UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ANTONIO AUGUSTO ARAÚJO PINTO DA SILVA

Thermodynamic modeling and critical experiments on the Al-Fe-Nb
system

Lorena – SP
2015

ANTONIO AUGUSTO ARAÚJO PINTO DA SILVA

Thermodynamic modeling and critical experiments on the Al-Fe-Nb
system

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho
Coorientador: Prof. Dr. Jean Marc Fiorani

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Outubro, 2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Antonio Augusto Araújo Pinto da
Thermodynamic modeling and critical experiments
on the Al-Fe-Nb system / Antonio Augusto Araújo
Pinto da Silva; orientador Gilberto Carvalho Coelho;
co-orientador Jean Marc Fiorani - ed. reimp., corr.
Lorena, 2015.
168 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) -
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo. 2015
Orientador: Gilberto Carvalho Coelho

1. Sistema al-fe-nb. 2. Diagrama de fases. 3.
Modelagem termodinâmica. I. Título. II. Coelho,
Gilberto Carvalho, orient. III. Fiorani, Jean Marc,
co-orient.

I dedicate my thesis to my family.

*Their support and motivation were essential
to this work.*

Acknowledgements

After all these years of work, there are many people to thank...

...firstly to my family. My parents Aluísio and Maria Amélia for the education, guidance in difficult life decisions, and also the incentive for this work. Without it I would not have had the courage to face and strength to complete. My sisters and nephews: Angélica, Carolina, Doan and Murilo for the love, affection, and support.

To my friend and advisor professor Dr. Gilberto Carvalho Coelho, I am grateful for the guidance, opportunities, and confidence in my work over these 9 years of partnership.

To my friend professor Dr. Carlos Ângelo Nunes. Thank you for your advice and also for the chance in working together.

To my friend and co-advisor professor Dr. Jean-Marc Fiorani for the trust and above all for patience and generosity in the CALPHAD lessons.

To all the professors and staff of the “Departamento de Engenharia de Materiais” of “Escola de Engenharia de Lorena” whom directly collaborated with the development of this work. Especially to professor Antonio Jefferson da Silva Machado and professor Fernando Vernilli Jr. and to my friends Frederico Benedetto Santos, Lucas Eduardo Corrêa, Lucas Barboza Sarno da Silva, Alex Matos da Silva Costa, Renato Baldan and Ted William Grant.

To all the professors and staff of the “Université de Lorraine” in Nancy that kindly welcomed me. Especially to Michel Vilasi, Stephane Mathieu, Nicolas David, Pierre-Jean Panteix, Sandrine Mathieu, Olivier Rouer, Lionel Aranda and also for all the friends I have made there: Nabil Chaia, Tuti Katrina Abdullah, Léo Portebois, Fayssal Oudich and Yann Graz.

To professor Suzana G. Fries for the opportunity to visit and so kindly received me in her laboratory in Bochum.

And finally to Mr. Geraldo Prado, a great friend who taught me a lot of what I know about experimental proceedings and, solving practical experimental problems.

ABSTRACT

SILVA, A.A.A.P. **Thermodynamic modeling and critical experiments on the Al-Fe-Nb system**. 2015. 168p. Thesis (Doctoral in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

The equilibrium diagrams are the starting point and the guideline to predict and control the microstructure that will form during processing materials. Despite experiments being necessary in binaries and ternaries systems, it is difficult to experimentally determine phase diagrams of higher orders systems over wide ranges of compositions and temperature. The CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) method was developed in order to solve this problem. The essence is to optimize the parameters of thermodynamic models that describe the Gibbs free energies of each phase aiming to reproduce the experimental and estimated (ab-initio) data. The compound energy formalism (CEF) is widely used in order to describe phases which present several sublattices. It allows the modeling of a large variety of phases and numerous methods have been developed to treat different situations. The activities in this work developed a new approach of the CEF (NACEF) based on a mathematic analysis of the parameters which leads to a new formulation of the Gibbs free energy function evolving new independent parameters in which new independent parameters are obtained to express the Gibbs free energy. This approach was used in this work to describe the intermetallic phases with two-sublattice in which the only defect type is anti-sites $(A,B)_a(A,B)_b$. The Al-Fe-Nb system was chosen due to its importance for the manufacturing process of several families of alloys currently used, e.g. steels, light alloys, and also for the development of new materials for high temperatures application. The binaries Al-Nb and Fe-Nb were reassessed and the Al-Fe-Nb system was assessed for the first time using literature information and new experimental data.

Keywords: Al-Fe-Nb system, phase diagram, thermodynamic modeling.

RESUMO

SILVA, A.A.A.P. **Modelagem termodinâmica e experimentos críticos no sistema Al-Fe-Nb**. 2015. 168p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Os diagramas de equilíbrio são o ponto de partida e a diretriz para prever e controlar a microestrutura ao final do processamento de um material. Apesar de experimentos serem necessários em sistemas binários e ternários, é muito difícil determinar experimentalmente diagramas de fase de sistemas de ordens superiores numa vasta amplitude de composições e temperatura. A fim de solucionar este problema, o método CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) foi desenvolvido. A essência consiste em aperfeiçoar os parâmetros de modelos termodinâmicos que descrevem as energias livres de Gibbs de cada fase de modo a reproduzir as informações experimentais ou estimadas (*ab-initio*). O *compound energy formalism* (CEF) é amplamente utilizado para descrever fases que apresentam várias sub-redes. Ele permite a modelagem de uma grande variedade de fases e vários métodos têm sido desenvolvidos para o tratamento de diferentes situações. As atividades deste trabalho ajudaram a desenvolver uma nova abordagem para o CEF (NACEF) com base em um estudo matemático dos seus parâmetros termodinâmicos que levou a uma nova formulação para função da energia livre de Gibbs envolvendo novos parâmetros independentes. Esta nova abordagem tem sido utilizado como parte do presente trabalho para modelar fases intermetálicas binárias constituídas de sub-redes cujo único defeito é do tipo anti-sítio $(A,B)_a(A,B)_b$. O sistema Al-Fe-Nb foi escolhido devido a sua importância para o processo de fabricação de diversas famílias de ligas usadas atualmente, e.g. aços, ligas leves e, além disto, é um sistema importante para o desenvolvimento de materiais para aplicações em altas temperaturas. Neste trabalho os binários Al-Nb e Fe-Nb foram reavaliados e o sistema Al-Fe-Nb foi modelado pela primeira vez utilizando as informações da literatura e novos dados experimentais.

Palavras-chave: Sistema Al-Fe-Nb, diagrama de fases, modelagem termodinâmica.