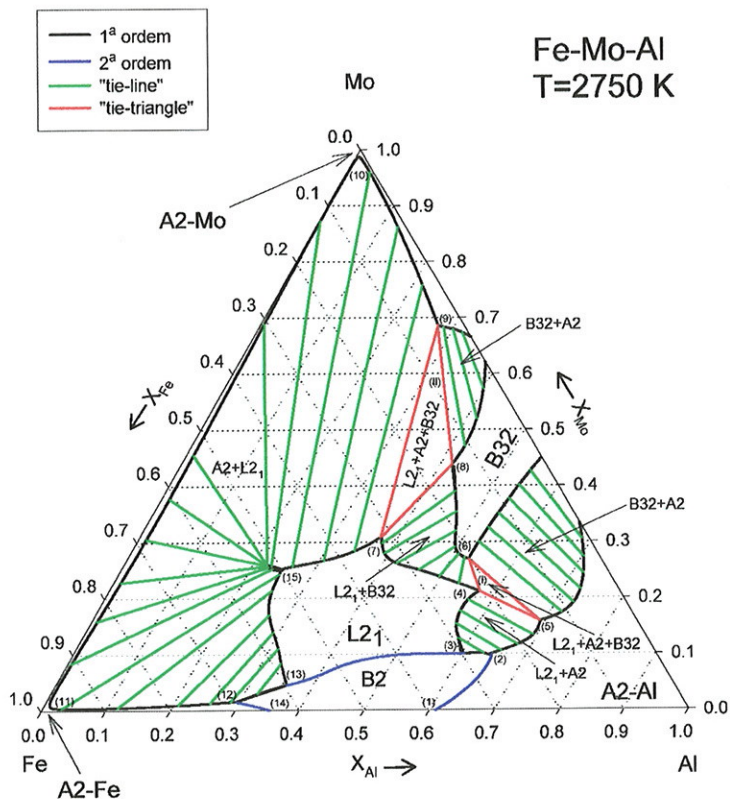


Figura IV-21.- Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2750 K.

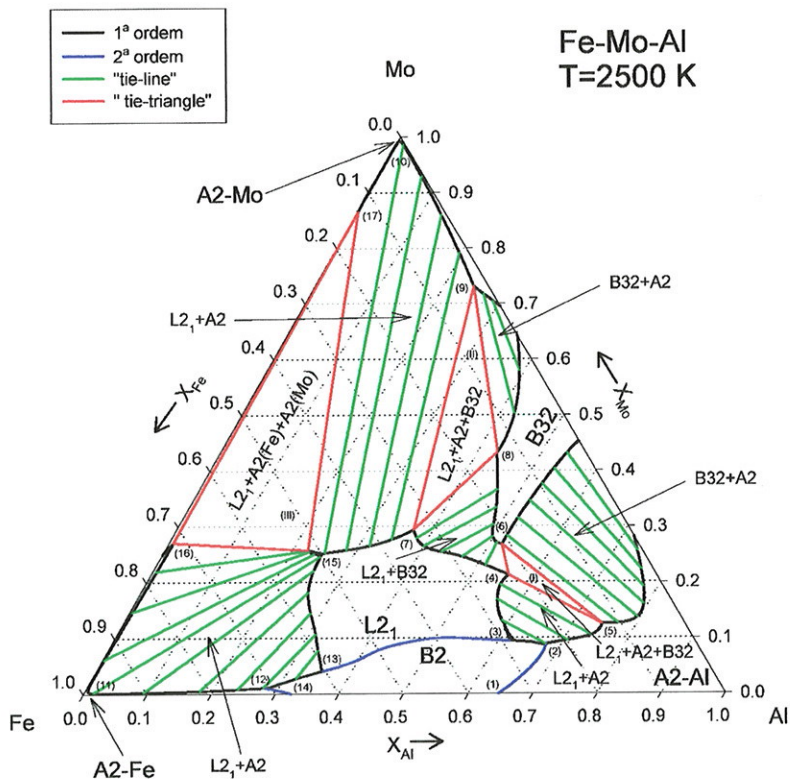


Figura IV-22.- Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2500 K.

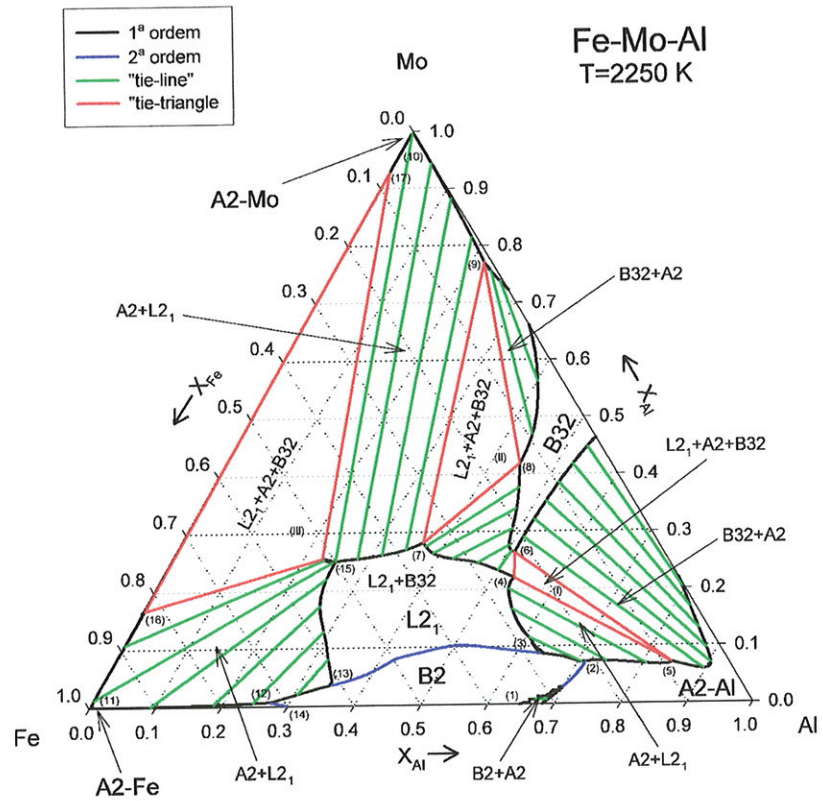


Figura IV-23.- Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2250 K.

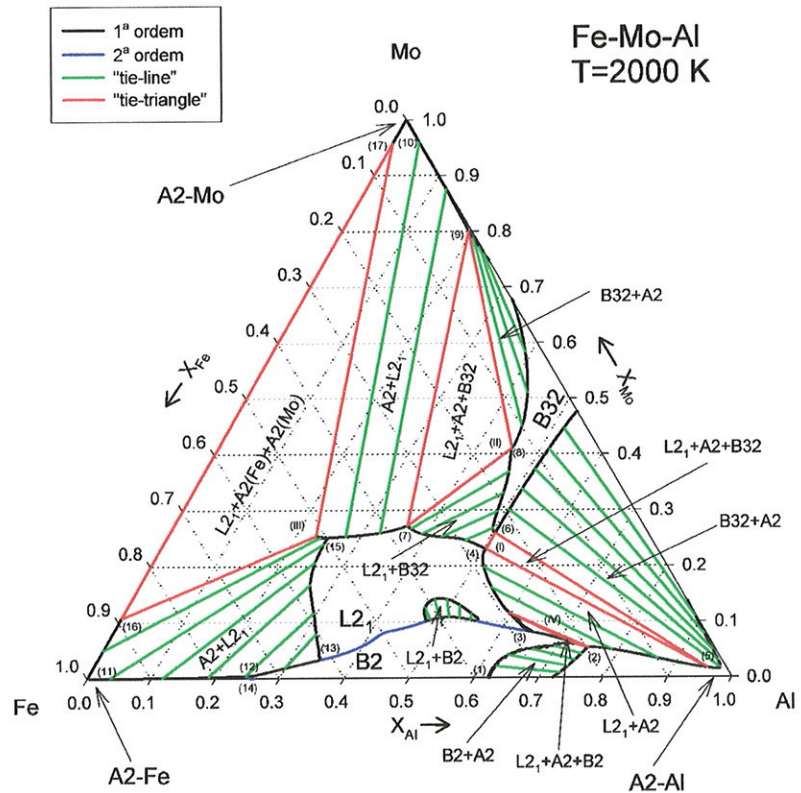


Figura IV-24.- Sistema ternário Fe-Al-Mo na temperatura 2000 K.

A isoterma de $T=2000\text{K}$ será utilizada como base para comparação com o resultado experimental obtido na temperatura $T=1150\text{ °C}$ (1423 K), Figura IV-25, [57]. Convém lembrar que os cálculos realizados neste trabalho se referem exclusivamente às fases derivadas do reticulado BCC. O diagrama experimental apresenta diversas outras fases intermetálicas que não podem ser descritas desta forma. Os resultados, portanto, só podem ser comparados com os equilíbrios envolvendo as fases BCC, que são obtidas no diagrama experimental próximo ao canto rico em Fe com teores de Al variando de $x_{Al} = 0$ a $x_{Al} = 0.5$ e teores de Mo variando de $x_{Mo} = 0$ a $x_{Mo} \approx 0.20$. As fases presentes nesta região são as fases A2(Fe), B2-FeAl e τ_2 , com estrutura desconhecida, porém derivada do reticulado BCC [57].

A escolha de uma isoterma com temperatura maior que a do diagrama experimental para comparação se justifica em função da observação feita na discussão dos resultados dos diagramas binários de que os cálculos *ab-initio*, para este sistema, superestimam a escala de temperatura em relação ao observado experimentalmente. Assume-se implicitamente que tal fato se repetirá nos resultados do ternário.

Comparando os dois DF (na parte experimental só levando em conta as estruturas do tipo BCC) observamos que não há concordância entre a topologia dos mesmos. No diagrama experimental temos uma faixa de fase A2 na região do Fe, que se estende até um máximo de $x_{Al} = 0.20$ com $x_{Mo} = 0.20$ ⁽⁹⁾. Nos diagramas calculados a solubilidade do Mo na fase A2(Fe) nunca ultrapassa $x_{Mo} = 0.05$ (mesmo a 3000 K). O campo da fase B2 derivado do sistema binário Fe-Al está presente em ambos gráficos.

Os cálculos do presente trabalho prevêm uma forte estabilização da fase B2 com o aumento do teor de Mo (evidenciado pelo deslocamento da linha de segunda ordem para teores menores de Al com o aumento do Mo), enquanto que os resultados do diagrama experimental (linha pontilhada) sugerem que não há efeito do teor de Mo sobre a posição da linha de segunda ordem (o teor de Al permanece constante com o aumento do Mo). O campo de estabilidade da fase τ_2 coincide fundamentalmente com o campo da fase L2₁ nos diagramas calculados, entretanto o equilíbrio no caso experimental é de primeira ordem e se desloca para teores menores de Al quando o teor de Mo aumenta.

⁽⁹⁾ Note-se que a escala do diagrama experimental é expressa em porcentagem.

Em nossos cálculos o equilíbrio entre $L2_1$ e B2 é quase sempre de segunda ordem (com exceção do pequeno trecho de primeira ordem na isoterma de 2000 K) e praticamente ocorre a um teor constante de Mo.

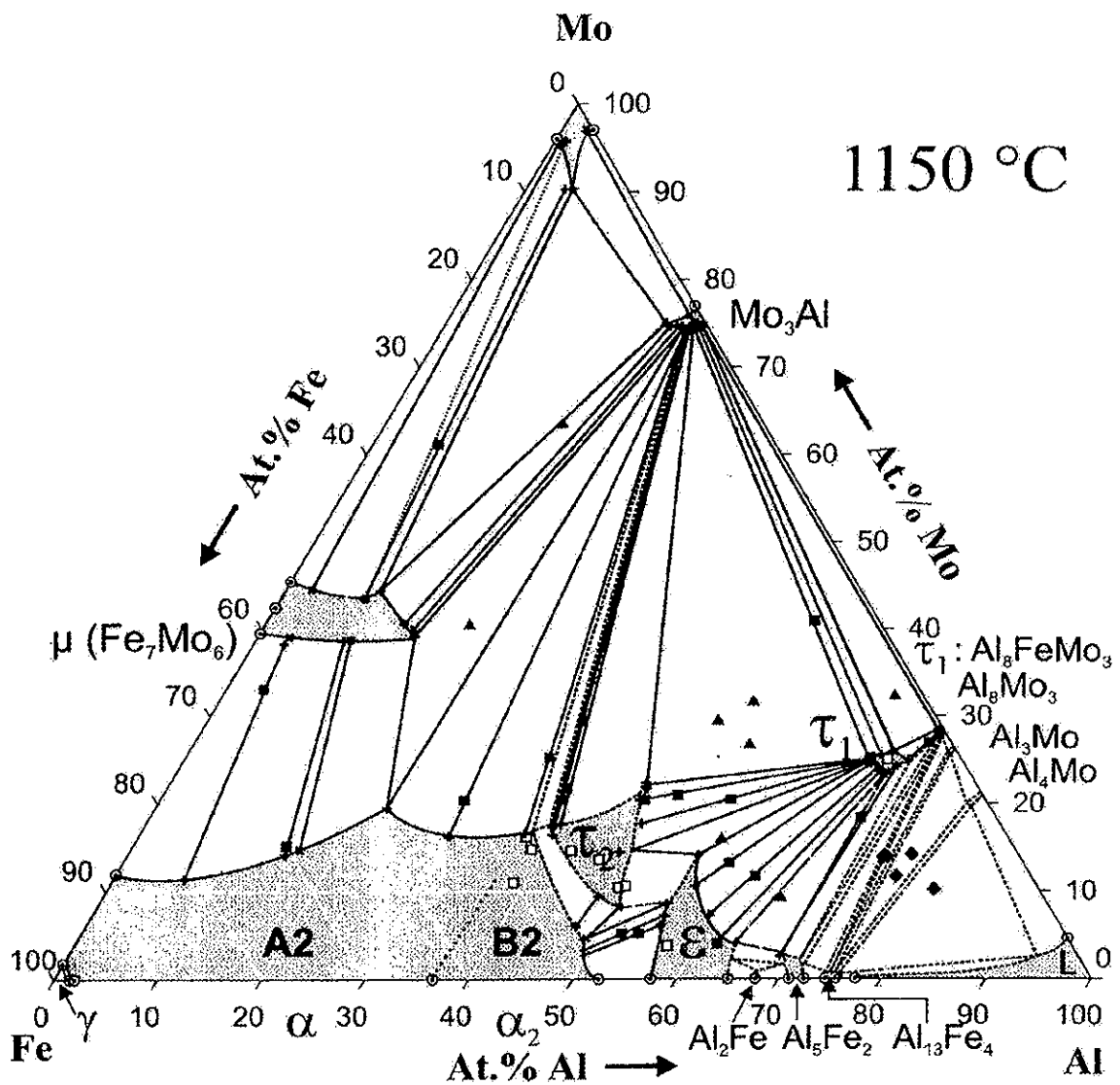


Figura IV-25.- Diagrama de Fase experimental na temperatura 1150 °C (1423 K), [57].

As discrepâncias mencionadas no parágrafo anterior são inesperadas, tendo em vista que no caso dos sistemas binários a topologia dos diagramas experimentais é corretamente reproduzida. Os desvios observados no ternário podem ser atribuídos a uma energia de formação superestimada para a fase $L2_1$ - Fe_2MoAl (Tabela IV-22). De fato, segundo o presente cálculo, esta fase apresentaria uma fE , da ordem de -67 kJ/mol. Este valor de energia de formação é muito alto e comparável à energia de formação de compostos muito estáveis experimentalmente conhecidos, como por exemplo, B2-NiAl e B2-CoAl [105].

Embora não seja possível fazer uma comparação direta com os dados colorimétricos nesta região, devido à sua inexistência, uma estimativa com base na entalpia de formação⁽¹⁰⁾ do equilíbrio entre as fases Mo_3Al (A15), μ - Fe_7Mo_6 e B2- $FeAl$ (a uma temperatura suficientemente baixa para prevenir que o termo entrópico tenha um peso muito forte na energia livre destas fases) pode ser feita. Escolhendo-se 300 K como temperatura de referência obtemos para a fase Mo_3Al (A15) uma entalpia de formação de -20 kJ/mol [106], a fase μ - Fe_7Mo_6 apresenta entalpia de formação de aproximadamente +1 kJ/mol [107] e usamos também o valor para B2, já discutido anteriormente: -36 kJ/mol. Em vista destes valores, a estimativa fornece -17.57 kJ/mol (ver apêndice “E”). Fica evidente que a entalpia de formação da fase $L2_1$ está fortemente superestimada, já que, se o valor calculado fosse verdadeiro, esta fase deveria estar obrigatoriamente presente no diagrama experimental, o que não ocorre.

Fazendo uma análise da estrutura de cada um dos seis compostos ternários, consideremos a contribuição magnética no sítio do Fe, em função de sua vizinhança, assim como está mostrado na Tabela IV-25. No composto $L2_1$ (Fe_2AlMo), temos na sua primeira vizinhança 4 átomos de Al e 4 de Mo. Sabendo que os átomos de Al e de Mo parecem ter efeitos opostos sobre o momento magnético do átomo de Fe, resulta complicado prever o momento magnético deste composto. Lembramos que estes compostos não são estáveis no diagrama experimental, portanto não há evidência experimental sobre os momentos magnéticos do Fe nos mesmos. Para o composto F43m (Fe_2AlMo), o Fe que está na posição (0,0,0) tem na sua primeira vizinhança 4Fe e 4Mo,

⁽¹⁰⁾ Corrigida para a mudança do estado de referência do Al, de FCC para BCC.

semelhante ao caso do composto FeMo (B32) e ao átomo de Fe que está na posição (1/4,1/4,1/4) do composto Fe₃Mo, obtendo o momento magnético de mesma magnitude, isto é 1.91 μ_B . Ainda no composto F43m (Fe₂AlMo), o Fe na posição (3/4, 3/4, 3/4) tem na sua primeira vizinhança 4Fe e 4Al, semelhante ao caso do FeAl (B32) e um átomo do Fe₃Al, obtendo o momento magnético desta mesma magnitude, 2.06 μ_B . Somos levados a afirmar que este momento magnético também se encontra super-estimado.

No composto L2₁ (Mo₂FeAl), o átomo de Fe tem 8 Mo na sua primeira vizinhança e seu momento magnético é 2.13 μ_B , semelhante ao caso do FeMo (B2) com 2.06 μ_B . No composto F43m (Mo₂FeAl), o Fe tem 4Al e 4Mo na sua primeira vizinhança e seu momento magnético é 0.92 μ_B , que representa o dobro do valor para o composto L2₁ (Fe₂AlMo), 0.47 μ_B , mesmo tendo primeira vizinhança semelhante. No composto L2₁ (Al₂MoFe), o átomo de Fe tem 8 Al na sua primeira vizinhança, semelhante ao FeAl (B2) e FeAl₃ (D0₃) com resultados contraditórios. Mas tomando como referência o resultado experimental (um Fe com vizinhança de Al tem momento magnético zero) seria razoável esperar que o momento magnético fosse nulo, no entanto em nossos resultados obtemos o valor de 1.71 μ_B que corresponde a mais do que o dobro do valor obtido para FeAl (B2). No composto F43m (Al₂MoFe) o Fe tem na sua primeira vizinhança 4Al e 4Mo, semelhante ao F43m (Mo₂FeAl) assim como no L2₁ (Fe₂AlMo) e apresenta um momento magnético de 1.67 μ_B que é totalmente diferente dos outros dois compostos. Somos levados a concluir que: em vista do observado acima caso, haja uma comprovada correlação entre o momento magnético no sítio de Fe e o número de átomos de um dado tipo na sua vizinhança o momento magnético no sítio do Fe não está sendo corretamente reproduzido nos compostos ternários, quando na sua primeira vizinhança tem 4Al e 4Mo.

Na Figura IV-26, apresentamos os resultados de momento magnético no sítio do Fe da Tabela IV-25, em função do número de átomos de Al na primeira vizinhança. Não se observa nenhuma correlação evidente, ao contrário dos resultados obtidos para os sistemas binários Fe-Al e Fe-Mo (Figuras IV-9 e IV-13).

Tabela IV-25.- Parâmetro de rede em unidades de Ångstroms (Å) e momento magnético em unidades de magneton de Bohr (μ_B), no sítio de Fe, para os 6 compostos do sistema Fe-Al-Mo.

Sistema Fe-Al-Mo	Posição do Fe	Nº de átomo:		μ_B do Fe	Parâmetro de rede em (Å)
		1ª vizinh.	2ª vizinh.		
Fe ₂ AlMo (L2 ₁)	(0,0,0)	4Al + 4Mo	6Fe	0.47	5.88
	(½,½,½)	4Al + 4Mo	6Fe	0.47	
Fe ₂ AlMo F43m)	(0,0,0)	4Fe + 4Mo	6Al	1.91	6.00
	(¾,¾,¾)	4Fe + 4Al	6Mo	2.06	
Mo ₂ FeAl-L2 ₁	(¾,¾,¾)	8Mo	6Al	2.13	6.18
Mo ₂ FeAl-F43m	(½,½,½)	4Al + 4Mo	6Mo	0.92	6.14
Al ₂ MoFe-L2 ₁	(¼, ¼, ¼)	8Al	6Mo	1.71	6.10
Al ₂ MoFe-F43m	(½,½,½)	4Al + 4Mo	6Al	1.67	6.10

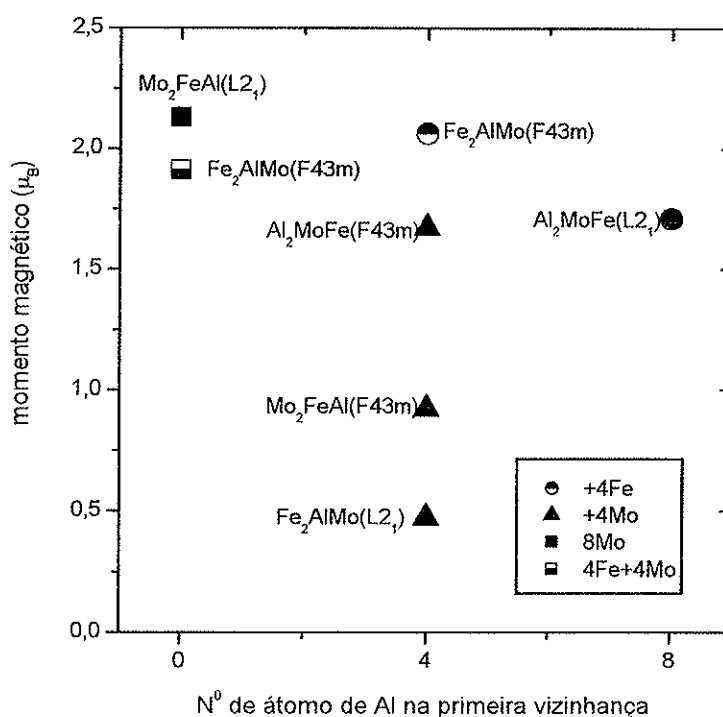


Figura IV-26.- Momento magnético no Fe nos compostos do sistema ternário Fe-Al-Mo, como função do número de átomos de Al na primeira vizinhança.

Em razão dos argumentos apresentados acima somos levados a concluir que o momento magnético nos sítios de Fe, dos compostos ternários, não deve estar sendo corretamente reproduzido. Isto justificaria a falta de concordância entre o diagrama calculado e o experimental. Não é claro, entretanto, porque as deficiências se refletem tão dramaticamente nos compostos ternários quando pelo menos aparentemente o efeito sobre os sistemas binários (inclusive Fe-Al) não foi tão crítico. Esta discussão, entretanto, sai fora do escopo do presente trabalho e deverá ser tratada em investigações futuras.

Uma análise da estrutura eletrônica dos compostos aqui calculados não era um dos objetivos propostos para o presente trabalho. Entretanto, em vista das discrepâncias mencionadas no parágrafo anterior, apresentamos as densidades de estados totais (LDOS) para os 21 compostos calculados no apêndice “F”. Uma análise futura destes resultados poderá lançar alguma luz sobre este problema.

CAPÍTULO 5

SUMARIO E CONCLUSÕES

Neste trabalho utilizamos cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica aliado ao método variacional de *cluster* para obter propriedades termodinâmicas do sistema Fe-Al-Mo na estrutura cúbica de corpo centrado. Utilizamos para tanto, o método FP-LAPW, que se constitui no “estado de arte” para cálculos de energia total em sistemas metálicos, e o CVM na aproximação do tetraedro irregular. Sistematizando nossos resultados:

a) Sobre o sistema Fe-Al

Mostramos que dentro da linha de pesquisa “termodinâmica de primeiros princípios” o sistema Fe-Al continua sendo um sistema desafiante, já que existem discrepâncias consideráveis entre os cálculos e resultados experimentais. Observamos que a topologia do **DF** está em concordância com o observado experimentalmente quando os cálculos *ab-initio* são realizados sem polarização de *spin*; no entanto os máximos das temperaturas críticas dos equilíbrios B2/A2 e D0₃(Fe₃Al)/B2 não estão de acordo com os obtidos experimentalmente ou mesmo com os estimados pelo cálculo fenomenológico. Também os valores da energia de formação das fases D0₃ (Fe₃Al) e B2 (FeAl) são significativamente mais negativos que os experimentais. Quando fizemos cálculos com polarização de *spin*, a concordância com a topologia do **DF** se mantém e o máximo da temperatura crítica se desloca consideravelmente na direção do resultado experimental, para um valor que é quase a metade do obtido no cálculo sem polarização de *spin*. Mesmo assim a temperatura do cálculo ainda é maior que a experimental por um fator 2. As energias de formação dos compostos do sistema, neste cálculo com polarização de *spin*, estão em ótima concordância com os valores obtidos experimentalmente, fato este que não é observado nos modelos fenomenológicos da literatura. Nossos resultados de momento magnético nos compostos B2 (FeAl) e D0₃ (Fe₃Al) concordam bastante bem com o vasta literatura desta área e, como todos os

outros cálculos dentro da teoria do funcional da densidade não reproduzem o comportamento magnético observado experimentalmente. Este ainda é um problema em aberto e controvertido. Para o cálculo do **DF** verificamos que após a inclusão de interações magnéticas, através do modelo de Ising com contribuições de primeira e segunda vizinhança, com $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ obtidos do cálculo *ab-initio* o máximo da linha de segunda ordem B2/A2 decresceu em aproximadamente 2% com relação aos cálculos sem os J^s . Por outro lado a temperatura de Curie do Fe ficou superestimada. Utilizamos então um modo alternativo para a determinação dos parâmetros magnéticos do sistema (ajuste aos valores de calor específico experimentalmente observados para o Fe de forma a reproduzir a correta temperatura de Curie). O máximo da linha de segunda ordem B2/A2 apresentou ainda neste caso uma diferença aproximada de 80% com relação ao observado no cálculo experimental. Além disto, os parâmetros derivados do calor específico do Fe estabilizam um estado fundamental antiferromagnético para o composto B2 (FeAl) em desacordo com as evidências experimentais.

b) Sobre o sistema Fe-Mo

Obtivemos que no sistema Fe-Mo, as fases mais estáveis correspondem às estruturas A2, do Fe e do Mo. A topologia do **DF** está em boa concordância com o diagrama experimental. Analogamente ao caso de Fe-Al, no Fe-Mo o máximo da linha de primeira ordem encontra-se superestimado. Observa-se que, contrariamente ao Al, o Mo contribui para sustentar o momento magnético do Fe, e portanto o sistema Fe-Mo, é bem comportado do ponto de vista magnético.

c) Sobre o sistema Mo-Al

Dados experimentais da literatura apresentam uma fase de estrutura desconhecida neste sistema. Nossos resultados, tentando elucidar esta questão, apontam para que esta estrutura seja da fase B32. Além disto mostramos também que o equilíbrio entre as fases B32 e A2 é de primeira ordem.

d) Sobre o sistema Fe-Al-Mo

Analogamente aos sistemas binários para o sistema ternário obtivemos um deslocamento da temperatura, para valores superiores aos observados experimentalmente. Entretanto, contrariamente ao que obtivemos no estudo dos sistemas binários, no sistemas ternário a topologia do **DF** não é bem descrita. Também não é descrita a solubilidade do

Mo no canto rico em Fe do sistema ternário. Além disto verificamos que a energia de formação da fase $L2_1$ (Fe_2MoAl) é consideravelmente superestimada no cálculo de estrutura eletrônica *ab-initio*. Observamos que nos compostos binários Fe-Al e Fe-Mo encontramos uma correlação entre o momento magnético no Fe e o número de átomos do outro componente na primeira vizinhança: no Fe-Al o momento magnético decresce conforme se aumenta este número e no Fe-Mo permanece aproximadamente constante. Não encontramos entretanto nenhuma correlação entre momento magnético no sítio do Fe e número de primeiros vizinhos nos 6 compostos ternários. Verificamos que não é possível prever o momento magnético nos sítios de Fe baseados nos resultados obtidos para os sistemas binários, onde o Al tende a eliminar e o Mo tende a conservar o momento magnético do Fe. Por exemplo, o sistema ternário ($Al_2MoFe-L2_1$) onde o Fe tem na sua primeira vizinhança somente átomos de Al o momento magnético do Fe cresce, comparado ao Fe no sistema binário Fe-Al; também entre os sistemas ternários onde o Fe tem como primeira vizinhança átomos de Al e Mo os momentos magnéticos variam muito. Este fato parece indicar que estes sistemas não estão sendo corretamente descritos do ponto de vista magnético.

Em conclusão, neste trabalho verificamos que a “termodinâmica de primeiros princípios” mostra-se com resultados coerentes com valores experimentais nos sistemas binários Fe-Al, Fe-Mo e Mo-Al, isto é, descreve a topologia do **DF**, embora não esteja bem descrita a escala de temperatura. No entanto para o sistema ternário Fe-MoAl não se reproduz nem a topologia observada experimentalmente. O deslocamento da escala de temperatura é um fato conhecido dentro da “termodinâmica de primeiros princípios”, tendo sido sistematicamente verificado em outros sistemas na literatura. Também é sabido que, os métodos *ab-initio*, baseados na teoria do funcional da densidade, não descrevem corretamente todo o comportamento magnético do sistema Fe-Al e conseqüentemente dos sistemas ternários que tenham como componentes o Al e o Fe. Entretanto, as energias de formação dos sistemas binários concordam bastante bem com os resultados experimentais disponíveis e a inclusão de polarização de spin se mostrou fundamental neste caso. Vemos que o modelo termodinâmico usado, não se mostra adequado ao não reproduzir corretamente o **DF** do sistema Fe-Al mesmo com dados de energia de formação que correspondem aos valores experimentais. Nossos resultados

assim evidenciam as dificuldades envolvidas no tratamento do controvertido sistema Fe-Al, principalmente devido ao seu complicado comportamento magnético que parece escapar ao alcance das abordagens usuais. Por outro lado, vemos que as discrepâncias observadas no sistema ternário demandam uma explicação mais abrangente. Somos levados assim a concluir que o modelo termodinâmico aqui utilizado é insuficiente e requer, portanto, a inclusão de outros efeitos. Por exemplo, não foram incluídas contribuições vibracionais, variações de volume, etc. Isto, entretanto, foge ao escopo do presente trabalho e pode ser objeto de pesquisa futura..

APÊNDICE "A"

1 .- Notação de Strukturbericht.- Esta notação é utilizada para nomear as fases baseadas em algumas estruturas [Ortrud Kubaschewski, 1982 e ASM International, 1991]. A seguir indicaremos algumas fases mencionadas neste trabalho.

- a) $L1_0$.- É um composto ordenado derivado da estrutura FCC com uma estequiometria do tipo AB. Por exemplo, NiPt ou TiAl.
- b) $L1_2$.- É um composto ordenado derivado da estrutura FCC com uma estequiometria do tipo A_3B ou AB_3 . Por exemplo, Ni_3Pt ou Ni_3Al
- c) $A1$.- Denominação dada à estrutura FCC desordenada. Por exemplo, Ni ou Pt.
- d) $A2$.- Denominação dada à estrutura BCC desordenada. Por exemplo, Fe ou Al.
- e) $B2$.- É um composto ordenado derivado da estrutura BCC com uma estequiometria do tipo AB. Por exemplo, FeAl ou NiAl.
- f) $B32$.- É um composto ordenado derivado da estrutura BCC e com uma estequiometria do tipo AB. Por exemplo, MoAl (no presente trabalho) ou AlLi.
- g) $D0_3$.- É um composto ordenado derivado da estrutura BCC, com uma estequiometria do tipo A_3B ou AB_3 . Por exemplo, Fe_3Al ou Fe_3Si .
- h) $L2_1$.- É um composto ordenado derivado da estrutura BCC, com uma estequiometria do tipo A_2BC . Por exemplo, Cu_2MnAl . Também conhecido como "composto Heusler".

2 .- Energia livre de excesso.- É a diferença entre a energia real do sistema e a energia de um sistema ideal.

3.- Domo de imiscibilidade.- É uma região do diagrama de fases com a forma de domo dentro do qual não há miscibilidade total entre os componentes na mesma fase, isto é coexistem duas fases com a mesma estrutura, mas com composições diferentes. Por exemplo, ver Figura IV-11, no capítulo IV, do sistema Fe-Mo.

4 .- Ductilidade.- Refere-se à capacidade do material se deformar plasticamente sem se fraturar, quando submetido a esforços de tração.

5 .- Tenacidade.- É uma medida da energia necessária para fraturar um corpo de prova padrão. Tenacidade à fratura se refere à resistência que o material oferece à propagação instável de uma trinca.

6 .- Limite de escoamento.- É a tensão correspondente à fronteira entre os regimes elásticos e plásticos de um material. Esta é uma noção de engenharia e para a maior parte dos materiais o limite de escoamento é definido em função de uma tolerância para a deformação plástica que o corpo sofre definida por norma.

APÊNDICE “B”

ENERGIA DE FORMAÇÃO

A energia de coesão ($E_{coesão}$) de um sistema (ou fase) é definida por [28 e 32]

$$E_{coesão} = E_T - E_{atômica} \quad (1)$$

onde E_T já foi definido como a energia total do sistema, $E_{atômica}$ é a energia total dos elementos que constituem o sistema, calculados em distâncias interatômicas infinitas com a finalidade de que um átomo não interaja com outro.

No formalismo FP-LAPW a energia $E_{atômica}$, numa primeira aproximação, é obtida na parte do cálculo atômico. Um cálculo mais preciso da $E_{atômica}$ seria feita levando em conta que a nossa célula unitária deve ser tão grande que evite as interações entre os átomos, isso é a chamada “distâncias interatômicas infinitas”.

Como exemplo, mostraremos como calcular $E_{coesão}$ do sistema FeAl, nas estruturas B2 e B32. Lembrando que para a estrutura B2 foram utilizados 2 átomos (um átomo de Fe e outro de Al), no entanto para a estrutura B32 foram utilizados 4 átomos (dois átomos de Fe e dois átomos de Al).

Para a estrutura B2, precisamos da E_T do sistema FeAl (B2) e da energia $E_{atômica}$ do Fe e do Al. Aplicando a equação (1), teremos:

$$E_{coesão} = E_T(B2) - E_{atômica}^{BCC}(Fe) - E_{atômica}^{BCC}(Al) \quad (2)$$

Na expressão (2) está indicado que tanto o Fe como Al, foram calculados na estrutura BCC.

Para a estrutura B32, precisamos da E_T do sistema FeAl (B32) e a energia $E_{atômica}$ do Fe e do Al multiplicados por um fator de dois, pelo fato de que temos dois átomos de Fe e dois átomos de Al. Aplicando a equação (1), teremos:

$$E_{coesão} = E_T(B32) - 2E_{atômica}^{BCC}(Fe) - 2E_{atômica}^{BCC}(Al) \quad (3)$$

A partir disto mostraremos como foi obtida a energia de formação (fE). Utilizaremos como exemplo o sistema FeAl (B2).

A fE do sistema FeAl (B2) é calculada a partir das E_T dos sistemas FeAl (B2), Fe (A2) e Al (A2), obtidos pelo formalismo FP-LAPW. Utilizaremos então a expressão [28 e 32]

$${}^fE = E_{coesão} - x_{Fe}E_{coesão}^{bcc}(Fe) - x_{Al}E_{coesão}^{bcc}(Al) \quad , \quad (4)$$

sendo fE a energia de formação do sistema FeAl (B2), x_{Fe} e x_{Al} respectivamente as frações atômica do Fe e do Al na fase B2 estequiométrica, $E_{coesão}^{bcc}(Fe)$ e $E_{coesão}^{bcc}(Al)$ são respectivamente as energias de coesão do Fe e do Al na estrutura BCC, definida pela expressão (1).

Substituindo a expressão (1) em (4), para o caso do sistema FeAl (B2) temos:

$$\begin{aligned} {}^fE &= E_T(B2) - E_{atômica}^{BCC}(Fe) - E_{atômica}^{BCC}(Al) \\ &\quad - x_{Fe}\{E_T(Fe) - E_{atômica}^{BCC}(Fe)\} \\ &\quad - x_{Al}\{E_T(Al) - E_{atômica}^{BCC}(Al)\} \end{aligned} \quad (5)$$

As energias $E_{atômica}$ do Fe e do Al vão se cancelar, na expressão (5), ficando a fE como:

$${}^fE = E_T(B2) - x_{Fe}E_T(Fe) - x_{Al}E_T(Al) \quad (6)$$

Obteremos a mesma expressão se utilizamos a estrutura B32, lembrando que neste caso a célula unitária contém o dobro de átomos em relação à B2. Observa-se que, para calcular a energia de formação não é necessário conhecer a energia de coesão.

Substituindo os valores da E_T do cálculo sem polarização de *spin* do sistema Fe-Al, Tabela IV-1, na expressão (6) obtemos

$${}^f E = -3012.0368 Ry - (1)(-2527.2272 Ry) - (1)(-484.7191 Ry) \quad (7)$$

Finalmente a ${}^f E$ para a estrutura B2 é,

$${}^f E = -0.0905 Ry \quad (8)$$

Para nossos cálculos com o CVM, precisamos a ${}^f E$ por átomo, então, como a estrutura B2 tem dois átomos:

$${}^f E = -0.0453 \frac{Ry}{atm} \quad (9)$$

Este valor é correspondente a estrutura B2, na Tabela IV-2.

A energia de formação é introduzida a fim de facilitar uma comparação da estabilidade das fases [28].

APÊNDICE "C"

OBTENÇÃO DE $J^{(1)}$ E $J^{(2)}$ POR *ab-initio*

Para obter $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$ do sistema Fe-Al por cálculos de primeiros princípios com o método FP-LAPW, utilizaremos a expressão [III-43]:

$$\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{J^{(1)}}{6s^2} [s_i s_k + s_i s_l + s_j s_k + s_j s_l] + \frac{J^{(2)}}{4s^2} [s_i s_j + s_k s_l] + \varepsilon_{configuracional} \quad (1)$$

sendo que [III-44]:

$$U = 6 \times \varepsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \quad (2)$$

aqui U é a energia total, por átomo, obtida no cálculo de primeiros princípios.

Utilizaremos os seguintes valores para o *spin*:

$$Fe \begin{cases} +1 \rightarrow i = 1 \\ 0 \rightarrow i = 2 \\ -1 \rightarrow i = 3 \end{cases}, \quad s = 1 \quad (3)$$

$$Al \begin{cases} 0 \rightarrow i = 4 \end{cases}, \quad s = 0$$

As fases a serem calculadas serão aquelas que apresentam evidência experimental. Para obter o valor de $J^{(1)}$ utilizaremos a fase A2-Fe, levando em conta dois casos: no primeiro a orientação dos *spins* corresponderá a um estado ferromagnético, e no segundo caso corresponderá a um estado antiferromagnético, isto é, um *spin* para acima (posições α e β , no CVM) e outro para abaixo (posições γ e δ , no CVM). Para obter o valor de $J^{(2)}$ utilizaremos a fase B2 (FeAl), de maneira análoga teremos dois casos: no primeiro os *spins*, do Fe, estarão orientados para acima ou para baixo (estado ferromagnético) e no segundo estarão intercalados (estado antiferromagnético).

Determinação do $J^{(1)}$:

A energia total, para os dois casos são:

a) Fe^{\uparrow} , com $a(\text{ua.})=2.85$ e $U_{Fe^{\uparrow}} = -2527.2641 \frac{\text{Ryd}}{\text{atm}}$.

b) $Fe^{\uparrow\downarrow\downarrow}$, com $a(\text{ua.})=10.66$ e $U_{Fe^{\uparrow\downarrow\downarrow}} = \frac{-10108.9235}{4} = -2527.2309 \frac{\text{Ryd}}{\text{atm}}$.

Para o caso (a) temos as seguintes posições:

$i = 1$	$k = 1$	$j = 1$	$l = 1$
α	γ	β	δ
Fe^{\uparrow}	Fe^{\uparrow}	Fe^{\uparrow}	Fe^{\uparrow}
$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
$s_i = 1$	$s_k = 1$	$s_j = 1$	$s_l = 1$

Substituindo os valores na expressão (1):

$$E_{Fe^{\uparrow}} = \frac{J^{(1)}}{6(1)} [(1)(1) + (1)(1) + (1)(1) + (1)(1)] + \frac{J^{(2)}}{4(1)} [(1)(1) + (1)(1)] + E_{Química} \quad (4)$$

obtemos o seguinte resultado:

$$E_{Fe^{\uparrow}} = \frac{2J^{(1)}}{3} + \frac{J^{(2)}}{2} + E_{Química} \quad (5)$$

Para o caso (b) temos as seguintes posições:

$i = 1$	$k = 3$	$j = 1$	$l = 3$
α	γ	β	δ
Fe^{\uparrow}	Fe^{\downarrow}	Fe^{\uparrow}	Fe^{\downarrow}
$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
$s_i = 1$	$s_k = -1$	$s_j = 1$	$s_l = -1$

Substituindo na expressão (1):

$$E_{Fe\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} = \frac{J^{(1)}}{6(1)} [(1)(-1) + (1)(-1) + (1)(-1) + (1)(-1)] + \frac{J^{(2)}}{4(1)} [(1)(1) + (-1)(-1)] + E_{Química} \quad (6)$$

obtemos o seguinte resultado:

$$E_{Fe\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} = \frac{J^{(1)}}{3} [-2] + \frac{J^{(2)}}{2} + E_{Química} \quad (7)$$

Subtraindo (5)-(7):

$$E_{Fe\uparrow} - E_{Fe\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} = \frac{4J^{(1)}}{3} \quad , \quad (8)$$

Expressando em função da E_T :

$$J^{(1)} = \frac{1}{8} \left\{ 6 \left[E_{Fe\uparrow} - E_{Fe\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} \right] \right\} \quad (9)$$

Substituindo os valores, temos:

$$J^{(1)} = \frac{1}{8} [-2527.2641 + 2527.2309] = \frac{1}{8} [-0.0332] = -0.0042 Ryd \quad (10)$$

Determinação do $J^{(2)}$:

A energia total, para os dois casos são:

c) Com dois átomos: $U_{B2\uparrow\uparrow} = -\frac{3012.0388}{2} = -1506.0194 \frac{Ryd}{atm}$

d) Com quatro átomos: $U_{B2\uparrow\downarrow} = \frac{-6024.0737}{4} = -1506.0184 \frac{Ryd}{atm}$

Para o caso (c) temos as seguintes posições:

$i = 1$	$k = 4$	$j = 1$	$l = 4$
α	γ	β	δ
$Fe\uparrow$	Al	$Fe\uparrow$	Al
$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
$s_i = 1$	$s_k = 0$	$s_j = 1$	$s_l = 0$

Substituindo os valores na expressão (1):

$$E_{(B2)\uparrow\uparrow} = \frac{J^{(1)}}{6(1)} [(1)(0) + (1)(0) + (1)(0) + (1)(0)] + \frac{J^{(2)}}{4(1)} [(1)(1) + (0)(0)] + E_{Química} \quad (11)$$

obtemos o seguinte resultado:

$$J^{(2)} = 4(E_{(B2)\uparrow\uparrow}) - 4(E_{Química}) \quad (12)$$

Para o caso (d) temos as seguintes posições:

$i = 3$	$k = 4$	$j = 1$	$l = 4$
α	γ	β	δ
Fe^{\uparrow}	Al	Fe^{\downarrow}	Al
$(0, 0, 0)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
$s_i = 1$	$s_k = 0$	$s_j = -1$	$s_l = 0$

Substituindo na expressão (1):

$$E_{(B2)\uparrow\downarrow} = \frac{J^{(1)}}{6(1)} [(1)(0) + (1)(0) + (-1)(0) + (-1)(0)] + \frac{J^{(2)}}{4(1)} [(1)(-1) + (0)(0)] + E_{Química} \quad (13)$$

temos o seguinte resultado:

$$J^{(2)} = -4(E_{(B2)\uparrow\downarrow}) + 4(E_{Química}) \quad (14)$$

Somando (12) e (14):

$$J^{(2)} = 2[E_{B2\uparrow\uparrow} - E_{B2\uparrow\downarrow}] \quad (15)$$

Expressando em função da E_T :

$$J^{(2)} = \frac{1}{3} \left\{ 6[E_{B2\uparrow\uparrow} - E_{B2\uparrow\downarrow}] \right\} \quad (16)$$

Substituindo os valores temos:

$$J^{(2)} = \frac{1}{3}[-1506.0194 + 1506.0184] = \frac{1}{3}[-0.0010] = -0.0003 \text{ Ryd} \quad (17)$$

Resumindo:

	$J^{(1)}$	$J^{(2)}$
Rydberg	-0.0042	-0.0003
J/mol	-5513.8989	-446.3632
$k_B K$	-663.1507	-53.6836

$$1 \text{ Ryd} = 1312833.06 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \text{e} \quad 1 k_B K = 8.3147 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

APÊNDICE "D"

ESCOLHA EMPÍRICA DO $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$

A escolha empírica dos valores para o $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$, é feita da seguinte maneira. Por definição, o calor específico a pressão constante é dado em termos da entalpia, por [108]:

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (1)$$

portanto :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2)$$

onde ΔH é a variação de entalpia de um composto entre duas temperaturas.

Define-se: $\tau = \frac{T}{T_c}$, com: $T_c = 1043K$ para o caso do Fe com uma estrutura BCC.

Então $dT = d\tau \cdot T_c$. Substituindo na expressão (2) temos para a entalpia total de magnetização, ΔH_{mag} :

$$\Delta H_{mag} = T_c \int_0^{\infty} C_p d\tau \quad (3)$$

Q. Chen e B. Sundman [109], desenvolveram o C_p para dois intervalos, sendo o primeiro de $0 \leq \tau \leq 1$ e o segundo de $1 < \tau < \infty$. Por isto, a integral da equação (3) é calculada por partes nos dois intervalos

$$\Delta H_{mag} = T_c \int_0^{\infty} C_p d\tau = T_c \left\{ \int_0^1 C_p \cdot d\tau + \int_1^{\infty} C_p \cdot d\tau \right\} \quad (4)$$

Para o primeiro intervalo, $0 \leq \tau \leq 1$, o calor específico (C_p) está definido como [109]:

$$C_p^{mag} = R \ln(\beta + 1) \left[0.63570895 \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(2\tau^3 + \frac{2\tau^9}{3} + \frac{2\tau^{15}}{5} + \frac{2\tau^{21}}{7} \right) \right] / D \quad (5)$$

onde:

$R = 8.3143 \text{ J/molK}$	$p = 0.37$
$\beta = 2.22$	$D = 1.180106$

Substituindo os valores na equação (5), obtemos:

$$C_p^{mag} = 8.917803 \frac{\text{J}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \left(2\tau^3 + \frac{2\tau^9}{3} + \frac{2\tau^{15}}{5} + \frac{2\tau^{21}}{7} \right) \quad (6)$$

Desenvolvendo a primeira integral,

$$T_c \int_0^1 C_p \cdot d\tau = 9301.268529 \left[\frac{\tau^4}{2} + \frac{\tau^9}{5 \cdot 3} + \frac{\tau^{15}}{8 \cdot 5} + \frac{\tau^{21}}{11 \cdot 7} \right] \Big|_0^1 \quad (7)$$

Finalmente o resultado da primeira integral é:

$$\begin{aligned} T_c \int_0^1 C_p \cdot d\tau &= 9301.268529 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{5 \cdot 3} + \frac{1}{8 \cdot 5} + \frac{1}{11 \cdot 7} \right] \\ &= 5624.049221 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (8)$$

Para a segunda integral, temos:

$$C_p^{mag} = R \ln(\beta + 1) \left[2\tau^{-7} + \frac{2\tau^{-21}}{3} + \frac{2\tau^{-35}}{5} + \frac{2\tau^{-49}}{7} \right] / D \quad (9)$$

Substituindo os valores e integrando, temos:

$$T_c \int_1^\infty C_p \cdot d\tau = [8593.003734] \cdot \left[\frac{-1}{3\tau^6} + \frac{-1}{30\tau^{20}} + \frac{1}{85\tau^{34}} + \frac{-1}{168\tau^{48}} \right] \Big|_1^\infty \quad (10)$$

Finalmente o valor da segunda integral é:

$$T_c \int_1^{\infty} C_p \cdot d\tau = [8593.003734] \cdot \left[0 + \frac{1}{3} + \frac{1}{30} + \frac{1}{85} + \frac{1}{168}\right] = 3303.013147 \frac{J}{mol} \quad (11)$$

Substituindo os valores da primeira e segunda integral na equação (4), temos:

$$H = T_c \left\{ \int_0^1 C_p \cdot d\tau + \int_1^{\infty} C_p \cdot d\tau \right\} = -8927.062368 \frac{J}{mol} = -1073.648161 Kk_B \quad (12)$$

Como:

$$4J^{(1)} + 3J^{(2)} = -1073.648161 Kk_B \quad (13)$$

Temos uma equação com duas variáveis. Para obter os valores de $J^{(1)}$ e $J^{(2)}$, precisamos de uma outra informação experimental independente. Utilizamos $T_c = 1043K$ para obter esses valores com um cálculo CVM.

Como exemplo: seja $J^{(2)} = 240 Kk_B$ e substituindo na equação (13) obtemos $J^{(1)} = -448.41 Kk_B$. Estes valores são levados para o CVM com os dados de entrada do Fe-bcc com *spin*, e observamos que ele converge para uma $T_c = 1065K$. A idéia é obter os valores dos $J^{(s)}$ que nos reproduzam a T_c do Fe-bcc. Alguns testes são mostrados na Tabela-D1

Tabela-D1.- Diferentes valores dos $J^{(s)}$ para obter o T_c do Fe-bcc.

$J^{(2)}$ (k _B K)	$J^{(1)}$ (k _B K)	T_c (K)
240	-448.41	1065
250	-455.91	1057
260	-463.41	1047
263	-465.66	1045
266	-467.91	1042

Com este ajuste, obtemos que:

$$J^{(2)} = 266 \text{ k}_B\text{K} \quad \text{e} \quad J^{(1)} = -467.91 \text{ k}_B\text{K}$$

APÊNDICE "E"

ESTIMATIVA DA ENERGIA DE FORMAÇÃO DO COMPOSTO L2₁ (Fe₂AlMo)

Para fazer uma estimativa "grosseira" da ^fE do composto Fe₂AlMo (L2₁) ou equivalentemente Fe_{0.5}Al_{0.25}Mo_{0.25} utilizaremos as seguintes equações:

$$\begin{aligned} x_{Fe}^{L2_1} &= n_1 x_{Fe}^{Mo_3Al} + n_2 x_{Fe}^{\mu} + n_3 x_{Fe}^{B2(FeAl)} \\ x_{Al}^{L2_1} &= n_1 x_{Al}^{Mo_3Al} + n_2 x_{Al}^{\mu} + n_3 x_{Al}^{B2(FeAl)} \\ x_{Mo}^{L2_1} &= n_1 x_{Mo}^{Mo_3Al} + n_2 x_{Mo}^{\mu} + n_3 x_{Mo}^{B2(FeAl)} \end{aligned} \quad (1)$$

Onde *n* representa a fração molar das três fases (1 = Mo₃Al , 2 = μ - Fe₇Mo₆, 3 = B2 - FeAl. A fase μ apresenta a estequiometria Fe₇Mo₆. A expressão de acima representa a contribuição que cada composto fornece para a formação da fase L2₁ (Fe₂AlMo).

Na expressão (1) alguns termos serão eliminados, por exemplo: $x_{Fe}^{Mo_3Al}$ porque o composto Mo₃Al (A15) não possui o Fe, e de maneira análoga, o x_{Al}^{μ} porque no Fe₇Mo₆ não temos o Al e finalmente o $x_{Mo}^{B2(FeAl)}$ porque no B2(FeAl) não esta presente o Mo. Consequentemente a expressão (1) vai ficar:

$$\begin{aligned} x_{Fe}^{L2_1} &= n_2 x_{Fe}^{\mu} + n_3 x_{Fe}^{B2(FeAl)} \\ x_{Al}^{L2_1} &= n_1 x_{Al}^{Mo_3Al} + n_3 x_{Al}^{B2(FeAl)} \\ x_{Mo}^{L2_1} &= n_1 x_{Mo}^{Mo_3Al} + n_2 x_{Mo}^{\mu} \end{aligned} \quad (2)$$

Na expressão (2) substituiremos o valor correspondente às frações molares dos elementos em cada composto, por exemplo no composto FeAl (B2) o Al e Fe contribui com 0.5 (ou 50%) cada um deles. Analogamente no composto Mo₃Al o Mo contribui com 0.75 (ou 75%) e o Al com 0.25. Com isto a expressão (2) vai ficar:

$$\begin{aligned}
 x_{Fe}^{L21} &= n_2(0.53) + n_3(0.50) \\
 x_{Al}^{L21} &= n_1(0.25) + n_3(0.5) \\
 x_{Mo}^{L21} &= n_1(0.75) + n_2(0.47)
 \end{aligned} \tag{3}$$

Desenvolvendo este conjunto de equações, expressão (3), obteremos que:

$$n_1 = 0.0290 \qquad n_2 = 0.4854 \qquad n_3 = 0.4854$$

Este conjunto de valores nos fornecem a contribuição para a energia de formação na composição correspondente à estequiometria Fe_2MoAl , sendo o n_1 corresponde o Mo_3Al o n_2 para o μ e n_3 para o $B2(FeAl)$. A correspondente fE de cada composto será multiplicada por sua fração molar, neste sentido temos que para o $B2(FeAl)$ corresponde o valor de -36.6 kJ/mol, obtido neste trabalho, para o Mo -20 kJ/mol e para o Fe_7Mo_6 corresponde o valor de $+1$ kJ/mol. Com este dados obteremos que:

$${}^fE_{L21} = [-36.6(0.4854) - 20(0.0290) + 1(0.4854)] = -17.57$$

APÊNDICE "F"

DENSIDADES DE ESTADOS DOS 21 COMPOSTOS ESTUDADOS

Na Figura A-1, são apresentadas as densidades de estados locais (LDOS) por célula unitária, dos 21 compostos estudados e que estão numeradas de 1 até 21.

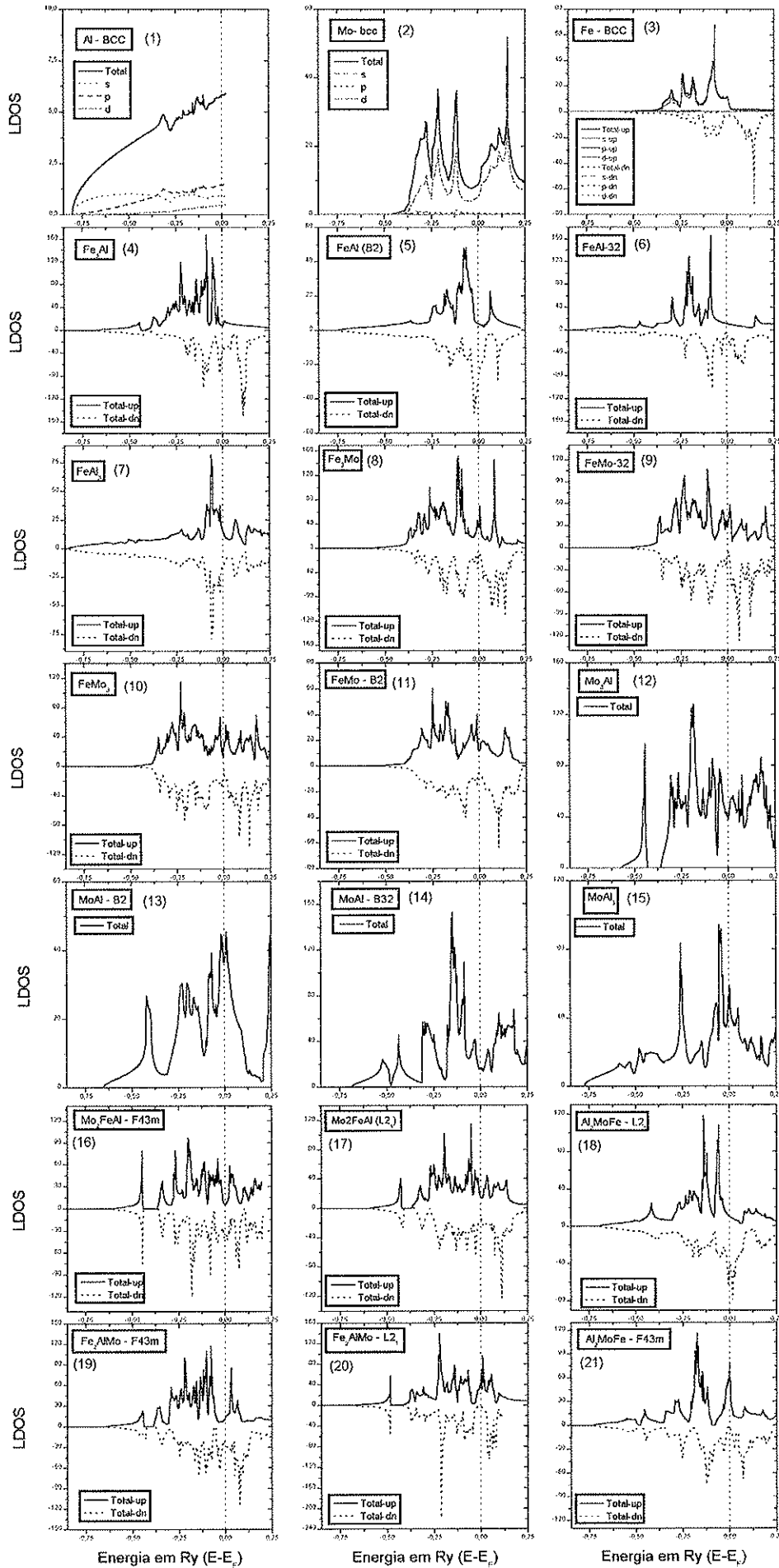
Na primeira figura, indicada com (1), corresponde ao Al-BCC, que é um composto paramagnético (isto é, que as bandas de *spin* up e dw são iguais) sendo apresentadas só as bandas de *spin* up, total e projetadas "s", "p" e "d". A sua LDOS inicia na energia de -0.8 Ry e a maior contribuição é da banda "s". A figura (2) corresponde ao Mo-BCC, que também é um composto não magnético sendo apresentadas só as bandas de *spin* up, total e projetadas "s", "p" e "d". Observa-se que a maior contribuição é da banda "d". A figura (3) apresenta a LDOS do Fe-BCC, que apresenta magnetismo, sendo mostrados as bandas de *spin* up e do *spin* dw, total e projetadas "s", "p" e "d". A maior contribuição novamente é da banda "d". A seguir vem os 4 compostos do sistemas Fe-Al. Na (4) está o Fe₃Al, com *spin* up e dw, e na (5) está a B2 (FeAl), onde se nota o pequeno deslocamento das bandas up e dw, que gera o momento magnético. Na (6) encontra-se o B32 (FeAl). Na (7) o FeAl₃, observa-se que as duas bandas dos *spins* up e dw são as mesmas o que elimina o momento magnético.

A seguir vem os 4 compostos do sistema Fe-Mo: na (8) encontra-se o Fe₃Mo, na (9) está o B32 (FeMo), na (10) o FeMo₃ e na (11) o B2 (FeMo).

Os 4 compostos paramagnéticos do sistema Mo-Al, são apresentados nas figuras (12) a (15). Nos três últimos compostos (figuras 13 e 15) pode-se observar a forte contribuição do Al.

Na figuras (16) a (20) apresentamos os compostos ternários. Para o composto Mo₂FeAl nas estruturas F43m e L2₁, figuras (16) e (17) apresenta-se um pequeno *gap* semelhante ao caso do Mo₃Al, (12), na mesma faixa de energia. Para o composto Fe₂AlMo, nas estruturas F43m e L2₁, figuras (19) e (20) respectivamente, vemos também um pequeno *gap* semelhantemente ao caso anterior. Para o composto Al₂MoFe nas estruturas L2₁ e F43m, figuras(19) e (21) não existe o *gap* característico dos outros compostos ternários.

Figura A-1.- Densidades de estados locais, LDOS, dos 21 compostos estudados.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Andreas Gorzel, Martin Palm und Gerhard Sauthoff. Constitution-based Alloy Selection for the Screening of Intermetallic Ti-Al-Fe Alloys. *Zeitschrift für Metallkunde* Vol 90, pp. 64-70 (1999).
- [2] C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton & P. Angelini. Ordered intermetallic alloys: an assessment. *Intermetallics* Vol 5, pp. 579-596 (1997).
- [3] Mats Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*. Cambridge University Press – 1998.
- [4] Arthur D. Pelton. *Materials Science and Technology. Volume 5: Phase Transformations in materials. Chapter 1: Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials*. pp. 3-71. Volume Editor: Peter Haaseen. VCH Press, New York – 1991.
- [5] J. Willard Gibbs. *THE COLLECTED WORKS OF J. Willard Gibbs*. Longmans, Green and Co. New York - London – Toronto. 1931.
- [6] Laszlo Tisza. *Generalized Thermodynamics*. The Massachusetts Institute of Technology Press. Cambridge, Massachusetts and London England. 1977.
- [7] Ryoichi Kikuchi. A Theory of Cooperative Phenomena. *Physical Review* Vol 81, pp. 988-1003 (1951).
- [8] J.M. Sanchez. Cluster expansions and the configurational energy of alloy. *Physical Review* **B-48**, pp. 14013-14015 (1993).
- [9] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, pp.177-194. John Wiley & Sons. Chichester - New York – Weinheim – Brisbane – Singapore – Toronto. February - 1999.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas *Physical Review* **B-136**, pp. 864-871 (1964).
- [11] W. Kohn and L.J Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects. *Physical Review* **A-140**, pp. 1133-1138 (1965).
- [12] John P. Perdew, Kieron Burke and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* Vol. 77, pp. 3865-3868 (1996).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S.B. Trickey. Full-Potential, Linearized Augmented Plane Wave Programs for Crystalline Systems. *Computer Physics*

- Communications Vol. **59**, pp. 399-415 (1990). Peter Blaha, Karlheinz Schwarz and Joachim Luitz. A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties. User's Guide. July – 1997. Vienna University of Technology – Austria.
- [14] S.H. Wei, A.A. Mbaye, L.G. Ferreira and Alex Zunger. First-principles calculations of the phase diagrams of noble metals: Cu-Au, Cu-Ag and Ag-Au. *Physical Review* **B-36**, pp. 4163-4185 (1987).
- [15] Lara Kühl Teles. Tese de doutoramento apresentado no Instituto de Física da USP, intitulada: “Propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas dos nitretos do grupo-III e de suas ligas”. São Paulo – 2001.
- [16] R.J. Van Thyne, H.D. Kessler and M. Hansen. The systems Titanium-Chromium and Titanium-Iron. *Transactions of American Society for Metals* Vol **44**, pp. 974-989 (1952).
- [17] Kurt Binder. Monte Carlo Methods in Statistical Physics. Vol. **7** of Topics in Current Physics. Edited por K. Binder. Springer, Berlin – 1986.
- [18] Larry Kaufman and Harold Bernstein. *Computer Calculations of phase Diagrams*. Academic Press New York and London - 1970.
- [19] N. Saunders and A.P. Miodownik. *CALPHAD Calculations of Phase Diagrams*. Pergamon Press ISBN: 0080421296 - 1998.
- [20] C.E. Dahmani, M.C. Cadeville, J.M. Sanchez and J.L. Morán-López. Ni-Pt Phase Diagram: Experiment and Theory. *Physical Review Letters* Vol **55**, pp. 1208-1211 (1985).
- [21] W.L. Bragg and E.J. Williams. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London* Vol **145-A**, pp. 699-730 (1934).
- [22] W.L. Bragg and E.J. Williams. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys-II. *Proceedings of the Royal Society of London* Vol **151-A**, pp. 540-566 (1935).
- [23] N. Dupin, I. Ansara and B. Sundman. Thermodynamic Re-Assessment of the Ternary Systems Al-Cr-Ni. *Calphad* Vol **25**, pp. 279-298 (2001).
- [24] K. Hack. *The SGTE Casebook Thermodynamics at Work*. Materials Modelling Series. The Institute of Materials - 1996.
- [25] N.A. Gokcen. Thermodynamics of solutions: A unified concept. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* Vol **94**, pp. 817-843 (1997).

- [26] W.A. Oates, H. Wenz and T. Mohri. On putting more physics into CALPHAD solutions models. *Calphad* Vol **20**, pp. 37-45 (1996).
- [27] D. de Fontaine. Cluster Approach to Order-Disorder Transformations in Alloys. *Solid State Physics* Vol **47**, pp. 33-176 (1994).
- [28] M. Sluiter, D. De Fontaine, X.Q. Guo, R. Podloucky and A.J.Freeman. First-principles calculations of phase equilibria in the aluminium lithium system. *Physical Review* **B-42**, pp. 10460-10476 (1990).
- [29] Mark Asta, Didier de Fontaine, Mark van Schilfgaarde, Marcel Sluiter and Michael Methfessel. First-principles phase-stability study of fcc in the Ti-Al system. *Physical Review* **B-46**, pp. 5055-5072 (1992).
- [30] Kainuma R., Palm M., Inden G. Solid-phase equilibria in the Ti-rich part of the Ti-Al system. *Intermetallics* Vol **2**, pp. 321-332 (1994).
- [31] Mark Asta, Didier de Fontaine, Mark Van Schilfgaarde. First-principles study of phase stability of Ti-Al intermetallic compounds. *Journal of Materials Research* Vol **8**, pp. 2554-2568 (1993).
- [32] A. Pasturel, C. Colinet, A.T. Paxton and M van Schilfgaarde. First-principles determination of the Ni-Al phase diagram. *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol **4**, pp. 945-959 (1992).
- [33] D.B. Miracle. The physical and mechanical properties of NiAl. *Acta Metallurgica et Materialia* Vol **41**, pp. 649-684 (1993).
- [34] Catherine Colinet and Alain Pasturel. Theoretical Calculation of the Cu-Ni, Ag-Ni and Au-Ni Miscibility Gaps. *Zeitschrift für Metallkunde* Vol **89**, pp. 863-867 (1998).
- [35] F. Lechermann and M. Fähnle. Ab initio statistical mechanics for alloy phase diagrams and ordering phenomena including the effect of vacancies. *Physical Review* **B-63**, pp. 012104 (1-4) (2001).
- [36] Kurt Binder, Joel L. Lebowitz, Mohan K. Phani and Malvin H. Kalos. Monte Carlo study of the phase diagrams of binary alloys with face centered cubic lattice structure. *Acta Metallurgica* Vol. **29**, pp. 1655-1665 (1981).
- [37] Burkhard Dünweg and Kurt Binder. Model Calculations of phase-diagrams of magnetic alloys on the body-centered-cubic lattice. *Physical Review* **B-36**, pp. 6935-6952 (1987).
- [38] H. Ackermann, G. Inden and R. Kikuchi. Tetrahedron Approximation of the Cluster Variation Method for BCC Alloys. *Acta Metallurgica* Vol. **37**, pp. 1-7

- (1989).
- [39] Cláudio Geraldo Schön and Gerhard Inden. The spin $s=7/2$ FCC ferromagnet: comparison between cluster variation method and Monte Carlo calculations. *Computational Materials Science* Vol. **20**, pp. 98-106 (2001).
- [40] Luiz G. Ferreira, C. Wolverton and Alex Zunger. Evaluating and improving the cluster variation method entropy functional for Ising alloys. *Journal of Chemical Physics* Vol 108 , pp. 2912-2918 (1998).
- [41] P.E.A. Turchi, Larry Kaufman and Zi-Kui Liu. CALPHAD approach to stability and aging of candidate alloy for the Yucca Mountain Project. 30th meeting of Calphad. 27th May – 1st June, 2001. York England, UK.
- [42] Cláudio Geraldo Schön. Textura e relações de orientação, deformação plástica, recristalização, crescimento de grão. Ed. Padilha A.F., Tschiptsohn A.P., Schön C.G., Landgrof F.J., Goldenstein H., Falleiros I.G.S., De Lima N.B. Editora EPUSP, pp. 255-272. São Paulo 2001.
- [42-A] Cláudio Geraldo Schön. Informação pessoal: e-mail: schon@usp.br
- [43] S.C. Deevi, V.K. Sikka and C.T.Liu. Processing, properties and applications of Nickel and iron aluminides. *Progress in Materials Science*. Vol **42**, pp. 177-192 (1997).
- [44] I. Baker and P.R. Munroe. Mechanical properties of FeAl. *International Materials Reviews* Vol **42**, pp. 181-205 (1997).
- [45] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing. Harcourt Brace College Publishers-1976.
- [46] Gehrard Inden and Werner Pepperhoff. Experimental Study of the Order-Disorder Transition in bcc Fe-Al Alloys. *Zeitschrift für Metallkunde* **81**, pp. 770-773 (1990).
- [47] Král F. Microstructure and mechanical properties of Fe₃Al with chromium. Thesis/Dissertation (Tesis de Doutorado). ETH – Zürich – Suíça – 1996.
- [48] P.R. Swann, W.R. Duff and R.M. Fisher. The Electron Metallography of Ordering Reactions in Fe-Al Alloys. *Metallurgical Transactions* Vol **3**, pp. 409-419 (1972).
- [49] Werner Köster und Tilo Gödecke. Physical Measurements on Iron-Aluminum-Alloys between 10 and 50at.% Al. *Zeitschrift für Metallkunde* **71**, pp. 765-769 (1980).

- [50] S.V. Semenovskaya. The Application of X-Ray Diffuse Scattering to the Calculation of the Fe-Al Equilibrium Diagram. *Physica Status Solidi (b)* **64**, pp. 291-303 (1974).
- [51] C. Bichara and G. Inden. Monte Carlo calculation of the phase diagram of BCC Fe-Al alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia* Vol **25**, pp. 2607-2611 (1991).
- [52] D.A. Contreras-Solorio D.A, F. Mejía-Lira and J.L. Morán-López. Modeling of the Fe-Al phase diagram. *Physical Review* **B38**, pp. 11481-11485 (1988).
- [53] L.M. Pike and C.T. Liu. The effect of Boron doping on the Hall-Petch slope. *Scripta Metallurgica et Materialia* Vol. **25**, pp. 2757-2761 (1991).
- [54] D.J. Gaydos, S.L. Draper and M.V. Nathal. Microstructure and Tensile Properties of Fe-40 At. Pct Al Alloys with C, Zr, Hf and B Additions. *Metallurgical Transactions* Vol. **20A**, pp. 1701-1714 (1989).
- [55] I. Ohnuma, C.G. Schön, R. Kainuma, G. Inden and K. Ishida. Ordering and phase separation in the bcc phase of the Fe-Al-Ti system. *Acta Materialia* Vol **46**, pp. 2083-2094 (1998).
- [56] C. Colinet, G. Inden and R. Kikuchi. CVM Calculation of the phase diagram of BCC Fe-Co-Al. *Acta Metallurgica et Materialia* Vol **41**, pp. 1109-1118 (1993).
- [57] Markus Eumann. Tese de doutoramento: Phasengleichgewichte und mechanisches verhalten im ternären Legierungssystem Fe-Al-Mo. Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen - RWTH Alemanha – 2001.
- [58] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. 7th. Ed. 1996.
- [59] Marc André Meyers and Krishan Kumar Chawla. *Mechanical Behavior of Materials*. Prentice Hall Upper Saddle River, New Jersey 07458 – 1999.
- [60] *Binary Alloy Phase Diagrams*. The Materials Information Society. ASM International, August-1992. United States of America.
- [61] Parr G Robert and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*, pp. 47-66. Oxford University Press – 1988.
- [62] Adalberto Fazio. *Estrutura Eletrônica de Materiais*. Notas de Aula. Universidade Federal de Santa Maria – 2000.
- [63] Loucks Terry L. *Augmented plane wave method; a guide to performing electronic structure calculations*. New York, W.A. Benjamin- 1967.

- [64] David J. Singh. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method. Naval Research Laboratory. Washington, DC - 1994.
- [65] M. Born und R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekülen Annalen der Physik **84**, pp. 457-484 (1927).
- [66] M. Weinert, E. Wimmer and A.J. Freeman. Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces. Physical Review **B-26**, pp.4571-4578 (1982).
- [67] Bernd Kohler, Steffen Wilke, Matthias Scheffler, Robert Kouba and Claudia Ambrosch-Draxl. Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN. Computer Physics Communications **94**, pp. 31-48 (1996).
- [68] Klaus W. Capelle. Notas de Aula: Introdução à teoria do funcional da densidade (DFT). Instituto de Química de São Carlos, USP. Departamento de Química e Física Molecular – 2000.
- [69] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. Journal of Physics C: Solid State Physics Vol **4**, pp. 2064-2083 (1971).
- [70] Morruzi V.L., Janak J.F. and Williams A.R. Calculated Properties of Metals. Pergamon, NY – 1978.
- [71] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review **B-45**, pp. 13244-13249 (1992).
- [72] John P. Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. Physical Review **B-33**, pp. 8800-8802 (1986).
- [73] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review **A-38**, pp. 3098-3100 (1988).
- [74] E. Engel and S.H. Vosko. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. Physical Review **B-47**, pp. 13164-13174 (1993).
- [75] J.C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. Physical Review. Vol **51**, pp. 846-851 (1937).
- [76] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. Physical Review **B-8**, pp. 3060-3083 (1975).

- [77] M. Schlüter, James R. Chelikowsky, Steven G. Louie and Marvin L. Cohen. Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1x1) and reconstructed (2x1) model structures. *Physical Review* **B-12**, pp.4200-4214 (1975).
- [78] D.R. Hamann. Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials. *Physical Review Letters* Vol. **42**, pp. 662-665 (1979).
- [79] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. *Physical Review* **B-24**, pp. 864-875 (1981).
- [80] Eugene Butkov. Física matemática. Editora Guanabara Koogan S.A. - 1968.
- [81] Gehrard Inden and Wolfgang Pitch. Materials Science and Technology. Volume **5**: Phase Transformations in materials. Chapter 9: Atomic Ordering. pp. 499-552 Volume Editor: Peter Haaseen. VCH Press, New York – 1991.
- [82] Cláudio Geraldo Schön. Tese de doutoramento: Thermodynamics of multicomponent systems with chemical and magnetic interactions. Universität Dortmund. Ph.D. Düsseldorf/Dortmund 1998.
- [83] Ryoichi Kikuchi. Space is Continuous Continuous-Displacement Treatment of Phase-Separating Diagrams. *Journal of Phase Equilibria*. Vol **19**, pp. 412-422 (1998).
- [84] Ryoichi Kikuchi and K. Masuda-Jindo. Calculation of alloy phase diagram by continuous cluster variation method. *Computational Materials Science*. Vol **14**, pp. 295-310 (1999).
- [85] Ryoichi Kikuchi. Superposition Approximation and Natural Iteration Calculation in Cluster-Variation Method. *Journal of Chemical Physics*. Vol **60**, pp. 1071-1080 (1974).
- [86] Ryoichi Kikuchi. Second Hessian determinant as the criterion for order (first or second) of phase transition. *Physica A*. Vol **142**, pp. 321-341 (1987).
- [87] Lawrence Hall Van Vlack. Princípios de ciência dos materiais. Edgar Blucher. São Paulo - 1970. C.S. Wang, B.M. Klein and H. Krakauer. Theory og Magnetic and Structural Ordering in Iron. *Physical Review Letters*, Vol **54**, pp. 1852-1855 (1985).
- [88] Wang C.S., B.M. Klein and H. Krakauer. Theory on Magnetic and Structural Ordering in Iron. *Physical Review Letters*. Vol **54**, pp. 1852-1855 (1985).

- [89] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarson. Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals. *Physical Review* **B-40**, 1997-2000 (1989).
- [90] Richard L. Cohen. *APPLICATIONS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY*. ACADEMIC PRESS – 1980.
- [91] Miller M.K., M.G. Burke, S.S. Brenner, W.A. Soffa, K.B. Alexander and D.E. Laughlin. Identification of a B32 Metastable Precipitate in the Fe-Be System. *Scripta Metallurgica* Vol **18**, pp. 285-290 (1984).
- [92] Ortrud Kubaschewski. *IRON - Binary Phase Diagrams*. Springer - Verlag Berlin-1982.
- [93] O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida. Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system. *Intermetallics* Vol. **9**, pp. 755-761 (2001).
- [94] Willy Oelsen und Walther Middel. Zur thermochemie der Legierungen I. Band XIX, Lieferung 1 Abhandlung 316 (1937).
- [95] O. Kubaschewski and W.A. Dench. The Heats of formation in the systems Titanium-Aluminium and Titanium-Iron. *Acta Metallurgica* Vol 3 , pp 339- 346 (1955).
- [96] Radcliffe S.V., Averbach B.L. and Cohen M. Relative thermodynamic properties of Solid Fe-Al alloys. *Acta Metallurgica* Vol **9**, pp. 169-176 (1961).
- [97] Cláudio Geraldo Schön and Gehrard Inden. Thermodynamics Assessments of magnetic. In: Summary of the proceeding of the Calphad XVII Meeting 17-22 May 1998. Beijing, China. *Calphad* Vol **23**, pp. 265-303 (1999).
- [98] H.P.J. Wijn. *Magnetic properties of metal d-elements, alloys and compounds*. Editor H.P.J. Wijn. Berlin, New York: Springer-Verlag – 1991.
- [99] Robert Eisberg e Robert Resnick. *Física Quântica. Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Editora Campus LTDA. – 1988.
- [100] N.M. Rosengaard and Börje Johansson. Finite-temperature study of itinerant ferromagnetism in Fe, Co and Ni. *Physical Review* **B-55**, pp. 14975-14986 (1997).
- [101] P. Villars e L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM International. The Materials Information Society - 1991.

- [102] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák and H. Eschrig. Correlation Induced Paramagnetic Ground State in FeAl. *Physical Review Letters*. Vol 87 , pp 16401(1-4) (2001).
- [103] P.R. Alonso and G.H. Rubiolo. Relative stability of bcc structures in ternary alloys with $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$ composition. *Physical Review* **B-62**, pp. 237-242 (2000).
- [104] Rhines Frederick Nims. *Phase diagrams in metallurgy: their development and application*. New York Mc. Graw-Hill – 1956.
- [105] Ralph Hultgren, Raymond L. Orr, Philip D. Anderson and Kenneth K. Kelley. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. John Wiley & Sons, Inc. – 1963.
- [106] A.Costa-Silva and M.J. Kaufmann. The application of the Thermodynamics to the in-situ processing of aluminum-modified $MoSi_2$ composites. *Zeitschrift fur Metallkunde* Vol **88**, pp. 854-865 (1997).
- [107] Karin Frisk. An experimental and Theoretical-study of the Phase-Equilibria in the Fe-Mo-Ni system. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*. Vol **23** , pp. 1271-1278 (1992).
- [108] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. John Willey & Sons. 1985.
- [109] Qing Chen and Bo Sundman. Modeling of Thermodynamic Properties for BCC, FCC, Liquid and Amorphous Iron. *Journal Of Phase Equilibria* Vol **22**, pp. 631-644 (2001).