UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

THIAGO TREVIZAM DORINI

Estrutura de defeitos dos compostos T1 e T2 do sistema ternário Cr–Si–B

Lorena

2019

Thiago Trevizam Dorini

# Estrutura de defeitos dos compostos T1 e T2 do sistema ternário Cr–Si–B

Dissertação apresentado à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na area de concentração de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Tadeu Fernandes Eleno

Versão corrigida

Lorena 2019 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

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

Dorini, Thiago Trevizam Estrutura de defeitos dos compostos Tl e T2 do sistema ternário Cr-Si-B / Thiago Trevizam Dorini; orientador Luiz Tadeu Fernandes Eleno - Versão Corrigida. - Lorena, 2019. 85 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

Cr-si-b. 2. Ab initio. 3. Difração de raios x.
 T1 e t2. 5. Radiação síncrotron. I. Título. II.
 Eleno, Luiz Tadeu Fernandes, orient.

Este trabalho é dedicado à minha família e amigos

### Agradecimentos

Primeiramente, devo agradecer a minha família por todo o apoio, carinho e ajuda durante todos estes anos. Vocês são os pilares da minha vida e a motivação que me faz tentar sempre ser uma pessoa melhor.

Agradeço ao meu orientador Luiz Tadeu Fernandes Eleno, por todos os ensinamentos e pela amizade durante estes anos. Também devo agradecer aos professores Paulo Atsushi Suzuki, Gilberto Carvalho Coelho e Carlos Angelo Nunes pela ajuda e pelas conversas sempre muito bem humoradas.

Agradeço muito à minha namorada Yasmin Michelin dos Santos, por me ajudar em momentos de dúvidas e sempre apoiar as minhas decisões.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a todos os amigos, antigos e novos, que me ajudaram de muitas maneiras nesta caminhada.

If you want to go fast, go alone. If you want to go far, go together. (African Proverb)

### RESUMO

DORINI, T. T. Estrutura de defeitos dos compostos T1 e T2 do sistema ternário Cr– Si–B. 2019. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Diversas aplicações atualmente requerem materiais que mantenham sua integridade estrutural por longos tempos de serviço e sob altas temperaturas. As superligas à base de níquel estão no seu limite de aplicação, pois não conseguem suportar temperaturas acima de 1150°C, sendo necessário buscar por substitutos. Os materiais mais promissores para aplicação principalmente no primeiro estágio de turbina aeronáutica são compósitos de Mo-Si-B, compósitos de SiC, compostos de Nb-Si, e ligas PGM (Platinum Group Metal). Para aumentar ainda mais a vida útil desses materiais, pode-se aplicar uma camada anti-corrosiva baseada em sistemas como Fe, Cr, Si e B. Assim, um dos sistemas a serem estudados é o Cr-Si-B, com o objetivo futuro de estudar todo o sistema multicomponente. De forma mais específica, existem duas fases muito importantes nesse sistema ternário, chamadas de T1 e T2, que foram pouco estudadas, principalmente com relação à sua estrutura de defeitos. Desta maneira, o presente trabalho teve como principal objetivo a determinação da estrutura de defeitos das fases  $\alpha Cr_5 Si_3$  (T1) e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) através de experimentos de difração de raios X com radiação síncrotron e cálculos de primeiros principios, visando a implementação na base de dados do sistema ternário Cr-Si-B. Como resultado, obteve-se uma excelente concordância entre os experimentos e os cálculos, sendo que, para a fase T2, uma diferença significativa no  $\chi^2$  e nas energias de formação foi verificada, chegando à conclusão que a solubilidade de silicio nesta fase ocorre preferencialmente na subrede 4a. Com relação à fase T1, não foi verificada uma diferença significativa tanto no  $\chi^2$  quanto na entalpia de formação, sugerindo que o boro é solubilizado aleatoriamente, em pequenas concentrações, nas subredes 4a e 8h do silicio.

**Palavras-chave**: Cr–Si–B. αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, T1. Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, T2. Ab initio. Diagrama de fases. Difração de raios X. Radiação síncrotron.

# ABSTRACT

DORINI, T. T. On the defect structure of the T1 and T2 phase of the ternary system Cr–Si–B. 2019. 85 p. Dissertation (Master of Science). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Several applications currently require materials that maintain their structural integrity for long service times and under high temperatures. Nickel-based superalloys are at their limit of application, as they cannot withstand temperatures above 1150°C, requiring a search for substitutes. The most promising materials for such an application are Mo-Si-B composites, SiC composites, Nb-Si compounds, and PGM (Platinum Group Metal) alloys. In order to further increase the useful life of these materials, an anti-corrosive layer based on systems containing elements such as Fe, Cr, Si and B can be applied. Thus, one of the systems to be studied is Cr–Si–B, with the future goal of studying the entire multicomponent system. More specifically, there are two very important phases in this ternary system, called T1 and T2, about which there is a shortage of information in the literature, specially regarding their defect structure. Therefore, the main objective of the present work was to determine the defect structure of the  $\alpha Cr_5Si_3$  (T1) and  $Cr_5B_3$  (T2) phases using X-ray diffraction experiments with synchrotron radiation and first principles calculations, aiming the implementation of a ternary system Cr–Si–B database. As a result, an excellent agreement was obtained between the experiments and the calculations. For the T2 phase a significant difference in the  $\chi^2$  and in the enthalpies of formation was verified, arriving at the conclusion that the solubility of silicon occurs preferably in the 4a sublattice. With respect to the T1 phase, no significant difference was observed in both the  $\chi^2$  and in the enthalpy of formation, suggesting that boron is randomly solubilized, in small concentrations, in the Si 4a and 8h sublattices.

**Keywords**: Cr–Si–B.  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, T1. Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, T2. Ab initio. Phase Diagrams. X-ray diffraction. Synchrotron radiation.

# Lista de ilustrações

Figura 1 –	Comparação da resistência específica para vários tipos de materiais de alta	
	temperatura	23
Figura 2 –	Representação esquemática e dados cristalográficos do composto $\alpha Cr_5Si_3$ .	25
Figura 3 –	Representação esquemática e dados cristalográficos do composto Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> .	26
Figura 4 –	Comparação do diagrama de fases do sistema Cr-Si mais aceito (a) com o	
	utilizado na base de dados SSOL2 (b)	27
Figura 5 –	Comparação do diagrama de fases do sistema Cr–B mais aceito por (a) e	
	retirado da base de dados SSOL2 (b)	30
Figura 6 –	Seção isotérmica do sistema ternário Cr–Si–B em 1300 °C	31
Figura 7 –	Seção isotérmica otimizada do sistema ternário Cr-Si-B em 1200°C	32
Figura 8 –	Fluxograma do algoritmo SCF.	36
Figura 9 –	Extrapolação do diagrama de fases do sistema ternário Cr–Si–B em 1400 °C.	40
Figura 10 –	Difratograma de raios X da amostra 62,4Cr37,6Si tratada termicamente	
	em 1400 °C por 96h	48
Figura 11 –	Micrografias das amostras 1, 2 e 3 obtidas via MEV no modo BSE	49
Figura 12 –	Difratogramas de raios X da amostra 2 no estado bruto de fusão (magenta)	
	e tratada termicamente a 1400 °C por 96h (preto).	50
Figura 13 –	Difratogramas de raios X da amostra 3 no estado bruto de fusão (magenta)	
	e tratada termicamente a 1400 °C por 96h (preto).	51
Figura 14 –	Difratograma de raios X da amostra 4 tratada em 1400°C por 96h	53
Figura 15 –	Micrografias das amostras 4 e 7 obtidas via MEV no modo BSE	54
Figura 16 –	Difratograma de raios X da amostra 7 tratada termicamente a 1400 °C por	
	96h	56
Figura 17 –	Representação esquemática e dados cristalográficos do composto Cr-(CCC).	58
Figura 18 –	Representação esquemática e dados cristalográficos do composto Si-	
	Diamante	59
Figura 19 –	Representação esquemática e dados cristalográficos do composto B	60
Figura 20 –	Ajuste à equação de Murnaghan para os pontos calculados	61
Figura 21 –	Curvas da energia final vs. parâmetro de rede $a$ da estrutura Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> para	
	diferentes valores de <i>c/a</i>	62
Figura 22 –	Estruturas de defeitos estudadas do composto T2	63
Figura 23 –	Estruturas de defeitos principais do composto T1	64
Figura 24 –	Comparação entre os valores dos parâmetros de rede $a$ (a) e $c$ (b) da	
	fase T2 entre os valores obtidos pelos cálculos ab initio das estruturas	
	selecionadas com os parâmetros experimentais obtidos com o refinamento.	67

Figura 25 – Comparação entre as entalpias de formação obtidas da fase T2 para os	
diferentes compostos calculados utilizando o DFT	68
Figura 26 – Comparação entre os valores dos parâmetros de rede $a$ (a) e $c$ (b) da	
fase T1 entre os valores obtidos pelos cálculos ab initio das estruturas	
selecionadas com os parâmetros experimentais obtidos com o refinamento.	69
Figura 27 – (a) Plano (002) da estrutura T2. (b) Plano (001) da estrutura T1	70
Figura 28 – Comparação entre as entalpias de formação obtidas da fase T1 para os	
diferentes compostos calculados utilizando o DFT	71
Figura 29 – Difratograma das amostras 2 e 3 com o refinamento Rietveld	83

# Lista de tabelas

Tabela 1 –	Entalpias de formação em 298K experimentais e calculados do composto	
	$Cr_5Si_3 (em kJ/(mol.atomos)^{-1})$	26
Tabela 2 –	Entalpias de formação em 298K experimentais e calculados do composto	
	$Cr_5B_3$ (em kJ/(mol.atomos) <sup>-1</sup> )	27
Tabela 3 –	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema binário Cr-Si.	28
Tabela 4 –	Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr-B	29
Tabela 5 –	Intervalo de composição para cada amostra do presente trabalho no estado	
	bruto de fusão, considerando suas respectivas perdas de massa na fusão.	41
Tabela 6 –	Valores dos passos angulares utilizados para cada amostra no experimento	
	de difração de raios X com radiação síncrotron.	42
Tabela 7 –	Valores das quantidades de fases, parâmetros de rede, e qualidade do ajuste	
	$(\chi^2)$ das fases presentes nas amostras	55
Tabela 8 –	Valores do $\chi^2$ no refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras 2,	
	3 e 4 tratadas termicamente em 1400 °C por 96h	57
Tabela 9 –	Valores das malhas de pontos $\vec{k}$ e Energias de corte utilizados para todos	
	os compostos calculados no presente trabalho	57
Tabela 10 –	Parâmetros da equação de Murnaghan obtidos por ajuste de mínimos	
	quadrados aos resultados ab-initio de todos os compostos calculados no	
	presente trabalho	65
Tabela 11 –	Detalhes da estrutura cristalina das fases $\alpha Cr_5Si_3 e Cr_5B_3$	72

### Lista de abreviaturas e siglas

- Platinum Group Metal PGM TBC Thermal Barrier Coating MR Metal refratário DTA Análise Térmica Diferencial MEV Microscópio Eletrônico de Varredura LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron RPM Rotações por minuto GPL General Public Licence BGQ BlueGeneQ CCC Cúbico de corpo centrado Calculation of Phase Diagrams CALPHAD DFT Density Functional Theory DRX Difração de Raios-X EDS Energy Dispersive Spectroscopy EOS Equation of State GGA Generalized Gradient Approximation PBE Perdew, Burke and Ernzerhof QE Quantum Espresso
- SCF Self-Consistent Field

# Lista de símbolos

$\Delta_f H$	Entalpia de formação
Ĥ	Operador Hamiltoniano
Е	Autovalor de um operador do tipo hamiltoniano
Ψ	Função de onda, autofunção do operador $\hat{H}$ com autovalor E
$\hat{T}$	Operador energia cinética
$\hat{V}$	Operador energia potencial
$\nabla$	Operador Nabla
$Z_j$	Número atômico do elemento j
r	Vetor posição
$\hat{p}$	Operador momento
$ ho(ec{r})$	Densidade eletrônica calculada na posição $\vec{r}$
$\psi_i$	Orbitais atômicos, funções matemáticas utilizadas na resolução da equa- ção de Schrödinger para um elétron
$V_{XC}$	Potencial de correlação e troca
Т	Temperatura
Xi	Fração molar da espécie <i>i</i>
V	Volume
р	Pressão
В	Bulk modulus
Ε	Energia
$E_0$	Energia correspondente ao ponto de mínimo em uma curva $E$ vs. $V$
R	Constante universal dos gases $R = 8,31451 \text{ J/mol K}$
e	Unidade de carga elementar, $e = 1,6021771019 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$\mathcal{E}_0$	Permissividade do vácuo, $\varepsilon_0 = 8,8541871012 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$

*h* Constante de Planck, 
$$h = 6,6260751034 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\hbar$$
  $\hbar = h/2\pi = 1,0545721034 \cdot 10^{-34} \,\mathrm{J}\,\mathrm{s}$ 

- Ry Rydberg, unidade atômica de energia. 1 Ry = 13,605698 eV
- $a_0$  raio de Bohr, unidade atômica de comprimento.  $a_0 = 0,529177 \text{ Å}$

# Sumário

1	ΙΝΤRODUÇÃO	23
1.1	Objetivo	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	As fases T1 e T2	25
2.2	Entalpias de formação	26
2.3	O sistema Cr-Si	27
2.4	O sistema Cr–B	28
2.5	O sistema Cr–Si–B	29
2.6	Cálculos de primeiros princípios	32
2.6.1	A equação de Schrödinger	32
2.6.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	33
2.6.3	A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	34
2.6.4	Generalized Gradient Approximation (GGA)	35
2.6.5	Self-consistent field (SCF)	35
2.6.6	Malha de pontos $\vec{k}$	36
2.6.7	Energia de corte (E <sub>cor</sub> )	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3 3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	39 39
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1	MATERIAIS E MÉTODOS          Experimentos          Preparação por fusão em forno a arco	<b>39</b> <b>39</b> 39
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2	MATERIAIS E MÉTODOS	<b>39</b> <b>39</b> 39 40
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3	MATERIAIS E MÉTODOS	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1	MATERIAIS E MÉTODOS       Experimentos         Experimentos       Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras       Image: Comparis a comparison of the compa	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> <li>42</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.2 3.1.3.3	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.3 3.1.4	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura         Testes de convergência	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.3 3.1.4 3.1.5	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura         Testes de convergência         Relaxação das estruturas	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>43</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.3 3.1.4 3.1.5 3.1.5.1	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura         Testes de convergência         Relaxação das estruturas         Cromo e silicio	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>43</li> <li>43</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.2 3.1.3.3 3.1.4 3.1.5 3.1.5.1 3.1.5.2	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura         Testes de convergência         Relaxação das estruturas         Cromo e silicio         Boro	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>43</li> <li>43</li> <li>44</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.2 3.1.3.3 3.1.4 3.1.5 3.1.5.1 3.1.5.1 3.1.5.2 3.1.5.3	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Análise microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura         Testes de convergência         Relaxação das estruturas         Cromo e silicio         Boro         αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> e Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>43</li> <li>43</li> <li>44</li> <li>44</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.3 3.1.4 3.1.5 3.1.5.1 3.1.5.2 3.1.5.3 3.1.6	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Análise microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura         Testes de convergência         Relaxação das estruturas         Cromo e silicio         Boro         αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> e Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> Entalpia de formação	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>43</li> <li>43</li> <li>44</li> <li>44</li> </ul>
<b>3</b> <b>3.1</b> 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.3.1 3.1.3.2 3.1.3.2 3.1.3.3 3.1.4 3.1.5 3.1.5.1 3.1.5.1 3.1.5.2 3.1.5.3 3.1.6 <b>3.2</b>	MATERIAIS E MÉTODOS         Experimentos         Preparação por fusão em forno a arco         Tratamento térmico das amostras         Análise microestrutural das amostras         Análise microestrutural das amostras         Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando         radiação síncrotron         Preparação metalográfica         Microscopia eletrônica de varredura         Testes de convergência         Relaxação das estruturas         Cromo e silicio         Boro         αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> e Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> Entalpia de formação         Equação do estado de Murnaghan	<ul> <li>39</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>42</li> <li>43</li> <li>43</li> <li>44</li> <li>44</li> <li>45</li> </ul>

3.4	BlueGeneQ e DaVinci	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Amostra 1	47
4.2	Amostra 2	48
4.3	Amostra 3	51
4.4	Amostra 4	52
4.5	Amostra 7	55
4.6	Cálculos ab-initio	56
5	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS	77
	ANEXOS	83
Α	Refinamentos das amostras 2 e 3	83
В	Código Python para conversão de bases	84
С	Arquivo de entrada para o <i>Quantum Espresso</i>	85

### 1 Introdução

Do ponto de vista tecnológico, busca-se cada vez mais por materiais que tenham um longo tempo de vida útil em altas temperaturas<sup>1</sup>, atrelado à viabilidade econômica dessas ligas. Seu desenvolvimento necessita da pesquisa de materiais e rotas de processamento que sejam capazes de manter boas propriedades durante seu tempo em uso. Atualmente, as ligas mais usadas comercialmente, principalmente na indústria aeroespacial, são as superligas à base de níquel, que trabalham em temperaturas até 1150 °C (REED, 2006).

De acordo com (ZHAO; WESTBROOK, 2003), existem quatro tipos de materiais que podem possuir propriedades que ultrapassam as das superligas à base de níquel. Entre elas, estão compósitos de Mo–Si–B, compósitos de carbeto de silício, compostos de Nb–Si, e ligas de PGM (*Platinum Group Metal*). A Figura 1 apresenta a resistência específica de acordo com a temperatura para diversos tipos de ligas.





Fonte: (ZHAO; WESTBROOK, 2003)

É possível observar na Figura 1 que o tipo de liga mais promissora é baseada no sistema Mo–Si–B. Porém, de acordo com (ZHAO; WESTBROOK, 2003), estes tipos de materiais possuem baixa resistência à oxidação em temperaturas menores que 1000°C, além de possuirem uma densidade maior que das superligas à base de Ni. Assim, como possível

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Temos como base o tempo de vida útil e a temperatura de trabalho das superligas à base de níquel.

solução para este problema, mostra-se necessário aplicar uma camada protetora entre o substrato (liga de Mo ou Nb) e a TBC (*Thermal Barrier Coating*). Com o objetivo de descobrir as melhores rotas de processamento e o tipo de camada protetora, deve-se ter o conhecimento dos equilíbrios envolvidos neste sistema multicomponentes, considerando que a reatividade entre as camadas é muito sensível à temperatura.

Entre as ligas anti-corrosão mais promissoras estão aquelas do sistema Cr–Si–B, que foi estudado por (VILLELA, 2011; CHAD, 2008) na temperatura de 1200°C. Mesmo com uma versão relativamente atual deste sistema ternário, em que se corrigiu diversas informações dos experimentos anteriores por (NOWOTNY; WITTMANN, 1958), ainda existem algumas questões que não foram completamente resolvidas. A principal delas, de acordo com (VILLELA, 2011), é a falta de informações relacionadas as fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, sendo que foi verificado que o modelamento termodinâmico deste sistema depende fortemente da descrição destes dois compostos.

O principal método para a obtenção de uma base de dados de um sistema multicomponentes é chamado de CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*). Este determina, utilizando experimentos e cálculos de primeiros princípios, as energias livres de Gibbs em função da composição e da temperatura das fases presentes em todos os sistemas binários e ternários do sistema multicomponente sendo estudado (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

Assim, com a intenção de obter mais informações relacionadas às entalpias de formação e estrutura de defeitos de ambas as fases, este trabalho tem como objetivo determinar estas informações utilizando cálculos *ab initio* e difração de raios X com radiação síncrotron, para que futuramente sejam aplicadas a base de dados deste sistema ternário, aumentando, consequentemente, a confiabilidade do sistema multicomponentes.

### 1.1 Objetivo

• Determinar a estrutura de defeitos das fases T1 e T2 utilizando difração de raios X com radiação síncrotron e cálculos *ab initio*.

### 2 Revisão bibliográfica

#### 2.1 As fases T1 e T2

As Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, a estrutura cristalina e os dados cristalográficos das fases T1 e T2. Vale notar que, especialmente para a fase  $Cr_5B_3$ , há controvérsias com relação aos parâmetros de rede *a* e *c* desta estrutura. Neste trabalho, optou-se por utiliza os parâmetros da última análise da estrutura feita por (HU et al., 2014).

Nos sistemas MR–Si–B (onde MR = metal refratário), estas fases são de extrema importância, pois estão envolvidas em quase todas as relações de fases nas regiões ricas em MR, que são as regiões de maior interesse do ponto de vista de aplicação. Além disso, estas estruturas possuem um rico potencial de propriedades utilizando diferentes elementos intersticiais (THOM; YOUNG; AKINC, 2000; CORBETT et al., 1998; GARCIA; CORBETT, 1988). Estes compostos exibem, em geral, uma solubilidade grande de um elemento dopante com raio pequeno (C, N e B, por exemplo), entrando nas posições intersticiais da estrutura e mudando as características das ligações químicas destes materiais.

Em especial, os silicetos da forma MR<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> são candidatos para comporem materiais para aplicações estruturais de alta temperatura, e seu potêncial pode ser melhorado com as adições adequadas de elementos intersticiais (THOM; YOUNG; AKINC, 2000).

512 Cr1 S12 Cr	Gru Sín Pro Pai	upo esp nbolo d otótipo: râmetro	acial: le Pearson: s de rede:	$I4/mcr$ $tI32$ $W_5Si_3$ $a = b = b$	m (#140) = 9,14 Å	) $(c = 4, c = 4)$	64 Å
S12 S12 S12 S12 S12 S12 S12 S12 S12		Sítio	Wyckoff	Sim.	x	у	z
		Cr1	16 <i>k</i>	<i>m</i>	0,074	0,223	0
	$\bigcirc$	Cr2	4b	-42m	0	1/2	1/4
ç	$\bigcirc$	Si1	8h	m.2m	0,17	0,67	0
a	0	Si2	4a	422	0	0	1/4

Figura 2 – Representação esquemática e dados cristalográficos do composto αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

Fonte: autor

Nota: Adaptado de (IL'NITSKAYA; KUZ'MA, 1982)



Figura 3 – Representação esquemática e dados cristalográficos do composto Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>.

Fonte: autor

Nota: Adaptado de (HU et al., 2014)

Tabela 1 – Entalpias de formação em 298K experimentais e calculados do composto  $Cr_5Si_3$  (em  $kJ/(mol.atomos)^{-1}$ ).

Referências	$\Delta_f \mathbf{H}$	Método
(MESCHEL; KLEPPA, 1998)	-33,6	Calorimetria de síntese
(EREMENKO et al., 1972)	-34,4	Extrapolação (EMF)
(LUKASHENKO; SIDORKO; YUPKO, 1986)	-34,8	Extrapolação (EMF)
(CHART, 1975)	-27,9	Efusão de Knudsen
(BOER; BOOM; MIEDEMA, 1982)	-31,0	Estimativa (Miedema)
(COUGHANOWR; ANSARA; LUKAS, 1994)	-32,5	Calculado (CALPHAD)
(DU; SCHUSTER, 2000)	-32,5	Calculado (CALPHAD)

Fonte: autor

### 2.2 Entalpias de formação

A fase  $Cr_5Si_3$  foi estudada por (DAUBEN; TEMPLETON; MYERS, 1956), que determinou inicialmente sua estrutura cristalina utilizando monocristais deste siliceto, além de estudos mais recentes para confirmar tais resultados (RYKOVA et al., 1971; CHANG, 1968). A Tabela 1 apresenta os resultados das entalpias de formação da fase T1, utilizando diferentes métodos experimentais, encontradas na literatura. Não foi encontrado nenhum estudo com cálculos *ab initio* da estrutura  $Cr_5Si_3$ .

Com relação à fase  $Cr_5B_3$ , um primeiro estudo experimental de sua estrutura foi feito por (BLUM; BERTAUT, 1953). Mais tarde, (WANG et al., 2013) utilizou a teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar a estabilidade de todos os boretos estáveis do sistema binário

Referências	$\Delta_f \mathrm{H}$	Método
(WANG et al., 2013)	-43,9	DFT
(LIAO; SPEAR, 1986)	-36,7	Calculado (CALPHAD)
(CAMPBELL; KATTNER, 2002)	-34,2	Calculado (CALPHAD)

 $\label{eq:alpha} \begin{array}{l} \mbox{Tabela 2-Entalpias de formação em 298K experimentais e calculados do composto $Cr_5B_3$ (em $kJ/(mol.atomos)^{-1}$). \end{array}$ 

Fonte: autor

Figura 4 – Comparação do diagrama de fases do sistema Cr-Si mais aceito (a) com o utilizado na base de dados SSOL2 (b).



Fonte: autor

Nota: (a) (MASSALSKI; MURRAY, 1990) adaptado de (GOKHALE; ABBASCHIAN, 1987) (b) (VILLELA, 2011)

Cr–B, obtendo um valor de -43,9 kJ/mol de átomos para a entalpia de formação da fase Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, como visto na Tabela 2.

### 2.3 O sistema Cr-Si

Um dos primeiros diagramas propostos para o sistema Cr–Si foi feito por (FRILLEY, 1911), que apresentava quatro fases estequiométricas com composições Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>2</sub>Si, Cr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> e CrSi<sub>2</sub>. Estudos subsequentes mostraram que a estequiometria ajustada das fases Cr<sub>2</sub>Si e Cr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> era, na verdade, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e CrSi, respectivamente (NOWOTNY et al., 1953; GOLDSCHMIDT; BRAND, 1961; KOCHERZHINSKY, 1972; CHANG, 1968).

A otimização termodinâmica mais recente do sistema binário Cr-Si foi feita por (CUI; JUNG, 2017), sendo que se considerou a fase Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> contendo uma transformação polimórfica  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , como sugerido por (CHANG, 1968), em que  $\beta$  possui estrutura D8<sub>8</sub>. As amostras no

Fase	Composição	Símbolo de	Grupo	Designação Strukturbaricht	Protótino
Tase	70at. 51	Teurson	espacial	SITURIUTDETICIII	Тоюпро
(Cr)	0 a 9,5	cI2	Im - 3m	A2	W
(Si)	Ĩ00	cF8	Fd - 3m	A4	C (diamante)
Cr <sub>3</sub> Si	22,5 a 26,4	cP8	Pm-3n	A15	Cr <sub>3</sub> Si
$\alpha$ -Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	36 a 41	<i>tI</i> 32	I4/mcm	$D8_m$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
$\beta$ -Cr <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>	66,7 a 67	hP9	P6222	<i>C</i> 40	CrSi <sub>2</sub>

Tabela 3 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema binário Cr-Si.

Fonte: autor

Nota: adaptado de (GOKHALE; ABBASCHIAN, 1987)

estado bruto de fusão por (CHAD, 2008) e a análise de DTA feita por (VILLELA, 2011) não mostraram indícios da formação desta estrutura D8<sub>8</sub>.

Existem diversos estudos que mostram que a estrutura D8<sub>8</sub> pode ser estabilizada por elementos intersticiais (JEITSCHKO; NOWOTNY; BENESOVSKY, 1964; CORBETT et al., 1998; THOM; YOUNG; AKINC, 2000; STEINMETZ; ROQUES; PICHOIR, 1976), e considerando que as amostras de (CHANG, 1968) tinham sido preparadas em um cadinho de grafite, existe a possibilidade de que suas amostras tenham sido contaminadas com carbono, levando a estabilização da fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

A versão do sistema Cr–Si utilizada por (VILLELA, 2011) para o modelamento do sistema ternário Cr–Si–B foi retirada da base de dados SSOL2 (Figura 4 (b)), que possui pequenas diferenças, principalmente na solubilidade da fase T1 e a presença da fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, em relação à versão mais aceita do binário Cr–Si de (MASSALSKI; MURRAY, 1990), mostrado na Figura 4(a). Os dados das estruturas cristalinas do sistema Cr–Si estão apresentados na Tabela 3.

#### 2.4 O sistema Cr–B

O diagrama de fases do sistema binário Cr–B mais aceito atualmente é mostrado na Figura 5 (a) (MASSALSKI; MURRAY, 1990), que foi proposto por (LIAO; SPEAR, 1986), e apresenta as fases (Cr), (B), líquido, assim como as fases intermetálicas Cr<sub>2</sub>B, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2), CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB, e CrB<sub>4</sub>. A Tabela 4 apresenta os dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr–B. Experimentos realizados por (NOWOTNY; WITTMANN, 1958) verificaram a presença de uma transformação eutética L  $\leftrightarrow$  (Cr) + Cr<sub>4</sub>B, porém subsequentes experimentos feitos por (LIAO; SPEAR, 1986; PORTNOI; ROMASHOV; ROMANOVICH, 1969) concordaram que, na verdade, existe a reação eutética L  $\leftrightarrow$  (Cr)

Fase	Composição %at. B	Simbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação Strukturbericht	Protótipo
(Cr)	0 a 1	cI2	Im - 3m	A2	W
β-B	98 a 100	hR108	R-3m	—	<i>β-</i> B
Cr <sub>2</sub> B	33,3	oF40	Fddd	$D1_f$	Mn <sub>4</sub> B
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	37,5	tI32	I4/mcm	$D8_l$	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>
CrB	50	<i>o</i> C8	Стст	$B_f$	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				

Tabela 4 – Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas do sistema Cr-B.

Fonte: autor

Nota: em (MASSALSKI; MURRAY, 1990)

+  $Cr_2B$ . Além disso, existe outra divergência com relação à formação de uma suposta fase  $Cr_2B_3$ , que foi determinada por (OKADA; ATODA; HIGASHI, 1987) em experimentos no sistema ternário Cr–B–Al e por (IIZUMI et al., 1992) por reação direta entre pós de boro em temperaturas entre 600 e 1500°C. Em contrapartida, através de estudos de ligas do sistema Cr–B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1200°C por 192h e 284h, (GIGOLOTTI et al., 2008) não observou a existência das fases Cr<sub>4</sub>B e Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, apenas confirmando tanto a estabilidade das fases propostas no sistema por (LIAO; SPEAR, 1986) (Figura 5 (a)), como também que todas as fases são estequiométricas.

Na otimização termodinâmica do sistema ternário Cr–Si–B, (VILLELA, 2011) substituiu os coeficientes do diagrama utilizado inicialmente (SSOL2) por aqueles publicados por (CAMPBELL; KATTNER, 2002), sendo que utilizam um modelo mais apropriado para descrever a estrutura de defeitos da solução sólida rica em cromo, considerando um modelo intersticial para a solubilidade de boro no cromo e substitucional pelo silicio, levando ao modelo (Cr,Si)<sub>1</sub>(B,Va)<sub>3</sub>. O resultado é mostrado na Figura 5(b). Além disso, (VILLELA, 2011) alterou os parâmetros das fases CrB e Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> para conseguir obter as relações de fases indicadas por (CHAD, 2008) no sistema ternário em 1200°C, indicando que os parâmetros de (CAMPBELL; KATTNER, 2002) para a fase Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, principalmente, estavam superestimados. Este desacordo ocorreu devido à falta de informações sobre a entalpia de formação dos boretos do sistema Cr–B até o momento da otimização realizada (2011), com excessão da fase CrB<sub>2</sub>.

### 2.5 O sistema Cr-Si-B

O primeiro estudo experimental do sistema ternário Cr–Si–B foi feito por (NOWOTNY; WITTMANN, 1958) na temperatura de 1300 °C, cujo diagrama é mostrado na Figura 6, extraído do livro Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (VILLARS; PRINCE; OKA-





Fonte: autor

Nota: (a) (LIAO; SPEAR, 1986) apud (MASSALSKI; MURRAY, 1990) (b) (VILLELA, 2011)

MOTO, 1995).

Foi relatado neste diagrama a presença da fase ternária  $Cr_5Si_2B$  (D8<sub>8</sub>), com mesmo grupo espacial das fases estequiométricas Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (por exemplo, Me = Ti, Hf) com estrutura hexagonal, enquanto que nos sistemas Cr–Si, Nb–Si, e Cr–B, por exemplo, existem as fases tetragonais D8<sub>m</sub> e D8<sub>l</sub>, mais conhecidas por T1 e T2. Vale ressaltar que a fase D8<sub>8</sub> ternária pode ter sido estabilizada por elementos intersticiais, presentes como impurezas nos elementos puros utilizados, sendo que o boro das amostras de (NOWOTNY; WITTMANN, 1958) possuia pureza de 96,35%.

Posteriormente, (CHAD, 2008) avaliou experimentalmente a seção isotérmica do sistema Cr–Si–B em 1200 °C e a projeção *liquidus* na região rica em cromo. Mesmo analisando o sistema em uma temperatura diferente de (NOWOTNY; WITTMANN, 1958), os experimentos realizados por Chad (2008) indicam que a fase ternária D8<sub>8</sub> não existe, reforçando a sugestão de que ela seja estabilizada por elementos intersticiais. Além disso, não foi detectada a fase Cr<sub>4</sub>B em nenhuma das amostras estudadas por Chad (2008), levando ao surgimento do campo trifásico (Cr)–Cr<sub>3</sub>Si–Cr<sub>2</sub>B.

Outras inconsistências foram identificadas por Chad (2008), como os limites de solubilidade ternários das fases presentes na região rica em cromo e, principalmente, algumas incoerências envolvendo a fase Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1), como já discutido anteriormente.

Utilizando os experimentos realizados por (CHAD, 2008), o modelamento termodinâmico do sistema Cr–Si–B foi feito por (VILLELA, 2011). Além disso, Villela (2011) realizou





Fonte: (NOWOTNY; WITTMANN, 1958) apud (VILLARS; PRINCE; OKAMOTO, 1995)

experimentos de WDS para determinar valores mais confiáveis da solubilidade de B na fase  $\alpha Cr_5Si_3$  e de Si na fase  $Cr_5B_3$  em todas as relações que envolviam estas fases na temperatura de 1200 °C e também um experimento de DTA, também não observado a transformação polimórfica  $\alpha Cr_5Si_3 \leftrightarrow \beta Cr_5Si_3$ , assim como (CHAD, 2008).

Nesta otimização termodinâmica, (VILLELA, 2011) observou que o modelamento do sistema é extremamente dependente da descrição correta dos compostos T1 e T2, principalmente na descrição da projeção *liquidus*. Experimentos de microanálise indicaram que a solubilização de B no siliceto e Si no boreto ocorrem a Cr constante, e, com a intenção de manter a compatibilidade com os sistemas MR–Si–B (sendo MR um metal refratário), optou pelos modelos de subrede  $(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$  e  $(Cr)_5(B,Si)_2(B)_1$  para as fases T1 e T2, respectivamente. A seção isotérmica completa na temperatura de 1200°C feita por (VILLELA, 2011) está representada na Figura 7, como resultado de sua otimização termodinâmica.





Fonte: Adaptado de (VILLELA, 2011)

### 2.6 Cálculos de primeiros princípios

#### 2.6.1 A equação de Schrödinger

Como discutido nos livros sobre mecânica quântica, e.g. (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018), sabe-se que para entender o comportamento de partículas quânticas, deve-se determinar suas correspondentes funções de onda  $\psi(\vec{r})$  para todos os pontos  $\vec{r} = x\vec{u}_x + y\vec{u}_y + z\vec{u}_z$  na região de interesse, através da resolução da equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926). No caso de estados estacionários, é necessário resolver a versão independente do tempo, dada por:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.1}$$

onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano, E é o autovalor da energia para o estado estacionário descrito pela função de onda  $\psi$ .

Para um caso geral, considerando um sistema de N elétrons e M núcleos, além de um potencial de Coulomb de atração e repulsão entre eles, podemos escrever a equação de Schrödinger para muitos corpos como sendo:

$$\begin{bmatrix} \overbrace{-\frac{\hbar}{2m_{i}}\sum_{i}\nabla_{i}^{2}}^{\hat{T}}+\overbrace{\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}}\sum_{j}\sum_{j'>j}\frac{Z_{j}Z_{j'}}{|\vec{R}_{j}-\vec{R}_{j'}|}}^{\hat{V}_{NN}}-\overbrace{\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}}\sum_{i}\sum_{j}\frac{Z_{j}}{|\vec{r}_{i}-\vec{R}_{j}|}}^{\hat{V}_{eN}} +\underbrace{\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}}\sum_{i}\sum_{i'>i}\frac{Z_{j}}{|\vec{r}_{i}-\vec{R}_{j'}|}}_{\hat{V}_{ee}}\end{bmatrix}\Psi = E_{tot}\Psi \quad (2.2)$$

Nesta equação, o primeiro termo  $\hat{T}$  corresponde ao operador energia cinética dos elétrons e dos núcleos, enquanto que o segundo, terceiro e quarto ao potêncial de Coulomb núcleo-núcleo, elétron-núcleo, e elétron-elétron, respectivamente.

 $\nabla^2$  é o operador Laplaciano,  $Z_j$  e  $Z_{j'}$  são os números atômicos dos núcleos, e  $\vec{R}_j$ ,  $\vec{R}_{j'}$ ,  $\vec{r}_i \vec{r}_{i'}$  são os vetores posição dos núcleos j, j' e elétrons i, i', respectivamente.

O autovetor  $\Psi$  é definido como a combinação linear das funções de onda da Equação 2.1, definida como:

$$\Psi = \sum_{i} C_i \psi_i \tag{2.3}$$

sendo C<sub>i</sub> constantes a serem determinadas a partir de condições iniciais.

A Equação 2.1 é quase tudo que se precisa saber para conseguir estudar o comportamento dos materiais em equilíbrio<sup>1</sup>. Se fosse possível obter os autovalores da energia do estado fundamental, podería-se então calcular diversas propriedades de equilíbrio dos materiais, como entalpias de formação, constantes elásticas e diagramas de fases. O problema é que, com excessão de sistemas muitos simples (e.g. pequenas moléculas), a resolução desta equação é impossível. Desta maneira, diversas aproximações foram (e ainda são) estudadas pra estimar o valor destas propriedades.

#### 2.6.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

Uma primeira aproximação é feita considerando que a massa dos núcleos atômicos é muito maior que a dos elétrons<sup>2</sup>. Desta forma, elimina-se o termo da energia cinética

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> De maneira mais rigorosa, seria necessário incluir a dependência com o tempo, a interação com campos eletromagnéticos externos, e correções da teoria da relatividade.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A massa de um próton ou de um nêutron é aproximadamente 1835 vezes maior que a de um elétron.

dos núcleos e, como consequência, assume-se que o potencial de interação nuclear é uma constante:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'>j} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} = \text{const.}$$
(2.4)

e que:

$$\hat{T}_n \cong 0 \tag{2.5}$$

assim, o Hamiltoniano é simplificado como sendo:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$
(2.6)

#### 2.6.3 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT é uma metodologia da mecânica quântica que se tornou uma ferramenta padrão para cálculos de estrutura eletrônica. Os fundamentos desta teoria foram estabelecidos por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), e consiste em dois teoremas principais.

O primeiro teorema diz que existe tanta informação sobre um sistema quântico na densidade eletrônica ( $\rho(\vec{r})$ ) quanto na função de onda  $\Psi$ , assim como não se perde nenhuma informação essencial quando se projeta  $\Psi \text{ em } \rho$ , assumindo um potêncial externo  $\hat{V}_{ext}$  (HOHENBERG; KOHN, 1964). Em outras palavras, existe uma relação direta entre a densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potêncial externo. Assim, qualquer propriedade observável do estado fundamental de um sistema com muitos elétrons pode ser escrito como um único funcional da densidade

Propriedade = 
$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]$$
 (2.7)

sendo O qualquer propriedade observável do sistema.

O segundo teorema sugere um procedimento para encontrar a energia do estado fundamental através da minimização do funcional da energia, provando que existe somente uma densidade eletrônica que retorna a energia do estado fundamental, e que esta energia aumenta para qualquer outro valor da densidade.

$$E[\rho(\vec{r})] > E_0[\rho_0(\vec{r})]$$
(2.8)
Pode-se mostrar, usando esse princípio que a equação de partícula única, mais conhecida como equação de Kohn-Sham, é escrita na forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_{H}(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = E_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r})$$
(2.9)

sendo  $\phi_i$  as funções de onda de partículas não-interagentes,  $\hat{V}_H$  o funcional de Hartree,  $\hat{V}_{ext}$  o funcional externo e  $\hat{V}_{xc}$  o funcional de correlação e troca. Há uma relação direta entre as funções  $\phi_i$  e a densidade eletrônica do estado fundamental.

Se não fosse pelo  $\hat{V}_{xc}$ , cuja forma é desconhecida, e pela aproximação de Born-Oppenheimer, a DFT seria uma teoria exata. Existem diversas parametrizações com várias considerações para achar o  $\hat{V}_{xc}$ , sendo cada uma mais apropriada a um tipo de sistema. Para o presente trabalho, a aproximação *Generalized Gradient Approximation* foi utilizada pois obtém os resultados mais precisos para fases com metais de transição (LEJAEGHERE et al., 2016).

#### 2.6.4 Generalized Gradient Approximation (GGA)

O GGA (PERDEW; WANG, 1986) aproxima o funcional de correlação e troca ( $\hat{V}_{xc}$ ), que é função apenas da densidade eletrônica, em função de seu gradiente

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon(\rho(\vec{r}), \dot{\nabla}\rho(\vec{r})) \tag{2.10}$$

assim, o gradiente da densidade eletrônica também é considerado como informação a ser utilizada. Neste trabalho, o funcional  $\hat{V}_{xc}$  foi proposto por (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), usualmente indicado por PBE.

#### 2.6.5 Self-consistent field (SCF)

O método numérico para resolver as equações de Kohn-Sham (Eq. 2.9) é chamado de algoritmo de campo autoconsistente (*self-consistent field*, (SCF)), que está implementado nos principais códigos computacionais, como o *Quantum Espresso* (GIANNOZZI et al., 2009).

A Figura 8 apresenta um fluxograma esquemático do SCF, cuja técnica é baseada em aproximações sucessivas para o estado de mínima energia. O primeiro passo é utilizar uma estimativa inicial da densidade eletrônica, que é baseada na distribuição eletrônica dos átomos isolados. Com esta função, as equações de Kohn-Sham são resolvidas, gerando uma nova densidade eletrônica, que é utilizada novamente nas equações de KS até que se chegue à uma convergência estipulada da energia.

Figura 8 - Fluxograma do algoritmo SCF.



## 2.6.6 Malha de pontos $\vec{k}$

Para ser possível determinar a entalpia de formação dos compostos  $\alpha Cr_5Si_3$  e  $Cr_5B_3$ , a metodologia para calcular as energias no estado fundamental dessas fases e dos compostos puros necessita ser padronizada, principalmente com relação ao número de pontos  $\vec{k}$  e energia de corte. O procedimentos de escolha para os  $\vec{k}$  será explicado a seguir.

A malha de pontos  $\vec{k}$  representa uma amostragem de pontos na primeira zona de Brillouin do espaço recíproco da estrutura, sendo essencial para a correta descrição dos elétron próximos ao nível de Fermi. Esta amostragem é muito importante principalmente para o estudo da estrutura de bandas de metais e compostos intermetálicos.

Quanto mais fina a malha adotada, mais precisa será a descrição do sistema. Porém, deve-se levar em consideração que o tempo necessário para realizar os cálculos também aumenta substancialmente. Portanto, procura-se escolher valores suficientemente precisos visando um balanço entre precisão e tempo de cálculo.

Para o presente trabalho, adotou-se como critério de convergência uma variação na quinta casa decimal da energia (em Rydberg), obtendo valores suficientemente precisos com um tempo de cálculo não muito longo.

#### 2.6.7 Energia de corte $(E_{cor})$

A energia de corte é um parâmetro muito versátil, pois define o número  $n_{max}$  de funções na base de ondas planas, sendo também função do parâmetro de rede do cristal, de

acordo com a seguinte equação

$$n_{max} = \frac{\Omega^{1/3}}{2\pi} \sqrt{2E_{cor}} \tag{2.11}$$

em que  $E_{cor}$  e o volume do cristal ( $\Omega$ ) estão em unidades atômicas.

Assim como o valor da malha de pontos  $\vec{k}$ , o tamanho da base de ondas planas foi escolhido para uma variação na quinta casa decimal da energia final.

## 3 Materiais e métodos

## 3.1 Experimentos

Os experimentos realizados neste trabalho visaram, principalmente, a análise da estrutura de defeitos das fases  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, onde foram escolhidas amostras ao longo de suas respectivas linhas de composição e mais uma amostra entre o limite de solubilidade das fases, como mostrado na Figura 9. A temperatura de 1400 °C foi escolhida por dois motivos principais. Primeiro, ao analisar as imagens de MEV obtidas por (CHAD, 2008), é possível observar que algumas das amostras não tinham atingido ao equilíbrio termodinâmico, pois as amostras tratadas em 1200 °C por 200 horas apresentavam microestruturas muito parecidas, ou iguais, quando comparados com o estado bruto de fusão. Outro motivo foi para aumentar o limite de solubilidade da fase  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> que, de acordo com a extrapolação do sistema Cr–Si–B por (VILLELA, 2011), chega até 5% at. de B.

#### 3.1.1 Preparação por fusão em forno a arco

As amostras foram preparadas através da mistura, com as proporções adequadas, de acordo com as composições indicadas na Figura 9, dos elementos puros de Cr (mín 99,995%), Si (mín 99,999%) e B (mín 99,5%). Antes da fusão de cada amostra, limpou-se as paredes do forno e o cadinho de cobre eletrolítico. Todas as amostras foram fundidas em um cadinho de cobre refrigerado à água, utilizando um eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio.

Para realizar as fusões, foram feitas quatro etapas de purgas, visando retirar o máximo possível de oxigênio, nitrogênio e água da atmosfera, em que cada uma consistia no estabelecimento de um vácuo mecânico (aprox. 0,02 mbar) seguido da injeção de argônio (aprox. 0,8 mbar). Além disso, um *getter* de uma liga Ti-50%at.Zr foi fundido antes das amostras para garantir uma maior remoção de oxigênio e nitrogênio remanescente na atmosfera da câmara. A massa de cada amostra foi de aproxidamente 2g. Após as fusões, cada amostra foi pesada novamente para verificar a eventual perda de massa por evaporação. A Tabela 5 apresenta a composição nominal de cada amostra fundida, suas respectivas perdas em massa (%), e os intervalos de composição possíveis. Todas as amostras foram quebradas com um martelo para gerar pedaços para que fossem realizadas as subsequentes análises microestruturais e tratamentos térmicos.



Figura 9 – Extrapolação do diagrama de fases do sistema ternário Cr-Si-B em 1400 °C.

Fonte: autor

Nota: por (VILLELA, 2011), calculado com o *software* Thermo-Calc. Os círculos indicam as composições das amostras que foram confeccionadas no presente estudo, enquanto que as delimitações em tracejado mostram as possível composições das amostra considerando suas respectivas perdas em massa.

#### 3.1.2 Tratamento térmico das amostras

Após a preparação em forno a arco, uma parte de cada amostra foi encapsulada em um tubo de quartzo sob vácuo e subsequentemente tratada em forno resistivo tubular na temperatura de 1400 °C por 96h sob fluxo de argônio. Esta temperatura e tempo de tratamento foram selecionadas para garantir que as amostras atingissem ao equilíbrio termodinâmico no tempo escolhido, além de aumentar o campo de solubilidade da fase  $\alpha Cr_5Si_3$ .

			Intervalo de composição		
	Composição	Perda em			
Amostra (nº)	nominal (%at)	massa (%)	Perda em Cr	Perda em Si	Perda em B
			(%at.)	(%at.)	(%at.)
1	62,4Cr 37,6Si	1,61	61,94Cr 38,06Si	64,03Cr 35,97Si	—
2	62,08Cr 34,79Si 3,13B	1,05	61,65Cr 35,20Si 3,15B	62,98Cr 33,85Si 3,76B	64,63Cr 36,38Si 1,02B
3	62,16Cr 32,41Si 5,43B	0,70	61,77Cr 32,58Si 5,64B	62,64Cr 31,68Si 5,67B	63,71Cr 33,30Si 2,98B
4	62,48Cr 20,11Si 17,41B	0,25	62,56Cr 20,13Si 17,30B	62,86Cr 19,80Si 17,33B	63,22Cr 20,28Si 16,50B
5	62,40Cr 4,24Si 33,36B	2,14	61,81Cr 4,30Si 33,89B	64,23Cr 1,43Si 34,34B	67,38Cr 4,57Si 28,43B
6	62,46Cr 8,38Si 29,16B	0,95	62,04Cr 8,49Si 29,46B	63,11Cr 7,24Si 29,64B	64,45Cr 8,72Si 26,82B
7	62,64Cr 37,60B	1,20	62,04Cr 37,96B	_	65,00Cr 35,00B

Tabela 5 – Intervalo de composição para cada amostra do presente trabalho no estado bruto de fusão, considerando suas respectivas perdas de massa na fusão.

## 3.1.3 Análise microestrutural das amostras

Com a intenção de avaliar as fases presentes nas amostras e a estrutura de defeitos dos compostos T1 e T2, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X utilizando radiação síncrotron (SXRD).

Os experimentos utilizando radiação síncrotron mostraram-se necessário pois resultam em picos muito estreitos das fases devido a alta relação entre a intensidade dos picos e o ruído, garantindo uma análise muito mais precisa da estrutura de defeitos das fases T1 e T2.

# 3.1.3.1 Caracterização microestrutural das amostras por difração de raios X utilizando radiação síncrotron

Todas as medidas foram realizadas na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a difração de pó de alta resolução com uma energia de 10 keV ( $\lambda = 1.237$  Å). Todas as amostras estavam em formato de pó, com tamanho de partículas menor que 53  $\mu$ m. Para realizar a análise, o pó foi colocado num suporte de amostra metálico giratório, para diminuir os efeitos de orientação preferencial. Os dados resultantes dos raios X difratados foram coletados com um detector de cintilação e um cristal analisador de germânio (111).

Para garantir uma análise precisa de todas as amostras, o passo angular foi selecionado, para cada amostra, assegurando que existisse uma contagem de, no mínimo, cinco pontos obtidos no pico mais intenso, visando possuir a precisão necessária para a análise da estrutura de defeitos das fases T1 e T2. Para padronizar os difratogramas, todas as amostras foram analizadas no intervalo de  $2\theta$  entre  $20^{\circ}$  e  $70^{\circ}$ , com 1s de contagem por ponto, mostradas na Tabela 6.

Obteve-se, como resultado dos experimentos, arquivos no formato .*dat* com os pontos experimentais das medidas feitas. Uma primeira análise foi realizada com o programa *Powdercell* (KRAUS; NOLZE, 1996) com a intenção de verificar as fases presentes em cada

Tabela 6 – Valores dos passos angulares utilizados para cada amostra no experimento de difração de raios X com radiação síncrotron.

Amostra    1T <sup>a</sup>	$2BF^b$	2T	3BF	3T	4BF	5BF	5T	6BF	6T	7BF	7T
Passo (°)    0,0025	0,005	0,0025	0,005	0,004	0,005	0,0025	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004

<sup>*a*</sup> T - Tratada termicamente em 1400 °C por 96h

BF - Bruta de fusão

Fonte: autor

uma das amostras, além de obter uma aproximação do valor dos parâmetros de rede de cada fase. Após este tratamento inicial, esses arquivos foram analisados pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969), utilizando o pacote *Fullprof* (RODRIGUEZ-CARVAJAL; ROISNEL, 1992).

#### 3.1.3.2 Preparação metalográfica

Todas as amostras seguiram o procedimento padrão da preparação metalográfica. Foi feito o embutimento à quente (150 °C), seguido do lixamento utilizando lixa d'agua circular, com rotação de 300 RPM, sendo utilizadas as lixas 300, 600, 800, 1200 e 2400. Após esta etapa, foi feito o polimento em uma politriz com rotação de 600 RPM, utilizando uma suspensão de sílica coloidal (OP-S).

#### 3.1.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Após a preparação metalográfica adequada das amostras, as microestruturas foram caracterizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) no equipamento de bancada da marca HITACHI, modelo TM3000, obtendo imagens via elétrons retroespalhados.

#### 3.1.4 Testes de convergência

Os testes de convergência para todas as estruturas seguiram três passos para estabelecer os parâmetros convergidos, que estão listados a seguir:

 Primeiramente, fixou-se os parâmetros de rede de cada célula cristalina nos valores mais recentemente determinados (IL'NITSKAYA; KUZ'MA, 1982; HU et al., 2014; KUGLER; KNORR; PRANDL, 1983; TÖBBENS et al., 2001; CHUVASHOVA et al., 2017) e também da malha de pontos k em 16x16x16 para o cromo, silicio e boro, em 5x5x10 para a estrutura T1 e 10x10x5 para a estrutura T2. Estes valores foram escolhidos por serem altos o sufiente para a maior parte dos sistemas metálicos, de acordo com o tamanho da estrutura cristalina de cada composto.

- 2. Após esta etapa, são realizados diversos cálculos variando a  $E_{cor}$  para todos os compostos. Verificou-se, sem excessão, que a energia fica constante com o aumento deste parâmetro. Foi escolhido, para cada estrutura, o valor de  $E_{cor}$  em que houvesse uma variação na energia total somente na quinta casa decimal.
- 3. Fixado o valor da energia de corte, colocou-se os valores dos pontos  $\vec{k}$  para variar. Os gráficos obtidos não apresentam um comportamento suave como o da energia de corte, porém a convergência escolhida foi mantida a mesma que da  $E_{cor}$  para padronizar os testes de convergência.

#### 3.1.5 Relaxação das estruturas

Devido às diferenças nas estruturas cristalinas, a metodologia para relaxar cada célula foi diferente. O passo-a-passo de cada caso é discutido a seguir:

#### 3.1.5.1 Cromo e silicio

Com os valores da  $E_{cor}$  e pontos  $\vec{k}$  definidos, relaxa-se a estrutura variando o parâmetro de rede. Pelo fato das estruturas do cromo e do silicio serem cúbicas, esta relaxação é muito facilitada, pois coloca-se para variar somente o parâmetro *a*. Esse parâmetro é variado em ambas estruturas em ±5% do valor experimental (KUGLER; KNORR; PRANDL, 1983; TÖBBENS et al., 2001) e a energia é calculada para todos os pontos. A equação de Murnaghan (que será discutida na seção 3.2) foi utilizada para ajustar as curvas obtidas e obter o ponto mínimo da energia. Por fim, realizou-se um último cálculo para este ponto com todos os parâmetros convergidos.

O cromo é um dos únicos elementos químicos que apresenta antiferromagnetismo. Este fenômeno foi amplamente estudado por (FAWCETT, 1988) em cromo puro, e por (AL-BERTS et al., 1994) em ligas de cromo utilizando vários elementos de liga (Ta, Mo, V, etc.), sendo que correlacionaram esta propriedade com várias outras características desses materiais, como módulo elástico, capacidade térmica, resistividade elétrica, entre outras. Mesmo assim, o estado antiferromagnético ainda é complicado de ser estudado utilizando os cálculos de primeiros princípios, portanto, deve-se utilizar aproximações. A energia de formação do composto Cr<sub>2</sub>AIC foi determinada por (HALLSTEDT; MUSIC; SUN, 2006) utilizando o código VASP e considerando o cromo como paramagnético, pois suas energias no estado fundamental não apresentaram diferenças significativas, como sugerido por (SCHNEIDER et al., 2004), obtendo resultados muito satisfatórios. Outro estudo por (DORINI, 2017) também utilizou esta aproximação com o programa Quantum Espresso para determinar a entalpia de formação da fase Cr<sub>3</sub>Si, obtendo resultados similares. Desta forma, o presente trabalho também fará uso desta aproximação.

#### 3.1.5.2 Boro

Pelo fato de o boro possuir uma estrutura romboédrica, a relaxação de sua estrutura é mais complexa, pois deve-se variar dois parâmetros ( $a \ e \ cos \alpha$ ). Com  $E_{cor} \ e \ k$  constantes, foram calculados as energias para  $a \ em \pm 5\%$  e  $\cos(\alpha) \ em \pm 3\%$  dos valores experimentais (CHUVASHOVA et al., 2017) utilizando o modo *scf* do *Quantum Espresso*. Após este calculo, foi verificado qual  $\cos(\alpha)$  possuia  $a \ com$  a menor energia e então foi feito o ajuste à Murnaghan para esta curva. Da mesma forma que para cromo e silicio, foi escolhido o ponto de mínimo desta curva e realizado um último cálculo com os parâmetros convergidos, mas desta vez utilizando o modo *relax* do QE com o método *bfgs*<sup>1</sup>, pois existem posições do boro com graus de liberdade.

#### 3.1.5.3 $\alpha Cr_5 Si_3 e Cr_5 B_3$

Considerando que ambas estruturas T1 e T2 são tetragonais, i.e.  $a = b \neq c$ , a metodologia para relaxar ambas estruturas é semelhante à estrutura do boro, porém ao invés de variar o  $\cos(\alpha)$ , variou-se c em  $\pm 3\%$ . O ponto de mínimo foi obtido pelo ajuste à equação de Murnaghan e um último cálculo neste ponto foi realizado utilizando o modo *relax* (*bfgs*) com todos os parâmetros convergidos, obtendo a energia mínima de ambas estruturas.

#### 3.1.6 Entalpia de formação

1

A entalpia de formação de um composto  $X_a Y_b$  em 0K é dada pela diferença entre a energia total desta estrutura, determinada por cálculos de primeiros princípios, e as respectivas energias totais dos elementos puros em suas estruturas mais estáveis em 0K, seguindo a reação de formação

$$aX + bY \xrightarrow{\Delta_f H} X_a Y_b$$
 (3.1)

Portanto, a entalpia de formação pode ser determinada pela seguinte fórmula

$$\Delta_f H = E_{\text{tot}}^{X_a Y_b} - \frac{a E_{\text{tot}}^X + b E_{\text{tot}}^Y}{a+b}$$
(3.2)

Todas as energias da equação acima 3.2 devem estar em unidades de energia *por mol de átomos*. Como o resultado dos cálculos *ab initio* fornecem as energias por célula unitária, deve-se tomar cuidado ao fazer esta conversão.

Método baseado no modelo quasi-Newtoniano que procura as posições atômicas que reduzam as forças entre os átomos, mantendo a simetria do cristal.

## 3.2 Equação do estado de Murnaghan

A relaxação das estruturas utilizando os cálculos *ab initio* gera pontos de energia em função do volume que devem ser ajustados para determinar, com uma maior precisão, a estrutura de menor energia. Para o caso do presente trabalho, os pontos foram ajustado à equação do estado de Murnaghan (MURNAGHAN, 1944), que é derivada das Leis da Termodinâmica e de propriedades mecânicas dos materiais. Assim, obtem-se um ajuste que não abre mão do sentido físico, com parâmetros que são correlacionados com diversas propriedades do material.

A equação do estado de Murnaghan é expressa como

$$\mathbf{E}(V) = \mathbf{E}_0 + \mathbf{B}_0 \mathbf{V}_0 \left[ \frac{1}{\mathbf{B}_p(\mathbf{B}_p - 1)} \left( \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_0} \right)^{1 - \mathbf{B}_p} + \frac{1}{\mathbf{B}_p} \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_0} - \frac{1}{\mathbf{B}_p - 1} \right]$$
(3.3)

em que  $E_0$ ,  $B_0$ ,  $V_0$  e  $B_p$  são constantes a serem determinadas a partir do ajuste aos pontos *ab initio*.

## 3.3 Quantum Espresso

O Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009) é um código livre e aberto distribuído sob a licença GPL (*General Public Licence*)<sup>2</sup>. Este código é otimizado para realizar cálculos de primeiros princípios, baseados na DFT, utilizando uma base de ondas planas e potênciais atômicos para descrever os elétrons das camadas mais internas. Este código computacional é utilizado para realizar estudos sobre energias no estado fundamental, dinâmica molecular, propriedades mecânicas, entre outras. Os pseudopotenciais escolhidos no presente trabalho para os elementos Cr, Si e B são do tipo *ultrasoft* (VANDERBILT, 1990) usando o funcional de correlação e troca de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), encontrados na página oficial do QE (http://www.quantum-espresso.org).

## 3.4 BlueGeneQ e DaVinci

Com o objetivo de buscar respostas para grandes questões científicas em diversas áreas, como, por exemplo, da biofísica, ciência dos materiais, energias renováveis, entre outros, a Universidade de São Paulo fez uma parceria com a Rice University (Texas, EUA), financiando a construção e manutenção de dois supercomputadores, batizados BlueGeneQ e DaVinci. O primeiro possui 1024 nós de processamento e 16 cores/nó, chegando a um total de 16384 cores e um poder de precessamento de 209 TFlop/s, enquanto que o segundo possui 2304 nós e 12 cores/nó, com um total de 27648 cores. Em sua época de construção, ambos

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Uma GPL é uma licença de código livre, que garante aos usuários a liberdade de estudar, utilizar, distribuir, e modificar a implementação.

supercomputadores estavam na lista dos 500 mais poderosos do mundo. O código do *Quantum Espresso* foi compilado em ambas as máquinas, otimizando muito o tempo necessário para obter as energias das estruturas.

Mesmo com estes dois supercomputadores à disposição, as estruturas T1 e T2 calculadas são relativamente complexas e levam um tempo considerável para realizar os cálculos da DFT. Isso ocorre pelo fato de serem estruturas tetragonais que possuem 32 átomos em sua célula unitária (16 átomos não-equivalentes considerando a simetria de corpo centrado).

# 4 Resultados e discussão

O maior objetivo buscado com relação aos experimentos e cálculos desenvolvidos foram voltados em descobrir a estrutura de defeitos das fases T1 e T2, porém os resultados obtidos, como em praticamente todo trabalho desenvolvido em linhas de pesquisa, implicam, ou pelo menos sugerem, algumas outras características que podem ser usadas para resolver inconsistências relacionadas ao modelamento do sistema ternário Cr–Si–B, assim como outras peculiaridades das fases T1 e T2. Estas outras características também serão discutidas nesta seção, porém com uma ênfase menor do que o verdadeiro objetivo deste trabalho.

Esta seção será dividida em duas partes principais, sendo a primeira parte referente aos experimentos de MEV e DRX com radiação síncrotron para identificar as fases presentes nas amostras, assim como apresentar os resultados obtidos do refinamento Rietveld com o pacote FullProf. A segunda parte do trabalho é voltada para os cálculos *ab-initio* realizados, mostrando todo o passo a passo até chegar nos resultados e conclusões finais.

Deve-se informar que os resultados das amostras 5 e 6 foram inconclusívos, portanto elas foram descartadas.

## 4.1 Amostra 1

A Figura 10 apresenta o difratograma da amostra 1 tratada termicamente a 1400 °C por 96h. Neste experimento, somente as fases  $Cr_5Si_3$  e  $Cr_3Si$  foram verificadas.

Comparando o diagrama de fases de (MASSALSKI; MURRAY, 1990), mostrado na Figura 4, com o difratograma da Figura 10, sugere-se que a amostra provavelmente teve uma perda de Si durante a fusão, levando a amostra à região de estabilidade das fases  $Cr_3Si$  e  $Cr_5Si_3$ . Esta possibilidade é reforçada ao analizar, na Figura 11 (a) e (b), as imagens obtidas por MEV das amostras no estado bruto de fusão e tratada em 1400 °C por 96h. A Figura 11 (a), referente ao estado bruto de fusão, apresenta uma matriz predominante em tom de cinza escuro da fase  $Cr_5Si_3$  e precipitados mais claros de  $Cr_3Si$ .

Um ponto interessante desta amostra é que ela contradiz com o que era esperado do diagrama de fases utilizado por Villela (VILLELA, 2011) em sua base de dados. De acordo com o diagrama do sistema Cr-Si por (MASSALSKI; MURRAY, 1990), a reação eutética em 1660 °C deveria ocorrer de forma que o líquido se transformasse nas fases Cr<sub>3</sub>Si e  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Entretanto, de acordo com a amostra 1, a fase resultante desta transformação foi a  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, sugerindo que a fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, na verdade, não exista. De maneira a reforçar esta hipótese, Chad (CHAD, 2008) avaliou experimentalmente o diagrama Cr-Si e também não obteve indícios da formação da fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. O primeiro estudo que relatou a existência da

Figura 10 – Difratograma de raios X da amostra 62,4Cr37,6Si tratada termicamente em 1400 °C por 96h.



tranformação polimórfica  $\alpha Cr_5Si_3 \leftrightarrow \beta Cr_5Si_3$  foi feito por Chang (CHANG, 1968), com base em experimentos de Análise Térmica Diferencial (DTA) em uma amostra com 34% at. Si. Porém, considerando que a amostra feita por Chang foi preparada por prensagem à quente em uma matriz de grafite, pode-se supor que a estrutura  $\beta Cr_5Si_3$  é estabilizada com a adição de carbono.

Estudos realizados por (DU; SCHUSTER; PERRING, 2000) no sistema ternário Cr– Si–C adicionaram a fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> com a estrutura D8<sub>8</sub> em seu banco de dados, baseando-se na estrutura da fase Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1), pois é bem conhecido que a fase D8<sub>8</sub> é estabilizada pela adição de elementos intersticiais (PARTHÉ; JEITSCHKO; SADAGOPAN, 1965; CORBETT et al., 1998; THOM; YOUNG; AKINC, 2000). Portanto, a amostra 1 reforça os indícios de que a fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> não existe no sistema binário Cr-Si, formando-se somente quando estabilizada por elementos intersticiais, como o C, N, entre outros.

## 4.2 Amostra 2

De acordo com a extrapolação do banco de dados do sistema ternário otimizado por (VILLELA, 2011), a amostra 2, com composição nominal de 62,08Cr34,79Si3,13B,



Figura 11 – Micrografias das amostras 1, 2 e 3 obtidas via MEV no modo BSE.

Fonte: autor

Nota: (a) brutas de fusão - a, c, e

(b) tratadas termicamente em 1400°C por 96h - b, d, f.

Figura 12 – Difratogramas de raios X da amostra 2 no estado bruto de fusão (magenta) e tratada termicamente a 1400 °C por 96h (preto).



deveria estar, aproximadamente, no meio da linha de solubilidade ternária da fase  $Cr_5(Si,B)_3$ . Entretanto, é possível observar que houve a formação em pequena quantidade da fase  $Cr_5B_3$ , como é mostrado no difratograma da Figura 12. Assim, esta amostra sugere que a solubilidade real da fase  $Cr_5(Si,B)_3$  seja menor do que calculada na extrapolação, estando com a composição dentro do *tie-triangle*  $Cr_5B_3$ – $Cr_5Si_3$ – $Cr_3Si$ . Analizando e comparando atentamente o DRX da amostra 2 no estado bruto de fusão e tratada termicamente, pode-se observar que os picos da fase  $Cr_5B_3$  ficam mais intensos na amostra tratada, indicando que esta fase foi termodinamicamente favorecida. Isto também é confirmado com o valor da quantidade desta fase em ambas amostras, como mostrado na Tabela 7, utilizando o refinamento de Rietveld. Estes valores reforçam a hipótese de que a fase  $Cr_5Si_3$  possui uma solubilidade menor de boro do que a verificada na extrapolação.

Como a quantidade da fase  $Cr_5B_3$  é muito pequena na amostra, de aproximadamente 2,32% na amostra bruta de fusão, de acordo com a Tabela 7, foi possível observar somente a formação das fases  $Cr_5Si_3$  e  $Cr_3Si$  nas imagens de MEV da Figura 11 (c) e (d).

Com o intuito de analizar a posição específica do boro em solução sólida na rede cristalina da estrutura T1, foram realizados dois refinamentos Rietveld considerando que o boro se dissolve na subrede 4*a* ou na 8*h*, sendo que o valor adotado da ocupação nas subredes

Figura 13 – Difratogramas de raios X da amostra 3 no estado bruto de fusão (magenta) e tratada termicamente a 1400 °C por 96h (preto).



no refinamento foram iguais da composição nominal de boro (3,13% at.).

Pode-se observar através do Anexo 5 (a) e (b) e nos valores do  $\chi^2$  da Tabela 8 que não houve uma diferença significativa quando o boro é refinado nas diferentes posições do Si. Isto sugere que não há uma preferência na posição do boro nas subredes da estrutura T1, apontando para uma substituição aleatória. Considerando que o boro é um elemento com cinco elétrons, é possível que, mesmo utilizando a difração de raios X com radiação síncrotron, o feixe difratado não possuia a intensidade necessária para se obter um difratograma com o nível de precisão adequado para este estudo. Esta possibilidade não descarta o resultado obtido, sendo que ele será comparado com os valores dos cálculos *ab-initio* da Seção 4.6.

## 4.3 Amostra 3

Analizando a extrapolação em 1400 °C do banco de dados em (VILLELA, 2011), na Figura 9, pode-se observar que a composição da amostra 3 esta justamente no limite de solubilidade ternária calculada da fase  $Cr_5(Si,B)_3$ . De acordo com o difratograma da Figura 13, somente duas fases foram formadas,  $Cr_5Si_3$  e CrB, mostrando que houve um pequeno deslocamento na composição da amostra até este campo bifásico, o que está de acordo com a extrapolação. A Figura 11 (e)-(f) apresenta as micrografias das amostras no estado bruto de fusão e tratada termicamente em 1400 °C por 96h, mostrando a presença das fases  $Cr_5Si_3$  (clara) e CrB (escura). Pode-se notar que houve o coalecimento dos precipitados de CrB nos contornos de grão da matriz de  $Cr_5Si_3$ , mostrado mais claramente na Figura 11 (f). Este coalecimento de CrB também é observado comparando os difratogramas da amostra no estado bruto de fusão e tratada (Figura 13), em que os picos da fase CrB aumentaram consideravelmente. Isto pode ser verificado de forma quantitativa no refinamento dos difratogramas, mostrado na Tabela 7, sendo que a quantidade da fase CrB passou de 6,65% no estado bruto para 8,42% na amostra tratada.

O refinamento Rietveld do difratograma da amostra 3, mostrado no Anexo 5 (c) e (d), considerando a solubilidade de boro nas posições 4a e 8h do silicio da fase T1 mostra que, similarmente à amostra 2, não ouve uma diferença significativa no  $\chi^2$ , como mostrado na Tabela 8. Isto indica, novamente, uma solução sólida aleatória do boro na estrutura cristalina da fase T1.

### 4.4 Amostra 4

O difratograma utilizando radiação síncrotron da amostra 62,48Cr20,11Si17,41B bruto de fusão e tratada termicamente em 1400 °C por 96h esta apresentado na Figura 14. Todos os picos de ambos os difratogramas foram identificados, apresentando as fases Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e CrB. Este resultado está de acordo com a extrapolação do sistema Cr–Si–B por (VILLELA, 2011), sendo que a composição real da amostra deve ter se deslocado para o *tie-triangle* Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>–Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>–CrB, pois a fração de CrB é muito pequena (cerca de 7% na amostra tratada).

O primeiro estudo realizado no sistema Cr–Si–B, feito por Nowotny e Wittmann (1958), mostrou a existência de uma fase ternária Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B, com estrutura D8<sub>8</sub> em 1300°C. Entretanto, os estudos experimentais realizados por (VILLELA, 2011; CHAD, 2008) sugerem que a formação desta fase ternária ocorreu devido a baixa pureza do boro utilizado (96,5%) nos experimentos, sendo que, em seus experimentos, a região de estabilidade em 1200 °C era a de Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>–Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>–CrB. Esta hipótese é confirmada pela amostra 4 deste trabalho. Mesmo tendo em vista que as temperaturas de tratamento foram diferentes, estes resultados são um forte indicativo de que a fase D8<sub>8</sub> não exista, assim como na fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, com mesma estrutura D8<sub>8</sub>, supostamente teria sido estabilizada por carbono, como discutido na Seção 4.1.

As Figuras 15 (a) e (b) apresentam as imagens de MEV das amostras no estado bruto de fusão e tratada termicamente em 1400 °C por 96h, respectivamente. A fase CrB (preto) foi formada em grande quantidade na amostra bruta de fusão e se decompôs durante o tratamento térmico para formar as fases T1 e T2, que está em menor quantidade nas micrografias da amostra tratada. Mesmo com uma clara diferença nas imagens, o refinamento do difratograma



Figura 14 – Difratograma de raios X da amostra 4 tratada em 1400°C por 96h.

#### Fonte: autor

Nota: apresentando em vermelho a curva refinada pelo método de Rietveld e as diferenças, mostradas em verde e magenta, entre os refinamentos considerando a ocupação na posição 4*a* e 8*h*, *respectivamente*.

não obteve um valor razoável para a quantidade da fase CrB, como pode ser visto na Tabela 7.

As fases  $Cr_5Si_3$  e  $Cr_5B_3$  foram mais difíceis de serem identificadas na Figura 15. Isto se deve a diversos motivos, sendo eles a semelhança na estrutura das fases T1 e T2, a quantidade próxima de elétrons nos elementos de ambas as fases, a alta solubilidade de silicio na estrutura T2 e a diferentes orientações cristalográficas dos grãos. A combinação desses fatores resultou na dificuldade em obter um contraste suficientemente bom para conseguir diferenciar ambas as fases.

A parte inferior da Figura 14 e a Tabela 8 apresentam os resultados da análise do refinamento Rietveld para a amostra 4 tratada considerando a solubilidade de silicio na subrede  $4a \, e \, 8h$ . Diferentemente da estrutura T1, houve uma grande diferença no  $\chi^2$  quando se altera a posição que o silicio ocupa, obtendo um valor de 3,73 na subrede  $4a \, e \, 4,30$  na subrede 8h. Este resultado é um forte indicativo de que o silicio entra em solução sólida preferencialmente na subrede 4a da estrutura T2, diferentemente do que foi modelado na descrição termodinâmica por (VILLELA, 2011), que considerou a solubilidade de silicio na subrede 8h.

Figura 15 – Micrografias das amostras 4 e 7 obtidas via MEV no modo BSE.



Fonte: autor

Nota: (a) brutas de fusão - a, c

(b) tratadas termicamente em 1400°C por 96h - b, d.

Levando em consideração somente a extrapolação do sistema Cr–Si–B em 1400 °C, observa-se que a fase T2 possui uma solubilidade de aproximadamente 10% at. de silicio com cromo constante. Somente esta constatação já é uma indicação de que o silicio pode estar se solubilizando quase completamente na subrede 4a, pois levaria a uma solubilidade de 12,5% at. de silicio, com fórmula química Cr<sub>5</sub>B<sub>2</sub>Si (próximo da obtida na extrapolação). Esta hipótese é reforçada pelo valor do  $\chi^2$  obtido na Tabela 8 para os refinamentos, e ainda será validada com o resultado dos cálculos *ab-initio* da Seção 4.6.

Esta amostra foi particularmente interessante para o presente trabalho por duas razões principais. Primeiro, como infelizmente houveram problemas com as amostras 5 e 6, esta foi a única amostra com quantidade suficiente para um refinamento mais preciso da fase  $Cr_5(B,Si)_3$  e que apresentou solubilidade completa de silicio. Assim, o estudo experimental da estrutura de defeitos da fase T2 foi baseado na amostra 7, que é uma amostra binária (Seção

		Quantidade				
Amostra	Fase	de fase (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\chi^2$
$1T^a$	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	95,64	9,168	9,168	4,639	5,96
	Cr <sub>3</sub> Si	4,36	4,560	4,560	4,560	
$2BF^b$	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	97,37	9,143	9,143	4,591	4,28
	Cr <sub>3</sub> Si	0,31	4,553	4,553	4,553	
	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	2,32	5.623	5.623	10.407	
2T	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	87,96	9,146	9,146	4,599	5,38
	Cr <sub>3</sub> Si	5,36	4,558	4,558	4,558	
	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	6,69	5,630	5,630	10,419	
3BF	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	93,35	9,143	9,143	4,582	6,26
	CrB	6,65	2,973	7,862	2,918	
3T	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	91,58	9,150	9,150	4,605	6,14
	CrB	8,42	2,968	7,867	2,931	
4BF	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	47,87	5,618	5,618	10,392	3,99
	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	45,14	9,141	9,141	4,589	
	CrB	6,99	2,969	7,864	2,928	
4T	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	56,53	5,632	5,632	10,420	3,99
	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	36,04	9,151	9,151	4,607	
	CrB	7,43	2,970	7,867	2,929	
7T	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	71,01	5,470	5,470	10,077	4,25
	$CrB_2$	10,19	4,255	7,406	14,717	
	CrB	18,27	2,966	7,874	2,932	
	Cr	0,53	2,892	2,892	2,892	

Tabela 7 – Valores das quantidades de fases, parâmetros de rede, e qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) das fases presentes nas amostras.

<sup>*a*</sup> Tratada termicamente em 1400 °C por 96h

<sup>b</sup> Bruta de fusão

Fonte: autor

Nota: analisadas com o refinamento Rietveld utilizando o pacote FullProf.

4.5), e nesta amostra ternária. O outro motivo foi para verificar a existência do equilíbrio de fases envolvendo a fase  $Cr_5Si_3B$  (D8<sub>8</sub>) obtida por Nowotny e Wittmann (1958), sendo que a amostra 4 reforçou tanto existência do equilíbrio de três fases  $Cr_5B_3$ – $Cr_5Si_3$ –CrB quanto a hipótese de que a fase D8<sub>8</sub> não exista no ternário.

## 4.5 Amostra 7

O diagrama de fases do sistema Cr–B, na Figura 5, mostra que a amostra com composição nominal 62,64Cr37,60B deve cair numa região com precipitação primária de CrB, seguido por duas reações peritéticas envolvendo as fases  $Cr_5B_3$  e  $Cr_2B$ , podendo também chegar à reação eutética em que o líquido remanescente forma (Cr) e  $Cr_2B$ . Todas estas fases

podem ser observadas na imagem de MEV da amostra bruta de fusão, representado na Figura 15 (c), indicado pelas diferentes tonalidades de cinza.





Fonte: autor

Na Figura 15 (d), que apresenta imagens da amostra tratada, é possível observar a presença de duas fases, confirmando ser as fases  $Cr_5B_3$  e CrB pelo difratograma na Figura 16, apontando que o tempo e temperatura do tratamento foram suficientes para chegar perto do equilíbrio termodinâmico. Mesmo não podendo ser observado na Figura 15(d), o difratograma da amostra tratada com composição nominal 62,64Cr37,60B, apresentado na Figura 16, mostra a presença das quatro fases observadas na amostra bruta de fusão, porém com uma quantidade muito pequena das fases (Cr) e Cr<sub>2</sub>B, mostrando que o sistema quase chegou ao equilíbrio.

## 4.6 Cálculos ab-initio

Com o principal objetivo de obter a energia de formação dos compostos T1 e T2, deve-se, primeiramente, calcular as energias dos elementos puros em sua condição mais estável em 0 K. Para os elementos cromo, silicio, e boro, estas estruturas estão representadas, juntamente com as informações cristalográficas de suas células unitárias, nas Figuras 17, 18 e 19. A energia de corte e a malha de pontos  $\vec{k}$  foram determinadas, assegurando, em todos os

Amostra	Fase	Subrede com solução de terceiro elemento	$\chi^2$
2	Cr <sub>5</sub> (Si,B) <sub>3</sub>	4a	5,38
		8h	5,42
3	Cr <sub>5</sub> (Si,B) <sub>3</sub>	4a	6,14
		8h	6,15
4	$Cr_5(B,Si)_3$	4a	3,73
		8h	4,30

Tabela 8 – Valores do  $\chi^2$  no refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras 2, 3 e 4 tratadas termicamente em 1400 °C por 96h.

Nota: Considerando a solubilidade de B e Si nas posições 4a e 8h das fase T1 e T2, respectivamente.

casos, uma convergência na quinta casa decimal da energia final obtida. A Tabela 9 apresenta, incluindo para as fases T1 e T2, o resultado destas convergências.

Após definir a malha de pontos  $\vec{k}$  e a energia de corte, o próximo passo foi fazer a relaxação da estrutura cristalina, variando os parâmetros de rede em ±5%, com um passo de %1, de todos os compostos. Para as fases Cr-(CCC) e Si-Diamante, esta relaxação foi muito facilitada, pois o único parâmetro ajustável foi o parâmetro de rede *a* da célula unitária. O ponto inicial para estas duas estruturas foram os parâmetros experimentais dos trabalhos (KUGLER; KNORR; PRANDL, 1983; TÖBBENS et al., 2001). Com os pontos calculados, foi utilizado o ajuste a equação de estado de Murnaghan (Seção 3.2) e obteve-se os pontos mínimos de cada curva, como mostrado na Figura 20. Com este ponto de mínimo, um último cálculo foi realizado para cada estrutura com todos os parâmetros convergidos, obtendo as energias finais destes elementos em 0 K, mostrado na Tabela 10.

Como dito anteriormente (seção 3.1.5.2), para a estrutura cristalina romboédrica do

Tabela 9 – Valores das malhas de pontos  $\vec{k}$  e Energias de corte utilizados para todos os compostos calculados no presente trabalho.

Estrutura	Malha de pontos $\vec{k}$	Energia de corte (Ry)		
(Cr)-CCC	46x46x46	140		
(Si)-Diamante	26x26x26	130		
(B)	16x16x16	170		
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	14x14x7	190		
Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	7x7x14	200		

Fonte: autor

Nota: Considerando uma convergência na quinta casa decimal da energia final



Figura 17 - Representação esquemática e dados cristalográficos da fase Cr-(CCC).

Fonte: autor

Nota: Adaptado de (KUGLER; KNORR; PRANDL, 1983)

boro, existem duas dimensões que devem ser relaxadas, os parâmetros *a*, que foi variado em  $\pm 5\%$  e cos( $\alpha$ ), em  $\pm 3\%$ , ambos com um passo de 1%. Com a finalidade de obter o mínimo desta superfície, fixou-se o cos( $\alpha$ ) com parâmetro *a* de menor energia, para então realizar o ajuste à Murnaghan nesta curva, da mesma maneira feita para o cromo e o silicio. Outro ponto que deve ser ressaltado é que algumas posições dos átomos de boro nas ocupações *18h* nesta célula possuem graus de liberdade, portanto, foi necessário relaxar também estas posições utilizando o método bfgs, implementado no Quantum Espresso.

Com as energias das células unitárias mais estáveis dos elementos puros em 0 K obtidas, o próximo passo é calcular a energia das estruturas  $Cr_5Si_3$  e  $Cr_5B_3$  (binárias). Ambas fases possuem estruturas tetragonais (grupo espacial *I4/mcm*, #140), portanto os parâmetros de rede *a* e *c* devem ser relaxados. Vale notar que o Quantum Espresso utiliza um sistema de eixos diferente quando se trata de estruturas tetragonais, onde x=(a/2,a/2,c/2), y=(a/2,-a/2,c/2), z=(-a/2,-a/2,-c/2), sendo *a* e *c* os parâmetros de rede dos eixos cartesianos, e *x*, *y*, e *z* os novos parâmetros. Portanto, para ambas as estruturas, foi necessário fazer a conversão das posições atômicas. O *script* em python utilizado para realizar esta conversão está no Anexo B.

Sabendo que as estruturas T1 e T2 possuem 16 posições não-equivalentes, seria necessário um tempo muito grande para relaxar estas duas estruturas utilizando todos os parâmetros convergidos. Levando em consideração o tempo disponível para realizar o cálculo (somando



Figura 18 - Representação esquemática e dados cristalográficos da fase Si-Diamante.

Fonte: autor

Nota: adaptado de (TÖBBENS et al., 2001)

os ocasionais imprevistos que ocorrem devido a manutenções nos supercomputadores e erros nos scripts submetidos) e com a intenção de manter o mesmo padrão para todas as estruturas de defeitos estudadas, optou-se por realizar a relaxação dessas estruturas com método  $scf^1$  (Seção 2.6.5) e diminuindo os parâmetros de convergência. Para reduzir o tempo de cálculo, utilizou-se metade da malha de pontos  $\vec{k}$  e uma energia de corte de 110 eV para ambas estruturas. Vale ressaltar que esta aproximação só foi feita para a relaxação da estrutura cristalina.

Para relaxar os compostos T1 e T2, variou-se o parâmetro de rede  $a \text{ em } \pm 5\%$  e o valor de  $c/a \text{ em } \pm 3\%$ , ambos com um passo de 1%, partindo dos parâmetros de rede dos estudos mais recentes destas fases (IL'NITSKAYA; KUZ'MA, 1982; HU et al., 2014). A Figura 21 apresenta, como exemplo, a relaxação da estrutura T2 para diferentes valores de c/a, sendo que o mesmo tipo de curva foi obtido para todas as estruturas T1 e T2 estudadas, além da estrutura do boro. Com o intuito de obter o valor mínimo destas superfícies, fixou-se o valor de c/a e utilizou-se o ajuste a Murnaghan (Seção 3.2) para obter as curvas dos pontos calculados. Assim como nos elementos puros, foi escolhido o ponto mínimo e feito um último cálculo com todos os parâmetros convergidos na quinta casa decimal, utilizando o método bfgs do

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> O modo *scf* do Quantum Espresso calcula somente a densidade eletrônica e a energia do cristal, não otimizando as posições atômicas, como no modo *relax*.





Nota: (CHUVASHOVA et al., 2017)

modo *relax* do Quantum Espresso para otimizar as estruturas T1 e T2 finais, garantindo que estas são as estruturas mais estáveis em 0 K, considerando as aproximações feitas.

Após ter sido realizado o cálculo das energias em 0 K dos compostos T1 e T2 binários e dos elementos puros, o próximo passo foi realizar o estudo das estruturas de defeitos das fases  $Cr_5B_3$  e  $Cr_5Si_3$  com relação à solubilidade de Si e B, respectivamente.

De acordo com a extrapolação do sistema Cr–Si–B em 1400 °C por (VILLELA, 2011), o composto T1 apresenta uma solubilidade de B de aproximadamente 5% at., enquanto que a fase T2 possui, aproximadamente, 9% at. de solubilidade de Si. Com isso em mente, foram adotadas estratégias diferentes para estudar a posição da subrede que o soluto ocupa em cada estrutura cristalina, sempre considerando o tempo disponível para realizar os cálculos.

Para a estrutura T2, por possuir uma solubilidade relativamente alta de Si, as posições e as composições adotadas foram mantidas dentro de *uma* célula unitária, mantendo a simetria de corpo centrado. Assim, duas composições foram adotadas para cada subrede. Na subrede 4a, sabendo que possui quatro posições não equivalentes, porém reduzido a duas com a simetria de corpo centrado, foram adotadas duas estruturas,  $Cr_{20}B_{10}Si_2 e Cr_{20}B_8Si_4$ , considerando



Figura 20 – Ajuste à equação de Murnaghan para os pontos calculados.

(a)

Nota: (a) Cr-(CCC) (b) Si-Diamante.





Nota:  $a_0$ =Raios de Bohr

a posição Wyckoff *4a* parcialmente e completamente ocupada, respectivamente, obtendo composições de 6,25 e 12,5% at. de Si. Estas estruturas são visualizadas na Figura 22.

Os átomos de Si foram colocados na subrede 8h de maneira similar à posição 4a, obtendo as mesmas composições. A diferença neste caso é que as posições 8h não foram totalmente ocupadas, e existem muitas maneiras diferentes em que o Si pode ocupar esta subrede. Utilizando o programa *Supercell*, desenvolvido por (OKHOTNIKOV; CHARPENTIER; CA-DARS, 2016), para simular as diferentes formas que o Si pode ocupar as posições 8h com as composições  $Cr_{20}B_{10}Si_2$  e  $Cr_{20}B_8Si_4$ , obtem-se, para a primeira composição, 28 diferentes combinações, com 5 estruturas não-equivalentes, e, para a segunda, 70 combinações com 10 estruturas não-equivalentes. Baseado neste resultado, nota-se que é impossível calcular a energias de todas as 15 estruturas não equivalentes possíveis para essas duas composições dentro do tempo disponível deste trabalho, mostrando-se necessário utilizar uma amostragem. Assim, duas estruturas, com posições diferentes do Si na subrede 8h, porém com composições iguais, foram escolhidas para serem calculadas e comparadas suas energias em 0K.

Além destas quatro estruturas, uma última foi selecionada com a subrede 4a totalmente ocupada, mais dois átomos na posição 8h (mesma da estrutura calculada), com o intuito de observar a estabilidade desta estrutura com as ocupações em ambas subredes.

Figura 22 – Estruturas de defeitos estudadas do composto T2.

(a) Dois átomos de Si na posição 4a.



(c) Dois átomos de Si na posição 8h.



(e) Quatro átomos de Si na posição 8h.



Fonte: autor

(b) Quatro átomos de Si na posição 4a.



(d) Quatro átomos de Si na posição 8h.



(f) Quatro átomos de Si na posição 4a e dois na posição 8h.



Figura 23 – Estruturas de defeitos principais do composto T1.

(a) Um átomo de B na posição 4a.

(b) Um átomo de B na posição 8h.



(c) Dois átomos de B na posição 4a.





(d) Dois átomos de B na posição 8h.



(e) Quatro átomos de B na posição 4a.



Fonte: autor

(f) Quatro átomos de B na posição 8h.



Estrutura	Posição Si	Posição B	$E_0$ (Ry)	$V_0/2 (a_0^3)$
Cr-(CCC)			-174,99423801	78.206
Si-(Diamante)			-22,83741706	275.647
В			-75,4228211739	157,603
Cr <sub>20</sub> Si <sub>12</sub>			-1818,8239129	1274,365
$Cr_{20}Si_{11}B_1$		4a	-3632,4847735	1251,711
$Cr_{20}Si_{11}B_1$		8h	-3632,4044194	1256,162
$Cr_{20}Si_{10}B_2$		4a	-1813,6912822	1221,776
$Cr_{20}Si_{10}B_2$		8h	-1813,6508662	1232,457
$Cr_{20}Si_8B_4$		4a	-1808,5635067	1177,236
$Cr_{20}Si_8B_4$		8h	-1808, 3836967	1193,950
$Cr_{20}B_{12}$			-1788, 1349388	991,296
$Cr_{20}B_{10}Si_2$	4a		-1793, 18803297	1042,376
$Cr_{20}B_{10}Si_2$	8h		-1793,06203518	1053,267
$Cr_{20}B_8Si_4$	4a		-1798,28448037	1090,737
$Cr_{20}B_8Si_4$	8h		-1797,99119220	1119,022
Cr <sub>20</sub> B <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> <sup>a</sup>	8h		-1798,0554749	1112,414
$Cr_{20}B_6Si_6{}^b$	4a/8h		-1798,0554749	1147,746

Tabela 10 – Parâmetros da equação de Murnaghan obtidos por ajuste de mínimos quadrados aos resultados ab-initio de todos os compostos calculados no presente trabalho.

<sup>*a*</sup> Diferentes posições dos átomos de Si na subrede 8h, porém mantendo a mesma composição da outra estrutura similar.

<sup>b</sup> A subrede 4a completamente ocupada e mais dois átomos de Si na subrede 8h.

Fonte: autor

Para a estrutura do composto  $Cr_5Si_3$  (T1), optou-se por uma outra estratégia. Como esta fase possui uma solubilidade relativamente pequena de B (aproximadamente 5% at.), não seria possível tirar conclusões satisfatórias ao calcular somente as energias de formação para as mesmas composições da estrutura T2 (6,25% e 12,5% at.). Assim, mostrou-se necessário quebrar a simetria de corpo centrado (com 16 átomos em posições não equivalentes), para a célula completa com 32 átomos. Com isso, é possível calcular a energia para composições menores de soluto, sendo, neste caso, escolhida a de 3,125% at. de B (além de 6,25 e 12,5% at. B mantendo a simetria), que está dentro da solubilidade desta fase de acordo com a extrapolação por (VILLELA, 2011). Vale fazer a observação de que esta quebra de simetria aumenta muito o tempo de cálculo, portanto somente duas estruturas, com composições  $Cr_{20}Si_{11}B_1$ , foram calculadas com esta quebra de simetria neste trabalho. Todas as estruturas calculadas estão representadas na Figura 23.

Para o calculo de todas as estruturas de defeitos selecionadas, foi utilizado, como aproximação, o mesmo valor da malha de pontos  $\vec{k}$  e Energia de corte que as fases T1 e T2 binárias (o valor escolhida para a relaxação das estruturas também foi reduzido). Como padrão, a relaxação das estruturas foi feita utilizando o modo *scf* do Quantum Espresso, variando o

parâmetro de rede *a* em  $\pm$ 5% e o valor de *c/a* em  $\pm$ 3%, com os valores de (IL'NITSKAYA; KUZ'MA, 1982; HU et al., 2014) como ponto de partida, com um passo de 1%. Para alguns casos, mostrou-se necessário aumentar o tamanho da malha de análise. Em todos os casos, obteve-se o mínimo utilizando a equação de Murnaghan, mostrado na Tabela 10.

Com o mínimo das curvas obtidas, um último cálculo foi realizado utilizando o modo *relax* para cada um dos compostos com os valores convergidos da malha de pontos  $\vec{k}$  e  $E_{cor}$ , obtendo, assim, as energias das estruturas mais estáveis em 0 K, considerando todas as aproximações.

As Figuras 24 e 26 comparam os valores obtidos dos parâmetros de rede calculados utilizando DFT dos compostos T2 e T1, respectivamente, com o ajuste dos refinamentos de todas as amostras. O valor máximo da diferença é de aproximadamente 2%, que foi o caso do parâmetro *c* da fase  $Cr_5Si_3$ . Esta pequena diferença pode ser explicada por dois motivos principais. O primeiro deles é que a aproximação do funcional de correlação e troca utilizando o GGA *superestima* as forças entre os átomos, consequentemente, acompanhando uma diminuição no parâmetro de rede e nas distâncias entre os átomos (KREUTZER; BLAHA; SCHUBERT, 2016). Isto pode ser observado em todas as comparações entre os parâmetros de rede, com excessão do valor de *a* da fase T2 na amostra 4 (Figura 24 (a)). O segundo motivo é considerando que os cálculos de primeiros princípios utilizando o DFT são feitos em 0K, onde não há nenhuma contribuição entrópica ao sistema, também levando a uma diminuição no valor do parâmetro de rede. Levando em consideração estas duas justificativas e a pequena diferença de no máximo 2% no valor dos parâmetros de rede, pode-se concluir que as estruturas analisadas foram próximas às obtidas experimentalmente, podendo-se, então, compará-las.

Com as energias obtidas de todas as estruturas propostas em 0 K, utilizou-se a Equação 3.2 para determinar as entalpias de formação dos compostos T1 e T2 binários e com solubilidade de terceiro elemento. Para a fase  $Cr_5(B,Si)_3$  (T2), a Figura 25 apresenta os resultados obtidos das energias de formação, comparando os valores em diferentes composições e posições dos átomos de Si. Primeiramente, o valor da entalpia de formação obtida para o composto T2 binário está muito próximo dos obtidos em outros estudos da literatura, como mostrado na Tabela 2. Também é possível notar uma diferença de 11 e 22 kJ/mol nas composições de 6,25 e 12,5 %at. Si, entre as posições *4a* e *8h*, respectivamente. Pode-se observar, claramente, que os átomos de Si tem uma preferência em ocupar as posições *4a* da estrutura, sendo que a entalpia de formação é muito menor, sendo, portanto, mais estável.

Além disso, as energias com a ocupação em diferentes posições da subrede 8*h* para a composição de 12,5% at. Si não apresentou uma diferença significativa na entalpia, que foi de aproximadamente 2 kJ/mol, sendo esse o erro aproximado dos cálculos *ab initio*. Assim, podese afirmar com certa segurança que as estruturas selecionadas representam uma amostragem apropriada para estudar a estrutura de defeitos. Esta conclusão baseia-se puramente na energia

Figura 24 – Comparação entre os valores dos parâmetros de rede *a* (a) e *c* (b) da fase T2 entre os valores obtidos pelos cálculos *ab initio* das estruturas selecionadas com os parâmetros experimentais obtidos com o refinamento.



(a)

(b)



Fonte: autor

Figura 25 – Comparação entre as entalpias de formação obtidas da fase T2 para os diferentes compostos calculados utilizando o DFT.



obtida nessas duas estruturas, sendo que não pode ser extrapolada para outras propriedades do material, como, por exemplo, magnetismo.

Pode-se observar que ao adicionar átomos de Si na posição 8h com a subrede 4a totalmente preenchida (ponto verde) a energia tem um aumento de aproximadamente 8 kJ/mol, sendo mais um indicativo de que o Si tem preferência por ocupar a subrede 4a. Quando estas posições estão completamente preenchidas, a estrutura não consegue acomodar mais soluto e a formação de uma outra fase provavelmente se torna mais estável, gerando o campo bifásico Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>–Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, como observado na extrapolação do sistema ternário Cr–Si–B por (VILLELA, 2011).

É claro que esta análise é feita em 0 K, onde não há nenhuma contribuição entrópica no material. Porém, este resultado é um forte indicativo da posição preferencial do Si na estrutura T2.

Existem outros estudos que discutem a estrutura de defeitos dos compostos T2, como em (COLINET; TEDENAC, 2014) na fase  $V_5Si_3$  do sistema V–Si–B e em (JOUBERT et al., 2012) na fase Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> do sistema Nb–Si–B. Ambos estudos chegaram a mesma conclusão que os átomos de B ocupam as posições 8h da estrutura cristalina T2 quando em solução, pois formam os chamados *dumbbells*. Estudos realizados nas fases B<sub>14</sub>Ga<sub>3</sub>Ni<sub>27</sub> (TILLARD;

Figura 26 – Comparação entre os valores dos parâmetros de rede *a* (a) e *c* (b) da fase T1 entre os valores obtidos pelos cálculos *ab initio* das estruturas selecionadas com os parâmetros experimentais obtidos com o refinamento.



(a)

(b)



Fonte: autor

Figura 27 – (a) Plano (002) da estrutura T2. (b) Plano (001) da estrutura T1.



Fonte: autor

Nota: mostrando a distância interatômica entre os primeiros vizinhos dos átomos de B e Si nas posições 4a.
Figura 28 – Comparação entre as entalpias de formação obtidas da fase T1 para os diferentes compostos calculados utilizando o DFT.



Fonte: autor

BELIN, 2011) e Nb<sub>2</sub>OsB<sub>2</sub> (MBARKI; TOUZANI; FOKWA, 2013) mostraram que o B tem uma preferência energética em formar ligações curtas, com distâncias interatômicas variando entre 1,40 e 1,90 Å, podendo se organizar, principalmente, como cadeias infinitas lineares ou em *zigzag*.

No caso do presente trabalho, como a estrutura T2 já apresenta o B nas posições 4*a* e 8*h*, os átomos de Si irão se solubilizar preferêncialmente nas posições 4*a* pois os átomos de B estão mais fracamente ligados, com distâncias entre os primeiros vizinhos de B de 3,86 Å.

A Figura 27 (a) apresenta uma vista superior do plano (002) da estrutura  $Cr_5B_3$ , mostrando a distância dos *dumbbells* de B da estrutura relaxada pelos cálculos do presente trabalho. Nota-se que estas distâncias estão dentro das observadas nos outros compostos discutidos anteriormente (1,68 e 1,82 Å). Assim, considerando as observações feitas, os átomos de B nessas posições em que os *dumbbells* estão presentes possuem ligações mais fortes, e, portanto, dificultam a solubilização de Si nessa subrede.

Comparando os resultados dos cálculos *ab initio* para a fase T2 com os resultados experimentais, principalmente da amostra 4 (Seção 4.4), pode-se notar que ambas as conclusões são complementares e muito satisfatórias. O experimento utilizando radiação síncrotron mostrou que há um melhor ajuste do difratograma quando se considera que os átomos de

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posições Wyckoff	Modelo expandido	Modelo adotado por (VILLELA, 2011)	Modelo determinado neste trabalho
$\alpha \operatorname{Cr}_{5}\operatorname{Si}_{3-x}\operatorname{B}_{x}(\operatorname{T1})$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	l4/mcm (140)	tI32	Cr1 = 16k $Cr2 = 4b$ $Si1, B1 = 8h$ $Si2, B2 = 4a$	$(Cr)_{16}(Cr)_4(Si,B)_8(Si,B)_4$	$(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$	$(Cr)_4(Cr)_1(Si,B)_3$
$Cr_5B_{3-x}Si_x$ (T2)	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>l4/mcm</i> (140)	tI32	Cr1 = 16l Cr2 = 4c B1, Si1 = 8h B2, Si2 = 4a	$(Cr)_{16}(Cr)_4(B,Si)_8(B,Si)_4$	$(Cr)_5(B,Si)_2(B)_1$	(Cr) <sub>5</sub> (B) <sub>2</sub> (B,Si) <sub>1</sub>

Tabela 11 – Detalhes da estrutura cristalina das fases  $\alpha Cr_5Si_3 e Cr_5B_3$ .

Fonte: autor

Nota: por (VILLARS; PRINCE; OKAMOTO, 1995), comparando o modelo da estrutura de defeitos adotado por (VILLELA, 2011) com o sugerido por este trabalho.

Si estão ocupando a posição 4a totalmente, levando a uma diminuição do  $\chi^2$ . Além disso, os cálculos de primeiros princípios mostraram que o Si tem uma preferência energética em ocupar a posição 4a, e que, quando estes átomos ocupam a posição 8h, a energia de formação da estrutura aumenta, pois desfavorecem a formação dos *dumbbells*.

Portanto, como conclusão para o composto T2, sugere-se que o novo modelo de subredes desta fase seja da forma  $(Cr)_5(B)_2(B,Si)_1$ , diferentemente do que foi proposto por (VILLELA, 2011), que considerou a solubilidade de Si na subrede *8h*, como mostrado na Tabela 11.

A Figura 28 apresenta os resultados da energia de formação para o composto  $Cr_5Si_3$ . É possível observar que, com o aumento da composição de B na estrutura, ocorre um pequeno *gap* de energia (máximo de aproximadamente 4 kJ/mol), mostrando que existe uma leve tendencia dos átomos de B em ocupar a subrede *4a*. Entretanto, considerando que o erro inerente aos cálculos de primeiros princípios de  $\pm$  2 kJ/mol, como discutido anteriormente, esta diferença de energia não é suficiente para afirmar qual a posição que os átomos de B ocupam como soluto na estrutura cristalina da fase  $Cr_5(Si,B)_3$ .

Considerando a discussão feita para a estrutura T2 que os átomos de B tem uma preferência por formar ligações curtas (*dumbbells*), com até 1,90 Å, deve-se observar que a menor distância dos primeiros vizinhos de Si da estrutura T1 está na posição 4a, com uma distância de 0,232 nm, como mostrado na Figura 27 (b), e de 0,315 nm para a posição 8h, podendo explicar, em parte, o porque a fase  $Cr_5Si_3$  tem uma pequena solubilidade de B. Isso também leva a uma conclusão de que o B tem uma leve tendência a ser solubilizado na subrede 4a da estrutura T1, porém a relativa grande distância entre os átomos de B na subrede 4a, quando comparado com os *dumbbells* das estruturas T2, e a pequena diferença energética obtida, como discutido no parágrafo anterior, não leva a uma conclusão satisfatória sobre em qual subrede o B é solubilizado.

Como complemento, os experimentos utilizando difração de raios X com radiação síncrotron não apresentaram uma diferença significativa no  $\chi^2$  da fase T1, quando feito o refinamento considerando a solubilidade de B nas subredes *4a* e *8h*, como pode ser observado na Tabela 8. Portanto, sugere-se que os átomos de B podem ser solubilizados na estrutura T1 de forma aleatória nas duas subredes do Si, levando ao modelo de subredes (Cr)<sub>4</sub>(Cr)<sub>1</sub>(Si,B)<sub>3</sub>, sendo o mesmo adotado por (VILLELA, 2011) em sua otimização, como mostrado na Tabela 11.

## 5 Conclusões

Os experimentos de difração de raios X utilizando radiação síncrotron reforçaram algumas hipóteses relacionadas ao equilíbrio de fases do sistema Cr–Si–B. Analizando as amostras 1, 2 e 3 no estado bruto de fusão, não foi observada a presença da fase  $\beta$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Além disso, em nenhuma amostra estudada na temperatura de 1400°C foi observada a presença da fase ternária Cr<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>B.

Utilizando o refinamento Rietveld da amostra 4, foi possível observar que o  $\chi^2$  obtido considerando a substituição das posições 8*h* e 4*a* do boro por silicio na estrutura T2 foi de 4,30 e 3,73, respectivamente, sugerindo que o silicio ocupe as posições 4*a* quando solubilizado na temperatura de 1400°C. Para a estrutura T1, não foi observado uma diferença significativa no  $\chi^2$  nas amostras 2 e 3.

Os cálculos *ab initio* mostraram claramente que existe uma diferença significativa na entalpia de formação da fase T2 para várias configurações dos átomos de soluto, sendo que a menor energia foi observada para posição *4a*, com uma diferença de até 22 kJ/mol. Esta grande diferença não foi observada para as várias estruturas calculadas do composto T1 com solubilidade de boro.

Assim, obteve-se uma boa concordância entre os experimentos e os cálculos, resultando, como conclusão, que os átomos de silicio ocupam a posição *4a* quando solubilizados na estrutura T2, enquanto que os átomos de boro provavelmente não possuem um sitio preferencial na estrutura T1, preenchendo aleatoriamente os sítios cristalográficos de Si.

# Referências

ALBERTS, H. L. et al. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium alloys. *Reviews of Modern Physics*, v. 66, p. 25–127, 1994.

BLUM, P.; BERTAUT, F. Etude des borures de chrome. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l*Ácadémie des Sciences, v. 236, n. 1884-1965, 1953.

BOER, F. de; BOOM, R.; MIEDEMA, A. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals. *Physica B*, v. 113, n. 1, p. 18–41, mar. 1982.

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, p. 477–490, 2002.

CHAD, V. M. Avaliação experimental da seção isotérmica a 1200°C e da projeção liquidus na região rica em Cr do sistema Cr–Si–B. 2008. 115f. Tese (Doutorado em Ciências) — Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

CHANG, Y. A. Phase relationships in the system chromium-silicon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 242, p. 1509–1515, 1968.

CHART, T. G. Thermodynamic properties of the tungsten-silicon and chromium-silicon systems. *Metal Science*, v. 9, n. 1, p. 504–509, jan. 1975.

CHUVASHOVA, I. et al. High-pressure behavior of  $\alpha$ -boron studied on single crystals by x-ray diffraction, raman and ir spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 245, p. 50–60, 2017.

COLINET, C.; TEDENAC, J.-C. First principles calculations of the stability of the T2 and D8<sub>8</sub> phases in the V–Si–B system. *Intermetallics*, v. 50, p. 108–116, 2014.

CORBETT, J. D. et al. Widespread interstitial chemistry of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-type and related phases. hidden impurities and opportunities. *Chemistry of materials*, v. 10, n. 10, p. 2824–2836, 1998.

COUGHANOWR, C. A.; ANSARA, I.; LUKAS, H. L. Assessment of the Cr–Si system. *Calphad*, v. 18, n. 2, p. 125–140, 1994.

CUI, S.; JUNG, I.-H. Thermodynamic assessments of the Cr–Si and Al–Cr–Si systems. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 708, p. 887–902, 2017.

DAUBEN, C. H.; TEMPLETON, D.; MYERS, C. The crystal structure of Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 60, n. 4, p. 443–445, 1956.

DORINI, T. T. *Estudo da estabilidade do composto Cr<sub>3</sub>Si usando cálculos ab-initio*. 66 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais) — Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2017.

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, 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, 2000.

EREMENKO, V. N. et al. Thermodynamic properties of chromium silicides. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 11, n. 7, p. 563–567, jul. 1972.

FAWCETT, E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Reviews of Modern Physics*, v. 60, n. 272, p. 209–283, 1988.

FRILLEY, R. Alloys of chromium and silicon. Revue de Métallurgie, v. 8, p. 476, 1911.

GARCIA, E.; CORBETT, J. D. Chemistry of polar intermetallic compounds. study of two zirconium-antimony (Zr<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>) phases, hosts for a diverse interstitial chemistry. *Inorganic Chemistry*, v. 27, n. 13, p. 2353–2359, 1988.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, p. 395502, 2009.

GIGOLOTTI, J. et al. Microstructural characterization of as-cast Cr–B alloys. *Materials Characterization*, v. 59, n. 1, p. 47–52, 2008.

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

GOLDSCHMIDT, H. J.; BRAND, J. A. The constitution of the chromium-niobium-silicon system. *Journal of the Less Common Metals*, v. 3, n. 1, p. 34–43, 1961.

GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. USA: Cambridge University Press, 2018.

HALLSTEDT, B.; MUSIC, D.; SUN, Z. Thermodynamic evaluation of the Al–Cr–C system. *International Journal of Materials Research*, v. 97, p. 539–542, 2006.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964.

HU, X. et al. The wyckoff positional order and polyhedral intergrowth in the  $M_3B_2$ -and  $M_5B_3$ -type boride precipitated in the Ni-based superalloys. *Scientific reports*, v. 4, p. 7367, 2014.

IIZUMI, K. et al. Preparation of chromium borides by solid-state reaction between chromium and amorphous boron. *Nippon Kagaku Kaishi*, n. 11, p. 1320–1325, 1992.

IL'NITSKAYA, O. N.; KUZ'MA, Y. B. Phase equilibria in Cr–P–Si and Mo–P–Si systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 27, p. 1538–1540, 1982.

JEITSCHKO, W.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Verbindungen vom Typ T<sub>5</sub>M<sub>3</sub>X. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, v. 95, n. 4-5, p. 1242–1246, 1964.

JOUBERT, J.-M. et al. The T2 phase in the Nb–Si–B system studied by *ab-initio* calculations and synchrotron x-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 190, p. 111–117, 2012.

KOCHERZHINSKY, J. A. Differential thermocouple up to 2450°C and thermographic investigation of refractory silicides. In: *Advances in Instrumentation*. Basel: Springer, 1972. p. 549–559.

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powdercell–a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, v. 29, n. 3, p. 301–303, 1996.

KREUTZER, J.; BLAHA, P.; SCHUBERT, U. Assessment of different basis sets and DFT functionals for the calculation of structural parameters, vibrational modes and ligand binding energies of Zr<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (carboxylate) 12 clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1084, p. 162–168, 2016.

KUGLER, W.; KNORR, K.; PRANDL, W. Study of X-ray diffraction in magnetostrictive distortion waves in chromium-amplitude and temperature dependence. *Zeitschrift fur Kristallographie*, v. 162, n. 1-4, p. 151–153, 1983.

LEJAEGHERE, K. et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, v. 351, n. 6280, 2016.

LIAO, P. K.; SPEAR, K. E. The B-Cr (boron-chromium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, v. 7, n. 3, p. 232–237, jun. 1986.

LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. *Computational Thermodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

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

MASSALSKI, T. B.; MURRAY, J. L. Binary phase diagrams. ASM International, 1990.

MBARKI, M.; TOUZANI, R. S.; FOKWA, B. P. Nb<sub>2</sub>OsB<sub>2</sub>, with a new twofold superstructure of the U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> type: Synthesis, crystal chemistry and chemical bonding. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 203, p. 304–309, 2013.

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

MURNAGHAN, F. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 85, p. 244–247, 1944.

NOWOTNY, H. et al. Der aufbau einiger silizidsysteme von übergangsmetallen. *Monatshefte für Chemic/Chemical Monthly*, v. 84, n. 3, p. 579–584, 1953.

NOWOTNY, H.; WITTMANN, A. Zur struktur der metallreichen borid-phase bei V, Nb und Ta. *Monatshefte fur Chemie*, v. 89, n. 2, p. 220–224, 1958.

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, n. 1, p. 61–67, 1987.

OKHOTNIKOV, K.; CHARPENTIER, T.; CADARS, S. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. *Journal of cheminformatics*, v. 8, n. 1, p. 17, 2016.

PARTHÉ, E.; JEITSCHKO, W.; SADAGOPAN, V. A neutron diffraction study of the nowotny phase Mo<sub>45</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>41</sub>. *Acta Crystallographica*, v. 19, n. 6, p. 1031–1037, dec. 1965.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional theory for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review*, v. 33, p. 8800–8802, 1986.

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

REED, R. C. *The Superalloys - Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. Fullprof-manual. *Grenoble, France: Institute Laue-Langevin*, 1992.

RYKOVA, M. et al. Physical properties of the solid solutions  $Cr_5Ge_{3-x}Si_x$ . *Inorganic Materials*, v. 7, p. 835–838, 1971.

SCHNEIDER, J. M. et al. Ab initio calculations and experimental determination of the structure of Cr<sub>2</sub>AlC. *Solid State Communications*, v. 130, p. 445–449, 2004.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.

STEINMETZ, P.; ROQUES, B.; PICHOIR, R. Étude de la diffusion dans des couples du système ternaire Mo-V-Si. *Journal of the Less Common Metals*, v. 48, n. 2, p. 225–240, 1976.

THOM, A. J.; YOUNG, V. G.; AKINC, M. Lattice trends in  $Ti_5Si_3Z_x$  (Z=B,C,N,O and 0<x<1). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 296, n. 1-2, p. 59–66, jan. 2000.

TILLARD, M.; BELIN, C. New nickel gallium boride, B<sub>14</sub>Ga<sub>3</sub>Ni<sub>27</sub>: Synthesis and crystal structure. *Inorganic Chemistry*, v. 50, n. 9, p. 3907–3912, 2011.

TÖBBENS, D. et al. E9: the new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin neutron scattering center. *Materials Science Forum*, v. 378, p. 288–293, 2001.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, v. 41, p. 7892–7895, 1990.

VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. Handbook of ternary phase alloys. *ASM International, Materials Park Ohio*, v. 8903, 1995.

VILLELA, T. F. Modelagem termodinâmica do sistema Cr–Si–B e avaliação experimental de pontos críticos na região rica em cromo. 2011. 199f. Tese (Doutorado em Ciências) — Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

WANG, B. et al. Phase stability and elastic properties of chromium borides with various stoichiometries. *Chem. Phys.*, v. 14, n. 6, p. 1245–1255, 2013.

ZHAO, J.; WESTBROOK, J. Ultrahigh temperature materials for jet engines. *MRS Bulletin*, p. 622–630, 2003.

## Anexos

#### A Refinamentos das amostras 2 e 3

Figura 29 – Difratograma das amostras 2 e 3 com o refinamento Rietveld.

(a) Amostra 2 - B na posição 4a.



(c) Amostra 3 - B na posição 4a.



(d) Amostra 3 - B na posição 8h.

(b) Amostra 2 - B na posição 8h.





### B Código Python para conversão de bases

O seguinte script em Python foi utilizado para converter as posições atômicas das estruturas T1 e T2 para o sistema de coordenadas utilizado pelo *Quantum Espresso* para estruturas tetragonais:

```
#Pacotes do python.
import numpy as np
import numpy.linalg as la
#Define uma lista alat extraindo os valores do arquivo de entrada.
alat = np.genfromtxt('atomic-positions-alat.txt')
#Define as bases.
b1 = np.array([[1.,0.,0.],[0.,1.,0.],[0.,0.,1]]) # alat
b2 = .5 * np.array( [ [1.,-1.,1.], [1.,1.,1.], [-1.,-1.,1.] ] )
# crystal, ibrav=7
#Operação de matrizes.
M1 = np.transpose(b1)
M2 = np.transpose(b2)
M2inv = la.inv(M2)
#Cálculo da mudança de base.
T = np.dot(M2inv,M1)
#Cria uma matriz de zeros 3x3.
crystal = np.zeros([len(alat),3])
#Adiciona os valores convertidos a lista crystal após a mudança de base.
for i in range(len(alat)):
crystal[i] = (np.dot(T, alat[i]))
print "%21.9ft%12.9ft\%12.9f" % (crystal[i,0], crystal[i,1], crystal[i,2])
```

#### C Arquivo de entrada para o Quantum Espresso

A seguir é apresentado um arquivo .in de exemplo que foi utilizado para realizar o cálculo da energia para o B-(Romboédrico).

```
&CONTROL
title = 'Boro-teste1' ,
calculation = 'scf' ,
restart_mode = 'from_scratch' ,
outdir = './tmp/',
pseudo_dir = '../Pseudos/' ,
prefix = 'boro' ,
/
&SYSTEM
ibrav = -5,
celldm(1) = 9.54424,
celldm(4) = 0.52943,
nat = 12,
ntyp = 1,
ecutwfc = 60,
/
&ELECTRONS
/
ATOMIC_SPECIES
    10.81100 B.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
В
ATOMIC_POSITIONS crystal
В
       0.010300000
                      0.653970000
                                     0.010300000
В
       0.010300000
                      0.010300000
                                     0.653970000
       0.653970000
                      0.010300000
                                     0.010300000
В
       0.989700000
В
                     0.346030000
                                     0.989700000
В
       0.346030000
                      0.989700000
                                     0.989700000
                     0.989700000
В
       0.989700000
                                     0.346030000
В
       0.221190000
                     0.630350000
                                     0.221190000
В
       0.221190000
                      0.221190000
                                     0.630350000
В
       0.630350000
                      0.221190000
                                     0.221190000
       0.778810000
                      0.369650000
                                     0.778810000
В
В
       0.369650000
                      0.778810000
                                     0.778810000
В
       0.778810000
                      0.778810000
                                     0.369650000
K_POINTS automatic
12 12 12
         1 1 1
```