### UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

## TALES FERREIRA VILLELA

Modelagem Termodinâmica do Sistema Cr-Si-B e Avaliação Experimental de Pontos Críticos na Região Rica em Cromo

> Lorena – SP 2011

### TALES FERREIRA VILLELA

### Modelagem Termodinâmica do Sistema Cr-Si-B e Avaliação Experimental de Pontos Críticos na Região Rica em Cromo

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 Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP Maio, 2011

### 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.

Catalogação na Publicação Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Villela, Tales Ferreira

Modelagem termodinâmica do sistema Cr-Si-B e avaliação experimental de pontos críticos na região rica em cromo / Tales Ferreira Villela–ed. reimpr., corr.– 2011.

199p.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.

Orientador Gilberto Carvalho Coelho

1. Sistema Cr-Si-B 2. Diagrama de fases 3. Modelagem termodinâmica I. Título.

669.018 - CDU

## DEDICATÓRIA

Este Tese é dedicada...

Aos meus pais, irmãos e filho pela compreensão de minha ausência.

À minha companheira Ivana Maria Cardoso Magalhães pelo apoio e paciência.

Aos meus parentes e amigos do Sul de Minas Gerais pelo constante incentivo e amizade.

### AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos...

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho, por sua orientação técnica, confiança e amizade.

A todos os amigos do LOM, em particular aos Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki, Sr. Geraldo do Prado, Tavânia Ferreira, Maria Alice Alves da Silva, Cláudio Teodoro dos Santos, Alex Matos da Silva Costa, Dr. Paulino Bacci Fernandes, Vanessa Motta Chad, Rafael Bogado Tomasiello, Álvaro Guilherme Junqueira dos Santos, Antônio Augusto Araújo Pinto da Silva, Luciano, Prof. Dr. Luiz de Araújo Bicalho e Bruno Galvão Simba pela amizade, incentivo e convivência.

Ao amigo Prof. Dr. Flávio Ferreira pelo inestimável apoio nos momentos difíceis durante a realização desta tese.

Ao amigo Prof. Dr. Claudinei dos Santos, ex-aluno e hoje incansável incentivador para o desenvolvimento desta Tese.

Agradeço ao LMME/UFF pelo suporte técnico durante o trabalho de microscopia eletrônica.

"Cuidado com o DEPOIS, pois ele quase sempre quer virar NUNCA."

Tales

### **RESUMO**

VILLELA, T. F. Modelagem Termodinâmica do Sistema Cr-Si-B e Avaliação Experimental de Pontos Críticos na Região Rica em Cromo. 2010. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2011.

O principal programa de pesquisa do Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do LOM/EEL-USP é o estudo de estabilidade de fases em ligas dos sistemas MR-Si-B (MR = Metal Refratário), os quais apresentam um interesse crescente na área de ligas com potencial para aplicações em altas temperaturas. Destes estudos, este Grupo está construindo uma base de informações termodinâmicas com a finalidade de extrapolá-las para sistemas de ordem superior. Diversos sistemas já foram ou estão sendo estudados. Dando continuidade a este programa, os objetivos principais deste trabalho são a avaliação experimental de pontos críticos do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr e a modelagem termodinâmica completa do sistema. Foram utilizadas informações da projeção liquidus de Chad (2008) e realizadas medidas experimentais para a determinação das composições das fases em diversas relações de equilíbrio a 1200 °C, ambas na região rica em Cr. As amostras foram produzidas por fusão em forno a arco, a partir de pedacos de Cr. Si e B de alta pureza; tratadas termicamente a 1200°C por 200 horas e caracterizadas via difração de raios X e MEV/Microssonda eletrônica. Nessa condição de preparação das amostras, não houve dificuldade em se alcançar o equilíbrio termodinâmico. De uma forma geral, as relações de fases a 1200°C de Chad (2008) são confirmadas no presente trabalho. Não foi verificada através de medida por análise térmica diferencial até a temperatura de 1550°C a transformação polimórfica  $\alpha Cr_5Si_3 \leftrightarrows \beta Cr_5Si_3$ , que segundo Chang (1968) ocorre a 1505°C. Nenhuma modelagem termodinâmica para este sistema ternário é encontrada na literatura. Para a otimização do sistema ternário foram utilizados os coeficientes de Coughanowr, Ansara e Lukas (1998) para o binário Cr-Si; os coeficientes de Campbell e Kattner (2002) para o binário Cr-B e os coeficientes de Fries e Lukas (1998) para o binário Si-B. Foram usados dois modelos para as fases T1 e T2 para descrever suas solubilidades de B e Si, respectivamente. O modelo adotado para a fase αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) foi o de solução com três sub-redes  $(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$  e o modelo adotado para a fase  $Cr_5B_3$  (T2) foi o de solução com três sub-redes (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub>. Estes dois modelos estão compatíveis com aqueles adotados para outros sistemas MR-Si e MR-Si-B. Para a fase Cr<sub>SS</sub> (BCC\_A2), o modelo escolhido para permitir a solubilidade de B e/ou Si foi o substitucional para o Si e o intersticial para o B, resultando em uma descrição com duas sub-redes (Cr,Si)1(B,Va)3. A adoção destes modelos compatíveis com otimizações já desenvolvidas e publicadas é importante para permitir o desenvolvimento de uma base de dados multicomponentes MR-Si-B que possibilitará previsões confiáveis para as relações de fases em sistemas de ordem superior. A otimização atual reproduziu bem a seção isotérmica a 1200°C e a projeção liquidus do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr.

Palavras-chave: Sistema Cr-Si-B. Diagrama de Fases. Modelagem Termodinâmica.

## ABSTRACT

VILLELA, T. F. Thermodynamic Modeling of the Cr-Si-B System and Experimental Evaluation of Critical Points in the Cr-rich Region. 2010. 199 p. Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2011.

Currently, the main research program of the Phase Diagram and Computational Thermodynamics Group of LOM/EEL-USP is the study of phase stability in MR-Si-B ternary systems (MR = Refractory Metal), which presents an increasing interest in the area of alloys with potential for applications at high temperatures. These research activities include the development of a thermodynamic database to evaluate systems of higher order. Several systems have already been studied. In a continuation of this program, the main objectives of this work are the experimental evaluation of the Cr-Si-B ternary system in the Cr-rich region and the thermodynamic modeling of the complete system. Experimental data from the liquidus projection of Chad (2008) were used and experimental measurements were performed to determine the compositions of various phases in equilibrium at 1200°C, both in the Cr-rich region. The samples were produced by arcmelting high-purity pieces of Cr, Si and B, followed by heat treatment at 1200°C for 200 hours. The samples were characterized by X-ray diffraction and SEM/WDS microanalysis. With this preparation procedure, no difficulty was found to bring the samples to the thermodynamic equilibrium condition. In general, the phase relations at 1200°C proposed by Chad (2008) were confirmed in this study. The polymorphic transformation  $\alpha Cr_5Si_3 \rightleftharpoons$ βCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, which according to Chang (1968) occurs at 1505°C, has not been verified by differential thermal analysis experiments performed until 1550°C. No thermodynamic modeling for this ternary system was found in the literature. The binary coefficients of Coughanowr, Ansara and Lukas (1998) for the Cr-Si, Campbell and Kattner (2002) for the Cr-B and Fries and Lukas (1998) for the Si-B were used in the optimization of the ternary system. Two models for T1 and T2 phases were used to describe their B and Si solubilities, respectively. The model adopted for  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) was the solution with three sublattices  $(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$  and for  $Cr_5B_3$  (T2) was the solution with three sublattices (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub>. These two models were consistent with those adopted in other RM-Si and RM-Si-B systems. For the phase Cr<sub>SS</sub>, the substitutional and interstitial models were used to describe the solubility of Si and B in the BCC structure, respectively, resulting in a solution with two sublattices (Cr,Si)<sub>1</sub>(B,Va)<sub>3</sub>. These models are compatible with other previously published optimizations. This is important to enable the development of a multicomponent MR-Si-B database, which will enable reliable predictions for the phase relations in higher-order systems. The Cr-rich region of the isothermal section at 1200°C and of the liquidus projection are well reproduced by the coefficients of the present optimization.

Keywords: Cr-Si-B System. Phase Diagrams. Thermodynamic Modeling.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	(a) Ilustração da turbina a jato GE 90-115B, mostrando seus vários componentes; (b) Tendências de variação de pressão e temperatura do início ao fim da turbina; (c) Palheta e lâmina da turbina de alta pressão (HPT). Adaptado de Zhao e Westbrook	
	(2003).	26
Figura 1.2	Seção isotérmica do sistema Mo-Si-B a 1600 °C. Adaptado de Nowotny, Dimakopoulov e Kudielka (1957).	32
Figura 3.1	Representação geral esquemática dos vários passos envolvidos em uma avaliação crítica termodinâmica usando o método CALPHAD.	38
Figura 3.2	Energia de Gibbs <i>versus</i> composição de um sistema A-B mostrando a relação entre as energias de Gibbs parcial e integral. Adaptado de (SAUNDERS: MIODOWINIK, 1998).	48
Figura 3.3	Energia de Gibbs <i>versus</i> composição de uma solução A-B mostrando os termos de referência, de mistura e integral. Adaptado de (FERREIRA 2003)	40
Figura 3.4	Comportamento dos parâmetros que descrevem os termos de excesso (termos de Redlich-Kister). Adaptado de (HILLERT, 1998: LUKAS: FRIES: SUNDMAN 2007)	64
Figura 3.5	Influência dos termos ternários na energia de Gibbs de excesso (FERREIRA, 2003).	68
Figura 3.6	Representações geométricas dos métodos a) Muggianu, b) Kohler, c) Toop. (SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998).	70
Figura 3.7	Representação da metodologia CALPHAD para calcular diagramas de ordem superior a partir de diagramas de ordem inferior. Adaptado de (KATTNER 1997)	72
Figura 3.8	Diagrama de fases Cr-Si atualmente aceito. Adaptado de Gokhale e Abbaschian (1987).	74
Figura 3.9	Diagrama de fases do sistema Cr-Si, adaptado de Goldschmidt e Brand (1961).	76
Figura 3.10	Diagrama de fases do sistema Cr-Si, adaptado de Schroth (1953).	76
Figura 3.11	Diagrama de fases do sistema Cr-Si, adaptado de Chang (1968).	78
Figura 3.12	Diagrama de fases do sistema Cr-B proposto por Liao e Spear (1986), em (MASSALSKI, 1990).	80
Figura 3.13	Diagrama de fases Si-B atualmente aceito. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).	85
Figura 3.14	Seção isotérmica a 1300°C do sistema Cr-Si-B relatada por Nowotny e Wittmann (1958) em (VILLARS; PRINCE;	0.0
Figura 3.15	Seção isotérmica parcial do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr a	88
Figura 2 16	1200 C Iciaiaua poi Cilau (2000). Projeção <i>liquidus</i> parcial do sistema Cr. Si B na ragião rica am Cr.	90
1 iguia 5.10	relatada por Chad (2008).	91

Figura 3.17	Diagramas de fases dos sistemas binários Cr-Si, (a) diagrama atualmente aceito (MASSALSKI, 1990); (b) diagrama calculado	102					
Figura 3.18	Usando a base de dados SSOL2 (SGTE, 2002). Diagramas de fases dos sistemas binários Cr-B, (a) diagrama	102					
	atualmente aceito (MASSALSKI, 1990); (b) diagrama calculado usando a base de dados SSOL 2 (SGTE, 2002)	103					
Figura 3.19	Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Fries e Lukas (1998).						
Figura 3.20	Projeção <i>liquidus</i> do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr com os pseudo-binários Cr <sub>3</sub> Si-CrB e $\alpha$ Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1)-CrB relatadas por Chad (2008)	107					
Figura 4.1	Imagem das matérias-primas em pedacos de Cr. Si e B.	126					
Figura 4.2	Imagem de uma amostra após fusão.	127					
Figura 5.1	Triângulo de Gibbs do ternário Cr-Si-B para a seção isotérmica a 1200°C na região rica em Cr (CHAD, 2008), apresentando as três						
	regiões críticas para sua modelagem termodinâmica.	133					
Figura 5.2	Triângulo de Gibbs do ternário Cr-Si-B para a seção isotérmica a 1200°C na região rica em Cr, com as composições nominais das						
	amostras escolhidas de Chad (CHAD, 2008) e as novas produzidas.	134					
Figura 5.3	(a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de						
	composições possíveis da amostra 1TN considerando a perda de						
	massa na fusao; (b) difratograma da amostra ITN após tratamento	107					
<b>F</b> :	a 1200°C-200h.	137					
Figura 5.4	(a) Posicionamento da composição nominal e do triangulo de						
	composições possíveis da amostra 211 considerando a perda de						
	$^{\circ}$ 1200°C 200b	138					
Figura 5 5	a 1200 C-2001. (a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de	130					
I Iguiu 5.5	composições possíveis da amostra 3TN considerando a perda de						
	massa na fusão: (b) difratograma da amostra 3TN após tratamento						
	a 1200°C-200h.	139					
Figura 5.6	(a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de						
0	composições possíveis da amostra 4TN considerando a perda de						
	massa na fusão; (b) difratograma da amostra 4TN após tratamento						
	a 1200°C-200h.	140					
Figura 5.7	(a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de						
	composições possíveis da amostra 5TN considerando a perda de						
	massa na fusão; (b) difratograma da amostra 5TN após tratamento						
	a 1200°C-200h.	142					
Figura 5.8	(a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de						
	composições possíveis da amostra 6TN considerando a perda de						
	massa na fusão; (b) difratograma da amostra 6TN após tratamento						
	a 1200°C-200h.	143					
Figura 5.9	Posicionamento das amostras binárias novas (BN) e as de Chad						
	(2008) (BV) no diagrama de fases Cr-Si atualmente aceito.	140					
Eigure 5 10	Adaptado de Goknaie e Abbaschian (1987). Difrotogramo de omostro 1000 en fostrotogramos $= 1200^{9}$ C	146					
Figure 5.10 Eigure $5.11$	Difratograma da amostra IBN apos tratamento a 1200°C.	14/					
гigura Э.П	Diffatografia da amostra 2BN apos tratamento a 1200 C.	14/					

- Figura 5.12 Seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr, com os valores medidos por WDS para os limites de solubilidade das fases soluções, nos campos de equilíbrio de três fases (*tie-triangles* 1, 2, 3 e 4).
- Figura 5.13 Medida por análise térmica diferencial para a fase  $\alpha Cr_5Si_3$ , até a temperatura de 1550°C.
- Figura 6.1 Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais de Chad (2008); (b) diagramas calculados pela extrapolação direta dos binários SSOL2 (SGTE, 2002), sem considerar as solubilidades de Si e B nos boretos e silicetos, respectivamente.
- Figura 6.2 Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais de Chad (2008); (b) diagramas calculados a partir dos binários SSOL2 (SGTE, 2002), e considerando a solubilidade de B no siliceto  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) ocorrendo de acordo com o modelo  $(Cr)_5(Si,B)_3$ .
- Figura 6.3 Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais de Chad (2008); (b) diagramas calculados a partir dos binários SSOL2 (SGTE, 2002), e considerando a solubilidade de B no siliceto  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e de Si no boreto Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) ocorrendo de acordo com os modelos (Cr)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>3</sub> e (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>3</sub>, respectivamente.
- Figura 6.4 Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais de Chad (2008); (b) diagramas calculados a partir dos binários Cr-B, SSOL2 (SGTE, 2002); Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998), e considerando a solubilidade de B no siliceto  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e de Si no boreto Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) ocorrendo de acordo com os modelos (Cr)<sub>4</sub>(Cr)<sub>1</sub>(Si,B)<sub>3</sub> e (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub>, respectivamente.
- Figura 6.5 Seções isotérmicas a 1200°C para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagrama calculado a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); (b) diagrama experimental desse trabalho.
- Figura 6.6 Seções isotérmicas a 1200°C calculadas para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) apresentando o campo trifásico esperado (CrB +  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) + CrSi), a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); assumindo a diminuição da estabilidade da fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> para a temperatura de 1200°C. (b) mesma seções isotérmicas estendida, apresentando a não ocorrência da fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>;
- Figura 6.7 Diagrama Cr-B calculado, com os atuais coeficiente, apresentando a não ocorrência da fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.

162

164

153

154

156

158

160

165

166

Figura 6.8	Seção isotérmica a 1200°C calculada para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr, a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); assumindo apenas o	
Figure 60	aumento da estabilidade da fase CrB para a temperatura de 1200°C.	167
Figura 0.9	região rica em Cr, a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS,	
	1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); assumindo tanto a	
	diminuição da estabilidade da fase $Cr_3B_4$ quanto o aumento da	1.60
	estabilidade da fase CrB para a temperatura de 1200°C.	168
Figura 6.10	Seções isotérmicas a 1200°C e projeções <i>liquidus</i> para o sistema	
	Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais, para a	
	seção isotérmica a 1200°C proposta por este trabalho e projeção	
	<i>liquidus</i> de Chad (2008); (b) diagramas resultados da otimização a	
	partir dos binários Si-B (FRIES; LUKAS, 1998), Cr-Si	
	(COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Cr-B	
	(CAMPBELL; KATTNER, 2002).	169
Figura 6.11	Seção isotérmica a 1200°C calculada para o sistema Cr-Si-B	
	completo e para a região rica em B.	170
Figura 6.12	Projeção liquidus calculada para o sistema Cr-Si-B completo e para	
	uma região de precipitação primária de Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub> .	171
Figura 6.13	(a) Projeção liquidus e (b) seção isotérmica a 1200°C; calculadas	
-	como resultado da otimização do sistema Cr-Si-B deste trabalho.	173

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Estrutura cristalina, ponto de fusão e densidades de compostos intermetálicos à base de PGM. Adaptado de (YAMABE-	
	MITARAI et al., 2004).	29
Tabela 1.2	Dados de propriedades físicas de alguns materiais passíveis	
	de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato. (MITRA,	
	2006; ASHBY; JONES, 2007).	30
Tabela 1.3	Estrutura cristalina, ponto de fusão e densidades de silicetos	
	estruturais. (PETROVIC, 1997).	32
Tabela 3 1	Dados das reacões invariantes do sistema binário Cr-Si Adaptado	
140014 011	de Gokhale e Abhaschian (1987)	74
Tabela 3.2	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do	, ,
1 abeta 5.2	sistema binário Cr. Si. Adantado de Gokhale e Abbaschian (1087)	75
Tabala 2.2	Dedes des estrutures cristelines des faces sólides estévois de	15
Tabela 5.5	bados das estiduitas cristanias das lases sondas estaveis do	
	sistema binario Cr-Si e modelos que as descrevem (VILLARS;	75
<b>TII</b>	CALVERI, 1997).	15
Tabela 3.4	Transformações invariantes do sistema Cr-B (MASSALSKI,	
	1990).	81
Tabela 3.5	Estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema Cr-B.	
	(MASSALSKI, 1990).	82
Tabela 3.6	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do	
	sistema binário Cr-B e modelos que as descrevem (VILLARS;	
	CALVERT, 1997).	82
Tabela 3.7	Dados das reações invariantes do sistema binário Si-B. Adaptado	
	de Olesinski e Abbaschian (1984).	86
Tabela 3.8	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do	
	sistema binário Si-B. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).	86
Tabela 3.9	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do	
	sistema binário Si-B e modelos que as descrevem (VILLARS;	
	CALVERT, 1997).	87
Tabela 3.10	Comparação dos dados das transformações invariantes do sistema	
	Si-B de Olesinski e Abbaschian (1984) e Fries e Lukas (1998).	87
Tabela 3.11	Intervalo de composição calculado para cada amostra no estado	
	bruto de fusão (as cast) de Chad (2008), considerando a perda de	
	massa anós a fusão	106
Tabela 3-12	Detalhes da estrutura cristalina das fases sólidas do sistema	100
1 abeta 5.12	Cr Si B a modelos que as descrevem (VII LARS: CALVERT	
	(VIIIARS, CALVERT, 1001) = (VIIIARS, CALVERT, 1001) = (VIIIARS, CALVERT, 1007)	100
Tabala 2 12	Detalhas de astruture gristeline des fases sólides de protótine	109
Tabela 5.15	W Si des sistemes Cr Si D. Ma Si Nh Si a Ta Si a modelas	
	$W_{5}SI_{3}$ dos sistemas Cr-51-B, Mo-51, ND-51 e Ta-51 e modelos	110
T 1 1 2 1 4	adotados para suas descrições.	119
Tabela 3.14	Detaines da estrutura cristalina das fases solidas de prototipo	
	$Cr_5B_3$ dos sistemas Cr-Si-B, ND-Si-B, MO-Si-B e Ia-Si-B, e	100
m 1 1 <i>- 1</i>	modelos adotados para suas descrições.	123
Tabela 5.1	Composições nominais das amostras ternárias e binárias e os	
	possiveis limites de variação na composição considerando as	
	perdas de massa durante o processo de fusão.	135

Tabela 5.2	Resumo das informações sobre as fases esperadas, fases observadas, a(s) fase(s) com maior fração volumétrica e a medidas esperadas para as amostras ternárias, após tratamento a 1200°C por 200h.	145
Tabela 5.3	Resumo das informações sobre as fases esperadas, fases observadas, fase(s) com maior fração volumétrica e a medidas esperadas para as amostras binárias, após tratamento a 1200°C por 200h	148
Tabela 5.4	Teores de Si e B (%at.) nas fases ternárias em diversas relações de equilíbrio termodinâmicos, após tratamento a 1200°C por 200 h medidos via microanálise eletrônica por comprimento de onda (WDS, microssonda).	140
Tabela 5.5	Valores de Si (%at.) nas fases binárias $Cr_3Si \in \alpha Cr_5Si_3$ (T1) em equilíbrio termodinâmico, após tratamento a 1200°C por 200h medidos via microanálise eletrônica por comprimento de onda (WDS, microssonda).	150
Tabela 5.6	Teor de Si (%at. Si) nas fases em equilíbrio termodinâmico nos campos bifásicos das amostras após tratamento térmico a 1200°C por 200h, indicadas em Massalski (1990), medidas por Chad (2008) via EDS e medidas via WDS no presente trabalho.	151
Tabela 5.7	Teores de Si e B (em %at.) nas fases em equilíbrio nos campos trifásicos das amostras após tratamento térmico a 1200°C por	
Tabela 6 1	200h, indicadas em Massalski (1990) e medidas por WDS. Coeficientes binários e ternários do sistema Cr-Si-B otimizados no	152
1 00010 0.1	presente trabalho.	172

# LISTA DE SÍMBOLOS

G	energia livre de Gibbs
Н	entalpia
S	entropia
$\mathbf{G}_m$	energia livre de Gibbs molar
$H_m$	entalpia molar
$\mathbf{S}_m$	entropia molar
Т	temperatura
р	pressão
R	constante universal dos gases
c <sub>p</sub>	calor específico a pressão constante
C <sub>p</sub>	capacidade térmica a pressão constante
<b>GHSER</b> <i>i</i>	energia livre de um elemento puro <i>i</i> referida a entalpia de sua forma estável
	α a 298,15K e 1 atm ou SER.
$a_i$	atividade química do elemento <i>i</i>
$\Delta_{\rm f}^{\rm o}G_{\text{end}}$	energia livre de Gibbs de formação dos membros extremos (end-members)
%at.	percentual atômico
E <sub>0</sub>	energia de uma solução
$^{E}G_{m}$	termo de excesso da energia livre de Gibbs
$I_0$	vetor dos componentes de ordem 0
I <sub>1</sub>	vetor dos componentes de ordem 1
L	parâmetro de interação
MR	Metal Refratário
<sup>n</sup> L <sup>o</sup> <sub>ij</sub>	parâmetro de interação de ordem n para os componentes i e j em uma sub- rede da fase $\delta$
n <sup>s</sup>	coeficiente estequiométrico da sub-rede s
°Gi stst	energia livre de Gibbs do componente i no estado padrão ( <i>standard state</i> )
R	constante universal dos gases
T1	fase ternária de protótipo W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> do sistema Me-Si-B
T2	fase ternária de protótipo $Cr_5B_3$ do sistema Me-Si-B
Va	vacância
V <sub>i</sub>	coeficientes otimizáveis
Xi	fração molar do elemento i ou do componente i no composto
y <sub>i</sub> <sup>s</sup>	fração de ocupação do componente i na sub-rede s
y <sub>i</sub> <sup>s</sup>	fração de ocupação do componente j na sub-rede s
y <sub>va</sub> <sup>s</sup>	fração de ocupação de vacância na sub-rede s

# Subscritos e sobrescritos

α, β,	fases hipotéticas
δ	indica que pode ser uma fase qualquer do sistema
A,B	representam componentes dos sistemas
Diam	fase cúbica diamante
BCC	fase cúbica de corpo centrado
ex	indica que a propriedade é relativa ao excesso (ideal ou real)
f	indica que a propriedade é de formação
i,j,k	representam componentes dos sistemas
id	indica que a propriedade é relativa à mistura ideal
L	indica a fase líquida
m	indica propriedade molar
mist	indica que a propriedade é relativa a uma mistura
0	indica elemento ou substância pura no estado de referência.
Ref	referência
Romb	fase cúbica romboédrica
SER	(Standard Element Reference) indica que a referência é a forma mais estável
	do elemento a 298,15 K

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	As Cast
CALPHAD	Calculation of Phase Diagram
CEF	Compound Energy Formalism
LOM	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
EEL USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
GE 90-115B	Turbina a jato aeronáutica
HPT	Turbina de Alta Pressão
LPT	Turbina de Baixa Pressão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe
TT	Tratamento Térmico
USP	Universidade de São Paulo
WDS	Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda
u.a.	Unidade arbitrária

## Outras propriedades termodinâmicas com subscritos e/ou sobrescritos

<sup>o</sup> H <sup>298,15K</sup> α <sub>i</sub>	entalpia de um elemento puro em sua fase mais estável $\alpha,$ a 1 atm e 298,15 K
$^{\circ}G_{i}^{T,\alpha}$ ou $^{\circ}G_{i}^{\alpha}(T)$	energia livre de Gibbs de um elemento puro em sua fase mais estável $\alpha$ ,
$^{\circ} G_{i}^{T,\Phi}$ ou $^{\circ} G_{i}^{\Phi}(T)$	a 1 atm e em uma temperatura qualquer energia livre de Gibbs do elemento <i>i</i> em uma estrutura $\Phi$ (fase meta- estável), a 1 atm e em uma temperatura qualquer
	energia de Gibbs parcial molar (ou potencial químico) do componente $i$ energia livre de Gibbs de mistura numa solução ideal entalpia parcial de mistura de $i$ do componente $i$
$\overline{X}_i$	indica que a propriedade X é uma propriedade parcial molar do componente i
$X_i^{\phi}$	indica que a propriedade X é relativa ao elemento i na estrutura da fase $\mathbf{h}$
$_{f}X^{\phi}$	indica que a propriedade X é relativa à formação de uma fase <b>φ</b> qualquer
<sub>r</sub> X	indica que a propriedade X é relativa à uma dada reação
$X^{\phi}$	indica que a propriedade X é relativa à uma fase $\phi$ qualquer
$X_m$	indica que a propriedade X é uma propriedade molar
$X_i^{mist}$	indica que a propriedade X é relativa à mistura do elemento i em uma solução
$X^{lpha  ightarrow eta}$	indica que a propriedade X é relativa à uma transformação de fases
$X_i^{lpha  o eta}$	$\alpha \rightarrow \rho$ indica que a propriedade X é relativa à uma transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ para o elemento i
$G^{\phi}_{\cdot \cdot \cdot \cdot}$	energia de Gibbs do membro extremo da fase <b>o</b> onde a ocupação das
- 1: J:K	sub-redes é dada pelos elementos i, j e k em cada sub-rede (separados por ":")
$L^{\phi}_{i,j:j:k}$	parâmetro de interação dos elementos i e j na sub-rede que os contém,
	com as outras sub-redes ocupadas por apenas um elemento (j e k, por ex.)

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	35
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	36
3.1	FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS E O MÉTODO CALPHAD	
	PARA O CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES	36
3.1.1	Breve histórico sobre o método CALPHAD	36
3.1.2	Fundamentos Termodinâmicos	38
3.1.3	Cálculo de G em função de C <sub>p</sub>	39
3.1.4	Estado de Referência para Elementos Puros	42
3.1.5	Energia livre de Gibbs para os elementos puros em suas fases	
	estáveis	43
3.1.6	Energia livre de Gibbs para os compostos estequiométricos	44
3.1.7	Energia livre de Gibbs para fases metaestáveis - "lattice stability"	45
3.1.8	Modelos de Soluções	47
3.1.8.1	Modelo de Mistura Ideal	52
3.1.8.1.1	Modelo de Mistura Ideal através da Interpretação Física/Estatística da	
	Entropia	55
3.1.8.2	Modelo de Soluções Reais	57
3.1.8.2.1	Modelo de Soluções Regulares	58
3.1.8.2.2	Modelo de Soluções Sub-Regulares	63
3.1.8.3	Aproximação Empírica do Termo de Excesso para Soluções	64
3.1.8.4	Métodos Analíticos de Extrapolação do Termo de Excesso para	
	Sistemas de Ordem Superior	65
3.1.8.5	Métodos Numéricos para Previsões em Sistemas de Ordem Superior	69
3.2	OS SISTEMAS BINARIOS Cr-Si, Cr-B E Si-B, E O SISTEMA	
	TERNARIO Cr-Si-B	73
3.2.1	Sistema binário Cr-Si	73
3.2.2	Sistema binário Cr-B	79
3.2.3	Sistema binàrio Si-B	84
3.2.4	Sistema ternario Cr-Si-B	87
3.3	AVALIAÇÃO CRITICA TERMODINAMICA E O PROCESSO DE	02
2 2 1	UTIMIZAÇAU Esselhe des Medeles des Esses	92
3.3.1	Escolha dos Modelos das Fases	92
3.3.2 2.2.2	Seleção dos Dados Experimentais	95
3.3.3 3.4	AVALIAÇÃO CRÍTICA DO SISTEMA Cr Si B	9 <del>4</del> 100
3. <del>4</del> 3.4.1	Sistema hinária Cr. Si	100
3.4.1	Sistema binário Cr-B	101
3.4.3	Sistema binário Si-B	102
344	Sistema ternário Cr-Si-B	105
3.5	MODELOS TERMODINÂMICOS ADOTADOS PARA O SISTEMA	100
2.0	Cr-Si-B	108
3.5.1	Componentes puros	110
3.5.2	Modelos para as fases estequiométricas	110
3.5.3	Modelos para as soluções	112
3.5.3.1	Fase líquida L - solução com uma sub-rede (Cr,Si,B)	112
3.5.3.2	Fase Cr <sub>SS</sub> - solução com duas sub-redes (Cr,Si) <sub>1</sub> (B,Va) <sub>3</sub>	114

3.5.3.3	Fase Cr <sub>3</sub> Si - solução com duas sub-redes (Cr,Si) <sub>3</sub> (Si,Cr) <sub>1</sub>						
3.5.3.4	Fase $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) – solução com três sub-redes (Cr) <sub>4</sub> (Cr) <sub>1</sub> (Si,B) <sub>3</sub>						
3.5.3.5	Fase $CrSi_2$ – solução com duas sub-redes $(Cr,Si)_1(Si,Cr)_2$						
3.5.3.6	Fase $Cr_5B_3$ (T2) – solução com três sub-redes (Cr) <sub>5</sub> (B,Si) <sub>2</sub> (B) <sub>1</sub>	121					
4	MATERIAIS E MÉTODOS	125					
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS POR FUSÃO EM FORNO A						
	ARCO	125					
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS	127					
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS	127					
4.3.1	Caracterização microestrutural das amostras por difratometria de						
	raios X	128					
4.3.2	Caracterização microestrutural das amostras via						
	MEV/microssonda eletrônica	129					
4.4	MEDIDA POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	130					
4.5	OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA	131					
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	131					
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NOVAS DOS SISTEMAS						
	TERNÁRIO Cr-Si-B E BINÁRIO Cr-Si	136					
5.1.1	Análise por difração de raios X das amostras do sistema Cr-Si-B	136					
5.1.2	Análise por difração de raios X das amostras do sistema Cr-Si	144					
5.1.3	Caracterização microestrutural e medidas via MEV/Microssonda						
	eletrônica	148					
5.1.4	Medida por análise térmica diferencial da fase $\alpha Cr_5Si_3$ (T1)	153					
6	OTIMIZAÇÃO: RESULTADOS E DISCUSSÃO						
7	CONCLUSÕES						
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	176					
	REFERÊNCIAS	177					
	APÊNDICES	185					
	APÊNDICE 1 GHSERi para os Elementos Cr, Si e B	186					
	APÊNDICE 2 Setup_Cr-Si-B.TCM	188					
	APÊNDICE 3 Cr-Si-B.POP	195					

## 1 INTRODUÇÃO

O elevado progresso tecnológico das últimas décadas do século passado e início deste têm impulsionado o desenvolvimento e produção de novos materiais. Uma área muito dependente de novos materiais para o aumento de rendimento é a área de máquinas térmicas, como a de produção de energia, e esta melhoria de rendimento passa pelo aumento da eficiência termodinâmica, ou seja, pela utilização de materiais que possam trabalhar em temperatura mais elevada. Para tanto é necessário o desenvolvimento e produção de novos materiais capazes de manter boas propriedades quando submetidos a grandes esforços durante longos períodos em serviço em temperaturas cada vez mais elevadas, que em muitos casos são bem superiores a 1000°C. Dada às limitações das propriedades físicas e mecânicas e das temperaturas em serviço dos materiais monofásicos metálicos e cerâmicos, os materiais compósitos e compostos intermetálicos com estruturas multifásicas têm obtido resultados promissores, melhorando e superando, muitas vezes, as propriedades dos materiais com estruturas monofásicas (ZHAO; WESTBROOK, 2003).

Dois exemplos são as futuras usinas nucleares que estão sendo projetadas para uma eficiência superior a 40% e para durarem por 30-40 anos com o mínimo possível de reparo, e as turbinas a gás aero-derivadas para geração de energia assim como as aeronáuticas, onde as partes quentes deverão trabalhar acima de 1100°C em condições muito agressivas. Estes dois exemplos, entre outros (HACK, 1996; SPENCER, 1999; de la RUBIA; BULATOV, 2001), mostram que materiais refratários são necessários tanto como componentes estruturais bem como revestimentos protetores projetados para as necessidades atuais de utilização em altas temperaturas: solicitações mecânicas, abrasão, corrosão/oxidação, ambiente nuclear associado à presença de nêutrons e às reações nucleares, etc.

No clássico exemplo das turbinas aeronáuticas, diversos componentes estruturais necessitam de novos materiais para promover um aumento significativo de sua eficiência. A Figura 1.1 ilustra a turbina a jato GE 90-115B, uma das mais potentes do mundo, atualmente, destacando seus vários componentes e apresentando a variação de pressão e temperatura no seu interior (ZHAO; WESTBROOK, 2003).



Figura 1.1 - (a) Ilustração da turbina a jato GE 90-115B, mostrando seus vários componentes; (b) Tendências de variação de pressão e temperatura do início ao fim da turbina; (c) Palheta e lâmina da turbina de alta pressão (HPT). Adaptado de Zhao e Westbrook (2003).

Na Figura 1.1.a podem ser visualizadas a ventoinha, os compressores, a câmara de combustão (combustor), a turbina de alta pressão (HPT) e a turbina de baixa pressão (LPT). Nos motores aeronáuticos modernos (*turbofans*), grande parte do ar (> 75%) é propelida para dentro do motor pela ventoinha passando pela região externa do compressor, o que produz impulso aerodinâmico. A outra parte (< 25%) do ar é dirigida para o compressor, sofrendo um considerável aumento de pressão em seus diversos estágios e, então, é misturada com combustível e queimada na câmara de combustão. Os gases expandidos acionam as pás das turbinas de alta e baixa pressão (HPT+LPT), o que fornece energia à ventoinha e às palhetas do compressor e, por fim, saem pela parte traseira

do motor, aumentando o impulso. A eficiência e desempenho dependem fortemente da temperatura de entrada na turbina de alta pressão (HPT), Figura 1.1.b.

O aumento de eficiência e melhorias no desempenho destas turbinas é muito dependente do aumento da pressão e da temperatura de operação. Para uma classe de turbinas fabricadas pela Rolls-Royce, durante aproximadamente as últimas três décadas do século passado, foi possível diminuir em até 12% o consumo específico de combustível em velocidade de cruzeiro. Para tanto, enquanto foi possível elevar em pouco mais do que o dobro a razão entre a pressão de saída do compressor e a pressão do meio ambiente, neste período, a temperatura da entrada de gás na turbina aumentou em apenas aproximadamente 25%, ou seja, por volta de 400 K (NICHOLLS, 2003).

Apesar da grande evolução nas superligas de níquel utilizadas na fabricação das turbinas a jato, estas já estão próximo do limite de desenvolvimento. A melhora do desempenho das turbinas a jato está diretamente dependente do desenvolvimento de novas famílias de materiais.

Nas turbinas mais modernas, o aumento da potência específica se deve muito mais ao uso de revestimentos cerâmicos (barreiras térmicas) e ao progresso no sistema de resfriamento das palhetas das turbinas, com sua construção oca e seus orifícios de saída de ar, Figura 1.1.c, do que à possibilidade de aumento na temperatura de operação de seus materiais constituintes (DIMIDUK; PEREPEZKO, 2003; NICHOLLS, 2003). Porém, direcionar uma quantidade ainda maior de ar através das palhetas para promover sua refrigeração provocaria uma maior retirada de calor da câmara de combustão.

É necessário, portanto, que novos materiais continuem sendo pesquisados para suportarem temperaturas e tensões mais altas, pois os avanços dessa área foram ainda relativamente menores que os dos processos de fabricação e dos sistemas de refrigeração. Para se conseguir melhores resultados, é desejável o desenvolvimento de novos materiais que atendam às seguintes necessidades (MITRA, 2006):

- (i) ponto de fusão em torno de 2000°C ou superior,
- (ii) uma alta razão entre resistência mecânica e massa específica,
- (iii) a menor temperatura de transição dúctil-frágil possível,
- (iv) tenacidade à fratura, em temperatura ambiente, a partir de 15 MPa  $m^{1/2}$ , e
- (v) boa resistência à oxidação em toda faixa de temperatura de serviço.

Existem somente quatro categorias de materiais que podem ser consideradas nesse desenvolvimento: metais refratários, cerâmicas monolíticas, compostos intermetálicos e compósitos (naturais ou sintéticos).

A 1<sup>a</sup> categoria de materiais pode ser imediatamente descartada, pois nenhum dos metais refratários é suficientemente resistente à oxidação, com exceção do cromo. O cromo tem a vantagem de ser menos denso que o níquel, mas as desvantagens de apresentar pequena tenacidade à temperatura ambiente e estar sujeito à fragilização pelo nitrogênio quando exposto ao ar em altas temperaturas.

A 2<sup>a</sup> categoria de materiais, os cerâmicos monolíticos, possui boa resistência mecânica quando na temperatura de operação das turbinas a jato. Entretanto, sua inerente fragilidade ainda é um grande desafio quando exposta aos rigores da fabricação das peças da turbina e ao perigo do impacto causado pela provável passagem de objetos estranhos pela turbina em operação.

Descartadas as duas categorias anteriores, o foco das pesquisas tem sido feito em cima das duas outras restantes: compostos intermetálicos e compósitos. Existem três famílias entre os compostos intermetálicos que têm recebido muita atenção para aplicações nas turbinas a jato: os compostos de  $\gamma$ -TiAl, de NiAl e os compostos PGM (metais do

grupo da platina). Essa classe de materiais já está em um bom estágio de desenvolvimento para aplicações em algumas das partes das turbinas. Entretanto, possuem limitações intrínsecas tais como seus pontos de fusão relativamente baixos (de ~1500°C para o  $\gamma$ -TiAl e de ~1650°C para o NiAl) e altas densidades para os compostos intermetálicos PGM (variando de aproximadamente 7,4 a maior que 20 g/cm<sup>3</sup>), Tabela 1.1 (YAMABE-MITARAI et al., 2004). Duas classes de compostos intermetálicos PGM têm sido estudadas, aquelas que são isomorfos com Ni<sub>3</sub>Al (por exemplo o Pt<sub>3</sub>Al) e os que são isomorfos com NiAl (por exemplo o RuAl) e que possuem pontos de fusão de aproximadamente 1500°C e 2100°C para o Pt<sub>3</sub>Al e o RuAl, respectivamente (ZHAO; WESTBROOK, 2003).

Composto Intermetálico	Ponto de fusão	Densidade $(g/cm^3)$	Símbolo de	Grupo espacial <sup>(1)</sup>	<b>Designação</b> Strukturbericht <sup>(1)</sup>	Tipo primário <sup>(1)</sup>
	(°C)	(g/em)	Pearson <sup>(1)</sup>	espueiui	Shakarberteni	primario
IrNb	1900	15,25	tP2	P4/mmm	L1 <sub>0</sub>	AuCu
Ru <sub>11</sub> Ta <sub>9</sub>	2080	14,41	tP2	P4/mmm	L1 <sub>0</sub>	AuCu
IrAl	2120	$13,70^{(2)}$	cP2	Pm-3m	B2	CsCl
RuAl	2060	7,97	cP2	Pm-3m	B2	CsCl
RuSc	2200	7,40	cP2	Pm-3m	B2	CsCl
RuTi	2120	8,55	cP2	Pm-3m	B2	CsCl
RhTi	1940	8,5	cP2	Pm-3m	B2	CsCl
Ir <sub>3</sub> Hf	2470	$20,58^{(2)}$	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Ir <sub>3</sub> Ta	2454	21,44 <sup>(2)</sup>	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Ir <sub>3</sub> Nb	2435	18,5	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Ir <sub>3</sub> Zr	2280	18,0	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Ir <sub>3</sub> Ti	2115	18,5	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Ir <sub>3</sub> V	2100	18,5	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Rh <sub>3</sub> Ta	2457	14,0	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Rh <sub>3</sub> Nb	1963	11,7	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Rh <sub>3</sub> Zr	1900	11,0	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Rh <sub>3</sub> Ti	1750	10,5	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Rh <sub>3</sub> V	1740	11,0	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Pt <sub>3</sub> Al	1556	17,58 <sup>(2)</sup>	cP4	Pm-3m	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Pt <sub>3</sub> Zr	2154	18,0	hP16	P6 <sub>3</sub> /mmc	D0 <sub>24</sub>	Ni <sub>3</sub> Ti

Tabela 1.1 - Estrutura cristalina, ponto de fusão e densidades de compostos intermetálicos à base de PGM. Adaptado de (YAMABE-MITARAI et al., 2004).

<sup>(1)</sup> (MASSALSKI, 1990).

<sup>(2)</sup> (VILLARS; CENZUAL, 2008).

A classe de compósitos também apresenta três famílias que são reconhecidas como as mais promissoras por suas diversas propriedades físico-químicas: os compósitos do sistema Mo-Si-B, os do sistema Nb-Si e os de matriz cerâmica como o SiC (ZHAO; WESTBROOK, 2003). Estas três famílias de compósitos são enquadradas na categoria de compósitos *in situ*. Todas são ricas em silício, o que reduz a densidade e melhora a resistência à oxidação, porém diferem da natureza da fase ou fases de reforço.

Com base principalmente em dados compilados por Mitra (2006), são apresentadas na Tabela 1.2 diversas propriedades das diferentes famílias de novos materiais passíveis de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato do futuro.

Tabela 1.2 - Dados de propriedades físicas de alguns materiais passíveis de utilização na fabricação de peças de turbinas a jato. (MITRA, 2006; ASHBY; JONES, 2007).

Materiais	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Young (GPa)	Temperatura de transição dúctil-frágil (°C)	Tenacidade à fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Comentários sobre a resistência à oxidação
Platina	1769	21,4	172		>50	Excelente
SiC	2837	2,5 a 3,2	430 a 445		3	Boa até 1400 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3,9	385 a 392		3 a 5	Excelente
Superligas-Ni	1277 a 1453	7,8 a 9,2	130 a 234		~100	Boa
Mo-Si-B	2000 a 2200	6,2 a 8,9	323 a 440	1100 a 1500	1,9 a 4	Baixas a boas
Nb-Si	1920 a 2484	5,6 a 7,2	188 a 363	400	1 a 3	Baixas

Devido às limitações de temperaturas de aplicações dos aços, inferiores a 1000°C e as superligas à base de níquel de última geração poderem trabalhar sob carregamento a temperaturas limitadas a 85% do seu ponto de fusão, aproximadamente 1150°C (JACKSON et al., 1996; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996), alguns autores (SHAH et al., 1995; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996; NUNES, 1997) sugerem que os materiais de maior potencial para aplicações em

temperaturas mais elevadas devem ser os que apresentem microestruturas contendo fase(s) intermetálica(s) em equilíbrio com um metal ou liga refratária.

Um outro exemplo de materiais com potencial para aplicações estruturais em temperaturas elevadas e resistentes à oxidação em altas temperaturas são os compósitos de materiais refratários como as resistências elétricas à base de MoSi<sub>2</sub>. Essa fase tem sido uma das mais estudadas entre as fases intermetálicas com potencial para aplicações estruturais em temperaturas acima de 1400°C (DIMIDUK; PEREPEZKO, 2003), devido principalmente ao seu alto ponto de fusão (2030°C) e à sua excelente resistência à oxidação ao ar, mesmo em temperaturas da ordem de 1600°C (RAMBERG et al., 1994). Porém, esta fase possui baixas ductilidade e tenacidade em baixas temperaturas (acima da ambiente) e baixa resistência mecânica em temperaturas acima de 1000°C (PETROVIC, 1995; AIKIN JR, 1992).

Levando-se em consideração que esse material não possui potencial para aplicações na forma monofásica, em decorrência de sua baixa tenacidade à fratura, tem-se procurado em trabalhos recentes produzir microestruturas multifásicas, tendo como matriz a fase MoSi<sub>2</sub>. O ideal seria que a segunda fase fosse um metal refratário ou liga refratária em equilíbrio com a fase MoSi<sub>2</sub>, mas esta fase não se equilibra diretamente com qualquer metal refratário (SHAH et al., 1995; SCHNEIBEL; SEKHAR, 2003), como pode ser verificado na Figura 1.2, para o sistema Mo-Si-B.

Atualmente os silicetos estruturais são considerados potencialmente importantes em aplicações a altas temperaturas e em ambientes agressivos e oxidantes e os mais proeminentes são materiais à base de MoSi<sub>2</sub>. A Tabela 1.3 apresenta algumas propriedades de alguns silicetos. Os silicetos à base de MoSi<sub>2</sub> já são utilizados como elementos resistivos para fornos de altas temperaturas e apresentam potenciais aplicações que incluem as lanças de sopro para o processamento de metal fundido, queimadores industriais a gás (misturas de oxigênio e gás natural), componentes de motores de turbina a gás aeroderivadas, vela aquecedora para motor à diesel, materiais para processamento de vidro, entre outras aplicações (PETROVIC, 1997).



Figura 1.2 - Seção isotérmica do sistema Mo-Si-B a 1600 °C. Adaptado de Nowotny, Dimakopoulov e Kudielka (1957).

Tabela 1.3 - Estrutura cristalina, ponto de fusão e densidades de silicetos estruturais. (PETROVIC, 1997).

Silicetos	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Símbolo de Pearson <sup>(1)</sup>	<b>Grupo</b> espacial <sup>(1)</sup>	<b>Designação</b> Strukturbericht <sup>(1)</sup>	Tipo primário <sup>(1)</sup>
MoSi <sub>2</sub>	2030	6,24	•••	C6 <sub>2</sub> 2		•••
WSi <sub>2</sub>	2160	9,86	tI6	I4/mmm	C11 <sub>6</sub>	MoSi <sub>2</sub>
NbSi <sub>2</sub>	1930	5,66	hP9	P6 <sub>4</sub> 22	C40	CrSi <sub>2</sub>
TaSi <sub>2</sub>	2200	9,10	hP9	P6 <sub>2</sub> 22	C40	CrSi <sub>2</sub>
TiSi <sub>2</sub>	1500	4,04	oF24	Fddd	C54	TiSi <sub>2</sub>
CrSi <sub>2</sub>	1490	4,98	hP9	P6 <sub>2</sub> 22	C40	CrSi <sub>2</sub>
CoSi <sub>2</sub>	1326	4,95	cF12	Fm-3m	C1	CaF <sub>2</sub>
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	2160	8,24	tI38	I4/mcm	D8 <sub>m</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	2130	4,32	hP16	P6 <sub>3</sub> /mcm	$\overline{D8_8}$	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>

<sup>(1)</sup> (MASSALSKI, 1990).

Estudos realizados por Mishima et al. (1996) mostram que a tenacidade à temperatura ambiente pode ser melhorada em torno de 20 % com estruturas multifásicas em relação às ligas monofásicas. Nesses estudos é sugerido que melhorias ainda mais consistentes serão possíveis com a aplicação de conhecimentos básicos de metalurgia física, principalmente com as informações de equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes, a partir das quais as quantidades e composições das fases nas microestruturas dos novos materiais podem ser ajustadas.

Desta forma, tomando a fase MoSi<sub>2</sub> como referência, foi procurado na literatura informações relacionadas a equilíbrio de fases, para a identificação de sistemas que apresentem uma fase intermetálica contendo silício em equilíbrio com um metal refratário. Esses equilíbrios são relatados em poucos sistemas, tais como: Cr-Si-B (NOWOTNY; WITTMANN, 1958), Mo-Si-B (NOWOTNY; DIMAKOPOULOV; KUDIELKA, 1957; NUNES, 1997; NUNES et al., 2000), Mo-Si-Ni (KUMAR, 1994), Mo-Si-Zr (KUMAR, 1994), Nb-Si-B (NOWOTNY et al., 1960; PINTO JR., 2003), Ta-Si-B (GOLDSCHMIDT, 1967; RAMOS, 2005), Ti-Si-B (RAMOS, 2001) e V-Si-B (GOLDSCHMIDT, 1967; LIMA, 2004).

Atualmente, o desenvolvimento preliminar de materiais refratários depende em grande parte de simulações numéricas que auxiliam na seleção de composições (ou intervalos de composições) que apresentam as mais elevadas temperaturas de fusão e as mais baixas sensibilidades às agressões químicas do ambiente de trabalho. Estas simulações são somente possíveis e úteis se houver a disponibilidade de bancos de dados termodinâmicos confiáveis. Estes bancos de dados são desenvolvidos pelo método CALPHAD basicamente a partir de informações experimentais relativas aos equilíbrios de fases e às grandezas termodinâmicas fundamentais e usando informações resultantes de cálculos ab initio, principalmente quando as medidas das grandezas termodinâmicas são difíceis ou impossíveis.

As ligas mais promissoras para aplicações em altas temperaturas são aquelas baseadas nos sistemas MR-Si-B, onde MR representa metais refratários, especialmente Nb e Mo (BEWLAY et al., 2003; NUNES et al., 2000). Mesmo se a comunidade técnicocientífica de materiais for capaz de desenvolver ligas multifásicas de silicetos de Nb ou de Mo, otimizadas para resistir à oxidação em altas temperaturas, a aplicação de revestimentos protetores à oxidação ainda é necessária para assegurar a integridade destes materiais durante longos períodos de uso. Ligas à base de Fe, Cr e Si já foram desenvolvidas (VILASI et al., 2000) para substratos à base de nióbio isentos de boro. A adição de boro à liga de revestimento foi considerada ser particularmente interessante para a melhoria da resistência à oxidação de substratos a base de metal refratário com ou sem boro (BOUVIER; SLAMA, 1973; COCKERAM, 1995; KUROKAWA; YAMAUCHI; MATSUSHITA, 2005). O sistema ternário Cr-Si-B é um dos sistemas chave para as ligas de revestimento a base de Fe-Cr-Si-B.

Atento a esta realidade, uma atividade de destaque do Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional do LOM/EEL-USP é o estudo de estabilidade de fases em ligas dos sistemas MR-Si-B (MR = Metal Refratário). Desses estudos, está sendo construída uma base de informações termodinâmicas com a finalidade de extrapolá-las para sistemas de ordem superior. Diversos sistemas já foram, ou estão sendo estudados. São eles: Co-Si-B, Cr-Si-B, Mo-Si-B, Nb-Si-B, Ta-Si-B, V-Si-B, Zr-Si-B, Hf-Si-B e Ti-Si-B. Outros metais de interesse podem fazer parte deste banco de dados.

#### **2 OBJETIVOS**

O presente trabalho visa contribuir para o conhecimento das relações de fases do sistema ternário Cr-Si-B com foco em 2 objetivos principais:

- Avaliação experimental de pontos críticos na região rica em Cr da seção isotérmica a 1200°C; e
- 2. Modelagem e otimização termodinâmica completa deste ternário.

Com a avaliação experimental, puderam-se verificar as relações de fases propostas por Chad (2008) e obter valores mais precisos para as composições das fases em equilíbrio a 1200°C na região rica em Cr, e assim, propor uma atualização da seção isotérmica parcial na região rica em Cr a 1200°C. A partir dos resultados experimentais, pôde-se conduzir uma adequada modelagem e otimização termodinâmica do sistema ternário Cr-Si-B completo, através de um processo de otimização usando o método CALPHAD. Os resultados da otimização permitirão estimar as relações de fases em regiões do ternário para as quais não existem informações experimentais e finalmente propor tanto a seção isotérmica a 1200°C quanto a projeção liquidus para o completo sistema Cr-Si-B.

Desta forma, os parâmetros termodinâmicos otimizados para este sistema poderão ser usados na elaboração de um banco de dados para o sistema MR-Si-B (MR = Metal Refratário).

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A seção revisão bibliográfica está dividida em três partes. A primeira parte aborda resumidamente os principais fundamentos termodinâmicos e o método *Computer CALculation of PHAse Diagrams* (CALPHAD) que será usado para a realização da otimização do sistema ternário Cr-Si-B. A segunda parte faz uma revisão bibliográfica dos sistemas binários Cr-Si, Cr-B e Si-B, e do sistema ternário Cr-Si-B, com as informações atualizadas e atualmente aceitas necessárias para a adequada modelagem e otimização termodinâmica do sistema Cr-Si-B. A terceira parte apresenta uma avaliação crítica termodinâmica e o processo de otimização para o sistema Cr-Si-B.

## 3.1 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS E O MÉTODO CALPHAD PARA O CÁLCULO DE DIAGRAMA DE FASES

#### 3.1.1 Breve histórico sobre o método CALPHAD

Uma das ferramentas essenciais na metalurgia e na ciência dos materiais são os diagramas de equilíbrios de fases. Até aproximadamente a década de 70 do século passado a única forma de obter os diagramas de fases era através de realização de experimentos de equilíbrio, apesar de já se dispor das bases termodinâmicas e recursos computacionais para tal. Um dos principais limitantes era a dificuldade de tratar fases em que não eram possíveis se obter diretamente dados experimentais, principalmente para fases metaestáveis.
Na década de 60 do século passado dois importantes desenvolvimentos para solucionar tais problemas relacionado aos cálculos dos diagramas de fases foram a criação do conceito de *lattice stability* (energia livre de Gibbs para fases metaestáveis) proposto por Larry Kaufman (KAUFMAN; BERNSTEIN, 1970) e o consequente desenvolvimento do método *CALculation of PHAse Diagrams* (CALPHAD).

A partir de então foi possível gerar descrições matemáticas e calcular diagramas de equilíbrio de fases a baixo custo devido aos poucos investimentos em trabalho experimental, o que impulsionou a pesquisa em termodinâmica computacional.

O método CALPHAD consiste na otimização, por meio de programas de computador, dos coeficientes de funções termodinâmicas que possibilitam a descrição de fases de um determinado sistema, a partir de valores determinados experimentalmente. Essas funções descrevem a dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura, composição e pressão. Esse processo de otimização dos coeficientes é também conhecido como avaliação crítica de um sistema termodinâmico e está resumido no fluxograma mostrado na Figura 3.1.

Deve-se sempre estar atento que o objetivo da utilização do método CALPHAD é a busca de descrições termodinâmicas de fases e sistemas fisicamente consistentes (descrições CALPHAD "úteis") e não apenas a obtenção de uma função matemática (SCHMID-FETZER et al. 2007). Portanto deve-se tomar cuidado especial com a confiabilidade de resultados obtidos e/ou publicados, pois em alguns casos, por exemplo, o único critério para a avaliação da "qualidade" das descrições matemáticas tem sido sua capacidade de reproduzir os dados e "figuras" empregados para sua obtenção. Assim, quando o objetivo final for a descrição de sistemas mais complexos, as descrições termodinâmicas podem ser insuficientes para tal objetivo (COSTA e SILVA, 2007).



Figura 3.1 – Representação geral esquemática dos vários passos envolvidos em uma avaliação crítica termodinâmica usando o método CALPHAD. Adaptado de (FERNANDES, 2000)

## 3.1.2 Fundamentos Termodinâmicos

A maioria dos processamentos de metais e materiais ocorre à pressão constante.

Nestes casos, para um material com uma determinada composição em uma determinada

temperatura, o melhor critério de equilíbrio é a minimização de energia livre de Gibbs das possíveis fases e pode ser determinada através da seguinte relação:

$$G(T) = H(T) - S(T) \cdot T$$
(3.1)

## 3.1.3 Cálculo de G em função de C<sub>p</sub>

É importante observar que todas as funções termodinâmicas de uma substância são interdependentes. Assim, por exemplo, a partir de um polinômio para descrever o calor específico ( $c_p$ ) de uma substância, podemos obter  $\Delta H$ , S e consequentemente  $\Delta G$ .

As funções termodinâmicas podem representar quantidades extensivas, aqui designadas por H, G e S ou suas correspondentes quantidades intensivas molares  $H_m$ ,  $G_m$  e  $S_m$ , dadas por:

$$H_m = \frac{H}{n}, \quad G_m = \frac{G}{n} \quad e \quad S_m = \frac{S}{n}.$$

A capacidade térmica à pressão constante (C<sub>p</sub>) das substâncias pode ser medida experimentalmente e é considerada uma das medidas termodinâmicas mais básicas e importantes.

Equações empíricas para a descrição de  $c_p$  foram propostas por diversos autores. Kubaschewski e Alcock (1979) observaram que os valores de  $c_p$  medidos, nas faixas de temperatura usuais (T > 25°C) para o processamento de metais e materiais, se ajustavam bem a um polinômio da seguinte forma (KNACKE; KUBASCHEWSKI; HESSELMANN, 1991):

$$c_{p}(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^{2} \quad [J / mol . K]$$
onde a, b, c e d são os coeficientes do polinômio.
(3.2)

Expressões para diversas substâncias e compostos estão disponíveis em Materials Thermochemistry (KUBASCHEWSKI; ALCOCK; SPENCER, 1993). Também são empregados formas de polinômios similares, como a Equação (3.2) usada no banco de dados do SGTE (DINSDALE, 1991).

Tais equações somente são válidas nas faixas de temperatura nas quais os valores foram medidos experimentalmente. A grande vantagem das descrições sob a forma de polinômio é a facilidade de manipulação algébrica.

Como exemplo, seja a seguinte equação empírica de  $c_p(T)$ :

$$c_p(T) = m_3 + m_4 \cdot T + \frac{m_5}{T^2} + m_6 \cdot T^2$$
 (3.3)

Como  $c_p = \frac{dH}{dT}$ , a entalpia pode ser obtida a partir de  $c_p$ :

$$\int_{T_0}^T dH = \int_{T_0}^T c_p \cdot dT$$
(3.4)

$$H(T) - H(T_0) = \int_{T_0}^{T} (m_3 + m_4 \cdot T + \frac{m_5}{T^2} + m_6 \cdot T^2) \cdot dT$$

$$H(T) = H(T_0) + (m_3 \cdot T + m_4 \cdot \frac{T^2}{2} - \frac{m_5}{T} + m_6 \cdot \frac{T^3}{3}) - (m_3 \cdot T_0 + m_4 \cdot \frac{T_0^2}{2} - \frac{m_5}{T_0} + m_6 \cdot \frac{T_0^3}{3})$$

e

$$m_1 = -(m_3 \cdot T_0 + m_4 \cdot \frac{T_0^2}{2} - \frac{m_5}{T_0} + m_6 \cdot \frac{T_0^3}{3})$$
(3.5)

finalmente,

$$H(T) = H(T_0) + m_1 + m_3 \cdot T + m_4 \cdot \frac{T^2}{2} - \frac{m_5}{T} + m_6 \cdot \frac{T^3}{3}$$
(3.6)

Lembrando que não é possível determinar os valores absolutos de H(T) e  $H(T_0)$ , e sim de  $\Delta H$ .

A Entropia também pode ser obtida a partir de c<sub>p</sub>:

$$\int_{T_0}^{T} dS = \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} \cdot dT$$

$$S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^{T} \left( \frac{m_3}{T} + m_4 + \frac{m_5}{T^3} + m_6 \cdot T \right) \cdot dT$$

$$S(T) = S(T_0) + \left( m_3 \cdot \ln(T) + m_4 \cdot T - \frac{1}{2} \cdot \frac{m_5}{T^2} + \frac{1}{2} \cdot m_6 \cdot T^2 \right)$$

$$- \left( m_3 \cdot \ln(T_0) + m_4 \cdot T_0 - \frac{1}{2} \cdot \frac{m_5}{T_0} + \frac{1}{2} m_6 \cdot T_0^2 \right)$$
(3.7)

e

$$m_{2} = S(T_{0}) - (m_{3} \cdot \ln(T_{0}) + m_{4} \cdot T_{0} - \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{5}}{T_{0}} + \frac{1}{2} m_{6} \cdot T_{0}^{2})$$
(3.8)

lembrando que devido à  $3^a$  lei da termodinâmica é possível determinar o valor de  $S(T_0)$ , finalmente,

$$S(T) = m_2 + m_3 \cdot \ln(T) + m_4 \cdot T - \frac{1}{2} \cdot \frac{m_5}{T^2} + \frac{1}{2} m_6 \cdot T^2$$
(3.9)

e a energia livre de Gibbs pode então ser determinada a partir da equação 3.1 e as funções da entalpia (Equação 3.6) e da entropia (Equação 3.9), obtidas a partir de c<sub>p</sub>:

$$G(T) = H(T) - S(T) \cdot T$$

$$G(T) = H(T_0) + m_1 + m_3 \cdot T + m_4 \cdot \frac{T^2}{2} - \frac{m_5}{T} + m_6 \cdot \frac{T^3}{3}$$

$$- m_2 \cdot T - m_3 \cdot T \cdot \ln(T) - m_4 \cdot T^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{m_5}{T} - \frac{1}{2} m_6 \cdot T^3$$

$$G(T) = H(T_0) + m_1 - m_2 \cdot T + m_3 \cdot T \cdot [1 - \ln(T)] - m_4 \cdot \frac{T^2}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{m_5}{T} - \frac{1}{6} \cdot m_6 \cdot T^3 \qquad (3.10)$$

ou

$$G(T) = H(T_0) + a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + f \cdot \frac{1}{T}$$
(3.11)

onde a, b, c, d, e e f são coeficientes sendo que

 $a = m_1$   $b = m_3 - m_2$   $c = -m_3$   $d = -\frac{m_4}{2}$   $e = -\frac{m_6}{6}$  $f = -\frac{m_5}{2}$ 

Assim, partindo-se de  $c_p=f(T)$ , pode-se determinar a energia livre de Gibbs como uma função da temperatura, desde que se obtenha uma solução para a impossibilidade de se determinar o valor de H(T<sub>0</sub>).

## 3.1.4 Estado de Referência para Elementos Puros

Como visto anteriormente pode-se determinar os valores absolutos de  $c_p$  e S, o mesmo não acontecendo para H e G. Assim é necessário definir um estado de referência para a entalpia e para a energia livre. Desta forma, torna-se possível determinar G(T) a partir do estabelecimento de uma referência para a entalpia.

O SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) adota como estado de referência para a entalpia de um elemento puro, a sua fase mais estável (exemplo: fase  $\alpha$ ), a 0,1 MPa (1 atm) e 298,15 K (<sup>o</sup>H<sup>298,15K  $\alpha$ </sup>) (DINSDALE, 1991). Este estado é chamado de SER (*standard element reference*) e o sobrescrito "<sup>o</sup>" indica elemento ou substância pura no estado de referência.

Desta forma, para o elemento *i* estável na fase  $\alpha$  a T<sub>0</sub> = T<sub>Ref</sub> = 298,15 K e para 1 atm, (forma que tem sido aceita como a melhor para tabelar energias livres de Gibbs), teremos:

$$G(T) - H(T_0) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + f \cdot T^{-1}$$
(3.12)

como 
$$G(T) = {}^{\circ}G_{i}^{T,\alpha} e H(T_{0}) = {}^{\circ}H_{i}^{298,15K,\alpha}$$
, teremos  
 ${}^{\circ}G_{i}^{T,\alpha} - {}^{\circ}H_{i}^{298,15K,\alpha} = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + d \cdot T^{2} + e \cdot T^{3} + f \cdot T^{-1}$ 
(3.13)

ou ainda

e GHSER $i = {}^{\circ}G_{i}^{T,\alpha} - {}^{\circ}H_{i}^{298,15K,\alpha}$  ou GHSER $i = {}^{\circ}G_{i}^{\alpha}(T) - {}^{\circ}H_{i}^{\alpha}(298,15 \text{ K})$ , onde GHSERi é a energia livre de um elemento puro i referida a entalpia de sua forma estável  $\alpha$  a 298,15K e 1 atm ou SER.

### 3.1.5 Energia livre de Gibbs para os elementos puros em suas fases estáveis

Desde 1991 há descrições para GHSER*i* em função da temperatura para os elementos puros em suas fases estáveis recomendadas pelo SGTE e que vêm sendo utilizadas em praticamente todos os cálculos de diagramas de equilíbrio de fases. Estas descrições estão contidas no banco de dados do SGTE (DINSDALE, 1991). Nestas

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{i}^{\mathrm{T},\alpha} - {}^{\circ}\mathbf{H}_{i}^{298,15\mathrm{K},\alpha} = a + b \cdot \mathbf{T} + c \cdot \mathbf{T} \cdot \ln \mathbf{T} + \sum \mathbf{k}_{n} \cdot \mathbf{T}^{n}$$
(3.14)

onde *a*, *b*, *c*, e k<sub>n</sub> são coeficientes e n são inteiros.

## 3.1.6 Energia livre de Gibbs para os compostos estequiométricos

A energia livre de Gibbs de um composto estequiométrico pode ser obtida através da energia livre de Gibbs de formação do composto.

Seja a equação de formação do composto A<sub>2</sub>B:

$$2 \mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{A}_2 \mathbf{B} \tag{3.15}$$

a energia livre de Gibbs de formação do composto será:

$$\Delta_{f}^{o} \mathbf{G}^{A_{2B}}(\mathbf{T}) = {}^{o} \mathbf{G}^{A_{2B}}(\mathbf{T}) - 2 \cdot {}^{o} \mathbf{G}^{A}(\mathbf{T}) - {}^{o} \mathbf{G}^{B}(\mathbf{T})$$
(3.16)

Como visto anteriormente, para um elemento *i* no SER teremos:

$$G^{i}(T) = H^{i}(T_{0}) + a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T \cdot \ln T + d_{i} \cdot T^{2} + e_{i} \cdot T^{3} + f_{i} \cdot T^{-1} = H^{i}(T_{0}) + F^{i}(T_{0}) + F^{i}(T_{0}$$

onde,

$$\mathbf{F}^{i} = + a_{i} + b_{i} \cdot \mathbf{T} + c_{i} \cdot \mathbf{T} \cdot \ln \mathbf{T} + d_{i} \cdot \mathbf{T}^{2} + e_{i} \cdot \mathbf{T}^{3} + f_{i} \cdot \mathbf{T}^{-1}$$
(3.17)

$$\mathbf{F}^{i} = \mathbf{G}^{i}(\mathbf{T}) - \mathbf{H}^{i}(\mathbf{T}_{0}) = \mathbf{G}\mathbf{H}\mathbf{S}\mathbf{E}\mathbf{R}i$$
(3.18)

portanto

$$\Delta_{f}^{o}G^{A_{2B}}(T) = {}^{o}G^{A_{2B}}(T) - 2 \cdot ({}^{o}H^{A}(T_{0}) + F^{A}) + ({}^{o}H^{B}(T_{0}) + F^{B})$$

e no estado padrão

 ${}^{\circ}H^{A}(T_{0}) = {}^{\circ}H^{B}(T_{0}) = 0$ 

logo

$$\Delta_{f}^{\circ}G^{A_{2B}}(T) = {}^{\circ}G^{A_{2B}}(T) - 2 \cdot GHSER_{A} - GHSER_{B}$$
(3.19)

ou

$${}^{\circ}\mathbf{G}^{A_{2B}}(\mathbf{T}) = 2 \cdot \mathbf{GHSER}_{A} + \mathbf{GHSER}_{B} + \Delta_{f}^{\circ}\mathbf{G}^{A_{2B}}(\mathbf{T}).$$
(3.20)

Para um composto qualquer teremos:

$${}^{\circ}G^{\text{COMPOSTO}}(T) = \sum_{i}^{i} (x_{i} \cdot \text{GHSER}_{i}) + \Delta_{f}^{\circ}G^{\text{COMPOSTO}}(T)$$
(3.21)

onde,  $\Delta_f^{o} G^{\text{COMPOSTO}}(T)$  normalmente é expresso pela seguinte equação:

$$\Delta_f^{\circ} G^{\text{COMPOSTO}}(\mathbf{T}) = \mathbf{a} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{T}$$
(3.22)

## 3.1.7 Energia livre de Gibbs para fases metaestáveis - "lattice stability"

Como muitos elementos, estáveis numa estrutura cristalográfica específica, podem ser solúveis em uma outra estrutura cristalográfica diferente (outro elemento ou um composto de estrutura cristalográfica diferente), faz-se necessário definir a energia livre de Gibbs da elemento soluto ocupando posições na estrutura do elemento solvente e esta nova configuração do elemento soluto será considerada uma estrutura metaestável. Também, em alguns casos, pode ser necessário o conhecimento das propriedades termodinâmicas de fases em faixas de temperatura muito distantes da região em que estas são estáveis.

Portanto, para o cálculo dos diagramas de fases, o método CALPHAD requer o conhecimento também das propriedades termodinâmicas de fases metaestáveis, as quais em sua maioria não podem ser obtidas experimentalmente.

A energia livre de Gibbs do elemento *i* em uma estrutura (fase metaestável)  $\Phi$  a 1 atm e em uma temperatura T ( ${}^{\circ}G_{i}^{T,\Phi}$ ) pode ser descrita da mesma forma que a do elemento *i* em sua fase estável  $\alpha$ , e também fornecida por Dinsdale (1991).

Assim teremos que, a partir da Equação (3.13):

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{i}^{\mathsf{T},\Phi} - {}^{\circ}\mathbf{H}_{i}^{298,15\mathsf{K},\alpha} = a_{1} + b_{1} \cdot \mathsf{T} + c_{1} \cdot \mathsf{T} \cdot \ln \mathsf{T} + d_{1} \cdot \mathsf{T}^{2} + e_{1} \cdot \mathsf{T}^{3} + f_{1} \cdot \mathsf{T}^{-1}$$
(3.23)  
e como GHSER $i = {}^{\circ}\mathbf{G}_{i}^{\mathsf{T},\alpha} - {}^{\circ}\mathbf{H}_{i}^{298,15\mathsf{K},\alpha}$  ou

 $- {}^{\mathrm{o}}\mathrm{H}_{i}^{298,15\mathrm{K},\alpha} = - {}^{\mathrm{o}}\mathrm{G}_{i}^{\alpha}(\mathrm{T}) + \mathrm{GHSER}i,$ 

substituindo na Equação (3.23) teremos,

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{i}^{\mathsf{T},\Phi} - {}^{\circ}\mathbf{H}_{i}^{298,15\mathsf{K},\alpha} = {}^{\circ}\mathbf{G}_{i}^{\mathsf{T},\Phi} - {}^{\circ}\mathbf{G}_{i}^{\alpha}(\mathsf{T}) + \mathsf{GHSER}i$$
(3.24)

A diferença entre  ${}^{o}G_{i}^{\Phi}(T)$  e  ${}^{o}G_{i}^{\alpha}(T)$  é frequentemente denominada "*lattice stability*" do elemento *i* na fase metaestável  $\Phi$ , ou seja

[Lattice Stability 
$$\Phi$$
](T) =  ${}^{\circ}G_{i}^{\Phi}(T) - {}^{\circ}G_{i}^{\alpha}(T)$  (3.25)

Assim teremos que a energia livre de Gibbs de um elemento numa fase metaestável  $\Phi$  será:

$${}^{\circ}G_{i}^{T,\Phi} - {}^{\circ}H_{i}^{298,15K,\alpha} = [Lattice Stability \Phi](T) + GHSERi$$
ou
(3.26)

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{i}^{\Phi}(\mathbf{T}) - {}^{\circ}\mathbf{H}_{i}^{\alpha}(298,15 \text{ K}) = [Lattice Stability \Phi](\mathbf{T}) + \mathbf{GHSER}i$$
(3.27)

A [Lattice Stability  $\Phi$ ](T) é normalmente expressa pela seguinte equação:

$$[Lattice Stability \Phi](T) = a + b \cdot T$$
(3.28)

O desenvolvimento deste item foi baseado na compilação publicada por Ferreira (2003).

Nos diagramas de fases binários e de ordem superior sempre ocorrem soluções. Desta forma, em muitos casos o método CALPHAD é aplicado para sistemas onde existe solubilidade entre vários constituintes (fases dos elementos ou substâncias compostas), sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos.

Como nem sempre é possível medir as propriedades termodinâmicas para todas as composições e temperaturas de interesse de um sistema, uma das alternativas para tentar resolver este problema é a formulação de modelos de soluções, que possam ser ajustados aos dados medidos experimentalmente e permitam realizar previsões razoáveis do comportamento do sistema fora das áreas em que existam medidas experimentais, tanto interpolando como extrapolando.

Para se descrever a influência de um componente individual nas propriedades termodinâmicas de uma dada fase (líquida, solução sólida...), é então necessário a utilização da quantidade parcial molar, como definido a seguir para a energia livre de Gibbs:

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \tag{3.29}$$

onde  $G_i$  é a energia de Gibbs parcial molar (ou potencial químico) do componente *i*.

Lembrando que a quantidade molar da energia livre de Gibbs é:

$$G_m = \frac{G}{n}$$
,

as quantidades molares e as quantidades parciais molares, estão relacionadas através da seguinte equação (para a energia livre de Gibbs de uma mistura A-B ):

$$G_m = x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B \tag{3.30}$$

De uma forma geral pode-se dizer que estas equações descrevem grandezas integrais em função das respectivas grandezas parciais. Por exemplo, a Equação (3.30) descreve a energia de Gibbs molar da solução A-B em função das energias de Gibbs parciais molares dos elementos A e B nesta solução. Este tipo de equação pode ser aplicada a qualquer propriedade termodinâmica, como o exemplificado através do método de interseção das tangentes ilustrado na Figura 3.2. Esta curva representa a variação da energia de Gibbs de uma solução A-B (G<sub>m</sub>, grandeza integral) com a composição, a *T e p* constantes. A interseção da tangente à curva no ponto de composição  $x_B$  com os eixos onde  $x_A=1$  e  $x_B=1$  determinam  $\overline{G_A}$  e  $\overline{G_B}$  respectivamente (energias de Gibbs parciais molares ou potenciais químicos de A e B).



Figura 3.2 - Energia de Gibbs *versus* composição de um sistema A-B mostrando a relação entre as energias de Gibbs parcial e integral. Adaptado de (SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998).

A diferença entre a quantidade molar do componente na solução e a quantidade molar do componente puro é designada quantidade parcial relativa, que será indicada pelo sobrescrito "*mist*", indicando o processo de mistura. Para a energia livre de Gibbs, significa que a energia de Gibbs parcial molar de mistura é a variação na energia de Gibbs quando se mistura 1 mol de uma substância pura *i* com uma quantidade infinita de solução (de modo que a composição não se altere) a T e P constante. Assim teremos,

$$G_i^{mist} = \bar{G}_i - {}^o G_i \tag{3.31}$$

De maneira resumida, podemos dizer que a energia de Gibbs integral de mistura (energia de Gibbs molar de mistura ou de formação) pode ser obtida a partir das energias de Gibbs parciais molares de mistura dos componentes da solução, através da seguinte equação (para uma solução binária):

$$G_m^{mist} = x_A G_A^{mist} + x_B G_B^{mist} aga{3.32}$$

Já a energia de Gibbs integral de uma solução binária pode ser obtida considerando as energia parciais molares dos constituintes através de:

$$G_m = x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B \tag{3.33}$$

Se substituirmos a Equação (3.31) na Equação (3.32), obtemos:

$$G_m^{mist} = x_A (\bar{G}_A - {}^0 G_A) + x_B (\bar{G}_B - {}^0 G_B)$$

ou

$$G_{m}^{mist} = (x_{A}\bar{G}_{A} + x_{B}\bar{G}_{B}) - (x_{A}^{0}G_{A} + x_{B}^{0}G_{B})$$
(3.34)

O primeiro termo do lado direito da última equação é a energia de Gibbs integral de mistura (Equação 3.30) e o segundo é a soma proporcional das energias de Gibbs de referência dos elementos puros A e B, denominado termo de referência.

Podemos agora rescrever a Equação (3.34) como:

$$G_m^{mist} = G_m - {}^0 G^{ref}$$

ou

$$G_m = {}^0 G^{ref} + G_m^{mist}$$
(3.35)

onde a equação 3.35 define a energia de Gibbs integral molar de uma solução A-B ( $G_m$ ) como a soma de dois termos: o termo de referência ( ${}^{^{o}}G^{ref}$ ), definido pela equação 3.36, e o termo de mistura ( $G_m^{mist}$ ).

$${}^{0}G^{ref} = \sum_{i} x_{i} {}^{0}G_{i}^{ref}$$
(3.36)

A Figura 3.3 ilustra os diversos termos que compõem a energia de Gibbs de uma solução.



Figura 3.3 - Energia de Gibbs *versus* composição de uma solução A-B mostrando os termos de referência, de mistura e integral. Adaptado de (FERREIRA, 2003).

- (i) Quando  $x_B=0$  temos a fase  $\phi$  completamente ocupada por A, definindo o que denominamos de membro-extremo (*end-member*) da solução. A energia de Gibbs deste membro-extremo será  ${}^{0}G_{A}^{\phi}$ , que é a energia de Gibbs de A na estrutura da fase  $\phi$ , e
- (ii) Quando  $x_B = 1$ , temos a fase  $\phi$  completamente ocupada por B (seja esta forma estável ou metaestável), definindo o outro membro-extremo da solução. A energia de Gibbs deste membro-extremo será  ${}^{0}G_{B}^{\phi}$ , que é a energia de Gibbs de B na estrutura da fase  $\phi$ .

Então, o termo de referência, dado pela Equação (3.36), é a soma proporcional das energias de Gibbs dos dois membros-extremos, representada na Figura 3.3 pela reta que une  ${}^{0}G_{A}^{\phi}$  e  ${}^{0}G_{B}^{\phi}$  ( ${}^{0}G_{A}^{ref}$  e  ${}^{0}G_{B}^{ref}$ ). A energia de Gibbs de mistura da solução, para uma dada composição, será dada pela diferença do ponto na curva de energia de Gibbs integral da solução e o respectivo ponto na reta do termo de referência, como exemplificado na Figura 3.3. Esta referência para energia de mistura será a utilizada no presente trabalho.

Alternativamente pode-se definir, por exemplo, a energia de Gibbs de referência do elemento puro B como sendo a energia de Gibbs deste na sua estrutura mais estável, na temperatura de interesse. Neste caso, o termo de referência e também a energia de Gibbs de mistura serão diferentes do caso anterior.

Definido o termo de referência, examinaremos agora a energia de Gibbs de mistura. Como a energia livre de Gibbs parcial de mistura está relacionada à atividade química  $a_i$ , através da equação:

$$G_i^{mist} = G_i - {}^{\scriptscriptstyle 0}G_i = RT \ln a_i \tag{3.37}$$

Aplicando a equação 3.34 em conjunto com a equação 3.37, teremos:

$$G_{m}^{mist} = (x_{A} \bar{G}_{A} + x_{B} \bar{G}_{B}) - (x_{A}^{0} G_{A} + x_{B}^{0} G_{B}) =$$
$$= x_{A} (\bar{G}_{A} - {}^{\circ} G_{A}) + x_{B} (\bar{G}_{B} - {}^{\circ} G_{B})$$

como da equação 3.37 temos que:  $\overline{G}_i - {}^{\circ}G_i = RT \ln a_i$ , finalmente chegamos a

$$G_m^{mist} = x_A RT \ln a_A + x_B RT \ln a_B$$

ou

$$G_m^{mist} = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$
(3.38)

Esta equação tem grande importância nos estudos das contribuições associadas à energia de Gibbs de mistura, que serão apresentados a seguir.

## 3.1.8.1 Modelo de Mistura Ideal

Para uma solução ideal, como não há interação entre os componentes da mistura, a pressão parcial de vapor do elemento "*i*" em equilíbrio com a solução será diretamente proporcional à sua composição na mistura, logo

$$a_{i} = \frac{p_{i}}{p_{i}^{\circ}} = \frac{x_{i}p_{i}^{\circ}}{p_{i}^{\circ}} = x_{i}$$
(3.39)

então

$$G^{mist,id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$
(3.40)

A partir das equações de Gibbs-Hemholtz para um componente em solução e para o elemento puro, respectivamente, temos:

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \overline{G_i}}{T}\right) \\ \overline{\partial T} \end{bmatrix}_{p,comp} = -\frac{\overline{H_i}}{T^2}$$
(3.41)

e

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\partial G_i^{\rm o}}{T}\right) \\ \overline{\partial T} \end{bmatrix}_{p,comp} = -\frac{H_i^{\rm o}}{T^2}$$
(3.42)

## A subtração da Equação (3.41) da Equação (3.42) nos fornece:

$$\begin{bmatrix} \underbrace{\left(\frac{\partial \overline{G}_{i}}{T}\right)}_{\partial T} \end{bmatrix}_{p,comp} - \begin{bmatrix} \underbrace{\left(\frac{\partial G_{i}^{\circ}}{T}\right)}_{\partial T} \end{bmatrix}_{p,comp} = -\frac{\overline{H}_{i}}{T^{2}} + \frac{H_{i}^{\circ}}{T^{2}}$$

ou



finalmente chega-se a



onde  $H_i^{mist}$  é a entalpia parcial de mistura de "i".

Como na solução ideal  $G_i^{mist, id} = RT \ln x_i$ , e substituindo na Equação (3.43), temos:

$$\left[\frac{d(R\ln x_i)}{dT}\right]_{P,comp} = -\frac{H_i^{mist,id}}{T^2}$$
(3.44)

Como  $x_i$  não é função da temperatura, pode se afirmar que  $H_i^{mist, id} = 0$ , ou seja, que a entalpia de mistura de uma solução ideal é igual a zero. Assim, a partir da Equação (3.1), para uma mistura de uma solução ideal teremos:

$$G_i^{mist, id} = H_i^{mist, id} - \mathbf{T} \cdot S_i^{mist, id}$$
(3.45)

e como  $H_i^{mist, id} = 0$ , podemos determinar  $S_i^{mist, id}$  para uma mistura de uma solução ideal:  $G_i^{mist, id} = - \mathbf{T} \cdot S_i^{mist, id}$ 

ou

$$S_i^{\text{mist, id}} = -\frac{G_i^{\text{mist, id}}}{T}$$
(3.46)

Substituindo a Equação (3.40) na equação 3.46, obtemos:

$$S^{mist,id} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$
(3.47)

O mesmo resultado pode ser obtido através de uma avaliação estatística do processo de mistura.

# 3.1.8.1.1 Modelo de Mistura Ideal através da Interpretação Física/Estatística da Entropia

A variação de entropia quando envolve apenas a redistribuição de calor é denominada variação de entropia térmica. Entretanto, a entropia pode ser considerada em termos dos modos nos quais as partículas do sistema podem se distribuir no espaço, denominada entropia configuracional (GASKELL, 1995).

Uma idéia da natureza física da entropia pode ser obtida da termodinâmica estatística. Kelvin e Boltzmann reconheceram que existia uma relação entre entropia e probabilidade (desordem) de um sistema

$$S = k \ln \Omega \tag{3.48}$$

onde k é a constante de Boltzmann e  $\Omega$  é número de modos distintos no qual o sistema pode se arranjar, ou seja, a medida de desordem do sistema. Isto sugere que o máximo de entropia é associado com o máximo de desordem.

Quando se considera, por exemplo, um cristal com "*n*" partículas, com energia interna *U*. Sendo  $\Omega_{th}$  o número de modos no qual a energia do sistema pode se distribuir nestas partículas, em diversos níveis, tal que *U* se mantenha constante, a entropia associada a esta distribuição energética é denominada entropia térmica e é dada por:

$$S_{th} = k \ln \Omega_{th} \tag{3.49}$$

Quando são considerados apenas os modos nos quais as partículas do sistema podem se distribuir no espaço ( $\Omega_{conf}$ ), a entropia (configuracional) é dada por:

$$S_{conf} = k \ln \Omega_{conf} \tag{3.50}$$

56

A entropia total do sistema consistirá de sua entropia térmica,  $S_{th}$ , e sua entropia configuracional,  $S_{conf}$ . Assim:

$$S_{total} = S_{th} + S_{conf} = k \ln \Omega_{th} \Omega_{conf}$$
(3.51)

Quando se misturam partículas de  $A \in B$  e o processo de mistura não causa redistribuição das partículas em relação aos níveis de energia, isto é  $\Omega_{thI} = \Omega_{th2}$ , a variação de entropia térmica será zero e variação de entropia total será igual a variação de entropia configuracional. Isto corresponde a uma mistura ideal (randômica). Entretanto, o caso mais comum é aquele onde dois ou mais componentes se misturam e  $\Omega_{thI}$  não tem o mesmo valor de  $\Omega_{th2}$ . Conseqüentemente, a mistura completamente randômica não ocorrerá. Neste caso, ocorrerá agrupamento de partículas iguais (indicando dificuldade na mistura) ou ordenamento (indicando a tendência de formação de compostos). Em qualquer dos casos, todavia, o estado de equilíbrio do sistema será aquele no qual se maximiza o produto  $\Omega_{th}\Omega_{conf}$ . Estas contribuições têm grande importância na termodinâmica das soluções.

Considerando o exemplo de um cristal com o número total de sítios de ocupação N, disponíveis para átomos ou moléculas, "n" dos quais são ocupados por A átomos/moléculas e (N-n) são ocupados por B átomos/moléculas. Pode ser mostrado que o número total de maneiras de distribuí-los é dado por  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{3.52}$$

Fica claro que o número de configurações que o sistema pode adotar depende do número de possíveis posições que os átomos ou moléculas podem ocupar. Então, substituindo  $\Omega$  da Equação (3.50), temos

$$S_{conf}^{mist} = k \ln \left[ \frac{N!}{n!(N-n)!} \right]$$
(3.53)

Usando a aproximação de Stirling temos:

$$S_{conf}^{mist} = k [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln (N - n)]$$
(3.54)

Como as frações molares de "A" e "B" são dadas por  $x_A = n/N \ e \ x_B = (N-n)/N$ , respectivamente, a equação se reduz a:

$$S_{conf}^{mist} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$
(3.55)

Considerando agora a Equação (3.45), conclui-se que:

$$G_i^{mist, id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$
(3.56)

O que quer dizer que a variação da energia de Gibbs de mistura de uma solução ideal é devida somente à variação de entropia configuracional.

3.1.8.2 Modelo de Soluções Reais

Na verdade, existem energias de mistura associadas com interações atrativas e repulsivas entre os átomos e, portanto, um termo adicional deve ser considerado. Isto é feito através do termo denominado energia de excesso ( $G^{ex}$ ), que é na verdade a diferença entre a energia real e a ideal. Então, a energia de mistura passa a ser descrita por:

$$G^{mist} = G^{id} + G^{ex} \tag{3.57}$$

onde o termo ideal ( $G^{id}$ ) é dado pela Equação (3.40), ou seja:

$$G^{id} = G^{mist, id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B),$$

enquanto que o termo de excesso dependerá do modelo adotado, como descrito a seguir.

### 3.1.8.2.1 Modelo de Soluções Regulares

O modo mais simples para se considerar as interações que dão origem ao termo de excesso é via o modelo de solução regular. A solução regular é definida, de acordo com Hildebrand (1931), como aquela que apresenta as seguintes características:

- $a_i \neq x_i \in H_m^{mist} \neq 0$ ;
- A entropia de mistura da solução regular é igual à entropia de mistura da solução ideal, Equação (3.47), e como S<sup>mist</sup> = S<sup>id</sup> + S<sup>ex</sup>, a entropia de excesso da mistura regular é zero (S<sup>ex</sup> = 0), logo
   G<sup>ex</sup> = H<sup>ex</sup> TS<sup>ex</sup> = H<sup>ex</sup>; (3.58)
- O coeficiente de atividade ( $\gamma$ ), definido por  $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$ , tem a forma:

$$\ln \gamma_A = \alpha \ x_B^2 \tag{3.59}$$

onde  $\alpha$ é uma constante.

Assim, a partir da Equação (3.38) teremos:

$$G^{mist} = RT(x_A \ln \gamma_A x_A + x_B \ln \gamma_B x_B)$$
(3.60)

ou

$$G^{mist} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$
(3.61)

onde

$$G^{ex} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$
(3.62)

O primeiro termo da Equação (3.61) representa a energia livre de Gibbs de mistura de uma solução ideal. O segundo termo, que envolve os coeficientes de atividade, é a energia livre de Gibbs de excesso da mistura, que na verdade é a própria entalpia de excesso da mistura em uma solução regular, porque a entalpia de mistura de uma solução ideal é zero.

Substituindo-se então 
$$\ln \gamma_A = \alpha x_B^2$$
 e  $\ln \gamma_B = \alpha x_A^2$  na Equação (3.61), obtém-se:

$$G^{mist} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT\alpha x_A x_B(x_A + x_B)$$
(3.63)

como  $x_A + x_B = 1$ , finalmente

$$G^{mist} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT\alpha x_A x_B.$$
(3.64)

Assim, teremos para a energia livre de Gibbs de excesso de uma solução regular a seguinte expressão:

$$G^{ex} = RT\alpha x_A x_B \tag{3.65}$$

A partir das equações de Gibbs-Hemholtz e de forma similar ao realizado para obter a Equação (3.43), temos que:

$$\left[\frac{\partial \left(G^{ex}\right)}{\partial T}\right]_{P,comp} = -S^{ex}$$
(3.66)

e como para uma solução regular,  $S^{ex} = 0$ ; resulta que:

$$\left[\frac{\partial \left(G^{ex}\right)}{\partial T}\right]_{P,comp} = 0 \tag{3.67}$$

ou seja,  $G^{ex}$  é independente da temperatura. Assim, para a validade da Equação (3.65),  $\alpha$  deverá ser inversamente proporcional à temperatura, de maneira que todos os termos em *T* deverão ser cancelados, a menos de uma constante.

Assim se 
$$\alpha = \frac{K_{\alpha}}{T}$$
, e considerando a Equação (3.65), teremos:

$$G^{ex} = R \operatorname{K}_{\alpha} x_{A} x_{B} = {}^{0} I_{AB} x_{A} x_{B}$$
(3.68)

onde  ${}^{0}I_{AB} = R \operatorname{K}_{\alpha}$  e  $\alpha$  representa o parâmetro de interação entre os elementos  $A \in B$ , que por questões de conveniência será representado pelo parâmetro de interação regular  ${}^{0}I_{AB} = {}^{0}L_{AB}$ , portanto

$$G^{ex} = H^{mist} = {}^{0}L_{AB}x_{A}x_{B}$$
(3.69)

Essa relação é bastante simples; contudo, somente é válida para um número muito limitado de soluções reais, caso do nosso sistema Cr-Si-B.

Este mesmo resultado pode ser obtido a partir da análise das forças de interação entre os componentes da mistura, segundo modelo quasi-químico (GASKELL, 1995; HILLERT, 1998). Assumindo que a energia total de uma solução ( $E_0$ ) seja devida somente às energias de ligação entre primeiros vizinhos em um sistema A-B, então

$$E_0 = w_{AA} E_{AA} + w_{BB} E_{BB} + w_{AB} E_{AB}$$
(3.70)

onde  $w_{AA}$ ,  $w_{BB}$ ,  $w_{AB}$ ,  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  e  $E_{AB}$  são os números de ligações e energias das ligações associadas com a formação de diferentes tipos de ligações *AA*, *BB e AB*. Se existem N átomos em solução e o número de coordenação dos primeiros vizinhos da estrutura cristalina é z, o número de ligações sendo formadas em uma solução randômica será:

$$w_{AA} = \frac{1}{2}Nzx_A^2 \tag{3.71}$$

$$w_{BB} = \frac{1}{2} N z x_B^2$$
(3.72)

$$w_{AB} = Nzx_A x_B \tag{3.73}$$

Substituindo as Equações (3.71), (3.72) e (3.73), na equação (3.70), fornece:

$$E_{0} = \frac{Nz}{2} (x_{A}E_{AA} + x_{B}E_{BB} + x_{A}x_{B}(2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}))$$

Se os estados de referência são A e B puros, então a equação acima se torna

$$H^{mist} = \frac{Nz}{2} x_A x_B \left( 2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB} \right)$$
(3.74)

ou ainda

$$H^{mist} = \Psi x_A x_B \tag{3.75}$$

onde

$$\Psi = \frac{Nz}{2} \left( 2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB} \right)$$
(3.76)

Portanto  $\Psi$  depende das energias de ligação ( $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$ ), como pode ser visto na Equação (3.76). Pode-se observar também, através destas equações, que quando  $E_{AB} = \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$  a entalpia de mistura será zero (solução ideal) e não apenas quando  $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$ , como naturalmente se esperaria.

Comparando-se as Equações (3.69) com a Equação (3.75) observa-se que o modelo quasi-químico corresponde ao modelo regular, isto é:

$$H^{mist} = \Psi x_A x_B = {}^{0}L_{AB} x_A x_B$$
(3.77)

Como  ${}^{0}L_{AB}$  não varia com a composição,  $H^{mist}$  terá uma variação de forma parabólica com esta, com valor zero para os componentes puros. A Figura 3.4 ilustra esta contribuição através da curva de j = 0 (solução regular), como será discutido na item 3.1.8.3. Nesta Figura,  ${}^{0}L_{AB}$  é positivo (mistura endotérmica), podendo ainda ter uma contribuição negativa (mistura exotérmica).

Para verificarmos a dependência da energia de Gibbs de excesso de uma solução regular com a temperatura, consideremos a Equação (3.58):

$$G^{ex} = H^{ex} - TS^{ex} = H^{ex}$$

e ainda que, por definição, a entropia de mistura de uma solução regular é igual a entropia de mistura da solução ideal, Equação (3.47). Portanto, como já visto, a entropia de excesso

da solução regular deverá ser zero e conseqüentemente, a energia de excesso de uma solução *estritamente regular* deverá ser independente da temperatura bem como o seu respectivo parâmetro de interação regular  ${}^{0}L_{AB}$ .

Embora, como observado, a solução estritamente regular tenha o parâmetro de excesso independente da composição e da temperatura, existe uma tendência de se considerar solução regular como aquela em que  $I_{AB}$  é independente da composição, sendo ou não independente da temperatura. Então, o parâmetro  $I_{AB} = {}^{0}L_{AB}$ , mesmo para solução regular, pode ser representado pela equação abaixo (HILLERT, 1998; LUKAS, FRIES, SUNDMAN, 2007):

$${}^{0}L_{AB} = a_0 + b_0 T ag{3.78}$$

#### 3.1.8.2.2 Modelo de Soluções Sub-Regulares

Em muitos casos o modelo de solução regular não é suficiente para descrever dados verificados experimentalmente. Portanto, para se dar maior flexibilidade a este modelo de soluções, permitindo a previsão de comportamentos assimétricos (por exemplo), pode-se fazer com que  $I_{AB}$  varie com a composição e com a temperatura, como, por exemplo:

$$G^{ex} = \begin{pmatrix} {}^{0}I_{AB} + {}^{1}I_{AB} \end{pmatrix} x_{A}x_{B}$$
(3.79)

onde  ${}^{0}I_{AB}$  é o parâmetro de solução regular (constante com a composição) e  ${}^{1}I_{AB}$  é o parâmetro de solução sub-regular, que é uma função da composição e que será visto no próximo item.



Figura 3.4 - Comportamento dos parâmetros que descrevem os termos de excesso (termos de Redlich-Kister). Adaptado de (HILLERT, 1998; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

### 3.1.8.3 Aproximação Empírica do Termo de Excesso para Soluções

A forma de representar os parâmetros de interações binários em função da composição foi primeiramente proposta por Guggenheim (1937). Esta forma foi posteriormente recomendada por Redlich e Kister (1948) para ser usada em sistemas multicomponentes e é geralmente conhecida como polinômio de Redlich-Kister, o qual é definido pelas Equações (3.80) e (3.81):

$$G^{ex} = x_A x_B I_{AB}$$

$$I_{AB} = {}^{0}L_{AB} + {}^{1}L_{AB}(x_{A} - x_{B}) + {}^{2}L_{AB}(x_{A} - x_{B})^{2} + \cdots$$
(3.81)

Quando o termo  $I_{AB}$  é constante, independente da composição, temos uma solução regular (de acordo com a Equação (3.69)), que será representada apenas pelo termo  $I_{AB} = {}^{0}L_{AB}$ , denominado parâmetro de solução regular. Quando há dependência da composição, podemos adicionar o parâmetro  ${}^{1}L_{AB}$ , denominado parâmetro de solução subregular, e ainda o parâmetro  ${}^{2}L_{AB}$ , denominado parâmetro de solução sub-regular. A Figura 3.4 ilustra o comportamento dos parâmetros que descrevem os termos de excesso.

Os parâmetros  ${}^{j}L_{AB}$  podem ser representados pela equação:

$${}^{j}L = a_{j} + b_{j}T \tag{3.82}$$

Na prática, os valores de "*j*" estendem-se a no máximo 2 (solução sub-sub-regular). Se for necessário um j > 2, é mais provável que um modelo incorreto tenha sido escolhido para a fase em questão.

## 3.1.8.4 Métodos Analíticos de Extrapolação do Termo de Excesso para Sistemas de Ordem Superior

O termo de excesso em sistemas multicomponentes pode ser estimado através da combinação de contribuições oriundas dos binários, ternários e de ordem superior, como descrito pela Equação (3.83):

$$G^{ex} = {}^{bin}G^{ex} + {}^{ter}G^{ex} + {}^{ordem\,sup}G^{ex}$$
(3.83)

Como os sistemas de interesse neste trabalho são ternários, o termo de ordem superior não será considerado. A seguir serão apresentadas as contribuições relativas aos binários e ternários.

## Contribuições dos Binários

Como já observado anteriormente, Redlich e Kister (1948) foram os primeiros a sugerirem a forma polinomial proposta por Guggenheim (1937) para o termo de excesso de binários para representar a contribuição dos binários em sistemas multicomponentes. Este tipo de extrapolação é feito através da equação abaixo:

$$G^{ex} = \sum_{i} \sum_{j>i} x_i x_j I_{ij}$$
(3.84)

Onde  $I_{ij}$  é o polinômio de Redlich-Kister (Equação (3.81)).

Na verdade existem outros polinômios que podem ser usados para representar  $I_{ij}$ , entretanto, o polinômio Redlich-Kister tem sido preferido em relação aos outros (HILLERT, 1998).

### Contribuições dos Ternários

O caso anterior de extrapolação leva em consideração apenas as interações nos binários. Isto é suficiente quando as interações no ternário são pequenas em relação às dos binários. Entretanto, esta suposição pode não ser correta em alguns casos. Então, quando houver evidências de interações de ordem superior ou quando estiver utilizado nos binários os termos dependentes da composição, um termo adicional de excesso ternário deverá ser considerado, de acordo com as Equações (3.85) e (3.86).

$$G_{ijk}^{ex} = x_i x_j x_k I_{ijk}$$
(3.85)

$$I_{ijk} = x_i^{\ i} L_{ijk} + x_j^{\ j} L_{ijk} + x_k^{\ k} L_{ijk}$$
(3.86)

onde L<sub>ijk</sub> é o parâmetro ternário de excesso.

A necessidade de utilização do parâmetro de excesso ternário quando houver evidências experimentais de interações ternárias é clara. Entretanto, a sugestão de empregá-los quando se utiliza termos dependentes da composição na representação do termo de excesso de algum binário (soluções sub-regulares ou sub-sub-regulares) não é tão óbvia. Neste caso, podemos entendê-la avaliando o parâmetro de excesso de um binário dado por  ${}^{o}L + (x_{A} - x_{B}){}^{1}L$ , que dá origem à energia de Gibbs de excesso (HILLERT, 1998):

$$G^{ex} = x_A x_B^{\ o} L + x_A x_A x_B^{\ l} L - x_A x_B x_B^{\ l} L$$
(3.87)

onde os dois últimos termos parecem ser originados de interação de grupos de três átomos. Se isto é fato, seria de se esperar interações similares em sistemas de ordem superior, por exemplo, interações entre A, B e C, dando origem a  $x_A x_B x_C I_{ABC}$ . Naturalmente este tipo de interação (de três elementos distintos) não é possível de ser prevista pela combinação de binários, onde este grupo de átomos não existe e, portanto, o termo ternário deve ser considerado (HILLERT, 1998). Analisando-se a Equação (3.86) pode-se afirmar que o parâmetro  ${}^{i}L_{ijk}$  terá sua maior influência na região rica em "i", o parâmetro  ${}^{j}L_{ijk}$  terá sua maior influência na região rica em "j" e o parâmetro  ${}^{k}L_{ijk}$  terá sua maior influência na região rica em "k". Se fizermos  ${}^{i}L_{ijk} = {}^{j}L_{ijk} = {}^{k}L_{ijk}$  a contribuição dos termos de excesso será máxima no centro do triângulo constitucional e simétrica ao longo dele, o que é o mesmo de se ter um parâmetro de excesso independente da composição. A Figura 3.5, ilustra estas influências.



Figura 3.5 - Influência dos termos ternários na energia de Gibbs de excesso. (FERREIRA, 2003).

3.1.8.5 Métodos Numéricos para Previsões em Sistemas de Ordem Superior

Existem vários métodos numéricos para se estimar o termo de excesso em sistemas multicomponentes a partir das contribuições dos binários. Estes métodos são baseados em considerações geométricas para escolha das composições em que se basearão nos binários para se fazer a extrapolação.

O método atualmente predominante usa a equação desenvolvida por Muggianu:

$$G^{ex} = \sum \frac{4x_i x_j}{(1 + x_i - x_j)(1 + x_j - x_i)} e^{x_i} G_m^{ij} \left( \left[ 1 + x_i - x_j \right] / 2; \left[ 1 + x_j - x_i \right] / 2 \right)$$
(3.88)

Nesta equação o termo  ${}^{ex}G_m^{ij}([1+x_i-x_j]/2;[1+x_j-x_i]/2)$  refere-se à energia de Gibbs de excesso calculada para a composição da liga em que se baseia no binário  $([1+x_i-x_j]/2;[1+x_j-x_i]/2)$ . Esta composição difere da composição real da liga para se levar em consideração o fato de que  $x_A + x_B \neq 1$  em sistemas multicomponentes. Realmente, quando se faz  $x_A + x_B = 1$ , a Equação (3.88) se iguala a Equação (3.84). A representação geométrica desta equação de Muggianu é mostrada na Figura 3.6(a).

As Figuras 3.6(b) e 3.6(c) referem-se a outros métodos análogos, o de Kohler (Equação (3.89)) e o de Toop (Equação (3.90)).

$$G^{ex} = \sum (x_i + x_j)^{2 ex} G_m^{ij} \left( \left[ x_i / (x_i + x_j) \right]; \left[ x_j / (x_i + x_j) \right] \right)$$
(3.89)

$$G^{ex} = x_i \cdot x_j \left\{ L^0_{ij} + L^1_{ij} \left( x_i - x_j - x_k \right) \right\} + x_i \cdot x_k \left\{ L^0_{ik} + L^1_{ik} \left( x_i - x_k - x_j \right) \right\} + x_j \cdot x_k \left\{ L^0_{jk} + L^1_{jk} \left( x_j - x_k + \frac{x_j - x_k}{x_j + x_k} x_i \right) \right\}$$
(3.90)

Os métodos de Muggianu e Kohler são simétricos. Eles tratam as contribuições dos três binários de modo igual, como pode ser visto nas Figuras 3.6(a) e 3.6(b). Um outro método, também simétrico, foi proposto por Collinet (1967). Este último é derivado diferentemente dos métodos de Muggianu e de Kohler, mas pode ser reduzido ao método de Muggianu (HILLERT, 1980). Na prática, os contornos de fases calculados pelos métodos de Muggianu e Kohler parecem fornecer resultados equivalentes (ANSARA et al., 1978; SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998). Mas, a escolha do método deverá ser mais criteriosa quando o conhecimento de quantidades parciais como atividade é mais crítico (SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998).



Figura 3.6 - Representações geométricas dos métodos a) Muggianu, b) Kohler, c) Toop. (SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998).

Já o método de Toop é essencialmente diferente, visto que ele considera que um dos binários não se comporta do mesmo modo dos outros dois. Neste caso, a extrapolação é feita considerando dois binários tendo os produtos das frações molares idênticos e o outro diferente. Assim, quando dois binários se comportam de maneira semelhante, o método de Toop consegue reproduzir os binários A–B=A–C em cada secção vertical passando por A (SUNDMAN et al, 2001). Este método não é adequado para sistemas metálicos, mas pode ser apropriado para sistema de líquidos iônicos (SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998).

Todavia, ele deverá ser usado com cuidado visto que a extrapolação é dependente da escolha do binário que se comporta diferentemente, sendo assim possível se obter três diferentes resultados dependendo desta escolha (SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998).

Finalmente, algumas considerações podem ser feitas em relação aos métodos de extrapolação (SAUNDERS; MIODOWINIK, 1998). Primeiramente, o parâmetro regular (independente da composição) será extrapolado do mesmo modo, independente do método de extrapolação escolhido, consequentemente, a escolha do método de extrapolação é importante somente quando se utiliza parâmetros de mais alta ordem no polinômio de Redlich-Kister. O método numérico de Muggianu é atualmente o método mais aceito, pela sua fácil formulação e porque permite a reprodução de todos os termos previstos no método analítico de Redlich-Kister, como mostrado a seguir.

Considerando então o método de Muggianu (equação 3.88)

$$G^{ex} = \sum \frac{4x_i x_j}{(1 + x_i - x_j)(1 + x_j - x_i)} e^{x_i} G^{ij}_m ([1 + x_i - x_j]/2; [1 + x_j - x_i]/2)$$

substituindo  ${}^{ex}G_m^{ij}$  pela respectiva energia de Gibbs de excesso calculada para composição no binário  $([1 + x_i - x_j]/2; [1 + x_j - x_i]/2)$ , teremos:

$$G^{ex} = \sum \frac{4x_i x_j}{(1 + x_i - x_j)(1 + x_j - x_i)} \frac{\left[(1 + x_i - x_j)(1 + x_j - x_i)\right]}{4} \left[{}^{o}L_{ij} + {}^{l}L_{ij}(x_j - x_i) + \dots\right] \quad (3.91)$$

Fazendo os devidos cortes, obtemos

$$G^{ex} = \sum x_j x_i \Big[ {}^{0}L_{ij} + {}^{l}L_{ij} \Big( x_j - x_i \Big) + .. \Big]$$
(3.92)

que é a reprodução do polinômio de Redlich-Kister.

Deve ainda ser ressaltado que o método de Muggianu é o adotado no programa Thermo-Calc, o qual será utilizado no presente trabalho.

Assim, através de extrapolações e otimizações, consegue-se calcular diagramas de ordem superior a partir de diagramas de ordem inferior, conforme esquema representativo da metodologia CALPHAD (KATTNER, 1997) na Figura 3.7.

	$G = \sum x_i G_i^0 + RT x_i \ln x_i + G_i^{ex}$
binário	Otimização: G <sup>ex</sup> bin
ternário	Extrapolação $(\Sigma G_{bin}^{ex})$
	+ Otimização: G <sup>ex</sup> ter
	•
quartenário	Extrapolação $(\sum G_{bin}^{ex} + \sum G_{ter}^{ex})$
	+ Otimização: G <sup>ex</sup> qua
	•
	•

Figura 3.7 - Representação da metodologia CALPHAD para calcular diagramas de ordem superior a partir de diagramas de ordem inferior. Adaptado de (KATTNER, 1997).
3.2 OS SISTEMAS BINÁRIOS Cr-Si, Cr-B E Si-B, E O SISTEMA TERNÁRIO Cr-Si-B

O processo de otimização termodinâmica conduzido neste trabalho tem foco na descrição do ternário Cr-Si-B, cuja qualidade depende fundamentalmente das descrições termodinâmicas de seus subsistemas binários Cr-Si, Cr-B e B-Si. Como vai ser discutido a seguir, existem algumas versões para esses binários reportadas na literatura e a escolha adequada dos sistemas determinará as fases estáveis, seus teores e relações de fases, assim como as principais temperaturas destes diagramas.

#### 3.2.1 Sistema binário Cr-Si

O diagrama de fases do sistema binário Cr-Si (MASSALSKI, 1990) atualmente aceito (Figura 3.8) é baseado na revisão publicada por Gokhale e Abbaschian (1987) que considerou principalmente os estudos de Chang (1968) com as modificações baseadas nos dados de Parthé, Nowotny e Schmid (1955), Goldschmidt e Brand (1961) e Kocherzhinsky (1971).

Nesse diagrama, as fases  $Cr_{SS}$ ,  $Si_{SS}$  e o líquido L, bem como as fases intermediárias  $Cr_3Si$ ,  $\alpha Cr_5Si_3$ ,  $\beta Cr_5Si_3$ , CrSi e  $CrSi_2$  são indicadas como as únicas estáveis. A Tabela 3.1 mostra as composições das fases e as temperaturas das reações invariantes, enquanto que a Tabela 3.2 fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis deste sistema segundo Gokhale e Abbaschian (1987) e que está de acordo com as informações compiladas em Villars e Calvert (1997) mostradas na Tabela 3.3.



Figura 3.8 - Diagrama de fases Cr-Si atualmente aceito. Adaptado de Gokhale e Abbaschian (1987).

Tabela 3.1 - Dados das reações invariantes do sistema binário Cr-Si. Adaptado de Gokhale e Abbaschian (1987).

Reação	Composição (%at. Si)		Temperatura (°C)	Tipo de Reação	
L ≓ Cr		0,0		1863±20	Fusão
$L \rightleftarrows Cr_3Si + Cr_{SS}$	15	22,5	9,5	1705±5	Eutética
L ≓ Cr <sub>3</sub> Si		25		1770±10	Congruente
$L \rightleftharpoons Cr_3Si + Cr_5Si_3$	35	26,4	36	1660±10	Eutética
$L \rightleftharpoons Cr_5Si_3$		37,5		1680±20	Congruente
$\beta Cr_5Si_3 \rightleftharpoons \alpha Cr_5Si_3$		36 a 41		1505±20	Transformação polimórfica
$Cr_5Si_3 + L \rightleftharpoons CrSi$	41	51	50	1413±5	Peritética
$L \rightleftarrows CrSi + CrSi_2$	56	50	66,67	1390±10	Eutética
$L \rightleftharpoons CrSi_2$		66,67		1490±20	Congruente
$\mathbf{L} \rightleftharpoons \mathbf{CrSi}_2 + \mathbf{Si}_{SS}$	87	66,99	~100	1305±10	Eutética
L ≓ Si		100		1414±2	Fusão

Fase	Composição %at. Si	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação Strukturbericht	Tipo primário
Cr <sub>SS</sub>	0 a 9,5	cI2	Im-3m	A2	W
Cr <sub>3</sub> Si	22,5 a 26,4	cP8	Pm-3n	A15	Cr <sub>3</sub> Si
αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	36 a 41	tI32	I4/mcm	$D8_m$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
CrSi	50	cP8	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3	<i>B</i> 20	FeSi
CrSi <sub>2</sub>	66,67 a 66,99	hP9	<i>P</i> 6 <sub>2</sub> 22	<i>C</i> 40	CrSi <sub>2</sub>
Siss	~ 100	cF8	Fd-3m	A4	C (diam)
βCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Estrutura desconhecida				

Tabela 3.2 - Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Cr-Si. Adaptado de Gokhale e Abbaschian (1987).

Tabela 3.3 - Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Cr-Si e modelos que as descrevem (VILLARS; CALVERT, 1997).

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posições Wyckoff
Cr <sub>SS</sub> (BCC_A2)	W	Im-3m (229)	cI2	Cr,Si = 2a Va = 6b
Si <sub>SS</sub> (Diamond_A4)	C (diam)	<i>Fd</i> -3 <i>m</i> O2 (227)	cF8	Si = 8 <i>a</i>
Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>3</sub> Si	<i>Pm-3n</i> (223)	<i>cP</i> 8	Si = 2a
				Cr = 6c
$\alpha Cr_5Si_3(T1)$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i> (140)	<i>tI</i> 32	Cr1 = 16k
				Si1 = 8h
				Cr2 = 4b
				Si2 = 4a
CrSi	FeSi	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3 (198)	cP8	Cr = 4a
				Si = 4a
CrSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	<i>P</i> 6 <sub>2</sub> 22 (180)	hP9	Cr = 3d
				Si = 6j

Na região de composição intermediária do sistema Cr-Si, Goldschmidt e Brand (1961) e Schroth (1953), Figuras 3.9 e 3.10 respectivamente, relatam a formação congruente da fase CrSi, enquanto que na compilação de Massalski (1990) ela foi considerada se formar periteticamente.



Figura 3.9 - Diagrama de fases do sistema Cr-Si, adaptado de Goldschmidt e Brand (1961).



Figura 3.10 - Diagrama de fases do sistema Cr-Si, adaptado de Schroth (1953).

Schroth (1953) relata a formação peritética de  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> a partir do líquido com a fase Cr<sub>3</sub>Si, enquanto Chang (1968) e a compilação feita por Massalski, mostram a fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> com formação congruente.

O diagrama de fases Cr-Si proposto por Chang (1968), Figura 3.11, é semelhante ao diagrama atualmente aceito em Massalski (1990), onde a diferença básica está na consideração de que as fases  $\rho Cr_5 Si_3$  e  $\beta Cr_5 Si_3$  são estequiométricas. Chang também relata que a transformação polimórfica  $\alpha Cr_5Si_3 \rightleftharpoons \beta Cr_5Si_3$  ocorre a 1505°C ± 20°C, com base em medidas por Análise Térmica Diferencial (DTA) em uma amostra com 34 % at. Si, preparada por prensagem a quente em matriz de grafite. As microestruturas de ligas com composições próximas a 37,5 % at. Si, preparadas por fusão a arco ou levadas ao estado líquido para medidas de fusão incipiente, apresentaram sempre a fase  $\alpha Cr_5Si_3$ (estrutura tetragonal T1), mesmo após resfriamento rápido. Apesar da fase  $\beta Cr_5Si_3$  possuir estrutura cristalográfica desconhecida (Tabela 3.2), Du, Schuster e Perring (2000) em seus estudos do sistema ternário Cr-Si-C assumiram que a estrutura desta fase binária é a mesma daquela D8<sub>8</sub> observada neste ternário com composições  $Cr_5Si_3C_x$  ( $0 \le x \le 1$ ). A estabilização da estrutura D8<sub>8</sub> pela adição de elementos intersticiais é conhecida de outros estudos (JEITSCHKO; NOWOTNY; BENESOVSKY, 1964; CORBERTT et al., 1998; THOM; YOUNG; AKINE, 2000). Em sua tese, Chad (2008) realizou uma avaliação experimental do binário Cr–Si e não observou a existência da fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

A verificação experimental desenvolvida por Chad et al. (2008) confirma as relações de fases envolvendo o líquido, sugeridas em Massalski (1990) e indica pequenas alterações nas composições da fase líquida que participa das reações invariantes: (i) a composição do líquido eutético L  $\rightleftharpoons$  Cr<sub>SS</sub> + Cr<sub>3</sub>Si está localizada em aproximadamente 16% at. Si como proposto por Bei, George e Pharr (2003), e não 15% at. Si como proposto por Bei, George e Pharr (2003), e não 15% at. Si como proposto por Massalski; (ii) a composição do líquido peritético da reação L +  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  CrSi está

entre 53 e 54% at. Si, e não 51% at. Si; (iii) a composição do líquido eutético da reação  $L \rightleftharpoons CrSi + CrSi_2$  está entre 57% e 58% at. Si, e não 56% at. Si; e (iv) a composição do líquido eutético  $L \rightleftharpoons CrSi_2 + Si_{SS}$  está entre 85% e 86% at. Si, e não 87% at. Si.



Figura 3.11 - Diagrama de fases do sistema Cr-Si, adaptado de Chang (1968).

Duas modelagens termodinâmicas para este sistema foram reportadas na literatura por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994) e Du e Schuster (2000), sendo que os dois conjuntos de coeficientes levaram em consideração as informações experimentais mais relevantes. O trabalho de Du e Schuster envolveu também a reavaliação experimental deste binário na região rica em Si (acima de 50 % at. Si), o que acarretou em pequenas alterações nas temperaturas liquidus e nas composições das transformações invariantes consideradas no processo de otimização termodinâmica. Os coeficientes obtidos na primeira publicação foram utilizados na modelagem do sistema Cr-Nb-Si (SHAO, 2005) e, aqueles da segunda publicação, utilizados nas modelagens dos sistemas Cr-Ni-Si (SCHUSTER; DU, 2000), Cr-Si-Ti (DU; SCHUSTER, 2002) e Cr-Nb-Si (DAVID et al., 2006). Os dois conjuntos de coeficientes se revelaram consistentes com os resultados experimentais relativos ao sistema Cr-Nb-Si recentemente publicados por Geng, Shao e Tsakiropoulos (2006). O trabalho de Coughanowr, Ansara e Lukas (1994) foi considerado na modelagem do sistema Cr-Si-B realizada no presente projeto sendo verificada a consistência dos respectivos coeficientes com as informações experimentais relativas ao ternário Cr-Si-B.

Grandes discrepâncias existem entre os resultados de medidas experimentais para as entalpias de formação das fases Cr<sub>3</sub>Si (de –26 a –35 kJ/mol de átomos), *a*Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (de –28 a –41 kJ/mol de átomos), CrSi (de –27 a –40 kJ/mol de átomos) e CrSi<sub>2</sub> (de –26 a –40 kJ/mol de átomos) (GOLUTVIN; CHIN-KUEI, 1961; EREMENKO; LUKASHENKO; SIDORKO, 1971; CHART, 1975; MYERS et al., 1986; LUKASHENKO; SIDORKO; YUPKO, 1986; TOPOR; KLEPPA, 1987; MESCHEL; KLEPPA, 1998), sugerindo a necessidade de uma nova verificação experimental destes valores.

#### 3.2.2 Sistema binário Cr-B

O diagrama Cr-B atualmente aceito (MASSALSKI, 1990), mostrado na Figura 3.12, foi proposto por Liao e Spear (1986) baseado nos estudos realizados por Portnoi, Romashov e Romanovich (1969), Portnoi, Romashov (1972) e Guy e Uraz (1976), com modificações a partir dos dados de Andersson e Lundstrom (1968). Nesse diagrama, as fases  $Cr_{SS}$ ,  $B_{SS}$  e o líquido L, bem como as fases intermetálicas intermediárias  $Cr_2B$ ,  $Cr_5B_3$  (T2), CrB,  $Cr_3B_4$ , CrB<sub>2</sub> e CrB<sub>4</sub> são indicadas como as únicas estáveis. A Tabela 3.4 mostra as composições das fases e as temperaturas das reações invariantes, enquanto que a Tabela 3.5 fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis deste sistema segundo Liao e Spear (1986), em Massalski (1990) e que está de acordo com com as informações compiladas em Villars e Calvert (1997), mostradas na Tabela 3.6.



Figura 3.12 - Diagrama de fases do sistema Cr-B proposto por Liao e Spear (1986), em (MASSALSKI, 1990).

Outros estudos sugerem, entretanto, sensíveis diferenças com relação ao que foi proposto por Liao e Spear (1986). Nowotny e Wittmann (1958) relataram a transformação eutética do líquido nas fases  $Cr_{SS}$  e  $Cr_4B$  (L  $\rightleftharpoons Cr_{SS} + Cr_4B$ ). Por sua vez, Liao e Spear (1986), Borlera e Pradelli (1971), e Portnoi, Romashov e Romanovich (1969), concordaram com a transformação eutética do líquido nas fases  $Cr_{SS} e Cr_2B$ (L  $\rightleftharpoons Cr_{SS} + Cr_2B$ ), divergindo quanto à solubilidade de Cr na fase  $Cr_2B$ .

Transformação	Composição (%at. B)			Temp. (°C)	Tipo de Transformação
$L \rightleftharpoons Cr_{SS}$		0		1863	Fusão
$L \rightleftarrows Cr_{SS} + Cr_2B$	13,5	1,0	33,3	1630	Eutética
$L + Cr_5B_3 \rightleftharpoons Cr_2B$	31	37,5	33,3	1870	Peritética
$L + CrB \rightleftharpoons Cr_5B_3$	34	50	37,5	1900	Peritética
L ≓ CrB		50		2100	Congruente
$L \rightleftharpoons CrB + Cr_3B_4$	53,5	50	57,1	2050	Eutética
$L + CrB_2 \rightleftharpoons Cr_3B_4$	56	66,7	57,1	2070	Peritética
$L \rightleftharpoons CrB_2$		66,7		2200	Congruente
$L \rightleftharpoons CrB_2 + \beta B$	83	66,7	98	1830	Eutética
$CrB_2 + \beta B \rightleftharpoons CrB_4$	66,7	100	80	1500	Peritetóide
$L \rightleftharpoons \beta B$		100		2092	Fusão

Tabela 3.4 - Transformações invariantes do sistema Cr-B (MASSALSKI, 1990).

Fase	Composição %at. B	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação Strukturbericht	Tipo primário
Cr <sub>SS</sub>	0 a 1	cI2	Im-3m	A2	W
Cr <sub>2</sub> B	33,3	oF40	Fddd	$D1_f$	$Mn_4B$
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	37,5	<i>tI</i> 32	I4/mcm	$D8_1$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>
CrB	50	<i>oC</i> 8	Cmcm	$B_{f}$	CrB
Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	57,1	<i>oI</i> 14	Immm	$D7_b$	$Ta_3B_4$
CrB <sub>2</sub>	66,7	hP3	P6/mmm	<i>C</i> 32	AlB <sub>2</sub>
CrB <sub>4</sub>	80	<i>(b)</i>			
βΒ	~98 a 100	hR108	<i>R</i> -3 <i>m</i>		BB

Tabela 3.5 - Estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema Cr-B. (MASSALSKI, 1990).

Tabela 3.6 - Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Cr-B e modelos que as descrevem (VILLARS; CALVERT, 1997).

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posições Wyckoff
Cr <sub>SS</sub> (BCC_A2)	W	Im-3m (229)	cI2	Cr = 2a B,Va = 6b
B <sub>SS</sub> (β-Rhombo_B)	В	<i>R</i> -3 <i>m</i> (166)	hR105	-(1)
$\mathbf{Cr}_{2}\mathbf{B}^{(2)}$	Mg <sub>2</sub> Cu	Fddd O2 (70)	oF48	Cr1 = 16g B1 = 16g Cr2 = 16f
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i> (140)	tI32	Cr1 = 16l B1 = 8h Cr2 = 4c B2 = 4a
CrB	CrB	<i>Cmcm</i> (63)	<i>oC</i> 8	Cr = 4c $B = 4c$
Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	<i>Immm</i> (71)	<i>oI</i> 14	Cr1 = 2c B1 = 4g Cr2 = 4g B2 = 4h
CrB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i> (191)	hP3	Cr = 1a $B = 2d$
CrB <sub>4</sub> <sup>(2)</sup>	CrB <sub>4</sub>	<i>Immm</i> (71)	<i>oI</i> 10	B = 8l Cr = 2a

<sup>(1)</sup> Posições Wyckoff intencionalmente suprimidas para estas fases. Lista completa em Villars e Calvert (1991).

<sup>(2)</sup> (VILLARS; CENZUAL, 2008).

Alguns autores relataram a existência da fase  $Cr_2B_3$ : Okada, Atoda e Higashi (1987) definiram a existência da fase  $Cr_2B_3$ , através de experimentos com Cr-B-Al utilizando o método de fluxo. Esta fase foi confirmada por Iizumi et al. (1992), produzida pela reação direta entre pós de boro e cromo em temperaturas entre 600°C e 1500°C, sob atmosfera de argônio. Mais tarde, esse mesmo grupo reproduziu o  $Cr_2B_3$ , usando também o método de fluxo (em soluções líquidas de cobre, chumbo ou estanho) com pós de cromo e de boro dissolvidos em líquido sob alta temperatura (OKADA et al., 1996) e reação direta usando boro amorfo e óxido de cromo (IIZUMI; KUDAKA; OKADA, 1998).

Gigolotti (2003) realizou estudos de diversas ligas do sistema Cr-B, tanto no estado bruto de fusão como após tratamento térmico a 1200°C por 192h e 384h, com objetivo de verificar as relações de fases deste sistema. Gigolotti (2003), a partir dos seus resultados obtidos tanto para amostras no estado bruto de fusão como naquelas tratadas termicamente, não confirmou a existência das fases  $Cr_4B$  e  $Cr_2B_3$ , o que sugere que elas não são estáveis no sistema Cr-B. Os resultados também confirmam a estabilidade das fases intermetálicas do sistema Cr-B bem como as transformações propostas por Liao e Spear (1986), apresentadas na Figura 3.12. Além disso, ficou confirmado que são estequiométricas as fases  $Cr_2B$ ,  $Cr_5B_3$ , CrB,  $Cr_3B_4$  e  $CrB_2$ .

Otimizações termodinâmicas deste sistema foram feitas por Kaufman et al. (1984), Hack e Chart (1980), Liao e Spear (1986) e Campbell e Kattner (2002). A referência para a energia livre de Gibbs adotada por Kaufman é incompatível com a maioria dos bancos de dados termodinâmicos disponíveis atualmente, tornando desaconselhável seu uso na otimização do ternário Cr-Si-B. Hack e Chart assim como Liao e Spear modelaram a solução sólida rica em Cr com o boro se dissolvendo substitucionalmente, o que está em desacordo com o modelo intersticial comprovado para os sistemas MR-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002). Campbell e Kattner reportaram uma nova otimização do sistema Cr-B considerando a solução intersticial de boro em cromo e aplicaram os resultados nas otimizações dos ternários Ni-Cr-B e Al-Cr-B conseguindo uma boa reprodução das informações experimentais destes sistemas.

Informações experimentais termodinâmicas neste sistema são escassas. O resultado mais relevante que encontramos até o momento foi a entalpia de formação da fase CrB<sub>2</sub> (–39,8 kJ/mol de átomos) reportada por Topor e Kleppa (1985), sugerindo a necessidade da determinação experimental dos valores para os outros boretos.

## 3.2.3 Sistema binário Si-B

O diagrama de fases do sistema binário Si-B, atualmente aceito em Massalski (1990), mostrado na Figura 3.13, é baseado na revisão publicada por Olesinski Abbaschian (1984). Nesse diagrama, fases Si (C - Diamante),  $\beta B$ e as (Romboédrica) e o líquido L, bem como as fases intermediárias  $B_nSi$ ,  $B_5Si$ ,  $B_3Si$  são indicadas como as únicas estáveis. Recentemente, a solução B<sub>3</sub>Si foi sugerida ser metaestável (ASELAGE, 1998). A Tabela 3.7 mostra as composições das fases e as temperaturas das reações invariantes, enquanto que a Tabela 3.8 fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis deste sistema segundo Olesinski e Abbaschian, em Massalski (1990) e que está de acordo com as informações compiladas em Villars e Calvert (1997), mostradas na Tabela 3.9.

Essa versão do sistema Si-B foi aceita como uma referência inicial no presente trabalho.



Figura 3.13 - Diagrama de fases Si-B atualmente aceito. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).

Outros autores também reportaram coeficientes obtidos em processos de otimização termodinâmica (KAUFMAN et al., 1984; DIRKX; SPEAR, 1987; FRIES; LUKAS, 1998; ZAITSEV; KODENTSOV, 2001). A Tabela 3.10 apresenta os dados das reações invariantes do sistema binário Si-B utilizados por Fries e Lukas (1998) em sua otimização, em comparação com os de Olesinski e Abbaschian (1984). Os coeficientes adotados na maioria das otimizações de sistemas ternários e de ordem superior são aqueles publicados por Fries e Lukas (1998). Estes autores consideraram todos os dados experimentais de diagrama de fases e termodinâmicos assim como propuseram os modelos para as soluções com base em suas informações cristalográficas. Entretanto, as informações experimentais termodinâmicas de Zaitsev e Kodentsov (2001) só se tornaram disponíveis em 2001 e, obviamente, não foram consideradas na otimização de Fries e Lukas. Recentemente, foi desenvolvida por Fiorani e Coelho (2006) uma nova versão otimizada do sistema Si-B, porém não publicada. Chen et al. (2009) obteve coeficientes para o sistema Si-B utilizados na avaliação termodinâmica do sistema B-C-Si. Nestas duas otimizações foram consideradas as informações de Zaitsev e Kodentsov (2001). Neste trabalho serão utilizados os coeficientes publicados por Fries e Lukas (1998).

Reação	Composição (%at. Si)			Temperatura (°C)	Tipo de Reação
L ≓ βB		0,0		2092	Fusão
$L + B_{SS} \rightleftharpoons B_n Si$	9,3	3,0±0,4	4,1±0,4	2020±15	Peritética
$L + B_n Si \rightleftharpoons B_6 Si$	34,7	6,0	14,3	1850±15	Peritética
$B_6Si + Si_{SS} \rightleftharpoons B_3Si$	14,3	99,0	25,0	1270	Peritetóide
$L \rightleftharpoons B_6Si + Si_{SS}$	92,0	14,3	97,0	1385±15	Eutética
L ≓ Si		100,0		1414	Fusão

Tabela 3.7 - Dados das reações invariantes do sistema binário Si-B. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).

Tabela 3.8 - Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Si-B. Adaptado de Olesinski e Abbaschian (1984).

Fase	Composição (%at. Si)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação de Strukturbericht	Tipo primário
₿B	0,0	hR105	<i>R</i> -3 <i>m</i>		βB
B <sub>SS</sub>	0,0 a 3,0	hR105	<i>R</i> -3 <i>m</i>		В
<b>B</b> <sub>n</sub> Si	±3,0 a 6,7	hR12	<i>R</i> -3 <i>m</i>		В
B <sub>6</sub> Si	14,3	oP280	Pnnm		B <sub>6</sub> Si
B <sub>3</sub> Si	21,5 a 25,7	hR15	<i>R</i> -3 <i>m</i>	$D_{1g}$	$B_4C$
Siss	97,0 a 100,0	cF8	Fd-3m	<i>A</i> 4	C (diam)

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posições Wyckoff
B <sub>SS</sub> (β-Rhombo_B)	В	<i>R</i> -3 <i>m</i> (166)	hR105	- <sup>(1)</sup>
Si <sub>SS</sub> Diamond_A4	C (diam)	<i>Fd</i> -3 <i>m</i> O2 (227)	cF8	Si,B = 8 <i>a</i>
B <sub>n</sub> Si	В	<i>R</i> -3 <i>m</i> (166)	hR12	$-^{(2)}$
B <sub>3</sub> Si	B <sub>4</sub> C	<i>R</i> -3 <i>m</i> (166)	hR15	- <sup>(1)</sup>
B <sub>6</sub> Si	SiB <sub>6</sub>	<i>Pnnm</i> (58)	oP280	- <sup>(1)</sup>
(1) $\mathbf{p} : \mathbf{z}$ <b>W</b> 1 (C) :	• 1	• • • •	<b>T 1</b> .	1111 C 1

Tabela 3.9 - Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis do sistema binário Si-B e modelos que as descrevem (VILLARS; CALVERT, 1997).

<sup>(1)</sup> Posições Wyckoff intencionalmente suprimidas para estas fases. Lista completa em Villars e Calvert (1991);

<sup>(2)</sup> Posições Wyckoff intencionalmente suprimidas para estas fases. Lista completa em Villars e Calvert (1997).

Tabela 3.10 - Comparação dos dados das transformações invariantes do sistema Si-B de Olesinski e Abbaschian (1984) e Fries e Lukas (1998).

Tipo de transformação	Composição (%at. Si)			Temp. (°C)	Referência
Fusão		0		2075	(1)
		0		2092	(2)
Peritética	7,4	2,1	3,3	2037	(1)
	9,3	3	4,1	2020	(2)
Peritética	37,9	5,9	13,8	1850	(1)
	34,7	6	14,3	1850	(2)
Peritetóide	14,5	99,3	26,2	1270	(1)
	14,3	99	25	1270	(2)
Eutética	91,9	14,6	98,9	1384,5	(1)
	92	14,3	97	1385	(2)
Fusão		100		1414	(1)
		100		1414	(2)
	Tipo de transformaçãoFusãoPeritéticaPeritéticaPeritetóideEutética	Tipo de transformaçãoComposFusão-Peritética7,49,39,3Peritética37,934,734,7Peritetóide14,514,314,3Eutética91,992Fusão	Tipo de transformação         Composição (%3 0           Fusão         0           Fusão         0           Peritética         7,4         2,1           9,3         3           Peritética         37,9         5,9           34,7         6           Peritética         14,5         99,3           Peritética         91,9         14,6           92         14,3         100           Fusão         100         100	Tipo de transformaçãoComposição (%at. Si)Fusão0Fusão0Peritética7,49,339,339,33,1Peritética37,95,913,834,7614,399,326,214,39925Eutética91,914,698,99214,397Fusão100100	Tipo de transformaçãoComposição (%-1.5)Temp. (°C)Fusão02075Fusão02092Peritética7,42,13,32037Peritética7,42,13,32037Peritética37,95,913,81850Peritética37,95,914,31850Peritética34,7614,31850Peritetóide14,599,326,21270Eutética91,914,698,91384,5Fusão10014141414

(1) Fries e Lukas (1998);

(2) Olesinski e Abbaschian (1984).

### 3.2.4 Sistema ternário Cr-Si-B

A única informação experimental relativa ao ternário Cr-Si-B encontrada na literatura refere-se à seção isotérmica parcial a 1300°C reportada por Nowotny e Wittmann (1958). A Figura 3.14 mostra esta seção extraída do livro Handbook of Ternary Alloy

Phase Diagrams (VILLARS; PRINCE, 1995). De acordo com o diagrama Cr-B atualmente aceito (Figura 3.12) e confirmado com experimentos de Gigolotti (2003), a fase Cr<sub>4</sub>B não é estável neste sistema. A presença desta fase na seção isotérmica da Figura 3.14 é devida, provavelmente, à baixa pureza de B usado nos experimentos de Nowotny e Wittmann (1958), reportada ser 96,35%.



Figura 3.14 - Seção isotérmica a 1300°C do sistema Cr-Si-B relatada por Nowotny e Wittmann (1958) em (VILLARS; PRINCE; OKAMOTO, 1995).

Outros estudos de Nowotny referentes aos sistemas Ta-B, Nb-B (NOWOTNY; BENESOVSKY; KIEFFER, 1959) e verificados experimentalmente por Borges Jr et al. (2003) e Chad et al. (2006) respectivamente, apresentaram discrepâncias significativas em relações às fases nas regiões ricas em metal refratário. Somente este fato já justificaria uma nova avaliação da seção proposta por Nowotny e Wittmann (1958). Nesta seção isotérmica, Nowotny e Wittmann relatam a existência da fase ternária D8<sub>8</sub> (Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B). Em alguns sistemas binários Me–Si (por exemplo, Ti-Si, Hf-Si), a fase com estequiometria Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> é estável na estrutura hexagonal D8<sub>8</sub>, enquanto em diversos outros (p.ex., Ta-Si, Nb-Si, Cr-Si, Cr-B) a fase é estável em suas modificações estruturais tetragonais (D8<sub>m</sub> e D8<sub>1</sub>, também conhecidas como T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>) (MASSALSKI, 1990). Em estudos experimentais de sistemas Me-Si-B desenvolvidos pelo grupo de termodinâmica computacional do LOM-EEL-USP, particularmente para Me = Mo, Nb, Ta e V (NUNES, 1997; PINTO Jr, 2003; RAMOS, 2005; LIMA, 2004) onde a fase Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> tem estrutura tetragonal do tipo T<sub>1</sub> ou T<sub>2</sub>, a estrutura hexagonal D8<sub>8</sub> é estabilizada pela adição de B nas ligas de composições próximas à estequiometria Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B. No trabalho desenvolvido por Nowotny e Wittmann (1958), é importante ressaltar que a fase D8<sub>8</sub> pode ter sido estabilizada por outros elementos intersticiais (O, N, C), devido a baixa pureza do B (96,35%) ou ao uso de cadinho de grafite em seus experimentos.

Quanto à projeção *liquidus* deste sistema, não foram encontradas informações experimentais na literatura. Chad (2008) realizou experimentos para a determinação da seção isotérmica a  $1200^{\circ}$ C e da projeção *liquidus* obtendo informações confiáveis das relações de fases na região rica em Cr deste ternário, conforme Figuras 3.15 e 3.16. Os resultados de Chad (2008), apesar de ser da seção isotérmica a  $1200^{\circ}$ C e não a  $1300^{\circ}$ C, sugerem que a fase ternária indicada por D8<sub>8</sub> na Figura 3.14 não é estável nesse sistema e, portanto, as relações de fases ali representadas devem ser alteradas. O sistema Cr-Si-B será, então, otimizado com base nos resultados obtidos por Chad (2008) e os binários reportados na literatura como exposto acima.

Será adotado neste trabalho, para ficar de acordo com os ternários Me-B-Si apresentados na literatura, que o Cr fique posicionado do lado esquerdo, o Si do lado direito e o B na parte superior do diagrama de fases ternário.



Figura 3.15 - Seção isotérmica parcial do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr a 1200°C. Adaptado de Chad (2008).



Figura 3.16 - Projeção *liquidus* parcial do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr. Adaptado de Chad (2008).

# 3.3 AVALIAÇÃO CRÍTICA TERMODINÂMICA E O PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO

Como já observado anteriormente, para o cálculo termodinâmico de diagramas de fases, é necessário se ter determinado as equações de energia de Gibbs de todas as fases que compõem o sistema de interesse. A metodologia CALPHAD sugere a determinação e ajuste das equações de energia livre das fases do sistema a partir de dados experimentais termodinâmicos e de dados experimentais de diagramas de fases. Através da comparação destes dados experimentais e os mesmos dados obtidos através de cálculos, pode-se determinar os coeficientes das equações de energia de Gibbs.

A Figura 3.1 apresenta os vários passos envolvidos em uma avaliação crítica termodinâmica, utilizando a metodologia CALPHAD, na qual se inclui o processo de otimização. De uma maneira simplificada, podemos dizer que o processo de avaliação crítica termodinâmica pode ser dividido em três etapas principais, detalhadas a seguir.

### 3.3.1 Escolha dos Modelos das Fases

Baseando-se em dados experimentais próprios ou obtidos da literatura, com respeito à cristalografia das fases (tipo de estrutura, posições equivalentes, parâmetros de rede, tipos de defeitos e outros), pode-se escolher o modelo termodinâmico mais adequado para cada fase.

Um exemplo típico da importância deste tipo de informação é para o modelo de sub-redes. Posições cristalograficamente equivalentes (mesma posição Whykoff, mesmo número de coordenação) podem ser tratadas como uma única sub-rede. Em alguns casos, para se simplificar o modelo termodinâmico, conjuntos de posições equivalentes com número de coordenação similar são combinados e tratados também como uma única subrede. Ao contrário, não é aconselhável se tratar de modo diferente átomos em posições cristalograficamente equivalentes.

No programa Thermo-Calc, esta etapa (escolha dos modelos) deve dar origem a um arquivo do tipo SETUP.TCM (neste trabalho: Setup\_Cr-Si-B.TCM, apresentado no Apêndice 2), contendo todos os modelos termodinâmicos das fases do sistema, incluindo as variáveis a serem otimizadas (coeficientes).

#### 3.3.2 Seleção dos Dados Experimentais

Nesta etapa, fazem-se uma seleção dos dados experimentais termodinâmicos e de diagramas de fases, disponíveis na literatura. Podemos ainda determiná-los experimentalmente, quando os dados de interesse não estiverem disponíveis na literatura ou, ainda, fazer estimativas quando não for possível determiná-los experimentalmente. No programa Thermo-Calc, estas informações são armazenadas em um arquivo de dados experimentais do tipo [nome do arquivo].POP (neste trabalho: CR-SI-B.POP, apresentado no Apêndice 3), para serem utilizadas posteriormente no processo de otimização (Módulo PARROT – Thermo-Calc).

### 3.3.3 Processo de Otimização

O desenvolvimento deste item foi baseado na compilação publicada por Ferreira (2003).

Finalmente temos o processo de otimização propriamente dito. É nesta etapa que os coeficientes das equações de energia de Gibbs (definidos no arquivo SETUP.TCM), são alterados iterativamente, de modo a se minimizar o erro entre os valores calculados e os obtidos experimentalmente ou da literatura (definidos no arquivo [nome do arquivo].POP).

A base do processo de otimização é o método de mínimos quadrados. A seguir serão apresentadas algumas informações acerca do método de mínimos quadrados, relevantes para o avaliador durante o processo de otimização termodinâmica.

Iniciando-se pela definição do erro, teremos:

$$(F_i(V_j, \operatorname{var}_{ki}) - \exp_i). peso_i = v_i$$
  $i = 1...n, \quad j = 1...m$  (3.93)

onde  $F_i(V_j, \operatorname{var}_{ki})$  é o valor calculado para o experimento *i*, em função dos coeficientes otimizáveis  $V_j$  e das variáveis independentes  $\operatorname{var}_{ki}$  (temperatura, composição, pressão...), exp<sub>i</sub> é o valor experimental, *peso<sub>i</sub>* o peso do experimento e  $v_i$  o erro obtido.

A condição de melhor ajuste dos coeficientes otimizáveis  $V_i$  é :

$$\sum_{i=1}^{\infty} v_i^2 = Minimo \qquad \left(com\ respeito\ a\ V_j\right) \tag{3.94}$$

Como durante o processo de otimização termodinâmica, na maioria das vezes, trabalhamos com diferentes tipos de experimentos, os erros absolutos não podem ser comparados. Além disto, erros de diferentes dimensões não podem ser adicionados, comprometendo a utilização da Equação (3.94). Este problema é contornado utilizando-se

o erro relativo (adimensional), que é obtido dividindo-se o erro absoluto pelo respectivo erro experimental admitido.

Então, os algoritmos de otimização, de uma maneira resumida, consistem na determinação do mínimo, através de correções sucessivas nos coeficientes otimizáveis, considerando a Equação (3.94). Para exemplificar, a equação do erro, em um caso linear é dada por:

$$v_i (V_j, \operatorname{var}_{ki}) \approx v_i^0 (V_j^0, \operatorname{var}_{ki}) + \sum_{l=1}^m \frac{\partial v_i}{\partial V_l} \Delta V_l$$
(3.95)

Deste modo, o erro passa a ser função dos coeficientes iniciais e das correções. Torna-se então evidente a necessidade de valores iniciais para os coeficientes. Se estes valores iniciais estiverem muito longe dos valores finais, a convergência se torna difícil.

Inicia-se o processo de otimização a partir dos valores iniciais. As correções nos coeficientes são feitas iterativamente (programa PARROT-Thermo-Calc), para minimizar os erros, até que estes fiquem abaixo de um dado limite, o que caracteriza o fim desta etapa na otimização. O término de uma etapa de otimização não caracteriza, necessariamente, o fim do processo de otimização e sim que para esta etapa este é o melhor ajuste encontrado para os valores iniciais (ou prévios) dos parâmetros, experimentos e pesos selecionados. Caso não se obtenha um resultado satisfatório, o processo deve ser repetido tantas vezes quanto necessário. Assim, para a análise do avaliador, algumas ferramentas bastante úteis serão apresentadas a seguir com mais detalhes.

(*i*) A medida do ajuste entre os coeficientes obtidos e os dados experimentais, em cada etapa da otimização, pode ser dada pelo erro quadrado médio EQM, definido por:

$$EQM = \sum_{i=1}^{n} \frac{v_i^2}{(n-m)}$$
(3.96)

 (*ii*) A precisão da medida dos coeficientes calculados é dada pela raiz quadrada do erro quadrado médio (RSD).

Deste modo, durante o processo, entre uma otimização e outra, o avaliador deverá dar pesos aos experimentos, em função da confiabilidade dos dados, dos erros relatados (EQM, RSD), da evolução dos coeficientes, do diagrama obtido, etc., a fim de conduzir o processo de otimização de modo adequado. O fim deste processo ocorrerá quando se reproduzir simultaneamente e satisfatoriamente os dados experimentais, com baixos valores de EQM e RSD.

O tempo gasto neste processo dependerá dos valores iniciais, de possíveis contradições entre os diversos experimentos, dos pesos dados aos experimentos e da complexidade do próprio sistema em estudo. Concluindo, o avaliador exerce um papel fundamental na escolha das informações experimentais e coeficientes iniciais e, durante o processo de otimização, na atribuição de pesos aos experimentos. Sundmam et al. (1999) e Lukas, Fries e Sundman (2007), apresentam várias sugestões para realização de uma boa otimização, das quais podemos citar:

1) Verificar possíveis contradições entre dados experimentais. As mais óbvias são aquelas que apresentam diferentes valores para a mesma quantidade. Neste caso o avaliador deverá optar por uma delas, baseando-se, por exemplo, na precisão da técnica utilizada para cada caso, na possibilidade de contaminação, etc. Esta escolha deve ser fundamentada no relatório de otimização. Em alguns casos, as contradições podem aparecer apenas após o início da otimização. De qualquer modo, também neste caso, uma avaliação detalhada deve ser adotada;

- 2) A atribuição de pesos naturalmente levará a um conjunto de experimentos que terão maior influência no resultado final (conjunto crítico de experimentos). Devemos, entretanto, ter cuidado na escolha destes. Alguns pontos devem ser considerados: A confiabilidade da técnica e a concordância entre medidas independentes e/ou obtidos por diferentes técnicas;
- Para dados que são únicos, como temperatura de equilíbrios invariantes, entalpias de formação e entropias de formação, deve-se selecionar o melhor valor antes do início da otimização. Entretanto, estes valores podem ser mudados se novas informações surgirem durante a otimização;
- Valores que dependem continuamente de uma variável de estado como temperatura ou composição, devem ser usados para otimização sem tratamento prévio de suavização ou substituição por valores médios;
- Os experimentos excluídos do processo de otimização devido a contradições não devem ser totalmente retirados. Eles devem ser lançados em gráfico com os experimentos aceitos e comparados com o resultado da otimização;
- A checagem visual dos diagramas obtidos é uma ferramenta que deve sempre ser utilizada;
- Faça uso de informações negativas, como por exemplo: aquela fase não deve existir em uma dada temperatura e região;
- A soma dos erros dada pelo método de mínimos quadrados é também uma ferramenta importante, embora não deva ser utilizada como critério único;
- 9) Entretanto, algumas vezes, mesmo sendo adequada a descrição dos binários, a extrapolação para sistemas de ordem superior (ternário) pode não ser satisfatória. Neste caso o ternário pode ser utilizado para melhorar a descrição do binário;

- 10) Deve-se analisar se os parâmetros obtidos são plausíveis, quanto à magnitude e ao sinal. Por exemplo, se um valor grande para o coeficiente relacionado com a entropia é obtido, pode ser uma indicação de que algo está errado. Uma alternativa é a comparação com dados experimentais de outras fases semelhantes e/ou estimativas;
- Alguns equilíbrios podem não convergir ou convergir para valores muito diferentes dos experimentos. Neste caso é aconselhável usar peso zero para estes equilíbrios e continuar a otimização. Quando possível, deve-se retornar com estes experimentos;
- Pode-se otimizar por partes, mantendo os parâmetros de algumas fases fixos e otimizando os outros;
- Quando verificar que os ajustes relacionados a uma dada fase já estão razoáveis, o avaliador pode manter os parâmetros destas fases fixos e otimizar os outros;
- 14) Uma medida da significância de cada coeficiente é dada pelo desvio padrão médio do coeficiente, RSD, listado para cada coeficiente otimizado (programa PARROT-Thermo-Calc). Esta medida é importante apenas no fim da otimização e após a otimização seguinte ter convergido quase que imediatamente depois do arredondamento final de cada coeficiente. Ela significa que o parâmetro pode ser mudado de ± RSD sem mudar a soma dos erros mais do que uma unidade. Um valor alto de RSD sugere que a variável não foi bem determinada. O RSD para todos os coeficientes deve ser menor que 0,5 em uma avaliação aceitável. A existência de variáveis com RSD maiores que 1 sugere que muitas variáveis foram utilizadas. A variável com maior RSD não é necessariamente a que deve ser removida, mas é a mais provável;
- 15) Com certeza, por várias vezes, não necessariamente na ordem, o avaliador deverá considerar os pontos acima ou outros. Pode-se, ainda, tentar outros modelos para

as fases, aumentar ou reduzir o número de parâmetros, ou outras alternativas (ver Figura 3.1);

- Finalmente, quando o ajuste parecer adequado, uma última otimização deverá ser feita com todos os experimentos e seus respectivos pesos;
- 17) Remova os dígitos não significantivos. Coeficientes com muitos dígitos dão a impressão que são muito bem determinados, embora, de fato, apenas os primeiros dígitos sejam significantivos. Um bom método de arredondamento, que não provoca a perda do ajuste aos experimentos, é: selecionar o coeficiente com maior desvio padrão relativo (RSD), arredondá-lo e reotimizar os outros coeficientes. Isto deve ser repetido até que todos os coeficientes tenham sido arredondados para o número apropriado de dígitos significantivos.

De uma maneira mais simplificada, as sugestões abaixo servem como um guia inicial para uma boa condução do processo de otimização (SUNDMAN, 1999; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007):

- Use inicialmente tão poucos experimentos quanto possível para obter um ajuste geral razoável. As informações de equilíbrios invariantes são bastante úteis nesta etapa;
- Quando existirem informações disponíveis, use equilíbrios invariantes metaestáveis. Eles podem ser estimados excluindo-se algumas fases. Estes equilíbrios estimados devem ser excluídos posteriormente;
- Se você tem 100 medidas de atividade e 10 pontos de diagramas de fases, você pode ter que reduzir o peso dos experimentos de atividade;
- Pode ser interessante excluir algumas ou todas as fases intermediárias inicialmente e otimizar apenas a fase líquida e as fase terminais (para os componentes puros). No

estágio final da otimização é interessante se calcular o diagrama metaestável com somente estas fases, para garantir que os parâmetros obtidos não tenham gerado uma solubilidade metaestável com comportamento estranho;

- Quando a fase líquida e algumas soluções tiverem um bom ajuste, as variáveis otimizáveis destas fases podem ser fixadas e as variáveis das fases intermediárias otimizadas;
- Quando fases aparecem em locais errados podemos resolver o problema utilizando experimentos com a força motriz desta fase negativa;
- Verifique, durante a otimização, se as variáveis otimizadas estão variando dentro de faixas aceitáveis de valores. Quando a variável começa a ter mudanças grandes de magnitude no estágio final de otimização, o avaliador deverá reconsiderar os pesos dos experimentos e se estão sendo utilizados muitos parâmetros;
- Quando o ajuste parecer adequado, uma última otimização deverá ser feita com todos os experimentos e seus respectivos pesos.

Neste trabalho foi usado o pacote de programas Thermo-Calc (Versão S), desenvolvido no Royal Institut of Technology – Stockholm – Suécia, que é dividido em módulos conforme a sua utilização.

# 3.4 AVALIAÇÃO CRÍTICA DO SISTEMA Cr-Si-B

Este item apresentará inicialmente uma breve revisão dos binários Cr-Si, Cr-B e Si-B que compõem o ternário Cr-Si-B. Posteriormente serão apresentadas as informações mais importantes do ternário, relevantes ao trabalho. Existem diferentes versões de otimizações dos binários Cr-Si, Cr-B e Si-B disponíveis na literatura. Normalmente, busca-se verificar qual a melhor versão de cada binário que serviria de base para a modelagem do ternário. Entretanto, para iniciar a otimização foi mudada a estratégia seguindo as descrições existentes para os binários Cr-Si e Cr-B disponíveis no banco de dados da versão 2.1 SSOL2 do SGTE (SGTE, 2002), tentando manter a compatibilidade dos resultados com essa base de dados e verificando quais os pontos críticos para a modelagem do ternário. Os coeficientes para o sistema Si-B nas versões iniciais não foram considerados, pois não constavam no banco de dados SSOL2 e a região de interesse inicial ser a região rica em Cr.

#### 3.4.1 Sistema binário Cr-Si

Na Figura 3.17 são comparados o binário Cr-Si calculado com os coeficientes do SSOL2 e este mesmo diagrama na versão atualmente aceita (MASSALSKI, 1990), este último também mostrado na Figura 3.8. Os coeficientes contidos na base de dados SSOL2 são baseados em trabalhos não publicados na literatura. De uma forma geral, o diagrama proposto em Massalski (1990) é razoavelmente bem reproduzido pelo diagrama calculado.

Observa-se que o ponto de fusão do Cr diverge de 44°C, sendo de 1863°C nos diagramas contendo cromo e publicados em Massalski (1990) e de 1907°C na base de dados SSOL2. Como discutido por Campbell e Kattner (2002), o valor de 1907°C deve ser aceito com o intuito de manter a compatibilidade com a maioria das bases de dados termodinâmicas. No binário Cr-Si usando a base de dados SSOL2 (SGET, 2002), a fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> já é considerada como a única estável e de estequiometria 5:3, o que está de acordo

com as evidências experimentais encontradas por Chad (2008) e por medida de DTA realizada neste trabalho. As composições da fase líquida nas transformações invariantes também se aproximam daquelas sugeridas por Chad (2008).



Figura 3.17 - Diagramas de fases dos sistemas binários Cr-Si, (a) diagrama atualmente aceito (MASSALSKI, 1990); (b) diagrama calculado usando a base de dados SSOL2 (SGTE, 2002).

Existe uma nova base de dados para o sistema Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1994), versão 4.9 SSOL4 (SGTE, 2008) em que os coeficientes do sistema Cr-Si não foram alterados significativamente, pois os valores contidos na base SSOL2 eram de uma versão preliminar (não publicada) dos valores finais publicados em Coughanowr, Ansara e Lukas (1998).

### 3.4.2 Sistema binário Cr-B

Na Figura 3.18 são comparados o binário Cr-B calculado com os coeficientes do SSOL2 e este mesmo diagrama na versão atualmente aceita (MASSALSKI, 1990), este

último também mostrado na Figura 3.12. Os coeficientes contidos na base de dados SSOL2 correspondente ao binário Cr-B são baseados em trabalhos não publicados na literatura. De uma forma geral, o diagrama proposto em Massalski (1990) também é razoavelmente bem reproduzido pelo diagrama calculado.

Quanto ao binário Cr-B, o modelo substitucional foi usado na base de dados SSOL2 para descrever a solubilidade de B no Cr o que não está de acordo com o modelo aceito para descrever esta solubilidade. Entretanto, como a utilização deste banco de dados é apenas para realizar uma investigação inicial, isto não provoca mudança substancial no diagrama calculado.



Figura 3.18 - Diagramas de fases dos sistemas binários Cr-B, (a) diagrama atualmente aceito (MASSALSKI, 1990); (b) diagrama calculado usando a base de dados SSOL2 (SGTE, 2002).

#### 3.4.3 Sistema binário Si-B

O sistema Si-B foi otimizado por Fries e Lukas (1998), Zaitsev e Kodentsov (2001), Fiorani e Coelho (2006) e Chen (2009). Fiorani e Coelho (2006) otimizaram

novamente o sistema binário Si-B, porque Fries e Lukas (1998) não levaram em consideração experimentos da região rica em Si e Zaitsev e Kodentsov (2001) não levaram em consideração experimentos da região rica em B. Apesar de Chen (2009) também ter publicado os coeficientes da otimização do Si-B utilizados na avaliação termodinâmica do sistema B-C-Si, o diagrama Si-B calculado não será apresentado devido a erros na divulgação de seus valores. Os coeficientes publicados por Fries e Lukas (1998) foram adotados no cálculo termodinâmico do ternário Cr-Si-B, neste trabalho.



Figura 3.19 - Adaptação do diagrama de fases Si-B calculado por Fries e Lukas (1998).

## 3.4.4 Sistema ternário Cr-Si-B

Não foi encontrada nenhuma informação na literatura sobre a modelagem termodinâmica para este sistema. Foram consideradas as informações experimentais de Chad (2008) para a projeção *liquidus* do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr, Tabela 3.11 e Figuras 3.16 e 3.20.

	Composição	Intervalo de Composição Real					
Amostra	Nominal	Perda em Cr	Perda em Si	Perda em B			
	(%at.)	(%at.)	(%at.) (2)	(%at.) (%			
AC-1	90Cr2Si8B	89,9Cr2Si8,1B	90,7Cr1,3Si8,0B	91,7Cr2Si6,3B			
AC-2	87Cr6,5Si6,5B	86,9Cr6,5Si6,6B	87,5Cr5,9Si6,6B	88,3Cr6,6Si5,1B			
AC-3	84Cr13Si3B	83,9Cr13,1Si3B	84,5Cr12,5Si3B	85,3Cr13,2Si1,5B			
AC-4	80Cr10Si10B	79,9Cr10Si10,1B	80,5Cr9,4Si10,1B	81,4Cr10,2Si8,4B			
AC-5	80Cr3Si17B	79,9Cr3Si17,1B	80,5Cr2,4Si17,1B	81,3Cr3,1Si15,6B			
AC-6	78Cr9Si13B	77,9Cr9Si13,1B	78,4Cr8,5Si13,1B	79,1Cr9,1Si11,8B			
AC-7	75Cr6Si19B	74,8Cr6Si19,2B	76Cr4,8Si19,2B	77,5Cr6,2Si16,3B			
AC-8	72Cr3Si25B	71,9Cr3Si25,1B	72,5Cr2,3Si25,2B	73,4Cr3,1Si23,5B			
AC-9	75Cr12Si13B	74,9Cr12,1Si13B	75,3Cr11,7Si13B	75,7Cr12,1Si12,2B			
AC-10	78Cr13Si9B	77,8Cr13,1Si9,1B	79,7Cr11,1Si9,2B	82,5Cr13,7Si3,8B			
AC-11	77Cr20Si3B	76,7Cr20,2Si3,1B	78,6Cr18,3Si3,1B	81,4Cr21,1Si2,5B			
AC-12	75Cr21Si4B	74,8Cr21,1Si4,1B	75,9Cr20Si4,1B	77,4Cr21,7Si0,9B			
AC-13	70Cr27Si3B	69,9Cr27,1Si3B	70,4Cr26,6Si3B	71Cr27,4Si1,6B			
AC-14	70Cr20Si10B	69,9Cr20Si10,1B	70,3Cr19,6Si10,1B	70,7Cr20,2Si9,1B			
AC-15	70Cr10Si20B	69,7Cr10,1Si20,2B	71,2Cr8,4Si20,4B	73,4Cr10,5Si16,1B			
AC-16	67Cr6Si27B	66,8Cr6,1Si27,1B	67,6Cr5,1Si27,3B	68,3Cr6,2Si25,3B			
AC-17	65Cr19Si16B	64,8Cr19,1Si16,1B	65,4Cr18,5Si16,1B	66,1Cr19,3Si14,6B			
AC-18	64Cr30Si6B	63,9Cr30,1Si6B	64,3Cr29,7Si6B	64,7Cr30,3Si5B			
AC-19	60Cr30Si10B	59,9Cr30Si10,1B	60,1Cr29,9Si10B	60,2Cr30,1Si9,7B			
AC-20	62Cr26Si12B	61,9Cr26,1Si12B	62,3Cr25,7Si12B	62,7Cr26,3Si11B			
AC-21	62Cr23Si15B	61,9Cr23,1Si15B	62,3Cr22,7Si15B	62,7Cr23,3Si14B			
AC-22	63Cr21Si16B	62,3Cr21,4Si16,3B	65,1Cr18,3Si16,6B	68,9Cr23Si8,1B			
AC-23	64Cr14Si22B	63,6Cr14,2Si22,2B	65,1Cr14,3Si20,6B	67,1Cr9,8Si23,1B			

Tabela 3.11 - Intervalo de composição calculado para cada amostra no estado bruto de fusão(as cast) de Chad (2008), considerando a perda de massa após a fusão.

Composição calculada da amostra (%at.), considerando que toda a perda de massa esteja associada à perda de: <sup>(1)</sup> cromo; <sup>(2)</sup> silício; e <sup>(3)</sup> boro, após a fusão.



Figura 3.20 - Projeção *liquidus* do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr com os pseudobinários Cr<sub>3</sub>Si-CrB e αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1)-CrB relatadas por Chad (2008).

### 3.5 MODELOS TERMODINÂMICOS ADOTADOS PARA O SISTEMA Cr-Si-B

Neste item são apresentados, de forma mais detalhada, os modelos termodinâmicos adotados para todas as fases estáveis no sistema ternário Cr-Si-B, incluindo aquelas dos respectivos binários. Esses modelos resultam em funções analíticas que descrevem as energias de Gibbs das fases, e contêm os coeficientes ajustáveis que foram submetidos ao processo de otimização no presente trabalho. Os modelos para cada fase são escolhidos com base em suas estruturas cristalinas, mais precisamente com base nas posições Wyckoff para os átomos nessas estruturas. Em cada fase, as posições Wyckoff formam a base para o que chamamos aqui de "modelo expandido" considerando que cada posição cristalográfica corresponde a uma situação energética específica que deve, em princípio, ser descrita por um parâmetro próprio. Entretanto, esse modelo é normalmente "reduzido", quando se consideram energeticamente equivalentes grupos de posições Wyckoff ocupadas por um mesmo tipo de átomo.

Algumas fases, como por exemplo, a fase líquida L, são comuns a todos os binários. Seus modelos, apresentados nesta seção, incluem os modelos adotados nos binários, com eventuais adaptações para compatibilizá-los com a descrição dessas fases no ternário Cr-Si-B ou com os modelos adotados para fases equivalentes em outros sistemas ternários já otimizados pelo grupo de termodinâmica computacional do LOM-EEL-USP. Na Tabela 3.12, são apresentados os nomes escolhidos para as fases, detalhes de suas estruturas cristalográficas com seus "modelos expandidos" e os "modelos reduzidos", estes últimos adotados no presente trabalho.
Tabela 3.12 - Detalhes da estrutura cristalina das fases sólidas do sistema Cr-Si-B e modelos que as descrevem (VILLARS; CALVERT, 1991) e (VILLARS; CALVERT, 1997).

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posições Wyckoff	Modelo expandido	Modelo adotado
Cr <sub>SS</sub> (BCC_A2)	W	Im-3m (229)	cI2	Cr,Si = 2a B,Va = 6b	(Cr,Si) <sub>2</sub> (B,Va) <sub>6</sub>	(Cr,Si) <sub>1</sub> (B,Va) <sub>3</sub>
B <sub>SS</sub> (β-Rhombo_B)	В	<i>R</i> -3 <i>m</i> (166)	hR105	(1)		$^{(2)}$ (B) <sub>93</sub> (B,Si) <sub>12</sub>
Si <sub>SS</sub> (Diamond_A4)	C (diam)	Fd-3m O2 (227)	cF8	Si,B = 8 <i>a</i>	(Si,B) <sub>8</sub>	(Si,B) <sub>1</sub>
Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>3</sub> Si	Pm-3n (223)	cP8	Si,Cr = 2a Cr,Si = 6c	(Cr,Si) <sub>6</sub> (Si,Cr) <sub>2</sub>	(Cr,Si) <sub>3</sub> (Si,Cr) <sub>1</sub>
$\alpha Cr_5 Si_{3-x}B_x (T1)^{(5)}$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	I4/mcm (140)	tI32	Cr1 = 16k Si1,B1 = 8h Cr2 = 4b Si2,B2 = 4a	(Cr) <sub>16</sub> (Cr) <sub>4</sub> (Si,B) <sub>8</sub> (Si,B) <sub>4</sub>	(Cr) <sub>4</sub> (Cr) <sub>1</sub> (Si,B) <sub>3</sub>
CrSi	FeSi	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3 (198)	cP8	Cr = 4a Si = 4a	(Cr) <sub>4</sub> (Si) <sub>4</sub>	$(Cr)_1(Si)_1$
CrSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	<i>P</i> 6 <sub>2</sub> 22 (180)	hP9	Cr,Si = 3d Si,Cr = 6j	(Cr,Si) <sub>3</sub> (Si,Cr) <sub>6</sub>	(Cr,Si) <sub>1</sub> (Si,Cr) <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> B	CuAl <sub>2</sub>	<i>I4/mcm</i> (140)	<i>tI</i> 12	Cr = 8h B = 4a	$(Cr)_8(B)_4$	$(Cr)_2(B)_1$
$Cr_5B_{3-y}Si_y$ (T2) <sup>(6)</sup>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	I4/mcm (140)	tI32	Cr1 = 16l B1,Si1 = 8h Cr2 = 4c B2 = 4a	(Cr) <sub>16</sub> (Cr) <sub>4</sub> (B,Si) <sub>8</sub> (B) <sub>4</sub>	(Cr) <sub>5</sub> (B,Si) <sub>2</sub> (B) <sub>1</sub>
CrB	CrB	<i>Cmcm</i> (63)	<i>oC</i> 8	Cr = 4c $B = 4c$	$(Cr)_4(B)_4$	$(Cr)_1(B)_1$
Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Immm (71)	<i>oI</i> 14	Cr1 = 2c B1 = 4g Cr2 = 4g B2 = 4h	$(Cr)_2(Cr)_4(B)_4(B)_4$	(Cr) <sub>3</sub> (B) <sub>4</sub>
CrB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	P6/mmm (191)	hP3	Cr = 1a B = 2d	$(Cr)_1(B)_2$	$(Cr)_1(B)_2$
CrB <sub>4</sub> <sup>(3)</sup>	CrB <sub>4</sub>	<i>Immm</i> (71)	<i>oI</i> 10	B = 8l Cr = 2a	$(Cr)_2(B)_8$	$(Cr)_1(B)_4$
B <sub>n</sub> Si	В	<i>R</i> -3 <i>m</i> (166)	hR12	- <sup>(4)</sup>		$^{(2)}$ (B) <sub>61</sub> (Si) <sub>1</sub> (B,Si) <sub>8</sub>
B <sub>3</sub> Si	B <sub>4</sub> C	<i>R</i> -3 <i>m</i> (166)	hR14	- <sup>(1)</sup>		$^{(2)}$ (B) <sub>6</sub> (Si) <sub>2</sub> (B,Si) <sub>6</sub>
B <sub>6</sub> Si	SiB <sub>6</sub>	Pnnm (58)	oP340	_ (1)		$^{(2)}$ (B) <sub>210</sub> (Si) <sub>23</sub> (B.Si) <sub>48</sub>

<sup>(1)</sup> Posições Wyckoff intencionalmente suprimidas para estas fases. Lista completa em Villars e Calvert (1991).

<sup>(2)</sup> Modelos sugeridos por Fries e Lukas (1998).

<sup>(3)</sup> (VILLARS; CENZUAL, 2008).

<sup>(4)</sup> Posições Wyckoff intencionalmente suprimidas para estas fases. Lista completa em Villars e Calvert (1997).

<sup>(5)</sup> O valor de x varia de 0 a  $x_{máx}$ , onde  $x_{máx}$  depende da máxima solubilidade de boro na fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1).

<sup>(6)</sup> O valor de y varia de 0 a  $y_{máx}$ , onde  $y_{máx}$  depende da máxima solubilidade de silício na fase  $Cr_5B_3$  (T2).

#### **3.5.1** Componentes puros

Para a descrição da energia livre de Gibbs dos componentes puros, os elementos Cr, Si e B, nas suas formas estáveis ( ${}^{\circ}G_{i}^{SER}$ ) e metaestáveis ( ${}^{\circ}G_{i}^{\alpha}$ ) são utilizadas as funções propostas pelo SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) (DINSDALE, 1991). A forma geral destas equações é:

$${}^{o}G_{i}^{\gamma} - {}^{o}H_{i}^{SER} = \mathbf{a} + \mathbf{bT} + \mathbf{cT}\ln(\mathbf{T}) + \mathbf{dT}^{2} + \mathbf{eT}^{3} + \mathbf{fT}^{-1}, \qquad (3.97)$$

em que <sup>o</sup> H<sub>i</sub><sup>SER</sup> é a entalpia do elemento "i" na sua forma mais estável a 298,15 K, e **SER** (*Stable Element Reference*) é a referência para o elemento estável.

#### 3.5.2 Modelos para as fases estequiométricas

No sistema Cr-Si-B, são considerados estequiométricos os compostos CrSi, Cr<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB<sub>2</sub> e CrB<sub>4</sub>. As estruturas cristalinas desses compostos estequiométricos sugerem o uso de múltiplas sub-redes para seus modelos:

- (i) para CrSi:  $(Cr)_4(Si)_4$ ;
- (ii) para  $Cr_2B$ :  $(Cr)_8(B)_4$ ;
- (iii) para CrB:  $(Cr)_4(B)_4$ ;
- (iv) para  $Cr_3B_{4:}(Cr)_2(Cr)_4(B)_4(B)_4;$
- (v) para  $CrB_{2:}(Cr)_1(B)_2$ ; e
- (vi) para  $CrB_4$ :  $(Cr)_2(B)_8$ .

Considerando as posições ocupadas pelos mesmos elementos como sendo energeticamente equivalentes, e reduzindo os coeficientes estequiométricos aos seus menores inteiros, são obtidos os modelos reduzidos adotados neste trabalho. Assim, as energias de Gibbs dos compostos estequiométricos são descritas pelas seguintes equações:

- CrSi:  $(Cr)_1(Si)_1$  $\mathbf{G}_{Cr:Si}^{CrSi} = {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Cr}^{BCC\_A2} + {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Si}^{Diam} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Cr:Si}^{CrSi}, \qquad (3.98)$
- $\bullet \quad \operatorname{Cr}_{2}B: (\operatorname{Cr})_{2}(B)_{1}$   $\mathbf{G}_{\operatorname{Cr}:B}^{\operatorname{Cr}_{2}B} = 2 \, {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\operatorname{Cr}}^{\operatorname{BCC}_{A2}} + \, {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{B}^{\beta_{\operatorname{Rhombo}_{B}}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\operatorname{Cr}:B}^{\operatorname{Cr}_{2}B}, \qquad (3.99)$
- $\operatorname{CrB}: (\operatorname{Cr})_{1}(B)_{1}$  $G_{\operatorname{Cr:B}}^{\operatorname{CrB}} = {}^{\mathrm{o}}G_{\operatorname{Cr}}^{\operatorname{BCC}_{A2}} + {}^{\mathrm{o}}G_{\operatorname{B}}^{\beta_{\operatorname{Rhombo}_{B}}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}G_{\operatorname{Cr:B}}^{\operatorname{CrB}},$ (3.100)
- $\bullet \qquad \operatorname{Cr}_{3}B_{4:}(\operatorname{Cr})_{3}(B)_{4}$

$$G_{Cr;B}^{Cr_{3}B_{4}} = 3 \, {}^{o}G_{Cr}^{BCC_{A2}} + 4 \, {}^{o}G_{B}^{\beta_{c}Rhombo_{B}} + \Delta_{f}^{o}G_{Cr;B}^{Cr_{3}B_{4}}, \qquad (3.101)$$

- $\bullet \quad \operatorname{CrB}_{2:} (\operatorname{Cr})_{1}(B)_{2}$   $\mathbf{G}_{\operatorname{Cr:B}}^{\operatorname{CrB}_{2}} = \ {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\operatorname{Cr}}^{\operatorname{BCC}_{A2}} + 2 \ {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{B}^{\beta_{\operatorname{Rhombo}_{B}}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\operatorname{Cr:B}}^{\operatorname{CrB}_{2}}, \mathbf{e} \qquad (3.102)$
- $\operatorname{CrB}_4$ ,  $(\operatorname{Cr})_1(\operatorname{B})_4$

$$\mathbf{G}_{Cr:B_{4}}^{CrB_{4}} = {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Cr}^{BCC_{A2}} + 4 {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{B}^{\beta_{Rhombo_{B}}} + \Delta_{f}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Cr:B_{4}}^{CrB_{4}}.$$
(3.103)

Para os parâmetros relativos às energias de Gibbs dos elementos puros,  ${}^{\circ}G_{Cr}^{BCC_{A2}}$ ,  ${}^{\circ}G_{Si}^{Diam}$  e  ${}^{\circ}G_{B}^{\beta_{Rhombo_{B}}}$ , foram adotados os valores propostos pelo SGTE (DINSDALE, 1991), Apêndice 1.

Para os parâmetros relativos às energias de Gibbs de formação dos boretos,  $\Delta_{f}^{o}G_{Cr;B}^{Cr_{2}B}$ ,  $\Delta_{f}^{o}G_{Cr;B}^{CrB_{2}}$  e  $\Delta_{f}^{o}G_{Cr;B}^{CrB_{4}}$ , foram adotados os valores de Campbell e Kattner (2002). Os valores das energias de Gibbs de formação dos compostos  $\Delta_{f}^{o}G_{Cr;B}^{CrB}$  e  $\Delta_{f}^{o}G_{Cr;B}^{Cr_{3}B_{4}}$  foram modificados para permitir um melhor ajuste aos dados experimentais ternários.

Os parâmetros relativos à energia de Gibbs de formação do siliceto,  $\Delta_{f}^{o} G_{Cr:Si}^{Cr:Si}$  foi o adotado por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994).

#### 3.5.3 Modelos para as soluções

3.5.3.1 Fase líquida L - solução com uma sub-rede (Cr,Si,B)

A fase líquida L é modelada para admitir a solubilidade dos elementos Cr, Si e B, como solução substitucional desordenada, com uma sub-rede. Assim, as frações de posições dos componentes,  $y_i$ , são equivalentes às suas frações molares,  $x_i$ , e os membros extremos são coincidentes com os componentes puros, levando à seguinte expressão para a energia de Gibbs da fase líquida:

$$\mathbf{G}_{Cr,Si,B}^{L} = \mathbf{x}_{Cr}\mathbf{G}_{Cr}^{L} + \mathbf{x}_{Si}\mathbf{G}_{Si}^{L} + \mathbf{x}_{B}\mathbf{G}_{B}^{L} + \mathbf{RT}(\mathbf{x}_{Cr}\mathbf{ln}(\mathbf{x}_{Cr}) + \mathbf{x}_{Si}\mathbf{ln}(\mathbf{x}_{Si}) + \mathbf{x}_{B}\mathbf{ln}(\mathbf{x}_{B})) + {}^{E}\mathbf{G}_{Cr,Si,B}^{L}$$
(3.104)

Foram adotados os valores propostos por Dinsdale (1991) para os parâmetros relativos às energias de Gibbs dos elementos puros no estado líquido,  $G_{Cr}^{L}$ ,  $G_{Si}^{L}$  e  $G_{B}^{L}$ , apêndice 1. O termo de excesso  ${}^{E}G_{Cr,Si,B}^{L}$  é descrito como:

$${}^{E}\mathbf{G}_{C\mathbf{r},S\mathbf{i},B}^{L} = {}^{E}\mathbf{G}_{C\mathbf{r},S\mathbf{i}}^{L} + {}^{E}\mathbf{G}_{C\mathbf{r},B}^{L} + {}^{E}\mathbf{G}_{S\mathbf{i},B}^{L} + {}^{E}\mathbf{L}_{C\mathbf{r},S\mathbf{i},B}^{L}$$
(3.105)

onde a soma dos três primeiros membros do lado direito da Equação (3.105) descreve a extrapolação dos parâmetros de excesso da fase líquida L dos binários Cr-Si, Cr-B e Si-B, respectivamente, para o ternário Cr-Si-B, de acordo com o modelo de Muggianu, Gambino e Bros (1975). Os valores dos parâmetros de excesso da fase líquida nos binários foram os propostos por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994) para o Cr-Si ( ${}^{E}G_{Cr,Si}^{L}$ ); os propostos por Campbell e Kattner (2002) para o Cr-B ( ${}^{E}G_{Cr,B}^{L}$ ) e os publicados por Fries e Lukas (1998) para o B-Si ( ${}^{E}G_{Si,B}^{L}$ ), Apêndice 2, segundo as seguintes expressões:

$${}^{E}\mathbf{G}_{Cr,Si}^{L} = \mathbf{x}_{Cr}\mathbf{x}_{Si} \Big[ {}^{0}\mathbf{L}_{Cr,Si}^{L} + {}^{1}\mathbf{L}_{Cr,Si}^{L} \big( \mathbf{x}_{Cr} - \mathbf{x}_{Si} \big) \Big]$$
(3.106)

$${}^{E}G_{Cr,B}^{L} = \mathbf{x}_{Cr}\mathbf{x}_{B} \Big[ {}^{0}\mathbf{L}_{Cr,B}^{L} + {}^{1}\mathbf{L}_{Cr,B}^{L} \big(\mathbf{x}_{Cr} - \mathbf{x}_{B}\big) + {}^{2}\mathbf{L}_{Cr,B}^{L} \big(\mathbf{x}_{Cr} - \mathbf{x}_{B}\big)^{2} + {}^{3}\mathbf{L}_{Cr,B}^{L} \big(\mathbf{x}_{Cr} - \mathbf{x}_{B}\big)^{3} \Big]$$
(3.107)

$${}^{E}G_{Si,B}^{L} = x_{Si}x_{B} \Big[ {}^{0}L_{Si,B}^{L} + {}^{1}L_{Si,B}^{L} (x_{Si} - x_{B}) \Big]$$
(3.108)

O quarto termo da Equação (3.105) refere-se à interação simultânea entre os três elementos na solução, fornecendo uma correção à extrapolação dos binários, e é descrito pela equação:

$${}^{E}L_{Cr,Si,B}^{L} = x_{B}^{2}x_{Cr}x_{Si}{}^{0}L_{Cr,Si,B}^{L} + x_{B}x_{Cr}^{2}x_{Si}{}^{1}L_{Cr,Si,B}^{L} + x_{B}x_{Cr}x_{Si}^{2}{}^{2}L_{Cr,Si,B}^{L}$$
(3.109)

Os parâmetros de excesso da fase líquida no ternário Cr-Si-B,  ${}^{0}L_{Cr,Si,B}^{L}$ ,  ${}^{1}L_{Cr,Si,B}^{L}$  e  ${}^{2}L_{Cr,Si,B}^{L}$  foram otimizados no presente trabalho, onde:

$${}^{0}\mathbf{L}^{\mathrm{L}}_{\mathrm{Cr},\mathrm{Si},\mathrm{B}} = \mathrm{V90} \tag{3.110}$$

$${}^{1}\mathbf{L}_{\mathbf{Cr.Si},\mathbf{B}}^{\mathbf{L}} = \mathbf{V91} \tag{3.111}$$

$${}^{2}\mathbf{L}_{\mathrm{Cr},\mathrm{Si},\mathrm{B}}^{\mathrm{L}} = \mathrm{V92} \tag{3.112}$$

3.5.3.2 Fase Cr<sub>SS</sub> - solução com duas sub-redes (Cr,Si)<sub>1</sub>(B,Va)<sub>3</sub>

Como para fase líquida L, a fase BCC\_A2 é modelada para admitir a solubilidade dos elementos Cr, Si e B em sua estrutura. Os elementos Cr e Si formam uma solução nas posições Wyckoff 2*a* (substitucionais), enquanto os átomos de B ocupam parcialmente as posições intersticiais octaédricas 6*b*. Desta forma, nota-se que o modelo considerado diverge do modelo adotado no banco de dados SSOL2 que considera o modelo substitucional para o B na BCC\_A2. Assim, o modelo (Cr,Si)<sub>1</sub>(B,Va)<sub>3</sub> é adotado para a fase BCC\_A2, levando à seguinte expressão para sua energia de Gibbs:

$$\mathbf{G}_{m}^{BCC\_A2} = {}^{\text{ref}} \mathbf{G}_{m}^{BCC\_A2} + {}^{\text{id}} \mathbf{G}_{m}^{BCC\_A2} + {}^{\text{E}} \mathbf{G}_{m}^{BCC\_A2} = \\
= \mathbf{y}_{Cr}^{s1} \mathbf{y}_{B}^{s2} {}^{\circ} \mathbf{G}_{Cr:B}^{BCC\_A2} + \mathbf{y}_{Cr}^{s1} \mathbf{y}_{Va}^{s2} {}^{\circ} \mathbf{G}_{Cr:Va}^{BCC\_A2} + \mathbf{y}_{Si}^{s1} \mathbf{y}_{B}^{s2} {}^{\circ} \mathbf{G}_{Si:B}^{BCC\_A2} + \mathbf{y}_{Si}^{s1} \mathbf{y}_{Va}^{s2} {}^{\circ} \mathbf{G}_{Si:Va}^{BCC\_A2} + \\
+ \mathbf{RT} \Big[ \Big( \mathbf{y}_{Cr}^{s1} \ln \big( \mathbf{y}_{Cr}^{s1} \big) + \mathbf{y}_{Si}^{s1} \ln \big( \mathbf{y}_{Si}^{s1} \big) \Big) + 3 \Big( \mathbf{y}_{B}^{s2} \ln \big( \mathbf{y}_{B}^{s2} \big) + \mathbf{y}_{Va}^{s2} \ln \big( \mathbf{y}_{Va}^{s2} \big) \Big] + {}^{\text{E}} \mathbf{G}_{m}^{BCC\_A2} \quad (3.113)$$

As energias de Gibbs dos membros extremos, contendo vacâncias na segunda subrede,  ${}^{o}G_{Cr:Va}^{BCC_A2}$  e  ${}^{o}G_{Si:Va}^{BCC_A2}$ , correspondem às descrições dos elementos puros na estrutura BCC\_A2, em sua forma estável para o Cr e metaestável para o Si, dadas por Dinsdale (1991). Os outros dois membros extremos correspondem aos compostos metaestáveis SiB<sub>3</sub> e CrB<sub>3</sub> de estrutura BCC\_A2, e têm suas energias de Gibbs dadas por:

$${}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}:\mathrm{B}}^{\mathrm{BCC}\_A2} = {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{Diam}} + \mathbf{3} {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{B}}^{\beta\_\mathrm{Rhombo}\_\mathrm{B}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}:\mathrm{B}}^{\mathrm{BCC}\_A2}, \qquad (3.114)$$

$${}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr};\mathrm{B}}^{\mathrm{BCC}\_A2} = {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{BCC}\_A2} + \mathbf{3} {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{B}}^{\beta\_\mathrm{Rhombo}\_\mathrm{B}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr};\mathrm{B}}^{\mathrm{BCC}\_A2}.$$
(3.115)

O termo de excesso é dado por:

O primeiro e terceiro grupos de parâmetros na Equação (3.116) correspondem aos valores já adotados nas modelagens dos binários Cr-Si e Cr-B, respectivamente. Foram utilizados os parâmetros  ${}^{0}L_{Cr,Si:Va}^{BCC_A2}$  e  ${}^{1}L_{Cr,Si:Va}^{BCC_A2}$  propostos por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994) e o parâmetro  ${}^{0}L_{Cr:B,Va}^{BCC_A2}$  proposto por Campbell e Kattner (2002).

O último parâmetro da equação (3.116) serve para eventuais ajustes aos valores experimentais que não puderem ser promovidos pelos parâmetros anteriores, não sendo, normalmente, necessário. Este parâmetro não foi utilizado neste trabalho.

3.5.3.3 Fase Cr<sub>3</sub>Si - solução com duas sub-redes (Cr,Si)<sub>3</sub>(Si,Cr)<sub>1</sub>

A fase  $Cr_3Si$  apresenta uma região de homogeneidade confirmada pelas medidas de EDS para amostras equilibradas a 1200°C realizadas por Chad (2008) onde o teor de silício medido foi de 21,34±0,65 até 24,26±0,37 %at. Si e que está de acordo com o diagrama de fases Cr-Si atualmente aceito (MASSALSKI, 1990), (22,5 a 25,0 %at. Si).

Desta forma, para atender esta condição, a estrutura deve permitir uma substituição parcial do Si por Cr. Para ficar consistente com o modelo utilizado por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994), essa fase foi modelada com as duas sub-redes referentes às posições Wyckoff: com a primeira sub-rede (6*c*) sendo ocupada somente por Cr,Si e a segunda sub-rede (2*a*) por Si,Cr, de acordo com o modelo substitucional (Cr,Si)<sub>3</sub>(Si,Cr)<sub>1</sub>. Sua energia de Gibbs é descrita por:

$$\mathbf{G}_{m}^{Cr_{3}Si} = {}^{ref}\mathbf{G}_{m}^{Cr_{3}Si} + {}^{id}\mathbf{G}_{m}^{Cr_{3}Si} + {}^{E}\mathbf{G}_{m}^{Cr_{3}Si} = \\
= \mathbf{y}_{Cr}^{s1}\mathbf{y}_{Si}^{s2} {}^{o}\mathbf{G}_{Cr;si}^{Cr_{3}Si} + \mathbf{y}_{Cr}^{s1}\mathbf{y}_{Cr}^{s2} {}^{o}\mathbf{G}_{Cr;cr}^{Cr_{3}Si} + \mathbf{y}_{Si}^{s1}\mathbf{y}_{Si}^{s2} {}^{o}\mathbf{G}_{Si;cr}^{Cr_{3}Si} + \mathbf{y}_{Si}^{s1}\mathbf{y}_{Cr}^{s2} {}^{o}\mathbf{G}_{Si;cr}^{Cr_{3}Si} + \\
+ \mathbf{RT} \Big[ 3 \Big( \mathbf{y}_{Cr}^{s1} \ln \Big( \mathbf{y}_{Cr}^{s1} \Big) + \mathbf{y}_{Si}^{s1} \ln \Big( \mathbf{y}_{Si}^{s1} \Big) \Big) + \Big( \mathbf{y}_{Si}^{s2} \ln \Big( \mathbf{y}_{Si}^{s2} \Big) + \mathbf{y}_{Cr}^{s2} \ln \Big( \mathbf{y}_{Cr}^{s2} \Big) \Big] + {}^{E}\mathbf{G}_{m}^{Cr_{3}Si} \tag{3.117}$$

A energia de Gibbs do membro extremo  ${}^{\circ}G_{Cr_3Si}^{Cr_3Si}$  corresponde àquela do composto estável Cr<sub>3</sub>Si no binário Cr-Si. As energias de Gibbs dos membros extremos  ${}^{\circ}G_{Cr_3Si}^{Cr_3Si}$ ,  ${}^{\circ}G_{Si:Cr}^{Cr_3Si}$  e  ${}^{\circ}G_{Si:Si}^{Cr_3Si}$  são relativas aos compostos metaestáveis Cr, Si<sub>3</sub>Cr e Si, todos na estrutura cristalina da fase Cr<sub>3</sub>Si (*cP*8, vide Tabela 3.12). Suas equações são expressas por:

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr};\mathrm{Si}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}} = \mathbf{3} {}^{\circ}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{BCC}_{42}} + {}^{\circ}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{Diam}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\circ}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr};\mathrm{Si}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}}$$
(3.118)

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr};\mathrm{Cr}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}} = \mathbf{4} \; {}^{\circ}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{BCC},A2} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\circ}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr};\mathrm{Cr}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}}$$
(3.119)

$${}^{o}\mathbf{G}_{\mathrm{Si:Cr}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}} = {}^{o}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{BCC}_{2}\mathrm{A2}} + 3 {}^{o}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{Diam}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{o}\mathbf{G}_{\mathrm{Si:Cr}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}}$$
(3.120)

$${}^{o}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}:\mathrm{Si}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}} = \mathbf{4} {}^{o}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{Diam}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{o}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}:\mathrm{Si}}^{\mathrm{Cr}_{3}\mathrm{Si}}$$
(3.121)

O termo de excesso é dado por:

$$\begin{split} ^{E}G_{m}^{Cr_{3}Si} &= y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1} \left[ \left( ^{0}L_{Cr,Si:Cr}^{Cr_{3}Si} + ^{1}L_{Cr,Si:Cr}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right) + ^{2}L_{Cr,Si:Cr}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1} \left[ \left( ^{0}L_{Cr,Si:Si}^{Cr_{3}Si} + ^{1}L_{Cr,Si:Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right) + ^{2}L_{Cr,Si:Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left[ \left( ^{0}L_{Cr,Si:Si}^{Cr_{3}Si} + ^{1}L_{Cr,Si:Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right) + ^{2}L_{Cr,Si:Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left[ \left( ^{0}L_{Cr:Si}^{Cr_{3}Si} + ^{1}L_{Cr:Cr,Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right) + ^{2}L_{Cr:Cr,Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left[ \left( ^{0}L_{Si:Cr,Si}^{Cr_{3}Si} + ^{1}L_{Si:Cr,Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right) + ^{2}L_{Si:Cr,Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1}y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left( ^{0}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr_{3}Si}^{c2} - y_{Si}^{c2} \right) + ^{2}L_{Si:Cr,Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1}y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left( ^{0}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \right) + ^{2}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr_{3}Si}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1}y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left( ^{0}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \right) + ^{2}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr_{3}Si}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1}y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left( ^{0}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \right) + ^{2}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \left( y_{Cr_{3}Si}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1}y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left( ^{0}L_{Cr_{3}Si}^{Cr_{3}Si} \right) + \frac{^{2}L_{Cr_{3}Si}^{c2}y_{Si}^{s2} \left( y_{Cr_{3}Si}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1}y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left( y_{Cr_{3}Si}^{s1} + \frac{^{2}L_{Cr_{3}Si}^{c2}y_{Si}^{s2} + \frac{^{2}L_{Cr_{3}Si}^{c2}y_{Si}$$

Foram utilizados os parâmetros  ${}^{0}L_{Cr,Si:Cr}^{Cr_{3}Si}$ ,  ${}^{0}L_{Cr,Si:Si}^{Cr_{3}Si}$ ,  ${}^{0}L_{Cr:Cr,Si}^{Cr_{3}Si}$ , e  ${}^{0}L_{Si:Cr,Si}^{Cr_{3}Si}$  propostos por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994).

3.5.3.4 Fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) – solução com três sub-redes (Cr)<sub>4</sub>(Cr)<sub>1</sub>(Si,B)<sub>3</sub>

Para a descrição termodinâmica da fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1), deve-se considerar a solubilidade de B em sua estrutura a qual possui posições Wyckoff 4*b* e 16*k* para o Cr e 4*a* e 8*h* para o Si, ou seja, com o modelo reduzido (Cr)<sub>1</sub>(Cr)<sub>4</sub>(Si)<sub>1</sub>(Si)<sub>2</sub>. Apesar da possibilidade da suposição de que as posições do Cr sejam energeticamente equivalentes e

o mesmo ocorrendo para as posições do Si, o modelo de 4 sub-redes poderia ser simplificado para o modelo de 2 sub-redes  $(Cr)_5(Si)_3$ .

Como não foi encontrada informação sobre um modelo para a fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) com solubilidade de B, será criado um modelo para atendê-la. Para a solubilidade de B foi testado preliminarmente a possibilidade de substituição de átomos de Cr ou de Si pelos de B, modelos (Cr,B)<sub>5</sub>(Si)<sub>3</sub> e (Cr)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>3</sub>. Esse teste foi realizado antes de confirmarmos por microssonda eletrônica que a solubilização de B no siliceto ocorre a Cr constante. Esse último modelo foi o que levou à melhor reprodução dos dados experimentais disponíveis até aquele momento, ou seja, o B pode ocupar as posições Wyckoff 4*a* e 8*h*. Como Fernandes et al. (2002) adotaram o modelo substitucional para a fase  $\beta$ Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, de mesma estrutura que a fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), com três sub-redes (Nb)<sub>4</sub>(Nb,Si)<sub>1</sub>(Si)<sub>3</sub>, e Ferreira (2003) adotou um modelo com três sub-redes (Mo)<sub>4</sub>(Mo,Si)<sub>1</sub>(Si)<sub>3</sub> para a fase Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (vide Tabela 3.13), também foi adotado um modelo com três sub-redes (Cr)<sub>4</sub>(Cr)<sub>1</sub>(Si)<sub>3</sub>, para manter a compatibilidade dos modelos para um futuro banco de dados para os sistemas MR-Si-B.

Assim a fase foi modelada com três sub-redes de acordo com o modelo substitucional  $(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$  e sua energia de Gibbs sendo descrita por:

$$\mathbf{G}_{m}^{T1} = {}^{\text{ref}} \mathbf{G}_{m}^{T1} + {}^{\text{id}} \mathbf{G}_{m}^{T1} + {}^{\text{E}} \mathbf{G}_{m}^{T1} = 
= \mathbf{y}_{\text{Si}}^{\text{s3}} {}^{\text{o}} \mathbf{G}_{\text{Cr:Cr:Si}}^{T1} + \mathbf{y}_{\text{B}}^{\text{s3}} {}^{\text{o}} \mathbf{G}_{\text{Cr:Cr:B}}^{T1} + \mathbf{RT} \Big[ \mathbf{y}_{\text{Si}}^{\text{s3}} \ln(\mathbf{y}_{\text{Si}}^{\text{s3}}) + \mathbf{y}_{\text{B}}^{\text{s3}} \ln(\mathbf{y}_{\text{Si}}^{\text{s3}}) \Big] + 
+ \mathbf{y}_{\text{B}}^{\text{s3}} \mathbf{y}_{\text{Si}}^{\text{s3}} \Big[ \Big[ {}^{0} \mathbf{L}_{\text{Cr:Cr:B,Si}}^{T1} + {}^{1} \mathbf{L}_{\text{Cr:Cr:B,Si}}^{T1} \Big( \mathbf{y}_{\text{B}}^{\text{s3}} - \mathbf{y}_{\text{Si}}^{\text{s3}} \Big) + {}^{2} \mathbf{L}_{\text{Cr:Cr:B,Si}}^{T1} \Big( \mathbf{y}_{\text{B}}^{\text{s3}} - \mathbf{y}_{\text{Si}}^{\text{s3}} \Big)^{2} + \dots \Big] \right]$$
(3.123)

As energias livres de Gibbs dos membros extremos são definidas por:

$${}^{o}G_{Cr:Cr:Si}^{T1} = 5 {}^{o}G_{Cr}^{BCC_{A2}} + 3 {}^{o}G_{Si}^{Diam} + \Delta_{f}^{o}G_{Cr:Cr:Si}^{T1}$$
(3.124)

$${}^{o}G_{Cr:Cr:B}^{T1} = 5 {}^{o}G_{Cr}^{BCC\_A2} + 3 {}^{o}G_{B}^{\beta\_Rhombo\_B} + \Delta_{f}^{o}G_{Cr:Cr:B}^{T1}$$
(3.125)

onde para  ${}^{o}G_{Cr:Cr:Si}^{T1}$  foi usado os valores de Coughanowr, Ansara e Lukas (1994). Como não foi encontrada informação para o termo  $\Lambda_{f}^{o}G_{Cr:Cr:B}^{T1}$ , ele será determinado com base no termo  $\Lambda_{f}^{o}G_{Cr:B}^{Cr;B_{3}}$  (CAMPBELL; KATTNER, 2002), acrescido de um coeficiente que o torne diferente, segundo a seguinte função:

$$\Delta_{f}^{o} G_{Cr:Cr:B}^{T1} = \Delta_{f}^{o} G_{Cr:B}^{Cr;B_{3}} + V10$$
(3.126)

Tabela 3.13 - Detalhes da estrutura cristalina das fases sólidas de protótipo W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dos sistemas Cr-Si-B, Mo-Si, Nb-Si e Ta-Si e modelos adotados para suas descrições.

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posições Wyckoff	Modelo expandido	Modelo adotado
$\alpha Cr_{5}Si_{3}(T1)^{(1)}$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	I4/mcm (140)	tI32	Cr1 = 16k	$(Cr)_{16}(Cr)_4(Si)_8(Si)_4$	$(Cr)_4(Cr)_1(Si)_3$
				Si1 = 8h		
				Cr2 = 4b		
				Si2 = 4a		
$\alpha Cr_5Si_{3-x}B_x(T1)^{(1)}$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	I4/mcm (140)	tI32	Cr1 = 16k	(Cr) <sub>16</sub> (Cr) <sub>4</sub> (Si,B) <sub>8</sub> (Si,B) <sub>4</sub>	$(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$
				Si1,B1 = 8h		
				Cr2 = 4b		
				Si2,B2 = 4a		
$\beta Nb_5 Si_3^{(2)}$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	I4/mcm (140)	tI32	Nb2 = 16k	(Nb) <sub>16</sub> (Nb,Si) <sub>4</sub> (Si) <sub>8</sub> (Si) <sub>4</sub>	(Nb) <sub>4</sub> (Nb,Si) <sub>1</sub> (Si) <sub>3</sub>
				Si2 = 8h		
				Nb1,Si = $4b$		
				Si1 = 4a		
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> <sup>(3)</sup>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i> (140)	tI32	Mo2 = 16k	(Mo)16(Mo,Si)4(Si)8(Si)4	(Mo) <sub>4</sub> (Mo,Si) <sub>1</sub> (Si) <sub>3</sub>
				Si2 = 8h		
				Mo1 = 4b		
				Si1 = 4a		
$\beta$ Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> <sup>(4)</sup>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	I4/mcm (140)	tI32	Ta2 = 16k	(Ta) <sub>16</sub> (Ta) <sub>4</sub> (Si) <sub>8</sub> (Si) <sub>4</sub>	$(Ta)_5(Si)_3$
				Si2 = 8h		
				Ta1 = 4b		
				Si1 = 4a		

<sup>(1)</sup> Utilizado neste trabalho.

<sup>(2)</sup> (FERNANDES; COELHO; NUNES, 2000).

<sup>(3)</sup> (FERREIRA, 2003).

<sup>(4)</sup> (FERNANDES, 2009).

O parâmetro de excesso da fase T1,  ${}^{0}L^{T1}_{Cr:Cr:B,Si}$ , será otimizado, segundo a seguinte

função:

 ${}^{0}\boldsymbol{L}_{Cr:Cr:B,Si}^{T1} = + V20 + V25 \cdot T$ 

3.5.3.5 Fase CrSi<sub>2</sub> – solução com duas sub-redes (Cr,Si)<sub>1</sub>(Si,Cr)<sub>2</sub>

De acordo com o diagrama de fases Cr-Si atualmente aceito (GOKHALE; ABBASCHIAN, 1987), a fase CrSi<sub>2</sub> apresenta uma região de homogeneidade muito estreita (66,67 a 66,99 % at. Si), confirmadas pelas medidas de EDS para amostras equilibradas a 1200°C realizadas por Chad (2008) (65,30 $\pm$ 0,58 a 65,79 $\pm$ 0,46 % at. Si) e que a faixa de variação de Si está próxima do valor da composição estequiométrica dessa fase.

Para permitir a consistência com o modelo utilizado por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994), essa fase foi modelada com as duas sub-redes referentes às posições Wyckoff (vide Tabela 3.12) com a primeira sub-rede (3d) sendo ocupada somente por Cr,Si e a segunda sub-rede (6j) por Si,Cr, de acordo com o modelo substitucional (Cr,Si)<sub>1</sub>(Si,Cr)<sub>2</sub>. Sua energia de Gibbs é descrita por:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{m}^{CrSi_{2}} &= {}^{\mathrm{ref}}\mathbf{G}_{m}^{CrSi_{2}} + {}^{\mathrm{id}}\mathbf{G}_{m}^{CrSi_{2}} + {}^{\mathrm{E}}\mathbf{G}_{m}^{CrSi_{2}} = \\ &= \mathbf{y}_{Cr}^{s1}\mathbf{y}_{Si}^{s2} {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Cr:Si}^{CrSi_{2}} + \mathbf{y}_{Cr}^{s1}\mathbf{y}_{Cr}^{s2} {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Cr:Cr}^{CrSi_{2}} + \mathbf{y}_{Si}^{s1}\mathbf{y}_{Si}^{s2} {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Si:Si}^{CrSi_{2}} + \mathbf{y}_{Si}^{s1}\mathbf{y}_{Cr}^{s2} {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{Si:Cr}^{CrSi_{2}} + \\ &+ \mathbf{RT}\left[\left(\mathbf{y}_{Cr}^{s1}\ln(\mathbf{y}_{Cr}^{s1}) + \mathbf{y}_{Si}^{s1}\ln(\mathbf{y}_{Si}^{s1})\right) + 2\left(\mathbf{y}_{Si}^{s2}\ln(\mathbf{y}_{Si}^{s2}) + \mathbf{y}_{Cr}^{s2}\ln(\mathbf{y}_{Cr}^{s2})\right)\right] + {}^{\mathrm{E}}\mathbf{G}_{m}^{CrSi_{2}} \end{aligned} \tag{3.128}$$

A energia de Gibbs do membro extremo  ${}^{\circ}\mathbf{G}_{Cr:Si}^{CrSi_2}$  corresponde àquela do composto estável CrSi\_2 no binário Cr-Si. As energias de Gibbs dos membros extremos  ${}^{\circ}\mathbf{G}_{Cr:Cr}^{CrSi_2}$ ,  ${}^{\circ}\mathbf{G}_{Si:Si}^{CrSi_2}$  e  ${}^{\circ}\mathbf{G}_{Si:Cr}^{CrSi_2}$  são relativas aos compostos metaestáveis Cr, Si e SiCr<sub>2</sub>, todos na estrutura cristalina da fase CrSi<sub>2</sub> (*hP*9, vide Tabela 3.12). Suas equações são expressas por:

$${}^{o}G_{Cr:Si}^{CrSi_{2}} = {}^{o}G_{Cr}^{BCC_{A2}} + 2 {}^{o}G_{Si}^{Diam} + \Delta_{f}^{o}G_{Cr:Si}^{CrSi_{2}}$$
(3.129)

$${}^{\circ}\mathbf{G}_{Cr:Cr}^{CrSi_{2}} = \mathbf{3} {}^{\circ}\mathbf{G}_{Cr}^{BCC_{A2}} + \Delta_{f}^{\circ}\mathbf{G}_{Cr:Cr}^{CrSi_{2}}$$
(3.130)

$${}^{o}G_{Si:Si}^{CrSi_{2}} = 3 {}^{o}G_{Si}^{Diam} + \Delta_{f}^{o}G_{Si:Si}^{CrSi_{2}}$$
(3.131)

$${}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}:\mathrm{Cr}}^{\mathrm{CrSi}_{2}} = 2{}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{BCC}_{A2}} + {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{Diam}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}:\mathrm{Cr}}^{\mathrm{CrSi}_{2}}$$
(3.132)

O termo de excesso é dado por:

$$\begin{split} ^{E}G_{m}^{CrSi_{2}} &= y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1} \left[ \left( ^{0}L_{Cr,Si:Cr}^{CrSi_{2}} + {}^{1}L_{Cr,Si:Cr}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right) + {}^{2}L_{Cr,Si:Cr}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1} \left[ \left( ^{0}L_{Cr,Si:Si}^{CrSi_{2}} + {}^{1}L_{Cr,Si:Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right) + {}^{2}L_{Cr,Si:Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s1} - y_{Si}^{s1} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left[ \left( ^{0}L_{Cr,Si:Si}^{CrSi_{2}} + {}^{1}L_{Cr,Si:Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right) + {}^{2}L_{Cr,Si:Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left[ \left( ^{0}L_{Cr:Cr,Si}^{CrSi_{2}} + {}^{1}L_{Cr:Cr,Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right) + {}^{2}L_{Cr:Cr,Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} \left[ \left( ^{0}L_{Si:Cr,Si}^{CrSi_{2}} + {}^{1}L_{Si:Cr,Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right) + {}^{2}L_{Si:Cr,Si}^{CrSi_{2}} \left( y_{Cr}^{s2} - y_{Si}^{s2} \right)^{2} + \ldots \right) \right] + \\ &+ y_{Cr}^{s1}y_{Si}^{s1}y_{Cr}^{s2}y_{Si}^{s2} - U_{CrSi_{2}}^{CrSi_{2}} \right]$$

Foram utilizados os parâmetros  ${}^{0}L_{Cr:Cr,Si}^{Cr:Si_{2}}$ , e  ${}^{0}L_{Si:Cr,Si}^{Cr:Si_{2}}$  propostos por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994).

3.5.3.6 Fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) – solução com três sub-redes (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub>

Como também não foi encontrada informação sobre um modelo para a fase  $Cr_5B_3$ (T2) com solubilidade de Si, foi criado um modelo para atendê-la. Assim, para a descrição termodinâmica da fase  $Cr_5B_3$  (T2), deve-se considerar a solubilidade de Si em sua estrutura a qual possui posições Wyckoff 4*c* e 16*l* para o Cr1 e Cr2 respectivamente e 4*a* e 8*h* para o B1 e B2 respectivamente, ou seja, com o modelo reduzido  $(Cr)_4(Cr)_1(B)_2(B)_1$ . Supondo que as posições do Cr sejam energeticamente equivalentes e o mesmo ocorrendo para as posições do Si, o modelo de 4 sub-redes poderia ser simplificado para o modelo de 2 subredes (Cr)<sub>5</sub>(Si)<sub>3</sub>.

Para a solubilidade de Si, também foi testado preliminarmente a possibilidade de substituição de átomos de Cr ou de B pelos de Si, modelos  $(Cr,Si)_5(B)_3$  e  $(Cr)_5(B,Si)_3$  respectivamente. Esse teste foi realizado antes da confirmação por microssonda eletrônica (WDS) que a solubilização de Si no boreto ocorre a Cr constante. Esse último modelo foi o que levou à melhor reprodução dos dados experimentais disponíveis até aquele momento.

Ferreira (2003) modelou as fases ternárias Nb<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> e Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>, também denominadas T2 (apresenta a mesma estrutura cristalina da fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, vide Tabela 3.14), com três sub-redes (Nb)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>2</sub>(Si)<sub>1</sub> e (Mo)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>1</sub>(B)<sub>2</sub> respectivamente, e Fernandes (2009) adotou o modelo de três sub-redes (Ta)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>2</sub>(Si)<sub>1</sub> para descrever a fase  $\alpha$ Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> com solubilidade de B. Portanto para manter a compatibilidade dos modelos para um futuro banco de dados para os sistemas MR-Si-B, também foi adotado um modelo com três sub-redes (Cr)<sub>5</sub>(B)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub> para a fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2).

		Grupo	Símbolo	Posições	Modelo	Modelo
Fase	Protótipo	espacial	Pearson	Wyckoff	expandido	adotado
$Cr_5B_3(T2)^{(1)}$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i> (140)	tI32	Cr2 = 16l	$(Cr)_{16}(Cr)_4(B)_8(B)_4$	$(Cr)_{5}(B)_{2}(B)_{1}$
				B2 = 8h		
				Cr1 = 4c		
				B1 = 4a		
$Cr_5B_{3-x}Si_x(T2)^{(1)}$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i> (140)	<i>tI</i> 32	Cr2 = 16l	$(Cr)_{16}(Cr)_4(B,Si)_8(B)_4$	$(Cr)_5(B,Si)_2(B)_1$
				B2,Si2 = 8h		
				Cr1 = 4c		
				B1 = 4a		
$\alpha Nb_5 Si_3^{(2)}(T2)$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i> (140)	tI32	Nb2 = 16l	(Nb) <sub>16</sub> (Nb) <sub>4</sub> (Si) <sub>8</sub> (Si) <sub>4</sub>	$(Cr)_5(Si)_2(Si)_1$
				Si2 = 8h		
				Nb1 = 4c		
				Si1 = 4a		
$Nb_5SiB_2 (T2)^{(2)}$	$Cr_5B_3$	<i>I4/mcm</i> (140)	<i>tI</i> 32	Nb2 = 16l	$(Nb)_{16}(Nb)_4(B)_8(Si)_4$	$(Nb)_{5}(B)_{2}(Si)_{1}$
				$\mathbf{B} = 8h$		
				Nb1 = 4c		
				Si = 4a		
$Nb_5Si_{3-x}B_x(T2)^{(2)}$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i> (140)	tI32	Nb2 = 16l	$(Nb)_{16}(Nb)_4(Si,B)_8(B)_4$	$(Nb)_5(Si,B)_2(Si)_1$
				Si,B = 8h		
				Nb1 = 4c		
				Si = 4a		
$Mo_5SiB_2 (T2)^{(2)}$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	I4/mcm (140)	<i>tI</i> 32	Mo2 = 16l	(Mo) <sub>16</sub> (Mo) <sub>4</sub> (Si) <sub>4</sub> (B) <sub>8</sub>	$(Mo)_5(Si)_1(B)_2$
· /				$\mathbf{B} = 8h$		
				Mo1 = 4c		
				Si = 4a		
$Mo_5Si_xB_{2-x}(T2)^{(2)}$	$Cr_5B_3$	I4/mcm (140)	<i>tI</i> 32	Mo2 = 16l	$(Mo)_{16}(Mo)_4(Si,B)_4(B)_8$	$(Mo)_{5}(Si,B)_{1}(B)_{2}$
	0 0	. ,		$\mathbf{B} = 8h$		
				Mo1 = 4c		
				Si = 4a		
$\alpha Ta_5 Si_3 (T2)^{(3)}$	$Cr_5B_3$	<i>I4/mcm</i> (140)	<i>tI</i> 32	Ta2 = 16l	(Ta) <sub>16</sub> (Ta) <sub>4</sub> (Si) <sub>8</sub> (Si) <sub>4</sub>	$(Ta)_{5}(Si)_{2}(Si)_{1}$
· ·		. ,		Si2 = 8h		
				Ta1 = 4c		
				Si1 = 4a		
$\overline{\alpha Ta_5Si_{3-x}B_x(T2)}^{(3)}$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i> (140)	<i>tI</i> 32	Ta 2 = 16l	(Ta) <sub>16</sub> (Ta) <sub>4</sub> (Si,B) <sub>8</sub> (Si) <sub>4</sub>	$(Ta)_5(Si,B)_2(Si)_1$
				Si2,B2 = 8h		
				Ta 1 = 4 <i>c</i>		
				Si1 = 4a		
(1) Utilizado posto (	rabalha					

Tabela 3.14 - Detalhes da estrutura cristalina das fases sólidas de protótipo Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> dos sistemas Cr-Si-B, Nb-Si-B, Mo-Si-B e Ta-Si-B, e modelos adotados para suas descrições.

Utilizado neste trabalho.

<sup>(2)</sup> (FERREIRA, 2003).

(3) (FERNANDES, 2009).

Neste modelo de três sub-redes, a substituição do B pelo Si nas posições Wyckoff 4a dessa fase seria suficiente para descrever a estabilidade da fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) dentro do limite de solubilidade sugerido pelos dados experimentais da seção isotérmica a 1200°C, entretanto como no modelo adotado para a fase ternária Nb<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (FERREIRA, 2003) e

para permitir a solubilidade de B na fase  $\alpha Ta_5Si_3$  (FERNANDES, 2009), foi considerada a substituição do Si pelo B ocorrer nas posições Wyckoff 8*h*, e portanto adotado o modelo com três sub-redes (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub> para a fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) com solubilidade de Si e sua energia de Gibbs é descrita por:

$$\mathbf{G}_{m}^{T2} = {}^{\text{ref}} \mathbf{G}_{m}^{T2} + {}^{\text{id}} \mathbf{G}_{m}^{T2} + {}^{\text{E}} \mathbf{G}_{m}^{T2} = 
= \mathbf{y}_{B}^{s2} {}^{\circ} \mathbf{G}_{Cr:B:B}^{T2} + \mathbf{y}_{Si}^{s2} {}^{\circ} \mathbf{G}_{Cr:Si:B}^{T2} + \mathbf{RT} \Big[ \mathbf{y}_{B}^{s2} \ln \big( \mathbf{y}_{B}^{s2} \big) + \mathbf{y}_{Si}^{s2} \ln \big( \mathbf{y}_{Si}^{s2} \big) \Big] + 
+ \mathbf{y}_{B}^{s2} \mathbf{y}_{Si}^{s2} \Big[ \Big( {}^{\circ} \mathbf{L}_{Cr:B,Si:B}^{T2} + {}^{1} \mathbf{L}_{Cr:B,Si:B}^{T2} \big( \mathbf{y}_{B}^{s2} - \mathbf{y}_{Si}^{s2} \big) + {}^{2} \mathbf{L}_{Cr:B,Si:B}^{T2} \big( \mathbf{y}_{B}^{s2} - \mathbf{y}_{Si}^{s2} \big)^{2} + \ldots \Big) \Big]$$

$$(3.134)$$

As energias livres de Gibbs dos membros extremos são definidas por:

$${}^{o}G_{Cr;B;B}^{T2} = 5 {}^{o}G_{Cr}^{BCC_{A2}} + 3 {}^{o}G_{B}^{B_{Rhombo_{B}}} + \Delta_{f}^{o}G_{Cr;B;B}^{T2}$$
(3.135)

$${}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}:\mathrm{Si}:\mathrm{B}}^{\mathrm{T2}} = 5 {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{BCC}_{A2}} + 2 {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{Diamond}_{A4}} + {}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{B}}^{\beta_{\mathrm{c}}\mathrm{Rhombo}_{-\mathrm{B}}} + \Delta_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}\mathbf{G}_{\mathrm{Cr}:\mathrm{Si}:\mathrm{B}}^{\mathrm{T2}}$$
(3.136)

onde o termo  $\Delta_f^0 G_{Cr:B:B}^{T2}$  foi considerado igual ao termo  $\Delta_f^0 G_{Cr:B}^{Cr;B_3}$  adotado por Campbell e Kattner (2002). No caso de  ${}^0 G_{Cr:Si:B}^{T2}$ , como não foi encontrada informação para o termo  $\Delta_f^0 G_{Cr:Si:B}^{T2}$ , ele foi criado, acrescido de dois coeficientes, como na seguinte função:

$$\Delta_{\rm f}^{\rm o} {\bf G}_{\rm Cr:Si:B}^{\rm T2} = + \,\rm V30 + \,\rm V35 \cdot \rm T \tag{3.137}$$

O parâmetro de excesso da fase T2,  ${}^{0}L^{T2}_{Cr:B,Si:B}$ , será otimizado, segundo a seguinte função:

$${}^{0}\mathbf{L}_{Cr;\mathbf{B},\mathbf{S};\mathbf{B}}^{\mathbf{T2}} = + V40 + V45 \cdot \mathbf{T}$$
(5.138)

# **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Amostras foram produzidas para a avaliação dos pontos críticos da seção isotérmica a 1200°C na região rica em Cr e, principalmente, para a obtenção de dados experimentais que permitam a otimização consistente do sistema Cr-Si-B. Suas microestruturas foram examinadas e realizadas medidas dos teores dos elementos constituintes das fases presentes em equilíbrio nesta condição. A temperatura de 1200°C foi escolhida tanto por questões operacionais na parte experimental do tratamento térmico como para complementar as informações de Chad (2008). Como realizado por Chad, as amostras nas composições desejadas foram obtidas através de fusão de pequenos pedaços de elementos constituintes e posteriormente realizados tratamentos térmicos a 1200°C destas amostras, previamente encapsuladas em quartzo, permitindo tratamentos mais prolongados com menor possibilidade de contaminação nesta etapa.

Os trabalhos experimentais desenvolvidos neste trabalho compreendem as seguintes etapas apresentadas a seguir.

## 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS POR FUSÃO EM FORNO A ARCO

As amostras foram preparadas a partir da fusão dos elementos constituintes do sistema Cr-Si-B. Cada amostra foi preparada a partir de matérias-primas em pedaços de alta pureza, Figura 4.1, Cr (mín. 99,995%), B (mín. 99,5%) e Si (mín. 99,999%), que após pesagem foi fundida em um forno a arco com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio e eletrodo não consumível de tungstênio.

Antes das fusões, foi feita a limpeza da câmara do forno pelo estabelecimento de vácuo primário de aproximadamente 0,02 mbar (~ 2 Pa) e injeção de aproximadamente 0,9 bar (~ 90 kPa) de argônio, repetindo-se esse processo por duas vezes. Cada amostra foi submetida a pelo menos 5 etapas de fusão para garantir a homogeneidade composicional. Antes de cada etapa de fusão, uma amostra de Ti puro (*getter*) foi fundida para a remoção de vapor d'água, oxigênio e nitrogênio residuais do argônio eventualmente presentes na atmosfera do forno. A massa das amostras antes da fusão foi de aproximadamente cinco gramas. Após as fusões, Figura 4.2, as massas das amostras foram medidas novamente para verificação de possíveis variações de massa durante a etapa de fusão. Cada amostra foi quebrada de forma a gerar fragmentos de dimensões suficientes para a realização de caracterização microestrutural no estado bruto de fusão e após tratamento térmico.



Figura 4.1 - Imagem das matérias-primas em pedaços de Cr, Si e B.





Vista superior Vista lateral Figura 4.2 - Imagem de uma amostra após fusão.

# 4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

Após a etapa de fusão em forno a arco, uma parte de cada amostra foi tratada termicamente a 1200°C por 200 horas. O tempo de 200 horas para os tratamentos térmicos foi escolhido em função de Chad (2008) ter verificado que essas condições foram suficientes para garantir que as amostras alcançassem os equilíbrios termodinâmicos. As amostras foram encapsuladas individualmente em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio e tratadas em forno resistivo tubular.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

Para identificar as fases presentes nas microestruturas das amostras tratadas termicamente, estas foram analisadas através de difração de raios X (XRD) e microscopia

eletrônica de varredura (MEV/EDS), e para quantificar os teores de B e Si dessas fases, foram feitas medidas através de microssonda eletrônica (MEV/WDS).

#### 4.3.1 Caracterização microestrutural das amostras por difratometria de raios X

Uma das técnicas de caracterização microestrutural empregadas para verificar as fases presentes nas microestruturas das amostras foi a difração de raios X (XRD).

As microestruturas das amostras foram caracterizadas a partir de difratogramas obtidos em um difratômetro de raios X, marca SHIMADZU, modelo XRD 6000. Para a obtenção de pós para análise, as amostras foram quebradas em um pilão de aço e posteriormente moídas num almofariz (gral) de ágata até obter pó passante numa peneira de abertura de 325 mesh. Um imã foi utilizado para remover do pó as possíveis partículas de ferro provenientes do pilão de aço. Foi usado suporte de alumínio e as seguintes condições foram adotadas: tensão de 40kV; corrente de 30mA; ângulo (2 $\theta$ ) variando de 10 a 90°; passo angular de 0,05° e tempo de contagem por ponto de 2s. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação CuK $\alpha$  com monocromador de grafite. As fendas usadas foram as seguintes:

- (i) uma de divergência com abertura de 1°,
- (ii) uma de espalhamento com abertura de 1º, e
- (iii) uma receptora com abertura de 0,3 mm.

As fases presentes nas microestruturas das amostras foram identificadas por comparação dos difratogramas obtidos com aqueles simulados pelo programa Powder Cell (KRAUS; NOLZE, 1999), usando as informações cristalográficas reportadas em Villars e Calvert (1991).

## 4.3.2 Caracterização microestrutural das amostras via MEV/microssonda eletrônica

A preparação das amostras para análise via MEV/microssonda eletrônica seguiu os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (150°C) seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC, na seqüência de 120 a 4000. O polimento foi feito com suspensão de sílica coloidal (OP–S).

As imagens via MEV foram obtidas no modo elétrons retroespalhados e utilizadas para verificar as as fases presentes nas microestruturas, e se estas fases apresentavam tamanhos suficientes para a posterior determinação de suas composições via Microssonda. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss modelo EVO MA10 no LMME da EEIMVR-UFF.

Chad (2008) utilizou o equipamento da marca LEO modelo 1450VP, no LOM-EEL-USP, para a identificação dos silicetos no sistema Cr–Si e Cr–Si–B e realizou medidas de composição destes silicetos pela técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) em um equipamento Oxford modelo INCA Energy, com detector de Si(Li) de resolução 133eV e distância de trabalho de 15mm, usando a correção ZAF (número atômico, Z; absorção, A; e fluorescência, F). Essa é uma análise rápida, porém menos precisa particularmente para medidas de teores de elementos leves como o boro. Mesmo não sendo precisas, as medidas realizadas por Chad (2008) foram utilizadas para a determinação preliminar de uma otimização utilizando o banco de dados SSOL2 do programa ThermoCalc, que servisse como uma referência para a escolha das composições das amostras a serem produzidas e as que novamente seriam medidas via microssonda eletrônica para a obtenção de valores de composição mais precisos.

As amostras produzidas no presente trabalho e algumas das amostras preparadas por Chad (2008) foram então analisadas em microssonda eletrônica, em um equipamento CAMECA SX100, onde as composições são medidas via análise por comprimento de ondas. Essa é uma técnica mais precisa, porém mais demorada, e que permite medir os teores de elementos leves. As medidas foram realizadas sob tensão 10 kV e corrente de filamento de 50 nA. Os cristais PC2 (2d = 95 Å), TAP (2d = 25,75 Å) e LPET (2d = 8,75 Å) foram usados nas medidas dos teores de B, Si e Cr, respectivamente, nos comprimentos de onda correspondentes às suas radiações CuK $\alpha$ . Foi usado padrão composto (Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>) para calibração do B e elementos puros para calibração do Si e do Cr. Aos valores medidos foi aplicada a correção ZAF.

# 4.4 MEDIDA POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Com o objetivo de verificar se a transformação polimórfica  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  $\neq \alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> realmente ocorre no sistema Cr-Si, um experimento de análise térmica diferencial foi realizado sob atmosfera de argônio com taxas de aquecimento e resfriamento entre 5 e 20 K/min em um equipamento marca SETARAM modelo LabSys com capacidade para atingir até 1600 °C, usando cadinho de alumina. A massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

## 4.5 OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA

Para a realização do processo de otimização do sistema Cr-Si-B, foi utilizado o programa Thermo-Calc (versão S) e empregando a metodologia CALPHAD. Foram testadas e utilizadas as seguintes descrições termodinâmicas para os sistemas binários: Cr-Si (SGTE, 2002; SGTE, 2008; COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1994), Cr-B Cr-Si (SGTE, 2002; SGTE, 2008; CAMPBELL; KATTNER, 2002) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A seção resultados e discussão apresenta a avaliação experimental de pontos críticos na região rica em Cr necessária para permitir uma adequada modelagem termodinâmica do sistema Cr-Si-B. Durante o processo de otimização termodinâmica do sistema Cr-Si-B, foram encontradas dificuldades em se reproduzir as relações de fases propostas por Chad (2008) para a seção isotérmica a 1200°C na seção rica em Cr, portanto serão apresentados e discutidos os resultados experimentais que complementam a proposta de Chad (2008) para esta seção isotérmica.

Foram então identificadas três regiões críticas para a modelagem termodinâmica do sistema, mostradas na Figura 5.1.

Como não foi encontrada nenhuma informação quantitativa confiável a respeito dos limites de solubilidades de boro nos silicetos e de silício nos boretos, foram escolhidas cinco amostras, produzidas e tratadas termicamente a 1200°C por Chad (2008). Além destas, outras seis novas amostras foram produzidas e tratadas a 1200°C por 200h para, através de análise por microssonda (microanálise eletrônica por WDS), determinar as corretas composições das fases nas regiões críticas mostradas na Figura 5.1. Estas novas amostras foram preparadas com o intuito de se aumentar a fração volumétrica de fases de interesse para medidas de suas composições por microssonda (WDS), o que deve aumentar a confiabilidade das medidas. A Figura 5.2 apresenta o posicionamento das amostras no triângulo de Gibbs do ternário Cr–Si–B.

Em busca de se obter uma melhor definição das informações de solubilidade das fases binárias nas regiões críticas do ternário, amostras do binário Cr-Si também foram estudadas experimentalmente no presente trabalho.

Estão indicadas na Tabela 5.1, as composições nominais em percentagem atômica das amostras tratadas, com os possíveis intervalos de composição real baseados nas perdas de massa ocorridas durante o processo de fusão, atribuídas totalmente ao cromo, ao silício ou ao boro, respectivamente.



Figura 5.1 - Triângulo de Gibbs do ternário Cr-Si-B para a seção isotérmica a 1200°C na região rica em Cr (CHAD, 2008), apresentando as três regiões críticas para sua modelagem termodinâmica.



Figura 5.2 - Triângulo de Gibbs do ternário Cr-Si-B para a seção isotérmica a 1200°C na região rica em Cr, com as composições nominais das amostras escolhidas de Chad (2008) e as novas produzidas.

Tabela 5.1 - Composições nominais das amostras ternárias e binárias e os possíveis limites de variação na composição considerando as perdas de massa durante o processo de fusão.

Amostra	Composição	Perda em	Intervalo de composição real					
( <b>n</b> °)	(%at.)	massa (%)	Perda em Cr (%at.)	Perda em Si (%at.)	Perda em B (%at.)			
1TN	71Cr19Si10B	1,63	70,62Cr19,26Si10,12B	72,86Cr16,91Si10,23B	75,99Cr20,33Si3,68B			
2TN	71Cr19Si10B	0,99	70,77Cr19,16Si10,07B	72,11Cr17,75Si10,14B	73,94Cr19,79Si6,27B			
3TN	60,6Cr29,4Si10B	0,26	60,52Cr29,46Si10,02B	60,83Cr29,14Si10,03B	60,83Cr29,14Si10,03B			
4TN	62,5Cr27,5Si10B	0,44	62,37Cr27,60Si10,03B	62,91Cr27,03Si10,06B	63,58Cr27,98Si8,44B			
5TN	62,5Cr12Si25,5B	0,56	62,34Cr12,06Si25,60B	62,99Cr11,32Si25,69B	63,79Cr12,25Si23,96B			
6TN	73,5Cr16,5Si10B	0,06	73,50Cr16,51Si9,99B	73,58Cr16,43Si9,99B	73,68Cr16,54Si9,78B			
1TV	82Cr11Si7B	0,45	81,9Cr11,1Si7B	82,6Cr10,3Si7,1B	83,6Cr11,2Si5,2B			
2TV	60Cr25Si15B	0,33	59,9Cr25,1Si15B	60,7Cr24,1Si15,2B	60,3Cr25,1Si14,6B			
3TV	64,5Cr9,5Si26B	0,64	64,3Cr9,5Si26,2B	65,1Cr8,7Si26,2B	66Cr9,7Si24,3B			
4TV	67Cr6Si27B	0,62	66,8Cr6,1Si27,1B	67,6Cr5,1Si27,3B	68,3Cr6,2Si25,2B			
5TV	64Cr30Si6B	0,26	63,9Cr30,1Si6B	64,3Cr29,7Si6B	64,7Cr30,3Si6B			
1BN	65,65Cr34,35Si	0,19	65,60Cr64,40Si	65,84Cr34,16Si	_			
2BN	58Cr42Si	0,91	57,69Cr42,31Si	58,80Cr41,20Si	_			
3BN	62,15Cr37,85Si	0,35	62,04Cr37,96Si	62,48Cr37,52Si	_			
1BV	73Cr27Si	0,41	72,91Cr27,09Si	73,48Cr26,52Si	_			
2BV	52Cr48Si	0,40	51,85Cr48,15Si	52,30Cr47,70Si	_			
1BP	77Cr23B	0,51	76,90Cr23,10B	_	78,58Cr21,42B			
2BP	65Cr35B	0,79	64,80Cr35,20B	_	66,83Cr33,17B			
3BP	58Cr42B	0,83	57,77Cr42,23B	_	59,59Cr40,41B			

TN - amostras ternárias produzidas (novas);

TV - amostras ternárias do trabalho de Chad (2008).

BN – amostras binárias produzidas (novas);

BV – amostras binárias do trabalho de Chad (2008).

BP – amostras binárias do sistema Cr-B produzidas para servir de padrão para medições via microssonda eletrônica.

# 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DOS SISTEMAS TERNÁRIO Cr-Si-B E BINÁRIO Cr-Si

Como comentado anteriormente, foi utilizado como referência para a escolha das composições das amostras uma seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr-Si-B na região rica em cromo otimizada preliminarmente com os coeficientes dos sistemas Cr-Si e Cr-B contidos no banco de dados SSOL2 e as informações experimentais de Chad (2008). Portanto, o posicionamento das amostras no triângulo de Gibbs é apenas uma informação de partida, não estando necessariamente incorreta qualquer informação que divirja do resultado calculado.

Após a produção e caracterização das amostras por difratometria de raios X foi realizada a caracterização microestrutural das amostras via MEV/Microssonda eletrônica e medidas diversas composições das fases de interesse deste trabalho.

#### 5.1.1 Análise por difração de raios X das amostras novas do sistema Cr-Si-B

As amostras 1TN e 2TN (71Cr19Si10B) foram preparadas com a finalidade de obter após tratamento a 1200°C, as fases Cr<sub>3</sub>Si e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2), conforme mostram as posições das composições nominais nas Figuras 5.3(a) e 5.4(a) respectivamente. Estas amostras têm como finalidade tentar determinar o teor máximo de B na fase Cr<sub>3</sub>Si e o teor máximo de Si na fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) no equilíbrio do campo bifásico Cr<sub>3</sub>Si + Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2). A amostra 2TN foi preparada em substituição à amostra 1TN que apresentou perda de massa superior a 1,5%, porém como foi observada a presença das fases Cr<sub>3</sub>Si e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) em ambas as amostras, conforme mostram seus difratogramas nas Figuras 5.3(b) e 5.4(b) respectivamente, os resultados de microssonda das duas amostras foram usados na interpretação das relações de fases na seção isotérmica a 1200°C.



Figura 5.3 - (a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de composições possíveis da amostra 1TN considerando a perda de massa na fusão;
 (b) difratograma da amostra 1TN após tratamento a 1200°C-200h.



Figura 5.4 - (a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de composições possíveis da amostra 2TN considerando a perda de massa na fusão; (b) difratograma da amostra 2TN após tratamento a 1200°C-200h.

2θ (°)

A amostra 3TN (60,6Cr29,4Si10B) foi preparada com a finalidade de obter, após tratamento a 1200°C, as fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e CrB, Figura 5.5(a), e determinar o teor máximo de B na fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1). O seu posicionamento no triângulo de Gibbs foi com a intenção de produzir uma maior fração volumétrica da fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1). Foi verificada a presença das fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), CrB e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) na microestrutura desta amostra após tratamento térmico, conforme mostra seu difratograma na Figura 5.5(b). Esse resultado mostra que o campo bifásico  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) + CrB está posicionado à direita da composição nominal sesta amostra, indicando uma solubilidade de B na fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) inferior àquela mostrada na seção calculada.



Figura 5.5 - (a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de composições possíveis da amostra 3TN considerando a perda de massa na fusão;
(b) difratograma da amostra 3TN após tratamento a 1200°C-200h.

A amostra 4TN (62,5Cr27,5Si10,0B) foi preparada com a finalidade de obter, após tratamento a 1200°C, as fases  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2), Figura 5.6(a), e determinar os teores máximos de B na fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e de Si na fase  $Cr_5B_3$  (T2), respectivamente. Sua composição foi escolhida com a intenção de produzir uma maior fração volumétrica da fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1). Entretanto, foi verificada a presença das fases  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1),  $Cr_5B_3$  (T2) e  $Cr_3Si$ , conforme mostra seu difratograma na Figura 5.6(b). Esse resultado sugere que, devido à variação de massa na fusão da amostra, sua composição real ficou um pouco deslocada para a esquerda da região de equilíbrio bifásico  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) +  $Cr_5B_3$  (T2).



Figura 5.6 - (a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de composições possíveis da amostra 4TN considerando a perda de massa na fusão;
(b) difratograma da amostra 4TN após tratamento a 1200°C-200h.

A amostra 5TN (62,5Cr12,0Si25,5B) foi preparada com a finalidade de obter, após tratamento a 1200°C, as fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2), Figura 5.7(a), e determinar os teores máximos de B na fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e de Si na fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2), respectivamente. Sua composição foi escolhida com a intenção de produzir uma maior fração volumétrica da fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2). Entretanto foi verificada a presença das fases Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2), Cr<sub>3</sub>Si, CrB e  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), conforme mostra seu difratograma na Figura 5.7(b). O efeito da perda de massa deveria fazer com que a composição real se localizasse um pouco à esquerda da linha de equilíbrio bifásico  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) + Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2), o que provocaria o aparecimento das fases Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2),  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e Cr<sub>3</sub>Si que participam do equilíbrio trifásico após tratamento térmico. A verificação da presença da fase CrB nesta condição de tratamento térmico sugere que devido à grande fração volumétrica e dimensões dos precipitados primários de CrB presentes na microestrutura da amostra no estado bruto de fusão, seu completo desaparecimento após o tratamento térmico fica dificultado, necessitando de tempos de tratamento térmico a 1200°C mais longos para atingir a condição de equilíbrio

A amostra 6TN (73,5Cr16,5Si10B) foi preparada com a finalidade de obter, após tratamento a 1200°C, as fases Cr<sub>3</sub>Si e Cr<sub>2</sub>B, Figura 5.8(a), e determinar o teor máximo de B na fase Cr<sub>3</sub>Si, quando no equilíbrio bifásico Cr<sub>3</sub>Si + Cr<sub>2</sub>B. Sua composição foi escolhida com a intenção de produzir uma maior fração volumétrica da fase Cr<sub>3</sub>Si. Seu difratograma apresentado na Figura 5.8(b) indica que a amostra está posicionada no campo bifásico Cr<sub>3</sub>Si + Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) e não no Cr<sub>3</sub>Si + Cr<sub>2</sub>B. Essa discrepância possivelmente ocorreu porque a composição do Cr<sub>3</sub>Si no campo trifásico Cr<sub>3</sub>Si + Cr<sub>2</sub>B + Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) deve estar deslocada para um teor de Cr bem superior ao indicado na seção calculada, deslocando o vértice correspondente ao Cr<sub>3</sub>Si no triângulo de equilíbrio para a esquerda.



Figura 5.7 - (a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de composições possíveis da amostra 5TN considerando a perda de massa na fusão;
 (b) difratograma da amostra 5TN após tratamento a 1200°C-200h.



Figura 5.8 - (a) Posicionamento da composição nominal e do triângulo de composições possíveis da amostra 6TN considerando a perda de massa na fusão;
 (b) difratograma da amostra 6TN após tratamento a 1200°C-200h.

A Tabela 5.2 resume as informações sobre as fases esperadas, as fases observadas, a(s) fase(s) com maior fração volumétrica e as composições que se espera determinar nas microestruturas das amostras ternárias, equilibradas a 1200°C.

As informações das amostras 1TV, 2TV, 3TV, 4TV e 5TV foram obtidas de Chad (2008).

5.1.2 Análise por difração de raios X das amostras do sistema Cr-Si

Com o objetivo de determinar os teores mínimo e máximo de Si na fase binária  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), foram produzidas duas amostras (1BN e 2BN). Também foram medidos os teores de Si nas fases em equilíbrio de duas amostras produzidas por Chad (2008) (1BV e 2BV). Uma outra amostra foi ainda produzida (3BN) para verificar a ocorrência ou não da transformação polimórfica  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  $\leftrightarrows$   $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> que segundo Chang (1968) ocorre a 1505±20°C. A Figura 5.9 apresenta o diagrama Cr-Si atualmente aceito com o posicionamento das amostras novas e as de Chad (2008), e a Figura 5.2 apresenta o posicionamento destas amostras na seção isotérmica a 1200°C do diagrama Cr-Si-B experimental proposto por Chad (2008).
	esperadas para	t as amostras ternárias, após tratame	nto a 1200°C por 200h.		
Amostra	Composição	Fases esperadas	Fases observadas	Fase com maior fração volumétrica	Medidas esperadas
ITN	71Cr19Si10B	Cr <sub>3</sub> Si Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	Cr <sub>3</sub> Si Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	Cr <sub>3</sub> Si	B <sub>máx</sub> na fase Cr <sub>3</sub> Si Si <sub>máx</sub> na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)
2TN	71Cr19Si10B	Cr <sub>3</sub> Si Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	Cr <sub>3</sub> Si Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	Cr <sub>3</sub> Si	B <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>3</sub> Si Si <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)
3TN	60,6Cr29,4Si10B	aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) CrB	aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) CrB (pouco)	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1)	B <sub>máx.</sub> na fase αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) Si <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)
4TN	62,5Cr27,5Si10B	aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) Cr <sub>3</sub> Si	$\alpha Cr_5Si_3 (T1)$	B <sub>máx.</sub> na fase αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) Si <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) B <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>3</sub> Si
STN	62,5Cr12Si25,5B	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) Cr <sub>3</sub> Si CrB 2CrB	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	B <sub>máx.</sub> na fase αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) Si <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) B <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>3</sub> Si
NT6	73,5Cr16,5Si10B	Cr <sub>3</sub> Si Cr <sub>2</sub> B	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (11) Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	Cr <sub>3</sub> Si	B <sub>máx</sub> . na fase Cr <sub>3</sub> Si Si <sub>máx</sub> . na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) Si - no face Cr
1TV	82Cr11Si7B	Cr <sub>SS</sub> , Cr <sub>2</sub> B e Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>SS</sub> , Cr <sub>2</sub> B e Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>ss</sub> e Cr <sub>3</sub> Si	B <sub>máx</sub> , na tase CISS B <sub>máx</sub> , na fase Cr <sub>SS</sub> B <sub>máx</sub> , na fase Cr <sub>3</sub> Si
2TV	60Cr25Si15B	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1), CrB e Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1), CrB e Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	$\alpha Cr_5Si_3 (T1)$	$B_{máx}$ na fase $\alpha Cr_5 Si_3$ (T1) Si <sub>máx</sub> na fase $Cr_5 B_3$ (T2)
3TV	64,5Cr9,5Si26B	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2), Cr <sub>3</sub> Si e aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1)	$Cr_5B_3$ (T2), $Cr_3Si$ e $\alpha Cr_5Si_3$ (T1)	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	B <sub>máx</sub> . na fase αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (11) Si <sub>máx</sub> . na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) B <sub>máx</sub> . na fase Cr <sub>3</sub> Si
4TV	67Cr6Si27B	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2), Cr <sub>2</sub> B e Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2), Cr <sub>2</sub> B e Cr <sub>3</sub> Si	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) e Cr <sub>2</sub> B	B <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>3</sub> Si Si <sub>máx.</sub> na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)
STV	64Cr30Si6B	aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1), Cr <sub>3</sub> Si e Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1), Cr <sub>3</sub> Si e Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2)	$\alpha Cr_5Si_3 (T1)$	B <sub>máx</sub> . na fase Cr <sub>3</sub> SI Si <sub>máx</sub> . na fase Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) B <sub>máx</sub> na fase αCr <sub>5</sub> Si <sub>1</sub> (T1)

Tabela 5.2 Resumo das informações sobre as fases esperadas, fases observadas, a(s) fase(s) com maior fração volumétrica e a medidas

145



Figura 5.9 - Posicionamento das amostras binárias novas (BN) e as de Chad (2008) (BV) no diagrama de fases Cr-Si atualmente aceito. Adaptado de Gokhale e Abbaschian (1987).

A amostra 1BN (65,65Cr34,35Si) foi preparada com a finalidade de obter, após tratamento a 1200°C por 200h, o equilíbrio entre as fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e Cr<sub>3</sub>Si, e determinar o teor máximo de Si na fase Cr<sub>3</sub>Si e o teor mínimo de Si na fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1). Sua composição foi escolhida com a intenção se produzir uma maior fração volumétrica da fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1). Como esperado, a microestrutura da amostra tratada apresentou as fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e Cr<sub>3</sub>Si, conforme mostra seu difratograma na Figura 5.10.



Figura 5.10 - Difratograma da amostra 1BN após tratamento a 1200°C.

A amostra 2BN (58Cr42Si) foi preparada com a finalidade de obter, após tratamento a 1200°C por 200h, o equilíbrio entre as fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e CrSi, e determinar o teor máximo de Si na fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1). Sua composição foi escolhida com a intenção de produzir uma maior fração volumétrica da fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1). Novamente, como esperado, a microestrutura da amostra tratada apresentou as fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e CrSi, conforme mostra seu difratograma na Figura 5.11.



Figura 5.11 - Difratograma da amostra 2BN após tratamento a 1200°C.

A Tabela 5.3 resume as informações sobre as fases esperadas, as fases observadas, a(s) fase(s) com maior fração volumétrica e as composições que se espera determinar nas microestruturas das amostras binárias, equilibradas a 1200°C.

As informações das amostras 1BV e 2BV foram obtidas de Chad (2008).

Tabela 5.3 - Resumo das informações sobre as fases esperadas, fases observadas, fase(s) com maior fração volumétrica e a medidas esperadas para as amostras binárias, após tratamento a 1200°C por 200h.

Amostra (n°)	Composição nominal (%at.)	Fases esperadas	Fases observadas	Fase com maior fração volumétrica	Medidas esperadas
1BN	65,65Cr34,35Si	$\begin{array}{c} Cr_{3}Si\\ \alpha Cr_{5}Si_{3}\left(T1\right)\end{array}$	Cr <sub>3</sub> Si αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1)	$\alpha Cr_5Si_3(T1)$	Si <sub>máx.</sub> na Cr <sub>3</sub> Si Si <sub>mín.</sub> na αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1)
2BN	58Cr42Si	$\alpha Cr_5Si_3 (T1)$ CrSi	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) CrSi	$\alpha Cr_5Si_3$ (T1)	$Si_{máx.}$ na $\alpha Cr_5 Si_3$ (T1)
1BV	73Cr27Si	$\begin{array}{c} Cr_{3}Si\\ \alpha Cr_{5}Si_{3}\left(T1\right)\end{array}$	Cr <sub>3</sub> Si αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1)	Cr <sub>3</sub> Si	Si <sub>máx.</sub> na Cr <sub>3</sub> Si Si <sub>mín.</sub> na αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1)
2BV	52Cr48Si	$\alpha Cr_5 Si_3 (T1)$ CrSi	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) CrSi	CrSi	$Si_{máx.}$ na $\alpha Cr_5 Si_3$ (T1)

#### 5.1.3 Caracterização microestrutural e medidas via MEV/Microssonda eletrônica

Medidas de composição das fases em equilíbrio nas amostras tratadas a 1200°C foram feitas usando a técnica de microanálise eletrônica por comprimento de onda (WDS, microssonda).

A Tabela 5.4 apresenta os valores dos teores de B e Si medidos nas fases em equilíbrio das amostras, informando a relação de equilíbrio de fases e o número de pontos medidos nas fases. As fases medidas no sistema ternário foram:  $Cr_{SS}$ ,  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1),  $Cr_5B_3$ 

(T2) e  $Cr_3Si$ . Para determinar os teores de B e Si nas fases, foram consideradas apenas os valores medidos em regiões com dimensão e morfologia favoráveis para a medição, evitando desta forma a contaminação por uma fase vizinha diferente.

Tabela 5.4 - Teores de Si e B (%at.) nas fases ternárias em diversas relações de equilíbrio termodinâmicos, após tratamento a 1200°C por 200 h medidos via microanálise eletrônica por comprimento de onda (WDS, microssonda).

Valores de % at. Si e % at. B na fase αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) a 1200 °C.					
Amostra	% at. Si	% at. B	Nº pontos medidos	Relação de equilíbrio termodinâmico	
3TN	35,54±0,04	1,56±0,09	3	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1), Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) e CrB	
2TV	36,06±0,34	1,48±0,23	3	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1), Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) e CrB	
4TN	35,05±0,37	1,50±0,19	5	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1), Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) e Cr <sub>3</sub> Si	
5TV	35,86±0,07	1,60±0,11	5	$\alpha Cr_5 Si_3$ (T1), $Cr_5 B_3$ (T2) e $Cr_3 Si$	
Valores	de % at. Si e %	at. B na fase C	cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2	) a 1200 °C.	
Amostra	% at. Si	% at. B	№ pontos medidos	Relação de equilíbrio termodinâmico	
4TN	$10,55\pm0,08$	27,32±0,15	5	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2), αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) e Cr <sub>3</sub> Si	
5TN	10,26±0,35	27,37±0,46	6	$Cr_5B_3$ (T2), $\alpha Cr_5Si_3$ (T1), $Cr_3Si \in CrB^{(1)}$	
2TN	7,93	29,64	1	$Cr_5B_3$ (T2) e $Cr_3Si$	
4TV	$1,34\pm0,11$	37,36±0,35	3	$Cr_5B_3$ (T2), $Cr_3Sie Cr_2B$	
Valores de % at. Si e % at. B na fase Cr <sub>3</sub> Si a 1200 °C.					
valutes			1301 a 12		
Amostra	% at. Si	% at. B	Nº pontos medidos	Relação de equilíbrio termodinâmico	
Amostra 4TN	% at. Si 24,61	% at. B	$\frac{N^2}{N^2}$ pontos medidos 1	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2)	
ValoresAmostra4TN5TV	% at. Si 24,61 24,99±0,03	% at. B 0,13 0,43±0,15	$\frac{1}{5}$	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2)	
Amostra 4TN 5TV 3TV	% at. Si 24,61 24,99±0,03 23,28±0,19	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10	$\frac{1}{1}$ N <sup>2</sup> pontos medidos $\frac{1}{5}$ $\frac{4}{5}$	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2)	
Amostra4TN5TV3TV1TN	% at. Si 24,61 24,99±0,03 23,28±0,19 23,94±0,11	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10 0,63±0,04	$ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{1}{2} $	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5Si_3$ (T2)	
Amostra4TN5TV3TV1TN2TN	% at. Si 24,61 24,99±0,03 23,28±0,19 23,94±0,11 24,04±0,05	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10 0,63±0,04 0,38±0,07	$ \frac{N^2 \text{ pontos}}{\text{medidos}} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{4}{2} $ $ 3 $	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5Si_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2)	
Amostra4TN5TV3TV1TN2TN6TN	% at. Si 24,61 24,99±0,03 23,28±0,19 23,94±0,11 24,04±0,05 23,16	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10 0,63±0,04 0,38±0,07 0,00	$ \frac{N^{2} \text{ pontos}}{\text{medidos}} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{4}{2} $ $ 3 $ $ 1 $	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5Si_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2)	
Amostra4TN5TV3TV1TN2TN6TN1TV	% at. Si 24,61 24,99±0,03 23,28±0,19 23,94±0,11 24,04±0,05 23,16 23,22	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10 0,63±0,04 0,38±0,07 0,00 0,12	$ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{1}{2} $ $ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{1} $	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2)	
Amostra4TN5TV3TV1TN2TN6TN1TV5TN	% at. Si 24,61 24,99±0,03 23,28±0,19 23,94±0,11 24,04±0,05 23,16 23,22 24,74±0,21	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10 0,63±0,04 0,38±0,07 0,00 0,12 0,45±0,10	$ \frac{N^{\circ} \text{ pontos}}{\text{medidos}} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{4}{2} $ $ 3 $ $ 1 $ $ 1 $ $ 5 $	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1), $Cr_5B_3$ (T2) e $CrB^{(1)}$	
Amostra4TN5TV3TV1TN2TN6TN1TV5TNValores	% at. Si 24,61 24,99±0,03 23,28±0,19 23,94±0,11 24,04±0,05 23,16 23,22 24,74±0,21 de % at. Si e %	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10 0,63±0,04 0,38±0,07 0,00 0,12 0,45±0,10 6 at. B na fase C	$ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{1}{2} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{5} $	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1), $Cr_5B_3$ (T2) e $CrB^{(1)}$ <b>0</b> °C.	
Amostra4TN5TV3TV1TN2TN6TN1TV5TNValoresAmostra	$\%$ at. Si $\%$ at. Si $24,61$ $24,99\pm0,03$ $23,28\pm0,19$ $23,94\pm0,11$ $24,04\pm0,05$ $23,16$ $23,22$ $24,74\pm0,21$ <b>de % at. Si e %</b> $\%$ at. Si	% at. B 0,13 0,43±0,15 0,69±0,10 0,63±0,04 0,38±0,07 0,00 0,12 0,45±0,10 <b>at. B na fase C</b> % at. B	$ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{5} $ $ \frac{1}{2} $ $ \frac{1}{3} $ $ \frac{1}{1} $ $ \frac{1}{5} $ $ 1$	Relação de equilíbrio termodinâmico $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ e $Cr_5B_3$ (T2) $Cr_3Si$ , $Cr_{SS}$ e $Cr_2B$ $Cr_3Si$ , $\alpha Cr_5Si_3$ (T1), $Cr_5B_3$ (T2) e $CrB^{(1)}$ <b>0</b> °C. Relação de equilíbrio termodinâmico	

1TV4,86±0,231,11±0,144Cr<sub>SS</sub> e Cr<sub>3</sub>Si e Cr<sub>2</sub>B(1) Fase presente provavelmente devido a dificuldade de decomposição das grandes placas de CrB primárias presentes na microestrutura bruta de fusão.

A Tabela 5.5 apresenta os valores dos teores de Si, mínimos e máximos, nas fases  $Cr_3Si \in \alpha Cr_5Si_3$  (T1) no sistema binário Cr-Si, assim como informa a relação de equilíbrio de fases e o número de pontos medidos nas fases. Como no caso das medições das fases no sistema ternário, foram considerados apenas os valores medidos em regiões com dimensão e morfologia favoráveis para a medição, evitando a contaminação por uma fase vizinha diferente.

Tabela 5.5 - Valores de Si (%at.) nas fases binárias Cr<sub>3</sub>Si e αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) em equilíbrio termodinâmico, após tratamento a 1200°C por 200h medidos via microanálise eletrônica por comprimento de onda (WDS, microssonda).

Valores de % at. Si mínimo e máximo na fase αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (T1) a 1200 °C.						
Amostra	% at. Si	Observação	Nº pontos medidos	Relação de equilíbrio termodinâmico		
1BN	37,54	mínimo	1	$Cr_3Si e \alpha Cr_5Si_3 (T1)$		
1BV	36,48±0,10	mínimo	5	$Cr_3Si e \alpha Cr_5Si_3 (T1)$		
2BN	38,39±0,30	máximo	5	$\alpha Cr_5Si_3$ (T1) e CrSi		
2BV	38,88±0,06	máximo	5	$\alpha Cr_5 Si_3 (T1) e CrSi$		
Valores de % at. Si máximo na fase Cr <sub>3</sub> Si a 1200 °C.						
Amostra	% at. Si	Observação	Nº pontos medidos	Relação de equilíbrio termodinâmico		
1BN	25,06±0,10	máximo	2	$Cr_3Si e \alpha Cr_5Si_3 (T1)$		
1BV	24,52±0,10	máximo	5	$Cr_3Si e \alpha Cr_5Si_3 (T1)$		

A Tabela 5.6 apresenta os valores das composições medidos por Chad (2008) via microanálise eletrônica de energia dispersiva (EDS), onde os teores de Si são inferiores ao indicado para cada fase no diagrama Cr–Si atualmente aceito. Estes desvios dos teores de Si podem estar relacionado com ao padrão eletrônico do EDS. Assim, os valores das medidas de EDS da Tabela 5.6 devem ser considerados como informação qualitativa. Apesar desta discrepância, eles confirmam os intervalos de composições indicados no diagrama Cr–Si atualmente aceito.

Os resultados para os teores de Si medidos via WDS para as fases mais ricas em Cr ( $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e Cr<sub>3</sub>Si) estão mais consistentes com os valores medidos por Chad (2008), enquanto os valores para as fases mais ricas em Si (CrSi e  $CrSi_2$ ) estão mais consistentes com as informações indicadas em Massalski (1990), Tabela 5.6. Estes resultados sugerem que o desvio dos teores de Si das medidas via EDS são menores quanto menor for o teor de Si na fase medida.

Tabela 5.6 - Teor de Si (%at. Si) nas fases em equilíbrio termodinâmico nos campos bifásicos das amostras após tratamento térmico a 1200°C por 200h, indicadas em Massalski (1990), medidas por Chad (2008) via EDS e medidas via WDS no presente trabalho.

Campo	Fase	Teor de Si (%at. Si)		
bifásico	medida	(MASSALSKI, 1990)	EDS (CHAD, 2008)	WDS
$Cr_{SS} + Cr_3Si$	Cr <sub>SS</sub> Cr <sub>3</sub> Si	~ 6,7 ~ 22,5	$\begin{array}{c} 4,98 \pm 0,61 \\ 21,34 \pm 0,65 \end{array}$	-
$Cr_3Si + \alpha Cr_5Si_3$	Cr <sub>3</sub> Si αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	~ 25,0 ~ 36,5	$\begin{array}{c} 24,26 \pm 0,37 \\ 36,27 \pm 0,43 \end{array}$	$24,84 \pm 0,25 \\ 36,78 \pm 0,35$
$\alpha Cr_5Si_3 + CrSi$	αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> CrSi	~ 40,8 50,0 (estequiom.)	$\begin{array}{c} 38,\!29\pm0,\!87\\ 48,\!69\pm0,\!54 \end{array}$	$\begin{array}{c} 38,39 \pm 0,30 \\ 50,15 \pm 0,15 \end{array}$
$CrSi + CrSi_2$	CrSi CrSi <sub>2</sub>	50,0 (estequiom.) ~ 66,7	$\begin{array}{c} 49,03 \pm 0,53 \\ 65,30 \pm 0,58 \end{array}$	$\begin{array}{c} 49,\!41\pm0,\!20\\ 66,\!02\pm0,\!14\end{array}$
$CrSi_2 + Si_{SS}$	CrSi <sub>2</sub> Si <sub>SS</sub>	~ 67,0 ~ 100	$\begin{array}{c} 65,79 \pm 0,46 \\ 99,34 \pm 0,64 \end{array}$	_

Os valores numéricos dos limites de solubilidade das medidas dos teores de Si e B realizadas nas fases de interesse (EDS/WDS) estão consolidadas na Tabela 5.7. A Figura 5.12 apresenta a seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr proposta por este trabalho. Este conjunto de resultados das medidas de composição via WDS servirá como uma base experimental mais confiável para o prosseguimento do processo de otimização do sistema ternário Cr-Si-B.

Tabela 5.7 - Teores de Si e B (em %at.) nas fases em equilíbrio nos campos	trifásicos	das
amostras após tratamento térmico a 1200°C por 200h, indicadas	em Massa	lski
(1990) e medidas por WDS.		

Equilíbrio trifásico	Fase	Composição (WDS)		
	medida	%at. Si	%at. B	
$Cr_{SS} + Cr_{3}Si + Cr_{2}B$ ( <i>tie-triangle</i> 1)	$\begin{array}{c} Cr_{SS} \\ Cr_{3}Si \\ Cr_{2}B \end{array}$	4,86 ± 0,23 23,22* NM	1,11 ± 0,14 0,12* NM	
$Cr_3Si + Cr_5B_3 (T2) + Cr_2B$ ( <i>tie-triangle</i> 2)	Cr <sub>3</sub> Si Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (T2) Cr <sub>2</sub> B	$\begin{array}{c} 24,04 \pm 0,05 \\ 1,12 \pm 0,93 \\ 0,10 * \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,38 \pm 0,07 \\ 36,03 \pm 0,28 \\ 33,52 * \end{array}$	
$Cr_3Si + \alpha Cr_5Si_3 (T1) + Cr_5B_3 (T2)$ ( <i>tie-triangle</i> 3)	$\begin{array}{c} Cr_3Si\\ \alpha Cr_5Si_3\ (T1)\\ Cr_5B_3\ (T2) \end{array}$	$\begin{array}{c} 24,74 \pm 0,23 \\ 35,05 \pm 0,41 \\ 10,45 \pm 0,25 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,45\pm 0,11\\ 1,49\pm 0,21\\ 27,34\pm 0,16\end{array}$	
$ \alpha Cr_5 Si_3 (T1) + Cr_5 B_3 (T2) + CrB $ (tie-triangle 4)	$\begin{array}{c} \alpha Cr_5Si_3(T1)\\ Cr_5B_3(T2)\\ CrB \end{array}$	$\begin{array}{c} 35,80 \pm 0,39 \\ 10,32 \pm 0,39 \\ 0,01 \pm 0,01 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,52\pm 0,20\\ 27,35\pm 0,56\\ 49,41\pm 0,36\end{array}$	
<ul> <li>Partículas pequenas, feita se</li> <li>NM Valor não medido devido ao</li> </ul>	omente uma medio o tamanho das par	la válida; tículas.	-	



Figura 5.12 - Seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr, com os valores medidos por WDS para os limites de solubilidade das fases soluções, nos campos de equilíbrio de três fases (*tie-triangles* 1, 2, 3 e 4).

5.1.4 Medida por análise térmica diferencial da fase αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1)

Como Chad (2008) não verificou a ocorrência da transformação polimórfica  $\alpha Cr_5Si_3 \leftrightarrows \beta Cr_5Si_3$  proposta por Chang (1968) para a estrutura  $Cr_5Si_3$ , um experimento de análise térmica diferencial foi realizado para tenta confirmar a não ocorrência de tal transformação.

Segundo Chang a transformação polimórfica  $\alpha Cr_5Si_3 \rightleftharpoons \beta Cr_5Si_3$  ocorre a 1505°C, e como comentado anteriormente, tal transformação pode ter ocorrido em função da baixa pureza da matéria prima utilizada ou devido à contaminação da amostra por carbono. Portanto, foi produzida uma amostra (3BN) de composição 62,15Cr37,85Si a partir de pedaços de Cr e Si de alta pureza e realizado a medida por análise térmica diferencial para cinco ciclos de aquecimento e resfriamento, onde em todos os ciclos a temperatura máxima foi de 1550°C, superior a temperatura de 1505°C da suposta transformação. A Figura 5.13, resultante de um ciclo de aquecimento e resfriamento conduzido à taxa de 10°C/min, ilustra os resultados obtidos para todos os ciclos ensaiados. Não foi observado nenhuma evidência de ocorrência da transformação até 1550°C.



Figura 5.13 - Medida por análise térmica diferencial para a fase  $\alpha Cr_5Si_3$ , até a temperatura de 1550°C.

### 6 OTIMIZAÇÃO: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentadas as comparações dos resultados experimentais para a seção isotérmica a 1200°C e para a projeção *liquidus* com aqueles calculados após cada passo relevante do processo de otimização.

Como primeiro passo na modelagem do sistema Cr-Si-B, foi feita a extrapolação dos binários para o ternário sem considerar nenhuma informação experimental ternária e, portanto, nenhum parâmetro de correção para os termos de excesso que descrevem as estabilidades das fases binárias no ternário. Segundo o modelo de Muggianu (MUGGIANU; GAMBINO; BROS, 1975), a adoção desse procedimento corresponde à suposição de que as relações de fases no sistema ternário podem ser reproduzidas pelas contribuições energéticas das fases dos binários, inversamente proporcionais às distâncias que cada composição ternária se encontra afastada do binário correspondente. Geometricamente, esse fator de proporcionalidade é tomado pelo segmento de reta perpendicular a cada binário que passa pelo ponto de composição ternária, como ilustrado na Figura 3.6.

Para esta etapa inicial, foi utilizada apenas a base de dados SSOL2 (SGTE, 2002). A Figura 6.1 compara os resultados experimentais obtidos por Chad (2008) para a seção isotérmica a 1200°C e para a projeção *liquidus* na região rica em Cr com aqueles calculados após a primeira etapa do processo de otimização. Os limites de solubilidade de Si e B respectivamente nos boretos e nos silicetos medidos por microanálise (Tabela 5.6) não estão representados nesta seção isotérmica. Os rótulos nas projeções *liquidus* indicam os diferentes campos de precipitação primária das fases no ternário.



Figura 6.1 - Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais de Chad (2008); (b) diagramas calculados pela extrapolação direta dos binários SSOL2 (SGTE, 2002), sem considerar as solubilidades de Si e B nos boretos e silicetos, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 6.1(b), o principal insucesso dessa extrapolação na descrição das relações de fases determinadas experimentalmente na região rica em Cr da seção isotérmica a 1200°C foi em relação à ausência do equilíbrio bifásico  $Cr_5B_3$  (T2) +  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) (linha auxiliar tracejada marcada em azul sobre a seção calculada). Considerando a projeção *liquidus* calculada nessa mesma região, é observada a

linha monovariante de equilíbrio entre CrB, Cr<sub>3</sub>Si e líquido (L) ao invés daquela de equilíbrio entre  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) e líquido (L) (região circunscrita por linha auxiliar tracejada em vermelho: comparar com Figura 6.1(a)). Essas discrepâncias sugerem que a extrapolação superestima a contribuição da fase Cr<sub>3</sub>Si e/ou subestima as contribuições das fases Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) e  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1). A segunda hipótese parece ser mais provável, uma vez que as informações experimentais mostram que as fases Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) e  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) admitem, respectivamente, Si e B em suas estruturas, fato que deve aumentar relativamente suas estabilidades no ternário, tendendo a corrigir essas duas discrepâncias. A fase Cr<sub>3</sub>Si também apresenta solubilidade de B em sua estrutura, mas a incorporação desta informação experimental no modelo que descreve sua energia livre de Gibbs deve aumentar ainda mais sua estabilidade, agravando as discrepâncias observadas. Como as informações experimentais para a solubilidade de B na fase Cr<sub>3</sub>Si indicam uma baixa solubilidade e seus valores medidos não foram confiáveis, o modelo para esta fase não incorporou a solubilidade de B.

A partir das considerações acima, foi dado um segundo passo no sentido de considerar a solubilidade de B na estrutura da fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1). Esta fase possui estrutura tetragonal *tI*32, designação Strukturbericht D8<sub>m</sub> (T1), protótipo W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, com posições Wyckoff 4*b* e 16*k* para o Cr e 4*a* e 8*h* para o Si, conforme Tabela 3.13. Reduzindo o número de átomos por posição Wyckoff aos menores inteiros, essa estrutura sugere a adoção do modelo (Cr)<sub>1</sub>(Cr)<sub>4</sub>(Si)<sub>1</sub>(Si)<sub>2</sub> para sua descrição termodinâmica. Supondo que as posições do Cr sejam energeticamente equivalentes e o mesmo ocorrendo para as posições do Si, o modelo de 4 sub-redes pode ser simplificado para o modelo de 2 sub-redes (Cr)<sub>5</sub>(Si)<sub>3</sub>. Supondo ainda a possibilidade de substituição de átomos de Cr ou de Si pelos de B, foram testados os modelos (Cr,B)<sub>5</sub>(Si)<sub>3</sub> e (Cr)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>3</sub>, conforme comentado no item 3.5.3.4. Esse teste foi realizado antes de confirmarmos por microanálise que a

solubilização de B no siliceto ocorre a Cr constante. Esse último modelo foi o que levou à melhor reprodução dos dados experimentais da projeção *liquidus*, apesar de ainda permanecer a ausência do equilíbrio bifásico  $Cr_5B_3$  (T2) +  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) (linha auxiliar tracejada marcada em azul sobre a seção calculada) na seção isotérmica a 1200°C, como pode ser visto na Figura 6.2(b).



Figura 6.2 - Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (**a**) diagramas experimentais de Chad (2008); (**b**) diagramas calculados a partir dos binários SSOL2 (SGTE, 2002), e considerando a solubilidade de B no siliceto  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) ocorrendo de acordo com o modelo (Cr)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>3</sub>.

Na seqüência do procedimento de modelagem do ternário, e em função dos resultados do segundo passo, foi considerada também a solubilidade de Si na estrutura da fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2). Esta fase possui estrutura tetragonal tI32, designação Strukturbericht D8<sub>1</sub> (T2), protótipo  $Cr_5B_3$ , com posições Wyckoff 4*c* e 16*l* para o Cr e 4*a* e 8*h* para o B, conforme Tabela 3.14. Reduzindo o número de átomos por posição Wyckoff aos menores inteiros, essa estrutura sugere a adoção do modelo (Cr)<sub>1</sub>(Cr)<sub>4</sub>(B)<sub>1</sub>(B)<sub>2</sub> para sua descrição termodinâmica. Supondo novamente que as posições do Cr sejam energeticamente equivalentes e o mesmo ocorrendo agora para as posições do B, o modelo de 4 sub-redes pode ser simplificado para o modelo de 2 sub-redes (Cr)<sub>5</sub>(B)<sub>3</sub>. Supondo ainda a possibilidade de substituição de átomos de Cr ou de B pelos de Si, foram testados os modelos  $(Cr,Si)_5(B)_3 \in (Cr)_5(B,Si)_3$ , conforme comentado no item 3.5.3.6. Vale ressaltar que, de forma equivalente ao ocorrido para a fase aCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), as medidas por microssonda realizadas posteriormente a esta modelagem indicaram que a solubilidade de Si na fase  $Cr_5B_3$  (T2) ocorre a Cr constante, ou seja, substituindo os átomos de B em sua estrutura. Os resultados da modelagem do sistema ternário considerando o modelo  $(Cr)_5(B,Si)_3$  para a fase  $Cr_5B_3$  (T2) adicionalmente ao modelo  $(Cr)_5(Si,B)_3$  para a fase  $\alpha Cr_5 Si_3$  (T1), levaram a uma boa descrição da seção isotérmica a 1200°C de Chad (2008), porém causaram uma divergência razoável em relação aos dados da projeção liquidus, como pode ser observado na Figura 6.3(b).

Os resultados apresentados e discutidos até aqui indicam que a modelagem termodinâmica do sistema ternário Cr-Si-B é fortemente dependente da descrição termodinâmica das fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2).



Figura 6.3 - Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (**a**) diagramas experimentais de Chad (2008); (**b**) diagramas calculados a partir dos binários SSOL2 (SGTE, 2002), e considerando a solubilidade de B no siliceto  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e de Si no boreto  $Cr_5B_3$  (T2) ocorrendo de acordo com os modelos (Cr)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>3</sub> e (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>3</sub>, respectivamente.

Como a versão 2.1 do banco de dados SSOL2 (SGTE, 2002) não contém as descrições para as fases  $SiB_3$ ,  $SiB_6$  e  $SiB_n$  do sistema binário Si-B, foi incorporado na base

de dados deste trabalho para o sistema Cr-Si-B os coeficientes publicados por Fries e Lukas (1998) para este sistema. As descrições para o sistema Cr-Si também foram atualizadas com os coeficientes publicados por Coughanowr, Ansara e Lukas (1994), os quais também constam na versão mais atual do banco de dados da versão 4.9 SSOL4 (SGTE, 2008). Como comentado na seção 3.4.1, os coeficientes do sistema Cr-Si não foram alterados significativamente, pois os valores contidos na base SSOL2 eram de uma versão preliminar (não publicada) dos valores finais publicados em (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998).

Aproveitando o momento de atualização do banco de dados, foi alterados os modelos para as fases  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2) de tal forma que ficassem compatíveis com os modelos para as fases T1 e T2 nos sistemas MR-Si-B (MR = metal refratário). Como o modelo adotado para as fases T1 dos sistemas Nb-Si (FERNANDES; COELHO; NUNES, 2000) e Mo-Si (FERREIRA, 2003), consistem de 3 sub-redes (MR)<sub>4</sub>(MR,Si)<sub>1</sub>(Si)<sub>3</sub>, o modelo para a fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) foi alterado para (Cr)<sub>4</sub>(Cr)<sub>1</sub>(Si,B)<sub>3</sub>. Já o modelo adotado para as fases T2 dos sistemas Nb-Si-B (FERREIRA, 2003) e Ta-Si-B (FERNANDES, 2009), também consistem de 3 sub-redes (MR)<sub>5</sub>(Si,B)<sub>2</sub>(Si)<sub>1</sub>, portanto o modelo para a fase  $Cr_5B_3$  (T2) foi alterado para (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub>.

Os resultados dessas alterações são apresentados na Figura 6.4.

Neste passo ocorreu uma limitação para a otimização da seção isotérmica a 1200°C, não permitindo obter o equilíbrio bifásico esperado entre  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2), considerando os teores máximos de B e Si nas fases  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2), respectivamente, segundo Chad (2008), e sim o equilíbrio não observado experimentalmente entre as fases CrB e  $Cr_3Si$ . Para permitir o estabelecimento do equilíbrio bifásico esperado, foi necessário elevar o teor de Si na fase  $Cr_5B_3$  (T2) para um valor em que este se posicionasse próximo da linha imaginária que liga as fases CrB e  $Cr_3Si$  em suas estequiometrias, como pode ser observado na Figura 6.4(b).



Figura 6.4 - Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais de Chad (2008); (b) diagramas calculados a partir dos binários Cr-B, SSOL2 (SGTE, 2002); Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998), e considerando a solubilidade de B no siliceto αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) e de Si no boreto Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) ocorrendo de acordo com os modelos (Cr)<sub>4</sub>(Cr)<sub>1</sub>(Si,B)<sub>3</sub> e (Cr)<sub>5</sub>(B,Si)<sub>2</sub>(B)<sub>1</sub>, respectivamente.

Também é possível observar na projeção *liquidus*, Figura 6.4(b), que a região de precipitação primária de  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) aumentou significativamente, o que sugere que a estabilidade desta fase a altas temperaturas pode estar superestimada nos coeficientes e/ou as estabilidades das fases Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) e CrB podem estar subestimadas nos seus coeficientes. Outra possibilidade para tais ocorrências poderia estar relacionada com a incerteza dos teores máximos de B e Si nas fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2).

Neste ponto, foi decidido aprimorar o conhecimento dos limites de solubilidade de Si e B nos boretos e silicetos para a seção isotérmica a 1200°C, através das medidas de composição em microssonda, como discutido no item 5.1.2. Os resultados indicaram que a solubilidade de B na fase  $Cr_3Si$  é, no máximo, em torno de 0,5 % at., sugerindo que pode ser desprezada numa primeira aproximação.

Foi possível verificar com certa confiabilidade, que os limites de solubilidade de B na fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), é de aproximadamente 1,5 % at. B, e de Si na fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2), é de aproximadamente 10,5 % at. Si, como pode ser observado na Figura 6.5(a). Estes valores são muito diferentes daqueles apresentados por Chad (2008) para a seção isotérmica a 1200°C.

Estes resultados experimentais passaram, assim, a fazer parte de todos os próximos passos de otimização subsequentes.

Outra ação tomada neste momento foi a alteração da descrição do sistema Cr-B, substituindo os coeficientes contidos na base SSOL2 por aqueles publicados por Campbell e Kattner (2002), que além de considerar os dados experimentais mais recentes, os coeficientes de Campbell e Kattner corrige a descrição da estrutura de defeitos da solução sólida rica em Cr pelo uso do modelo intersticial para descrever a solubilidade de B no Cr e o substitucional para o Si, solução com duas sub-redes (Cr,Si)<sub>1</sub>(B,Va)<sub>3</sub>.

Os primeiros resultados desse passo mostraram que a estabilidade da fase  $Cr_3B_4$ a 1200°C estava superestimada nos coeficientes de Campbell e Kattner (2002), pois ocorreu o aparecimento de dois campos trifásicos não observados experimentalmente,  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) + CrB + Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> e Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> +  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) + CrSi na Figura 6.5(a), na região em que os experimentos de Chad (2008) e do presente trabalho mostraram a estabilidade do campo trifásico CrB +  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) + CrSi, Figura 6.5(b).



Figura 6.5 - Seções isotérmicas a 1200°C para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr:
(a) diagrama calculado a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); (b) diagrama experimental desse trabalho.

Isso se deve provavelmente à ausência de valores experimentais de entalpias de formação para todos os boretos de Cr, exceto para o  $CrB_2$ . Quando isso ocorre, pode-se obter uma boa descrição dos dados de diagrama de fases em altas temperaturas, como os pontos de fusão congruentes e pontos da linha *liquidus*, usando diferentes combinações dos coeficientes *a* e *b* na função que descreve a energia livre de Gibbs da fase em questão

(G = a + b T). Assim, mantendo o mesmo valor de *G* a 2100°C (2373,15 K) reportado por Campbell e Kattner (2002) para a fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, os coeficientes *a* e *b* foram ajustados manualmente (tentativa e erro) para melhorar a descrição das relações de fases na seção isotérmica a 1200°C.

Cuidado deve ser tomado neste procedimento, pois pode ser observado que foi possível obter o campo trifásico esperado  $CrB + \alpha Cr_5Si_3$  (T1) + CrSi apenas promovendo a diminuição da estabilidade da fase  $Cr_3B_4$  para a temperatura de 1200°C, Figura 6.6(a). Entretanto, ao observar a seção isotérmica completa calculada para esta primeira tentativa de correção dos coeficientes da fase  $Cr_3B_4$ , foi verificado que ocorreu a desestabilização total da fase  $Cr_3B_4$ , como mostrado na Figura 6.6(b) e que também pode ser observado no diagrama Cr-B calculado com estes coeficientes modificados, Figura 6.7.



Figura 6.6 - Seções isotérmicas a 1200°C calculadas para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) apresentando o campo trifásico esperado (CrB + αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) + CrSi), a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); assumindo a diminuição da estabilidade da fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> para a temperatura de 1200°C. (b) mesma seções isotérmicas estendida, apresentando a não ocorrência da fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>;



Figura 6.7 - Diagrama Cr-B calculado, com os atuais coeficiente, apresentando a não ocorrência da fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.

Numa nova tentativa de obter o campo trifásico esperado CrB +  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) + CrSi, foi aumentada somente a estabilidade da fase CrB para a temperatura de 1200°C, mantido os coeficientes originais de Campbell e Kattner (2002) para a fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, na desestabilizar os campos trifásicos com a fase Cr3B4 não observados tentativa de experimentalmente. Nesta foi nova tentativa. observa-se que não possível desestabilizar tais campos trifásicos não observados e para piorar, ocorreu a desestabilização do campo trifásico esperado  $CrB + \alpha Cr_5Si_3(T1) + Cr_5B_3(T2)$  e a estabilização de dois novos campos trifásicos não observados experimentalmente  $CrB + \alpha Cr_5Si_3$  (T1) +  $Cr_3Si$  e  $CrB + Cr_3Si + Cr_5B_3$  (T2), observado na Figura 6.8.



Figura 6.8 - Seção isotérmica a 1200°C calculada para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr, a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); assumindo apenas o aumento da estabilidade da fase CrB para a temperatura de 1200°C.

Uma terceira tentativa promoveu conjuntamente a diminuição da estabilidade da fase  $Cr_3B_4$  e o aumento da estabilidade da fase CrB para a temperatura de 1200°C, onde foi possível obter coeficientes que possibilitassem o surgimento do campo trifásico esperado  $CrB + \alpha Cr_5Si_3$  (T1) + CrSi, e a desestabilização dos campos trifásicos não observados experimentalmente, envolvendo a fase  $Cr_3B_4$ , sempre com a verificação da não desestabilização desta última fase para a temperatura considerada, Figura 6.9.



Figura 6.9 - Seção isotérmica a 1200°C calculada para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr, a partir dos binários Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998); assumindo tanto a diminuição da estabilidade da fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> quanto o aumento da estabilidade da fase CrB para a temperatura de 1200°C.

Otimizou-se, na seqüência, os coeficientes que influenciam os valores calculados para dos limites de solubilidade de B e Si nas fases  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2), respectivamente. Finalmente, foi necessário considerar também parâmetros de interação ternários para a descrição do líquido. Interessante observar que como resultado da otimização, as contribuições do Si e B no termo de excesso ternário para o líquido possuem valores numericamente muito próximos, entretanto muito diferente do valor da contribuição do Cr, provavelmente em virtude do comportamento químico semelhante entre os elementos Si e B. O resultado final dessa etapa é mostrado na Figura 6.10(b). Pode-se observar que tanto a seção isotérmica quanto a projeção *liquidus* na região rica em Cr do sistema Cr-Si-B são bem reproduzidas com os coeficientes otimizados nessa etapa.



Figura 6.10 - Seções isotérmicas a 1200°C e projeções *liquidus* para o sistema Cr-Si-B, na região rica em Cr: (a) diagramas experimentais, para a seção isotérmica a 1200°C proposta por este trabalho e projeção *liquidus* de Chad (2008); (b) diagramas resultados da otimização a partir dos binários Si-B (FRIES; LUKAS, 1998), Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998) e Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002).

A Figura 6.11 apresenta o cálculo da seção isotérmica a 1200°C do sistema Cr-Si-B completo, destacando a região rica em B.



Figura 6.11 - Seção isotérmica a 1200°C calculada para o sistema Cr-Si-B completo e para a região rica em B.

A Figura 6.12 apresenta o cálculo da projeção *liquidus* destacando uma região sobre a suposta linha de equilíbrio monovariante Líquido +  $CrB + CrB_2$  e que pode ser observado conter uma região muito estreita de precipitação primária de  $Cr_3B_4$ , como era de ser esperado.



Figura 6.12 - Projeção *liquidus* calculada para o sistema Cr-Si-B completo e para uma região de precipitação primária de Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.

A Figura 6.13 apresenta o resultado da otimização do sistema Cr-Si-B com os cálculos para a seção isotérmica a 1200°C, Figura 6.13(a), e para a projeção *liquidus* do sistema Cr-Si-B completo, Figura 6.13(b).

Com os resultados obtidos no último passo do processo de otimização, chegou-se a uma boa descrição das relações de fases observadas experimentalmente na região rica em Cr da seção isotérmica a 1200°C e da projeção liquidus do sistema Cr-Si-B.

Os coeficientes otimizados no presente trabalho são apresentados no Apêndice 2 e na Tabela 6.1.

Face	Madala	Darâmatra	Coeficiente		
rase	Widdelo	Parametro	a (J)	b (J/K)	
		${}^{0}L^{L}_{B,Cr,Si}$	+108.335,7 (1)	-	
L	(B,Cr,Si)	${}^{1}L^{L}_{B,Cr,Si}$	+44.972,2 (1)	_	
		$^{2}L^{L}_{B,Cr,Si}$	+107.740,0 (1)	_	
CrB	$(Cr)_{0,5}(B)_{0,5}$	$\Delta_{f}^{~o}G_{Cr:B}^{CrB}$	-41.000,0 (*)(1)	+3,650 (*)(1)	
Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	$(Cr)_{0,429}(B)_{0,571}$	$\Delta_{f}^{~o}G_{Cr:B}^{Cr_{3}B_{4}}$	-40.509,1 (*)(1)	+3,910 <sup>(*)(1)</sup>	
aCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	$(Cr)_4(Cr)_1(B,Si)_3$	$\Delta_f^{~o} G^{T1}_{Cr:Cr:B}$	-259.156,6 (2)	+18,056 (2)	
( <b>T1</b> )		${}^{0}L^{T1}_{Cr:Cr:B,Si}$	+211.729,5 (2)	-79,749 (2)	
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	$(Cr)_5(B,Si)_2(B)_1$	$\Delta_f^{\ o} G_{Cr:Si:B}^{T2}$	-292.278,9 (2)	+32,138 (2)	
<b>(T2)</b>		${}^{0}L^{T2}_{Cr:B,Si:B}$	+1,8 (2)	+0,709 (2)	

Tabela 6.1- Coeficientes binários e ternários do sistema Cr-Si-B otimizados no presente trabalho.

<sup>(\*)</sup> Adaptado de Campbell e Kattner (2002)

(1) por mol de átomo
 (2) por mol de fórmula

Pode-se, portanto, verificar a importância de se obter valores de entalpia de formação para os silicetos e boretos desse sistema, particularmente dos boretos, a fim de legitimar as alterações dos coeficientes publicados por Campbell e Kattner (2002) para as fases CrB e Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> e, com isso, conferir maior credibilidade aos resultados obtidos no presente trabalho.



Figura 6.13 - (**a**) seção isotérmica a 1200°C e (**b**) Projeção *liquidus*; calculadas como resultado da otimização do sistema Cr-Si-B deste trabalho.

### 7 CONCLUSÕES

Em relação à investigação experimental do sistema Cr-Si-B, foram determinados de forma confiável os valores das solubilidades de B na fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e de Si na fase  $Cr_5B_3$  (T2) em todas as relações de fases na temperatura de 1200°C. Medida por análise térmica diferencial não apresentou a transformação polimórfica  $\alpha Cr_5Si_3 \leftrightarrows \beta Cr_5Si_3$  sugerida por Chang (1968) ocorrer a 1505°C. Com estas novas informações foi proposta uma nova seção isotérmica experimental a 1200°C para o sistema Cr-Si-B na região rica em Cr.

Foi realizada uma otimização satisfatória do sistema Cr-Si-B na região rica em Cr com as informações dos valores experimentais e utilizando os coeficientes binários reportados para os sistemas Cr-Si (COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1998), Cr-B (CAMPBELL; KATTNER, 2002) e Si-B (FRIES; LUKAS, 1998).

Para descrever as solubilidades de B e Si nas fases  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2) respectivamente, foi adotado para a fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) o modelo de solução com três subredes  $(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$  e para a fase  $Cr_5B_3$  (T2) o modelo de solução com três sub-redes  $(Cr)_5(B,Si)_2(B)_1$ . Estes dois modelos são compatíveis com os adotados nos sistemas Nb-Si (FERNANDES; COELHO; NUNES, 2000) e Mo-Si (FERREIRA, 2003) para a fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) e nos sistemas Nb-B-Si (FERREIRA, 2003) e Ta-B-Si (FERNANDES, 2009) para a fase  $Cr_5B_3$  (T2). Para a fase  $Cr_{SS}$ , o modelo escolhido para descrever a solubilidade de B e/ou Si na estrutura BCC\_A2 foi o substitucional para o Si e o intersticial para o B, solução com duas sub-redes  $(Cr,Si)_1(B,Va)_3$ . A adoção de todos estes modelos, compatíveis com otimizações já desenvolvidas e publicadas, é importante para permitir o desenvolvimento de uma base de dados multicomponentes MR-Si-B que possibilitará extrapolação e previsão confiáveis para as relações de fases em sistemas de ordem superior.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a análise, resultados e conclusões deste trabalho, o autor apresenta as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

1) Realizar estudos experimentais para determinar a projeção *liquidus* e a seção isotérmica em alta temperatura para teores de Cr abaixo de 50 %at.;

2) Determinar a solubilidade de B na fase  $Cr_3Si$ , assim como determinar sua estrutura de defeitos;

3) Determinar as solubilidades máximas na temperatura de 1200°C tanto de B como de Si na fase Cr<sub>SS</sub> nos binários Cr-B e Cr-Si, respectivamente;

4) Determinar a estrutura de defeitos da fase  $Cr_5B_3$  (T2) considerando a solubilidade de Si;

5) Determinar a estrutura de defeitos da fase  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) considerando a solubilidade de Si no binário Cr-Si e de B no ternário;

6) Determinar experimentalmente a entalpia de formação dos boretos de Cr; e

7) Reotimizar os binários e ternário com as novas informações experimentais.

# REFERÊNCIAS

AIKIN JR, R. M. On the Ductile-To-Brittle Transition Temperature in MoSi<sub>2</sub>. Scripta Metallurgica et Materialia, 26, p. 1025-1030, 1992.

ANDERSSON, S.; LUNDSTROM, T. The crystal structure of CrB<sub>4</sub>. Acta Chemica Scandinavica, v. 22, n. 10, p. 3103-3110, 1968.

ANSARA, I.; DINSDALE, A. T.; RAND, M. H. (ed.). System Cr-Si in : **COST 507 – Thermochemical Database for Light Metals Alloys**. Luxembourg, European Communities: 1998, v. 2, p. 126-128.

ANSARA, I.; BERNARD, C.; KAUFMAN, L.; SPENCER, P. A comparison of calculated phase equilibria in selected ternary alloy systems using thermodynamic values derived from different models. **CALPHAD**, v. 2, n. 1, p. 1-15, 1978.

ASELAGE, T. L. The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: metastability of SiB<sub>3</sub>. Journal of Materials Research, v. 13, n. 7, p.1786-1794, 1998.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais** – Uma Introdução a Propriedades, Aplicações e Projeto. Elsevier Editora Ltda, 2007, v. 1.

BEI, H.; GEORGE, E. P.; PHARR, G. M. Effects of composition on lamellar microstructures of near-eutectic Cr- $Cr_3Si$  alloys. **Intermetallics**, v. 11, n. 4, p. 283-289, April 2003.

BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; ZHAO, J. -C.; SUBRAMANIAN, P. R., A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. **Metall. Mater. Trans.**, 34A, 2043-2052, 2003.

BORGES Jr, L. A.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A. New data on phase equilibria in the Nb-rich region of the Nb-B system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 24, p. 140-146, 2003.

BORLERA, M. L., PRADELLI, G. Boro-Chromium System. Metallurgia Italiana, v. 63, n. 2, p. 61-67, Jan. 1971.

BOUVIER, J.; SLAMA, G. Oxydation de revetements de Siliciures de Niobium. **Corrosion Science**, v. 13(12), p. 921-932, 1973.

CAMPBELL, C. E.; KATTNER, U. R. Assessment of the Cr-B System and Extrapolation to the Ni-Al-Cr-B Quaternary System. **CALPHAD**, v. 26, n. 3, p. 477-490, 2002

CHAD, V. M.; RAMOS, E. C. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P.A.; FERREIRA, F.; ROGL, P. Evaluation of the Invariant Reactions in the Ta-rich Region of the Ta-B System. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, v. 27, p. 452-55, 2006.

CHAD, V. M. Avaliação experimental da seção isotérmica a 1200°C e da projeção liquidus na região rica em Cr dos sistema Cr–Si–B. 2008. Tese (Doutorado). PPGEM, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

CHAD, V. M.; FARIA, M. I. S. T.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A. Microstructural characterization of as-cast Cr–Si alloys. **Materials Characterization**, v. 59, p. 74-78, 2008.

CHANG, Y. A. Phase relationships in the System Chromium–Silicon. **Trans. Metall. Soc. AIME**, v. 242, p. 1509-1515, 1968.

CHART, T. G. Thermodynamic Properties of the Tungsten-Silicon and Chromium-Silicon Systems. **Met. Sci.**, v. 9, n. 2, p. 504-509, 1975.

CHEN, H. M.; QI, H. Y.; ZHENG, F.; LIU, L. B.; JIN, Z. P. Thermodynamic assessment of the B-C-Si sistem. Journal of Alloys and Compounds, v. 481, n. 1-2, p. 182-189, 2009.

COCKERAM, B. V. Growth and oxidation resistance of boron-modified and germaniumdoped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method. **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, Part 1, p. 20-27, November 1995.

CORBERTT, J.; GARCIA, E.; GULOY, A.; HURNG, W-M.; KWON, Y-U; LEON-ESCAMILLA, E. A. Widespread Interstitial Chemistry of Mn5Si3-Type and Related Phases. Hidden Impurities and Opportunities. Chemistry of Materials, v. 10, p. 2824-2836, 1998.

COLINET, C. Estimation des grandeurs thermodynamiques des alliages ternaries. France: Université de Grenoble, 1967. Diplome d'Estudes Supérieures.

COSTA e SILVA, A. L. V. Objetivos e Algumas Limitações na Descrição Termodinâmica de Fases e Sistemas Através do Método CALPHAD. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.3, n.3, p. 34-40, jan.-mar. 2007

COUGHNANOWR, C. A.; ANSARA, I.; LUKAS, H. L. System Cr–Si in : I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, editors, COST 507 – Thermochemical Database for Light Metals Alloys. Luxembourg, European Communities, 1998. V. 2, p. 149-152.

COUGHANOWR, C. A.; ANSARA, I.; LUKAS, H. L. Assessment of the Cr-Si System. CALPHAD, v. 18, n. 2, p. 125-140, 1994.

DAVID, N.; CARTIGNY, Y.; BELMONTE, T.; FIORANI, J. M.; VILASI, M. Thermodynamic description of the Cr–Nb–Si isothermal section at 1473 K. **Intermetallics**, v. 14, n. 4, p. 464-473, 2006.

de la RUBIA, T. D.; BULATOV, V. V. Materials research by means of multiscale computer simulation. **MRS Bulletin**, v.26, p. 169-170, Mar. 2001.

DIMIDUK, D. M.; PEREPEZKO, J. H. Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material. **MRS Bulletin**, p. 639-645, Sept. 2003.

DINSDALE, A. T. SGTE data for pure elements. CALPHAD, v. 15, n. 4, p. 317-425, 1991.

DIRKX, R. R.; SPEAR, K. E. Optimization of thermodynamic data for silicon borides. **CALPHAD**, v. 11, n. 2, p. 167-175, 1987.

DU, Y.; SCHUSTER, J.C. Experimental investigation and thermodynamic description of the Cr–Si–Ti system. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 31, n. 1, p. 25-33, 2002.

DU, Y.; SCHUSTER, J. C. Experimental reinvestigation of the CrSi–Si partial system and update of the thermodynamic description of the entire Cr–Si system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 21, n. 3, p. 281-286, 2000.

DU, Y.; SCHUSTER, J. C.; PERRING, L. Experimental Investigation and Thermodynamic Description of the Constitution of the Ternary System Cr-Si-C. Journal of the American Ceramic Society. v. 83, n. 8, p. 2067–2073, August 2000.

EREMENKO, V. N.; LUKASHENKO, G. M.; SIDORKO, V. R. Thermodynamic properties of chromium disilicide and monosilicide. **Russ. J. Phys. Chem.**, v. 45, n. 8, p. 1133-1134, 1971.

FERNANDES, P. B., Avaliação experimental e modelagem termodinâmica do sistema Ta-Si-B na região rica em tântalo. 2008. Tese (Doutorado). PPGEM, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

FERNANDES, P. B.; COELHO, G. C.; FERREIRA, F.; NUNES, C. A.; SUNDMAN; B. Thermodynamic modeling of the Nb–Si system. **Intermetallics**, v. 10, n. 10, p. 993-999, 2002.

FERNANDES, P. B. ; COELHO, G. C. ; NUNES, C. A. Cálculo termodinâmico do sistema Nb-Si. In: anais CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14°, 2000. São Pedro, SP, p. 34601-34613.

FERNANDES, P. B., **Cálculo Termodinâmico do Sistema Nb-Si**. 2000. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena.

FERREIRA, F., **Modelagem Termodinâmica dos Sistemas Nb-Si-B e Mo-Si-B**. 2003. Tese (Doutorado). PPGEM, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

FIORANI, J. M.; COELHO, G. C. Thermodynamic Modeling of the Si–B System. Relatório Científico, Projeto Fapesp, Número 06/02481-2, 2006.

FRIES, S.; LUKAS, H. L. System B–Si. In: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, editors, "COST 507 – Thermochemical Database for Light Metals Alloys. Luxembourg, European Communities, 1998. V. 2, p. 126-128.

GASKELL, D. R., Introduction to the Thermodynamics of Materials. 3rd Ed., Washington, DC. Taylor & Francis, 1995.

GENG, J.; SHAO, G.; TSAKIROPOULOS, P. Study of three-phase equilibrium in the Nb-rich corner of Nb–Si–Cr system. **Intermetallics**, v. 14, n. 7, p. 832-837, 2006.

GIGOLOTTI, J. C. J. **Estudo Experimental do Sistema Cromo-Boro**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena.

GOKHALE, A. B.; ABBASCHIAN, G. J. The Cr–Si (Chromium-Silicon) system. Journal of Phase Equilibria. v. 8, n. 5, p. 474-484, 1987

GOLDSCHMIDT, H. J. Interstitial Alloys. Butterworths, London: p. 582-587, 1967.

GOLDSCHMIDT, H. J.; BRAND, J. A. The Constitution of the Chromium-Niobium-Silicon System. J. Less-Common Metals, v. 3, p. 34-43, 1961.

GOLUTVIN, YU. M.; CHIN-KUEI, L. Heats of formation, heat contents and heat capacities of chromium silicides. **Russ. J. Phys. Chem.**, v. 35, p. 62-67, 1961.

GUGGENHEIM, E. A. The Theoretical Basis of Raoult's Law. Transactions of the Faraday Society, v. 33, p. 151-155, 1937.

GUY, C. N.; URAZ, A. A. Boron-Chromium. Journal of the Less-Common Metals, v. 48, p. 187-196, 1976.

HACK, K. (Ed.), **The SGTE Book; Thermodynamic at Work**. London, UK: The Institut of Materials, 1996.

HACK, K.; CHART, T. G. **Critical assessment of thermodynamic data for the Chromium–Boron system**. Report n° CECA 7210-CA/3/303 (Commission des Communautés Europeènes, Rechèrche, 1980), 1980.

HILDEBRAND, J. H. Gitterenergien vom thermodynamischen Standpunkt aus. Zeitschrift fur Physik, v. 67, n. 1-2, p. 127-134, 1931.

HILLERT, M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

HILLERT, M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. **CALPHAD**, v. 4, n. 1, p. 1-12, 1980.

IIZUMI, K.; KUDAKA, K.; OKADA, S. Synthesis of chromium borides by solid-State Reaction between chromium oxide (III) and amorphous boron powders. Journal of the Ceramic Society of Japan, v. 9, p. 931-934, 1998.

IIZUMI, K.; YOSHIKAWA, N.; KOUNO, S.; OKADA, S.; KUDAKA; K. LUNDSTROM, T. Preparation of chromium borides by solid-state reaction between chromium and amorphous boron. **Nippon Kagaku Kaishi**, v. 11, p. 1320-1325, 1992.

JACKSON, M. R.; BEWLAY, B. P.; ROWE, R. G.; SKELLY, D. W.; LIPSITT, H. A. A High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites. Journal of Metals, v. 48, 1, p. 39-43, 1996.

JEITSCHKO, W.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Verbindungen vom Typ  $T_5M_3X$ . Monatshefte fuer Chemie, v. 95, p. 1242-1246, 1964.

KATTNER, U. R. The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria. **JOM**, v. 49, n. 12, p. 14-19, 1997.

KAUFMAN, L.; UHRENIUS, B.; BIRNIE, D.; TAYLOR, K. Coupled pair potential, thermochemical and phase diagram data for transition metal binary systems – VII. **CALPHAD**, v. 8, n. 1, p. 25-66, 1984.

KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. Computer Calculations of phase diagrams with special reference to refractory metals. New York, Academic Press, 1970, p. 334.
KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O.; HESSELMANN, K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances I, 2<sup>nd</sup> ed., U.K.: Pergamon Press, 1991.

KOCHERZHINSKY, Yu. A. Differential thermocouple up to 2450°C and thermographic investigation of refractory silicides. In: **Thermal Analysis: Proceeding of 3<sup>rd</sup> ICTA**. Davos, 1971. v. 1, p. 549-559.

KRAUS, W.; NOLZE, G. **PowderCell for Windows** (version 2.3). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

KUBASCHEWSKI, O; ALCOCK, C. B. Metallurgical Thermochemistry. 5<sup>th</sup> ed. U.K.: Pergamon Press, 1979.

KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C.; SPENCER, P. J. Materials Thermochemistry. 5<sup>th</sup> ed. U.K.: Pergamon Press, 1993.

KUMAR, K. S. Silicides: Science, Technology and Applications. In: **Intermetallic Compounds: Principles and Practice**. Editors: J.H. Westbrook and R.L. Fleischer. John Wiley and Sons, 1994, v. 2, p. 211-235.

KUROKAWA, K.; YAMAUCHI, A.; MATSUSHITA, S. Improvement of oxidation resistance of NbSi<sub>2</sub> by addition of boron. **Materials Science Forum**, v. 502, p. 243-248, Dec. 2005.

LIAO, P.K.; SPEAR, K.E. The B–Cr (Boron-Chromium) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 7, n. 3, p. 232-236, 1986.

LIMA, B. B. Determinação Experimental da Seção Isotérmica a 1600 °C e da Projeção *Liquidus* na Região Rica em V do Sistema V–Si–B. 2004. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena.

LUKAS, H. L., FRIES, S. G., SUNDMAN, B. Computational Thermodynamics – The Calphad Method. Cambridge University, 2007.

LUKASHENKO, G. M.; SIDORKO, V. R.; YUPKO, L. M. Thermodynamic properties of chromium silicides. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 25, n. 9, p. 763-765, Sept. 1986.

MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Phase Diagrams.** Materials Park: ASM International, 1990.

MESCHEL, S. V.; KLEPPA, O. J. Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 267, n. 1-2, p. 128-135, 1998.

MISHIMA, Y; KATO, M; KIMURA, Y.; HOSODA, H.; MIURA, S. Improvement in Room Temperature Ductility of Intermetallic Alloys Through Microstructural Control. **Intermetallics**, v. 4, p. S171-S179, 1996.

MITRA, R. Mechanical Behaviour and Oxidation Resistance of Structural Silicides. **International Materials Reviews**, v. 51, n. 1, p. 13-64, 2006.

MUGGIANU, Y. M.; GAMBINO, M.; BROS, J. P. Enthalpies of Formation of Liquid Alloys Bismuth-Gallium-Tin at 723 K. Choice of an Analytical Representation of Integral and Partial Excess Functions of Mixing. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, v. 72, n. 1, p. 83-88, 1975.

MYERS, C. E.; MURRAY, G. A.; KEMATICK, R. J.; FRISCH, M. A. Vaporization Thermodynamics of Chromium Silicides. **Proceedings - The Electrochemical Society**, v. 86, n. 2, p. 47-58, 1986.

NICHOLLS, J. R. Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines. **MRS Bulletin**, p. 659-670, September 2003.

NOWOTNY, H.; DIMAKOPOULOV, E.; KUDIELKA, H. Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molydän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub>. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 88, p. 180-192, 1957.

NOWOTNY, H.; WITTMANN, A. Zur Struktur der metallreichen Borid-Phase bei V, Nb und Ta. **Mh. Chem**., v. 89, p. 220-224, 1958.

NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.; KIEFFER, R. Beitrag zum aufbau der systeme niob-bor und tantal-bor. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 50, n. 7, p. 417-423, 1959.

NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.; RUDY, E.; WITTMANN, A. Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, v. 91, n. 5, p. 975-990, 1960.

NUNES, C. A. **Estabilidade de Fases em Ligas Mo–B–Si Ricas em Molibdênio**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas, 1997.

NUNES, C. A.; SAKIDJA, R.; DONG, Z.; PEREPEZKO, J. H., Liquids Projection for the Mo-Rich Portion of the Mo-Si-B Ternary System. **Intermetallics**, v. 8, n. 4, p. 327-337, Apr. 2000.

OKADA, S.; KUDOU, K.; IIZUMI, K.; KUDAKA, K.; HIGASHI, I.; LUNDSTRÖM, T. Single-crystal growth and properties of CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub> and CrB<sub>2</sub> from high-temperature aluminum solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 166, p. 429-435, 1996.

OKADA, S.; ATODA, T.; HIGASHI, I. Structural investigation of Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, and CrB by single-crystal diffractometry. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 68, p. 61-67, 1987.

OLESINSKI, R. W.; ABBASCHIAN, G. J. The B-Si (Boron-. Silicon) System. Bull. Alloy Phase Diagrams, v. 5, n. 5, p. 478-484, 1984.

PARTHÉ, E.; NOWOTNY, H.; SCHMID, H. Structural determination of silicides. **Monatsh. Chem.**, v. 86, p. 385-396, 1955.

PETROVIC, J. J. Mechanical Behavior of MoSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> Composites. Materials Science and Engineering A, 192/193, p. 31-37, 1995.

PETROVIC, J. J. High temperature structural silicides. Ceramic Engineering & Science Proceedings, v. 18, n. 3, p. 3-17, 1997.

PINTO Jr, D. M. Determinação Experimental da Seção Isotérmica a 1700 °C e da **Projeção** *Liquidus* na Região Rica em Nb do Sistema Nb–Si–B. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2003.

PORTNOI, K.I.; ROMASHOV, V.M. Binary constituition diagrams of system composed of various elements and boron. **Poroshkkovaya Metallurgiya**, v. 113, n.5, p. 48-56, 1972.

PORTNOI, K. I.; ROMASHOV, V. M.; ROMANOVICH, I. V. Diagram of state of the chromium-boron system. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 8, n. 4, p. 298-302, Apr. 1969.

RAMBERG, C. E.; BEATRICE, P.; KUROKAWA, K.; WORRELL, W. L. High Temperature Oxidation Behavior of Structural Silicides. In: **HIGH-TEMPERATURE SILICIDES AND REFRACTORY ALLOYS**, Materials Research Society Symposium, 1994. Pittsburgh, PA. **Proceedings**, v. 322, p. 243-253.

RAMOS, E. C. T. Avaliação Experimental da Seção Isotérmica a 1900 °C e da Projeção *Liquidus* na Região Rica em Ta do Sistema Ta–Si–B. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2005.

RAMOS, A. S. Determinação da Seção Isotérmica a 1250 °C e da Projeção *Liquidus* do Sistema Ti-Si-B na Região Delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2001.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and Classification of Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 345-348, 1948.

SAUNDERS, N.; MIODOWINIK, A. P. CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide. 1998. Pergamon Press, New York.

SCHMID-FETZER, R.; ANDERSSON, D.; CHEVALIER, P. Y.; ELENO, L.; FABRICHNAYA, O.; KATTNER, U. R.; SUNDMAN, B.; WANG, C.; WATSON, A.; ZABDYR, L.; ZINKEVICH, M. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. **CALPHAD**, v. 31, n. 1, p. 38-52, Mar. 2007.

SCHNEIBEL, J. H.; SEKHAR, J. H. Microestruture and Properties of MoSi<sub>2</sub>–MoB and MoSi<sub>2</sub>–Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Molybdenum Silicides. **Mat. Sci. Eng. A-Struct**, v. 304, p. 204-211, 2003.

SCHROTH, H. Beitrag zum system chrom-silizium und uber einige silizid-mischsysteme. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 44, p. 437-442, 1953.

SCHUSTER, J. C.; DU, Y. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cr–Ni–Si system. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, n. 7, p. 1795-1803, 2000.

SGTE Alloy Solution Database, SSOL4, Version 4.9, provided by Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden, Aug/2008. Disponivel em: <<u>www.thermocalc.se</u>>

SGTE Alloy Solution Database, SSOL2, Version 2.1, provided by Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden, Nov/2002. Disponivel em: <<u>www.thermocalc.se</u>>

SHAH, D. M.; ANTON, D. L.; CHIN, S.; POPE, D. P. In-situ Refractory Intermetallic-Based Composites. Materials Science and Engineering, v. A192/193, p. 658-672, 1995.

SHAO, G. Thermodynamic modelling of the Cr–Nb–Si system. **Intermetallics**, v. 13, n. 1, p. 69-78, 2005.

SPENCER, P. J. Computer Simulations from Thermodynamic Data: Materials Production and Development. **MRS Bulletin**, v. 24, n. 4, p. 18-49, April 1999.

SUBRAMANIAN, P. R.; MENDIRATTA, M. G.; DIMIDUK, D. M. The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications. **Journal of Metals**, v. 48, 1, p. 33-38, 1996.

SUNDMAN, B.; ANSARA, I.; HILLERT, M.; INDEN, G.; LUKAS, H. L.; KUMAR, K. C. H. Contributions to the thermodynamic modeling of solutions. **Zeitschrift fur Metallkunde**, v. 92, n. 6, p. 526-532, 2001.

SUNDMAN, B. **Thermo-Calc User's Guide**. Stockholm: Royal Institute of Technology, Version R, 1999.

THOM, A. J.; YOUNG, V. G.; AKINE, M. Lattice trends in  $Ti_5Si_3Z_x$  (Z = B, C, N, O and 0 < x < 1). Journal of Alloys and Compounds, v. 296, p. 59-66, 2000.

TOPOR, L.; KLEPPA, O .J. Standard enthalpy of formation of  $CrSi_2$  by high-temperature mixing calorimetry. **J. Chem. Thermodyn**., v. 19, n. 1, p. 69-75, 1987.

TOPOR, L.; KLEPPA, O. J. Molar enthalpy of formation of  $CrB_2$  by high-temperature calorimetry. J. Chem. thermodyn., v. 17, n. 2, p. 109-116, 1985.

VILASI, M.; STEINMETZ, J.; ALLEMAND, B. G.; BERTON, B.; CHEREAU, P. Protective Coatings for niobium alloys. **Journal of Advanced Materials**, v. 32, n.2, p. 53-57, 2000.

VILLARS, P.; CENZUAL, K., Pearson's Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Version 1.0, Release 2007/8. Materials Park: ASM International, 2008.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. Pearson's Handbook Desk Edition - Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Materials Park: ASM International, v.1 e 2, 1997.

VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, v. 10, p. 5537, 1995.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**. 2<sup>nd</sup> ed. Materials Park: ASM International, 1991.

YAMABE-MITARAI, Y.; GU, Y.; HUANG, C.; VÖLKL, R.; HARADA, H. Platinumgroup-metal-based intermetallics as high-temperature structural materials. **JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 56, n. 9, p. 34-39, September 2004.

ZAITSEV, A. I.; KODENTSOV, A. A. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Si-B System. Journal of Phase Equilibria, v. 22, n. 2, p.126-135, 2001.

ZHAO, J.–C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. **MRS. Bulletin**, vol. 28, n. 9, p. 622-630, September 2003.

# APÊNDICES

## **APÊNDICE 1**

#### GHSERi para os Elementos Cr, Si e B

Será utilizado para os cálculos de diagramas de equilíbrio de fases as funções de GHSER*i* em função da temperatura obtidas no banco de dados SGTE (DINSDALE, 1991).

## Cromo BCC\_A2 (paramagnetic):

$$\begin{split} &GHSER_{Cr} = G_{Cr}^{BCC\_A2,para}(T) - {}^{o}H_{Cr}^{BCC\_A2,para}(298,15 \text{ K}) = \\ &298,15 < T \text{ (K)} < 2180,00: \\ &- 8856,94 + 157,48 \cdot T - 26,908 \cdot T \cdot \ln T + 1,89435 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,47721 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \\ &+ 139250 \cdot T^{-1} \end{split}$$

2180,00 < T (K) < 6000,00: - 34869,344 + 344,18  $\cdot$  T - 50  $\cdot$  T  $\cdot$  ln T - 2,88526  $\cdot$  10<sup>+32</sup>  $\cdot$  T  $^{-9}$ 

#### Silício diamond\_A4:

 $GHSER_{Si} = G_{Si}^{diamond\_A4}(T) - {}^{o}H_{Si}^{diamond\_A4}(298,15 \text{ K}) =$ 

 $\begin{array}{l} 298,15 < T \ (K) < 1687,00; \\ - \ 8162,609 + 137,236859 \cdot T - 22,8317533 \cdot T \cdot \ \ln T - 1,912904 \cdot 10^{-3} \cdot T^{\ 2} \\ - \ 3,552 \cdot 10^{-9} \cdot T^{\ 3} + 176667 \cdot T^{\ -1} \end{array}$ 

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} 1687,\!00 < T \ (K) < 3600,\!00; \\ - \ 9457,\!642 + 167,\!281367 \cdot T - 27,\!196 \cdot T \cdot \ln T - 4,\!20369 \cdot 10^{+30} \cdot T \overset{-9}{} \end{array}$ 

#### Boro $\beta$ \_rhombo\_B:

 $GHSER_{B} = G_{B}^{\beta\_rhombo\_B}(T) - {}^{o}H_{B}^{\beta\_rhombo\_B}(298,15 \text{ K}) =$ 

 $\begin{array}{l} 298,15 < T \ (K) < 1100,00; \\ - \ 7735,284 + 107,111864 \cdot T - 15,6641 \cdot T \cdot \ln T - 6,864515 \cdot 10^{-3} \cdot T^{\ 2} \\ + \ 6,18878 \cdot 10^{-7} \cdot T^{\ 3} + 370843 \cdot T^{-1} \end{array}$ 

 $\begin{array}{l} 1100,\!00 < T~(K) < 2348,\!00; \\ -~16649,\!474 + 184,\!801744 \cdot T - 26,\!6047 \cdot T \cdot \ln T - 7,\!9809 \cdot 10^{-4} \cdot T^{\,2} - 2,\!556 \cdot 10^{-8} \cdot T^{\,3} \\ +~1748270 \cdot T^{-1} \end{array}$ 

 $\begin{array}{l} 2348,00 < T~(K) < 3000,00; \\ -~36667,582 + 231,336244 \cdot T - 31,5957527 \cdot T \cdot \ln T - 1,59488 \cdot 10^{-3} \cdot T^{\,2} \\ +~1,34719 \cdot 10^{-7} \cdot T^{\,3} + 11205883 \cdot T^{-1} \end{array}$ 

 $\begin{array}{l} 3000,\!00 < T \; (K) < 6000,\!00; \\ - \; 21530,\!653 + 222,\!396264 \cdot T - 31,\!4 \cdot T \cdot \ln T \end{array}$ 

### Descrição da energia livre de Gibbs para os líquidos dos elementos puros Cr, Si e B

Será utilizado para os cálculos de diagramas de equilíbrio de fases as funções de  $G_{Cr}^{L}$ ,  $G_{Si}^{L}$  e  $G_{B}^{L}$  em função da temperatura obtidas no banco de dados SGTE (DINSDALE, 1991).

## $\mathbf{G}_{\mathbf{B}}^{\mathrm{L}}$ :

$$\begin{split} & 298,15 < T~(K) < 500,00; \\ & +~40723,275 + 86,843839 \cdot T - 15,6641 \cdot T \cdot \ln T - 6,864515 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \\ & +~6,18878 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 370843 \cdot T^{-1} \\ & 500,00 < T~(K) < ~2348,00; \\ & +~41119,703 + 82,101722 \cdot T - 14,9827763 \cdot \ln T - 7,095669 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \\ & +~5,07347 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 335484 \cdot T^{-1} \end{split}$$

 $\begin{array}{l} 2348,\!00 < T \; (K) < \; 6000,\!00; \\ + \; 28842,\!012 + 200,\!94731 \cdot T - 31,\!4 \cdot T \cdot \ln T \end{array}$ 

## $G_{Cr}^{L}$ :

 $\begin{array}{l} 298,15 < T \ (K) < 2180,00; \\ + \ 15483,015 + \ 146,059775 \cdot T - 26,908 \cdot T \cdot \ln T + 0,00189435 \cdot T^2 \\ - \ 1,47721 \cdot \ 10^{-6} \cdot \ T^3 + \ 139250 \cdot T^{-1} + 2,37615 \cdot \ 10^{-21} \cdot \ T^7 \end{array}$ 

 $\begin{array}{l} 2180,\!00 < T \; (K) < \; 6000,\!00; \\ - \; 16459,\!984 + 335,\!616316 \cdot T - 50 \cdot T \cdot \ln T \end{array}$ 

## $G_{s_i}^{\scriptscriptstyle L}$ :

 $\begin{array}{l} 298,15 < T \ (K) < 1687,00; \\ + \ 42533,751 + 107,13742 \cdot T - 22,8317533 \cdot T \cdot \ln T - 0,001912904 \cdot T^2 \\ - \ 3,552 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 176667 \cdot T^{-1} + 2,09307 \cdot 10^{-21} \cdot T^7 \end{array}$ 

$$\begin{split} &1687,\!00 < T \ (K) < \ 3600,\!00; \\ &+ \ 40370,\!523 + 137,\!722298 \cdot T - 27,\!196 \cdot T \cdot \ln T \end{split}$$

# **APÊNDICE 2**

## Setup\_Cr-Si-B.TCM

@@		
@ @ Database:USER		
go gibbs		
@@		
		======80
@@ SSOL4 e PURE4:		
ent-el /- VABCRSI		
am_el_d /- ELECTRON_GAS	0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 1	
am_el_d VA_VACUUM	0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 1	
am_el_d B_BETA_RHOMBO_B	1.0811E+01 1.2220E+03 5.9000E+00 2	
am_el_d CR_BCC_A2	5.1996E+01 4.0500E+03 2.3560E+01 2	
am_el_d SI DIAMOND_A4	2.8085E+01 3.21/5E+03 1.8820E+01 2	0
		======80
enter specie B12 B12		
enter specie B12 B12		
@@ B2		80
@@ Warning: Functions may not be in c	orrect order	00
@ @ Move all "set-fix" to the end before	create work	
@ @ Other constants or variables may ne	ed editing	
@@=====================================		======80
@ @ SSOL4 e PURE4:		
ent-sym fun GHSERCR 2.98150E	2+02 -8856.94+157.48*T	
-26.908*T*LN(T)+0.00189435*T*	**2-1.47721E-06*T**3	
+139250*T**(-1); 2.18000E+03	Y	
-34869.344+344.18*T-50*T*LN(	T)-2.88526E+32*T**(-9);	
6.00000E+03 N		
@ @ SSOL4 e PURE4:		
ent-sym fun GHSERSI 2.98150E-	+02 -8162.609+137.236859*T	
-22.8317533*T*LN(T)001912904	*T**2-3.552E-09*T**3	
+176667*T**(-1); 1.68700E+03 Y	<i>r</i>	
-9457.642+167.281367*T-27.196*	T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);	
3.60000E+03 N		
@@ SSOL4 e PURE4:		
ent-sym fun GHSERBB 2.98150	E+02 -7735.284+107.111864*T	
-15.6641*T*LN(T)-0.006864515*	T**2+6.18878E-07*T**3	
+370843*T**(-1); 1.10000E+03	Y	
-16649.474+184.801744*T-26.60	47*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2	
-2.556E-08*T**3+1748270*T**	(-1); 2.34800E+03 Y	
-36667.582+231.336244*T-31.59	957527*T*LN(T)-0.00159488*T**2	
+1.34719E-07*T**3+11205883*'	Γ**(-1); 3.00000E+03 Y	
-21530.653+222.396264*T-31.4*	<sup>c</sup> T*LN(T); 6.00000E+03 N	
@@ SSOL4:		
ent-sym f UN_ASS 298.15 0; 300 N		
@@=====================================		======80

(a)(a) ==80@@ SSOL4 e PURE4: ent-phase LIQUID L, 1 B,CR,SI; NN @@ SSOL4 e PURE4: ent-param G(LIQUID,B;0) 2.98150E+02 +40723.275 +86.843839 \* T - 15.6641 \* T \* LN(T) - .006864515 \* T \* \* 2+6.18878E-07\*T\*\*3+370843\*T\*\*(-1); 5.00000E+02 Y +41119.703+82.101722\*T-14.9827763\*T\*LN(T) -0.007095669\*T\*\*2+5.07347E-07\*T\*\*3+335484\*T\*\*(-1); 2.34800E+03 Y +28842.012+200.94731\*T-31.4\*T\*LN(T); 6.00000E+03 N @@ SSOL4 e PURE4: ent-param G(LIQUID,CR;0) 2.98150E+02 +15483.015 +146.059775\*T-26.908\*T\*LN(T)+.00189435\*T\*\*2 -1.47721E-06\*T\*\*3+139250\*T\*\*(-1)+2.37615E-21\*T\*\*7; 2.18000E+03 Y -16459.984+335.616316\*T-50\*T\*LN(T); 6.00000E+03 N @@SSOL4 e PURE4: ent-param G(LIQUID,SI;0) 2.98150E+02 +42533.751 +107.13742\*T-22.8317533\*T\*LN(T)-.001912904\*T\*\*2 -3.552E-09\*T\*\*3+176667\*T\*\*(-1)+2.09307E-21\*T\*\*7; 1.68700E+03 Y +40370.523+137.722298\*T-27.196\*T\*LN(T); 3.60000E+03 N @@Campbell e Kattner: ent-param G(LIQUID,B,CR;0) 2.98150E+02 -134482+26.8\*T; 6.00000E+03 N @@Campbell e Kattner: ent-param G(LIQUID,B,CR;1) 2.98150E+02 +14347; 6.00000E+03 N @@Campbell e Kattner: ent-param G(LIQUID,B,CR;2) 2.98150E+02 -1674; 6.00000E+03 N @@Campbell e Kattner: ent-param G(LIQUID,B,CR;3) 2.98150E+02 -43361; 6.00000E+03 N @@SSOL4 e COST507: ent-param G(LIQUID,B,SI;0) 2.98150E+02 +17631.92 -1.76321\*T; 6.00000E+03 N @@SSOL4 e COST507: ent-param G(LIQUID,B,SI;1) 2.98150E+02 -3526.99 +0.3527\*T; 6.0000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(LIQUID,CR,SI;0) 2.98150E+02 -119216.9 +16.11445\*T; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(LIQUID,CR,SI;1) 2.98150E+02 -47614.7 +12.17363\*T; 6.00000E+03 N @@TRABALHO: (variável: V90) ent-param G(LIQUID,B,CR,SI;0) 2.98150E+02 +V90; 3.60000E+03 N @@TRABALHO: (variável: V91) ent-param G(LIQUID,B,CR,SI;1) 2.98150E+02 +V91; 3.60000E+03 N @@TRABALHO: (variável: V92) ent-param G(LIQUID,B,CR,SI;2) 2.98150E+02 +V92; 3.60000E+03 N (a)(a) ==80

@@SSOL4: @@ ent-phase BCC\_A2, 21 3 B,CR,SI; B,VA; NN @@ @@Campbell e Kattner: ent-phase BCC\_A2 , 21 3 CR,SI; B,VA; NN A-P-D BCC A2 EXCESS-MODEL REDLICH @@SSOL4: amend\_phase BCC\_A2 magnetic -1.0 4.00000E-01 @@SSOL4: e-pa G(BCC\_A2,CR:B;0) 298.15 0; 6000 N! @@SSOL4: e-pa G(BCC\_A2,SI:B;0) 298.15 0; 6000 N! @@SSOL4 - função reduzida usando a GHSERCR do PURE4: ent-param G(BCC\_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERCR; 6.00000E+03 N @@SSOL4 - função reduzida usando a GHSERSI do PURE4: ent-param G(BCC\_A2,SI:VA;0) 2.98150E+02 +47000-22.5\*T+GHSERSI; 3.60000E+03 N @@SSOL4 e SSOL2: ent-param TC(BCC\_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 -311.5; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param BMAGN(BCC\_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 -0.008; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(BCC A2,CR,SI:VA;0) 2.98150E+02 -104537.94 +10.69527\*T; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(BCC\_A2,CR,SI:VA;1) 2.98150E+02 -47614.7 +12.17363\*T; 6.00000E+03 N @@Campbell e Kattner: ent-param G(BCC\_A2,CR:B;0) 2.98150E+02 -2657+4.24\*T+GHSERCR +3\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@Campbell e Kattner: ent-param G(BCC\_A2,CR:B,Va;0) 2.98150E+02 -28702+13.9\*T; 6.00000E+03 N (a)(a) ==80@@SSOL4: @@ ent-phase BETA\_RHOMBO\_B , 1 B; NN @@ @@COST507: ent-phase BETA\_RHOMBO\_B , 2 93 12 B; B, SI; NN @@SSOL4 e PURE4 - função reduzida usando a GHSERBB: @@ ent-param G(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) 2.98150E+02 GHSERBB; @@ 6.00000E+03 N @@COST507: ent-param G(BETA\_RHOMBO\_B,B:B;0) 2.98150E+02 +105\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@COST507: ent-param G(BETA RHOMBO B,B:SI;0) 2.98150E+02 -6160.245+.6160245\*T +93\*GHSERBB+12\*GHSERSI; 6.00000E+03 N @@COST507: ent-param G(BETA\_RHOMBO\_B,B:B,SI;0) 2.98150E+02 -725614+72.5614\*T; 6.00000E+03 N @@: ======80 @@Campbell e Kattner: ent-phase CR2B\_ORTH , 2.667 .333 CR;B;NN @@Campbell e Kattner: ent-param G(CR2B\_ORTH,CR:B;0) 2.98150E+02 -30848+1.48\*T +0.667\*GHSERCR+0.333\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@\_\_\_\_\_\_80 @@Campbell e Kattner: ent-phase CR3B4 , 2.429 .571 CR; B; NN@@Campbell e Kattner: ent-param G(CR3B4,CR:B;0) 2.98150E+02 -42984+4.95\*T +0.429\*GHSERCR+0.571\*GHSERBB: 6.00000E+03 N @@TRABALHO: (variáveis: V8 e V9) ent-param G(CR3B4,CR:B;0) 2.98150E+02 +V8+V9\*T +0.429\*GHSERCR+0.571\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@na última versão: V8=-40515.9 e V9=+3.91 @@==== @@SSOL4: ent-phase CR3SI\_A15, 23 1 CR,SI; CR,SI; NN @@@@SSOL4 - função reduzida usando a GHSERCR do PURE4: ent-param G(CR3SI\_A15,CR:CR;0) 2.98150E+02 +20000+10\*T +4\*GHSERCR; 6.00000E+03 N @@SSOL4 - função reduzida usando as GHSERCR e GHSERSI do PURE4: ent-param G(CR3SI A15,SI:CR;0) 2.98150E+02 +233507.47-74.15051\*T +GHSERCR+3\*GHSERSI; 3.60000E+03 N @@SSOL4 - função reduzida usando as GHSERCR e GHSERSI do PURE4: ent-param G(CR3SI\_A15,CR:SI;0) 2.98150E+02 -126369.35+4.15051\*T +3\*GHSERCR+GHSERSI; 3.60000E+03 N @@SSOL4 - função reduzida usando as GHSERCR e GHSERSI do PURE4: ent-param G(CR3SI A15,SI:SI;0) 2.98150E+02 +208000-80\*T+4\*GHSERSI; 3.60000E+03 N @@@@SSOL4: ent-param G(CR3SI A15,CR,SI:CR;0) 2.98150E+02 -107840.95; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(CR3SI A15,CR,SI:SI;0) 2.98150E+02 -107840.95; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(CR3SI\_A15,CR:CR,SI;0) 2.98150E+02 -13020.93; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(CR3SI\_A15,SI:CR,SI;0) 2.98150E+02 -13020.93; 6.00000E+03 N (a)(a) =@@SSOL4 e Campbell e Kattner: ent-phase CRB, 2.5.5 CR; B; NN @@Campbell e Kattner: informação considerada como uma referência. @@ ent-param G(CRB,CR:B;0) 2.98150E+02 -37786+2.299\*T @@+0.5\*GHSERCR+0.5\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@TRABALHO: (variáveis: V18 e V19) ent-param G(CRB,CR:B;0) 2.98150E+02 +V18+V19\*T +0.5\*GHSERCR+0.5\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@na última versão: V18=-40992.1 e V19=+3,65 @@\_\_\_\_\_ @@Campbell e Kattner: ent-phase CRB2, 2.333.667 CR; B; NN@@Campbell e Kattner:

C(CDD) CD

ent-param G(CRB2,CR:B;0) 2.98150E+02 -39687+4.184\*T +0.333\*GHSERCR+0.667\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@== \_\_\_\_\_80 @@Campbell e Kattner: ent-phase CRB4, 2.2.8 CR;B;NN @@Campbell e Kattner: ent-param G(CRB4,CR:B;0) 2.98150E+02 -24957+3.14\*T +0.2\*GHSERCR+0.8\*GHSERBB; 6.00000E+03 N @@= ====80 @@SSOL4: ent-phase CRSI, 21 1 CR; SI; NN @@SSOL4: ent-param G(CRSI,CR:SI;0) 2.98150E+02 -78732.28+311.58392\*T -51.62865\*T\*LN(T)-.00447355\*T\*\*2+391330\*T\*\*(-1); 6.00000E+03 N @@= =80 @@SSOL4 e SSOL2: ent-phase CRSI2, 21 2 CR.SI : CR.SI : N N @@SSOL4 - função reduzida usando a GHSERCR do PURE4: ent-param G(CRSI2,CR:CR;0) 2.98150E+02 +10000-1\*T+3\*GHSERCR; 6.00000E+03 N @@SSOL4 - função reduzida usando as GHSERCR e GHSERSI do PURE4: ent-param G(CRSI2,SI:CR;0) 2.98150E+02 +148569.93-12.65342\*T +2\*GHSERCR+GHSERSI; 3.600000E+03 N @@@@SSOL4 - função extendida: ent-param G(CRSI2,CR:SI;0) 2.98150E+02 -96694.43+333.33835\*T -57.855747\*T\*LN(T)-.01322769\*T\*\*2-4.3203E-07\*T\*\*3; 6.00000E+03 N @@SSOL4 - função reduzida usando a GHSERSI do PURE4: ent-param G(CRSI2,SI:SI;0) 2.98150E+02 +78860.26-15.77206\*T +3\*GHSERSI; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(CRSI2,CR:CR,SI;0) 2.98150E+02 -35879.97 +7.17599\*T; 6.00000E+03 N @@SSOL4: ent-param G(CRSI2,SI:CR,SI;0) 2.98150E+02 -35879.97 +7.17599\*T; 6.00000E+03 N (a)(a) ==80 @@COST507 e SSOL4: ent-phase DIAMOND\_A4, 1 B,SI; NN @@SSOL4 - função reduzida usando a GHSERBB do PURE4: @@ ent-param G(DIAMOND\_A4,B;0) 2.98150E+02 +10+GHSERBB; @@ 6.00000E+03 N @@COST507: ent-param G(DIAMOND\_A4,B;0) 2.98150E+02 +20+GHSERBB; 6.00000E+03 N @@COST507 e SSOL4 - função reduzida usando a GHSERSI do PURE4: ent-param G(DIAMOND\_A4,SI;0) 2.98150E+02 +GHSERSI; 3.60000E+03 N @@COST507 e SSOL4: ent-param G(DIAMOND\_A4,B,SI;0) 2.98150E+02 57978.16; 6.00000E+03 N (a)(a) ==80

192

```
(a)(a) =
                                                                                  =80
@@adotar SIB3 como no SSOL4 e não B3SI como no COST507
@@SSOL4 e COST507:
 ent-phase SIB3, 36 2 6
  B; SI; B, SI; NN
@@COST507 e SSOL4-função reduzida usando a GHSERBB e GHSERSI do PURE4:
 ent-param G(SIB3,B:SI:B;0) 2.98150E+02 +112000+12*GHSERBB
 +2*GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@COST507 e SSOL4-função reduzida usando a GHSERBB e GHSERSI do PURE4:
 ent-param G(SIB3,B:SI:SI;0) 2.98150E+02 +1120000+6*GHSERBB
 +8*GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@COST507 e SSOL4:
 ent-param G(SIB3,B:SI:B,SI;0) 2.98150E+02 -2400475+240.0475*T:
 6.00000E+03 N
(a)(a)
                                                                       _____80
@@adotar SIB6 como no SSOL4 e não B6SI como no COST507
@@SSOL4 e COST507:
 ent-phase SIB6, 3 210 23 48
  B; SI; B,SI; NN
@@COST507 e SSOL4-função reduzida usando a GHSERBB e GHSERSI do PURE4:
  ent-param G(SIB6,B:SI:B;0) 2.98150E+02 +729824.4-72.98244*T
 +258*GHSERBB+23*GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@COST507 e SSOL4-função reduzida usando a GHSERBB e GHSERSI do PURE4:
  ent-param G(SIB6,B:SI:SI;0) 2.98150E+02 +5454560-545.456*T
  +210*GHSERBB+71*GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@COST507 e SSOL4:
@@ ent-param G(SIB6,B:SI:B,SI;0) 2.98150E+02 -15715630+1571.563*T;
@@ 6.00000E+03 N
@@=========
                                                                   _____80
@@adotar SIB_N como no SSOL4 e não BnSI como no COST507
@@ COST507 e SSOL4:
 ent-phase SIB_N, 361 1 8
  B; SI; B, SI; NN
@@COST507 e SSOL4-função reduzida usando a GHSERBB e GHSERSI do PURE4:
  ent-param G(SIB_N,B:SI:B;0) 2.98150E+02 -89819.86+8.981986*T
 +69*GHSERBB+GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@COST507 e SSOL4-função reduzida usando a GHSERBB e GHSERSI do PURE4:
  ent-param G(SIB_N,B:SI:SI;0) 2.98150E+02 -176659.7+17.66597*T
  +61*GHSERBB+9*GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@COST507 e SSOL4:
  ent-param G(SIB_N,B:SI:B,SI;0) 2.98150E+02 -281573.6+28.15736*T;
  6.00000E+03 N
(a)(a) =
                                                                                  =80
@@TRABALHO: criando a fase T1S = alfa-Cr5Si3 (T1)
  ent-phase T1S, 34 1 3
  CR ; CR ; B.SI ; N N
@@SSOL4 - para criar a fase T1S (Cr5Si3-xBx):
 ent-param G(T1S,CR:CR:SI;0) 2.98150E+02 -316433+1065.82816*T
 -182.578184*T*LN(T)-.023919688*T**2-2.31728E-06*T**3;
 6.00000E+03 N
@@Campbell e Kattner - foi multiplido por 8 para criar a fase T1S (Cr5Si3-xBx):
@@TRABALHO: (variável: V10)
 ent-param G(T1S,CR:CR:B;0) 2.98150E+02 -274008+V10+18.056*T
 +5*GHSERCR+3*GHSERBB; 6.00000E+03 N
@@na última versão: V10=+15000
@@TRABALHO: (variáveis: V20 e V25)
  ent-param G(T1S,CR:CR:B,SI;0) 2.98150E+02 +V20+V25*T;
  3.60000E+03 N
(a)(a) =
                                                                                  =80
```

```
@@TRABALHO: criando a fase T2S = Cr5B3 (T2)
  ent-phase T2S , 3 5 2 1
  CR; B,SI; B; NN
@@Campbell e Kattner - foi multiplido por 8 para criar a fase T2S (Cr5B3-xSix):
  ent-param G(T2S,CR:B:B;0) 2.98150E+02 -274008+18.056*T
  +5*GHSERCR+3*GHSERBB; 6.00000E+03 N
@@TRABALHO: (variáveis: V30 e V35)
  ent-param G(T2S,CR:SI:B;0) 2.98150E+02 +V30+V35*T
  +5*GHSERCR+2*GHSERSI+GHSERBB; 3.60000E+03 N
@@TRABALHO: (variáveis: V40 e V45)
  ent-param G(T2S,CR:B,SI:B;0) 2.98150E+02 +V40+V45*T;
  3.60000E+03 N
@@______80
 go parrot
@@ move "set-fix" lines here
@@ Os coeficientes abaixo foram tomados da última versão Versão_8.PAR,
@@
@@VAR. VALUE
                     START VALUE
                                     SCALING FACTOR REL.STAND.DEV
S-F-V 8 -4.05159000E+04
S-F-V 9 3.91000000E+00
S-F-V 10 1.5000000E+04
S-F-V 18 -4.09921000E+04
S-F-V 19 3.6500000E+00
S-F-V 20 2.11729474E+05
S-F-V 25 -7.97491792E+01
S-F-V 30 -2.92278942E+05
S-F-V 35 3.21377848E+01
S-F-V 40 1.77345480E+00
S-F-V 45 7.09097775E-01
S-F-V 90 1.08335746E+05
S-F-V 91 4.49722014E+04
S-F-V 92 1.07739995E+05
@@==
                                                                       go parrot
@@ move "set-fix" lines here
```

@ @ move "set-fix" lines h create work set-interactive

# **APÊNDICE 3**

### Cr-Si-B.POP

\$POP até a Versão 8 \$ Versão 8 criada em 15/08/2010 \$ **\$ \*\*\* OUTPUT FROM THERMO-OPTIMIZER MODULE PARROT \*\*\*** \$ This output should be possible to use as input to the COMPILE command. \$ \$ Note that the following problems remain: \$ 1. Long lines not handeled gracefully \$ 2. Tables for experiments not used \$ 3. Some functions may have to be moved to an equilibria \$ \$\*\*\*-Secao\_isotermica\_a\_1200\_oC-\*\*\* \$ \$ ENTER\_SYMBOL CONSTANT DX=5E-3,P0=101325,DT=100 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 10, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE BCC\_A2 CR2B CR3SI=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(BCC\_A2,SI)=4.86E-2:1E-2 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 11, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE BCC\_A2 CR2B CR3SI=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(CR3SI,SI)=23.22E-2:1E-2 \$ CREATE NEW EQUIL 12,0 CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE BCC\_A2 CR2B CR3SI=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(BCC\_A2,B)=1.11E-2:1E-2 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 13, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE BCC\_A2 CR2B CR3SI=FIXED 1 SET\_CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(CR3SI,B)=0.12E-2:0.12E-2 \$ CREATE NEW EQUIL 20,0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE CR3SI T2S CR2B=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(CR3SI,SI)=24.04E-2:1E-2 \$

```
CREATE_NEW_EQUIL 21, 0
CHANGE_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE CR3SI T2S CR2B=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(T2S,SI)=1.12E-2:1E-2
$
CREATE NEW EQUIL 22,0
CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED
CHANGE STATUS PHASE CR3SI T2S CR2B=FIXED 1
SET CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(Cr2B,SI)=0.10E-2:0.10E-2
$
CREATE_NEW_EQUIL 23, 0
CHANGE_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE CR3SI T2S CR2B=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(CR3SI,B)=0.38E-2:0.38E-2
$
CREATE_NEW_EQUIL 24, 0
CHANGE_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE CR3SI T2S CR2B=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(T2S,B)=36.03E-2:1E-2
$
CREATE_NEW_EQUIL 25, 0
CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED
CHANGE STATUS PHASE CR3SI T2S CR2B=FIXED 1
SET CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(Cr2B,B)=33.52E-2:1E-2
$
CREATE_NEW_EQUIL 30, 0
CHANGE_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE CR3SI T1S T2S=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(T2S,SI)=10.45E-2:1E-2
$
CREATE_NEW_EQUIL 31, 0
CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED
CHANGE STATUS PHASE CR3SI T1S T2S=FIXED 1
SET CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(T1S,SI)=35.05E-2:1E-2
$
CREATE_NEW_EQUIL 32, 0
CHANGE_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE CR3SI T1S T2S=FIXED 1
SET CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(CR3SI,SI)=24.74E-2:1E-2
$
CREATE NEW EQUIL 33,0
CHANGE_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED
CHANGE STATUS PHASE CR3SI T1S T2S=FIXED 1
SET CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(T2S,B)=27.34E-2:1E-2
$
CREATE_NEW_EQUIL 34, 0
CHANGE_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED
CHANGE_STATUS PHASE CR3SI T1S T2S=FIXED 1
SET_CONDITION P=P0 T=1473
EXPERIMENT X(T1S,B)=1.49E-2:1E-2
$
```

CREATE\_NEW\_EQUIL 35, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE CR3SI T1S T2S=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(CR3SI,B)=0.45E-2:1E-2 \$ CREATE NEW EOUIL 40.0 CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE STATUS PHASE T1S T2S CRB=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(T1S,SI)=35.80E-2:1E-2 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 41, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE T1S T2S CRB=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(T2S,SI)=10.32E-2:1E-2 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 42, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE T1S T2S CRB=FIXED 1 SET\_CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(CRB,SI)=0.01E-2:0.01E-2 \$ CREATE NEW EQUIL 43,0 CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE STATUS PHASE T1S T2S CRB=FIXED 1 SET CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(T1S,B)=1.52E-2:1E-2 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 44, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE T1S T2S CRB=FIXED 1 SET\_CONDITION P=P0 T=1473 EXPERIMENT X(T2S,B)=27.35E-2:1E-2 \$ \$ \$\*\*\*-Projecao liquidus-\*\*\* \$ \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+BCC\_A2+CR3SI \$a partir da amostra AC-4 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 51, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI =ENTERED CHANGE STATUS PHASE LIQUID BCC A2 CR3SI=FIXED 1 SET CONDITION P=101325 X(LIQUID,B)=8.5E-2, EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.105:1E-2 \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+BCC\_A2+CR2B\_ORTH \$a partir da amostra AC-4 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 56, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID BCC\_A2 CR2B\_ORTH=FIXED 1 SET\_CONDITION P=101325 X(LIQUID,SI)=8.5E-2, EXPERIMENT X(LIQUID,B)=0.11:1E-2 \$

\$ \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+CR2B\_ORTH+CR3SI \$a partir da amostra AC-4 \$ \$ CREATE NEW EQUIL 62,0 CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID CR2B\_ORTH CR3SI=FIXED 1 SET\_CONDITION P=101325 X(LIQUID,CR)=0.725, EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.135:1E-2 \$ \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+CR2B\_ORTH+CR3SI \$a partir da amostra AC-4 \$ \$ CREATE NEW EQUIL 63,0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID CR2B\_ORTH CR3SI=FIXED 1 SET\_CONDITION P=101325 X(LIQUID,CR)=0.739, EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.125:1E-2 \$ \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+CR2B\_ORTH+T2S \$a partir das amostras AC-7 e AC-15 \$ \$ CREATE NEW EQUIL 66,0 CHANGE STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID CR2B\_ORTH T2S=FIXED 1 SET\_CONDITION P=101325 X(LIQUID,B)=0.19, EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=9.5E-2:2E-2 \$ \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+CRB+T2S \$a partir das amostras AC-23 e AC-15 \$ \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 71, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID CRB T2S=FIXED 1 SET\_CONDITION P=101325 X(LIQUID,B)=0.21, EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.14:1E-2 \$ \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+CRB+T2S \$a partir das amostras AC-17 e AC-22 \$ \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 73, 0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID CRB T2S=FIXED 1 SET\_CONDITION P=101325 X(LIQUID,SI)=0.208, EXPERIMENT X(LIQUID,B)=0.15:1E-2 \$ \$ \$ \$

\$

\$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+ CR3SI+T1S \$a partir das amostras AC-13 e AC-18 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 75,0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID CR3SI#1 T1S=FIXED 1 SET CONDITION P=101325 X(LIQUID,B)=6E-2 EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=0.28:1E-2 SET\_START\_VAL T=1909. Y(LIQUID,B)=6E-2 Y(LIQUID,CR)=0.63557 SET\_START\_VAL Y(LIQUID,SI)=0.30443 Y(CR3SI#1,CR)=1. Y(CR3SI#1,SI)=1.1954E-8 SET\_START\_VAL Y(CR3SI#1,CR#2)=1.5547E-3 Y(CR3SI#1,SI#2)=0.99845 SET\_START\_VAL Y(T1S,B#3)=6.8049E-2 Y(T1S,SI#3)=0.93195 \$ \$ \$Criação de um equilíbrio monovariante auxiliar LIQUID+ CR3SI+T2S \$a partir das amostras AC-12 e AC-14 \$ CREATE\_NEW\_EQUIL 85,0 CHANGE\_STATUS COMPONENT VA B CR SI = ENTERED CHANGE\_STATUS PHASE LIQUID CR3SI T2S=FIXED 1 SET\_CONDITION P=101325 X(LIQUID,B)=0.09, EXPERIMENT X(LIQUID,SI)=20.5E-2:2E-2 \$ SAVE