

Cláudio Geraldo Schön

**Termodinâmica e atomística de
defeitos cristalinos em materiais
intermetálicos ordenados baseados
em aluminetos de ferro**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Professor Livre Docente junto ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais.

São Paulo-SP

2004

**CONSULTA
FT-2059**

OK

Cláudio Geraldo Schön

Termodinâmica e atomística de defeitos cristalinos em materiais intermetálicos ordenados baseados em aluminetos de ferro

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Professor Livre Docente junto ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Sub-área:
Materiais Metálicos

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

São Paulo-SP

2004

AGRADECIMENTOS

A elaboração de um trabalho desta magnitude nunca é possível sem a colaboração, apoio ou incentivo de outras pessoas ou instituições.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Escola Politécnica, na pessoa de seu atual Diretor, Prof. Dr. Vahan Agopian, e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais desta instituição, na pessoa de seu atual Chefe de Departamento, Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin, pela permissão de uso de suas instalações e laboratórios durante a execução deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Hélio Goldenstein, Gerhard Inden e Ryoichi Kikuchi, que, seja pela orientação de trabalhos anteriores, seja pela simples convivência profissional, contribuíram ativamente para a minha formação como pesquisador.

Aos Drs. Renata Nascimento Nogueira, Pablo Guillermo Gonzales Ormeño e Márcio Gustavo di Vernieri Cuppari, ao mestre em engenharia Luiz Tadeu Fernandes Eleno e à engenheira Andreza Sommerauer Franchim, assim como a todos os demais membros de meu grupo de pesquisa, pela contínua colaboração no desenvolvimento deste trabalho ao longo dos anos.

Aos meus amigos e à minha família pelo contínuo apoio. Em especial à minha esposa, Edimária (Mari), que tem me dado muita alegria e uma motivação especial para continuar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro na forma de bolsas e auxílios, que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi redigido utilizando o processador de texto \LaTeX em conjunto com a classe de documentos desenvolvida pelo grupo ABNTEX (`abnt.cls`) e o pacote de macros `tabela-simbolos.sty`. O autor agradece à toda a comunidade do software livre no Brasil pelo inestimável serviço que tem prestado aos seus usuários. Os pacotes utilizados e instruções detalhadas de instalação e utilização podem ser obtidos em <http://www.codigolivre.org.br/>.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TERMO DE ADITAMENTO CONTRATUAL

CONTRATANTE : UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CONTRATADO : **CLAUDIO GERALDO SCHON**
FUNÇÃO : PROFESSOR DOUTOR, REF. MS-3
REGIME : R.D.I.D.P.
ÓRGÃO DE EXERCÍCIO : ESCOLA POLITÉCNICA
(Deptº de Engenharia Metalúrgica e de Materiais)

CONTRATO PUBLICADO EM : 25/05/2001

Devidamente assinado pelas partes contratantes e testemunhas abaixo, é lavrado o presente termo de aditamento ao contrato acima referido, para declarar alterada, a contar de 14/01/2005, a nomenclatura funcional do interessado para Professor Associado, Ref. "MS-5", em virtude a obtenção do título de Livre Docente, de acordo com os elementos integrantes do Processo USP. nº 88.1.579.3.2.

São Paulo,

27 JAN 2005

CONTRATADO

TESTEMUNHA

PUBLICADO NO D. O.
EM 02 FEV 2005
SVPUBL-01-

CONTRATANTE

TESTEMUNHA



CJ.P.0052/05
JASDN/oij

Autos n.º 88.1.579.3.2
Interessado: Claudio Geraldo Schon
Assunto: Contrato - CLT

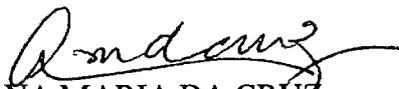
Tema: Concurso para a obtenção do título de livre-docente — Inexistência de irregularidades procedimentais que obstem à outorga do título

PARECER

Examinados os autos n.º 2004.1.2247.3.3, de “Concurso de livre-docente”, e estes autos, de n.º 88.1.579.3.2, em particular as informações de fls. 252-253, conclui-se que o procedimento de concurso não apresenta, de acordo com pronunciamentos da Comissão de Legislação e Recursos, irregularidades que obstem se ratifique a homologação do relatório final da comissão julgadora e se acolha a proposta de outorga do título.

Encaminhem-se os autos ao Gabinete do Magnífico Reitor.

Consultoria Jurídica, 11 de janeiro de 2005


ANA MARIA DA CRUZ
Procuradora-Chefe Substituta

Aprovo o parecer da Consultoria Jurídica, ratifico a homologação do relatório final da comissão julgadora e acolho a proposta de outorga do título de livre-docente a Claudio Geraldo Schon.

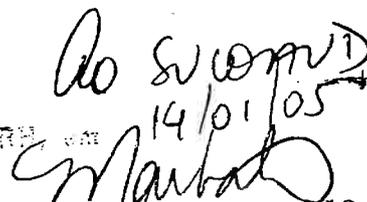
Oportunamente, expeça-se o título.

Encaminhem-se os autos ao Departamento de Recursos Humanos, da Coordenadoria de Administração Geral, para que se tomem as providências subseqüentes.

Gabinete do Reitor, 14 de janeiro de 2005


ADOLPHO JOSÉ MELFI
Reitor

Walter Colli
Decano do Conselho Universitário
Art. 40 do Estatuto da USP


14/01/05
DRE
MARTA JULIANA LEITÃO
Secretária

Dedicado a Ryoichi Kikuchi (*in
memoriam*), grande amigo, mentor
e cientista, que já partiu...

e à Stella, que ainda não chegou...

RESUMO

Materiais intermetálicos ordenados para fins estruturais, em particular os aluminetos e silicetos de metais de transição, têm atraído a atenção do circuito das engenharias nas últimas décadas devido a uma série de características únicas, que os tornam particularmente indicados para aplicações a temperaturas de moderadas a altas. Estas características favoráveis – de boa a excelente resistência à corrosão e à oxidação, boa relação resistência/densidade e elevada estabilidade estrutural devida à estrutura ordenada e às altas temperaturas de fusão – devem-se aos elevados teores de alumínio ou silício da liga. A extrema fragilidade destes materiais observada à temperatura ambiente, entretanto, tem dificultado o emprego dos mesmos na tecnologia e a busca das causas desta fragilidade tem mobilizado a comunidade acadêmica desde a década de 1980.

Contrariando hipóteses iniciais, que atribuíam a fragilidade ao número insuficiente de sistemas de escorregamento ativos independentes (portanto a um efeito configuracional), o consenso atual indica que a queda de tenacidade teria origem química (fragilização ambiental devida à presença de vapor d'água na atmosfera circundante) ou seria devida à estrutura de defeitos (estruturas de contornos de grão, de núcleos de discordâncias, ou à formação de complexos de defeitos puntiformes).

No caso dos aluminetos de ferro (ligas de ferro e alumínio com até 50% atômicos de alumínio) este efeito fragilizante dos defeitos cristalinos é particularmente sério e bem documentado:

- Acima de ~45% atômicos de alumínio (a liga apresenta a estrutura B2 à temperatura ambiente nesta composição) o modo de fratura se altera (vide Morris and Morris-Muñoz, *Intermetallics*, vol. 7, pp. 1121-1129, 1999), passando de clivagem nos planos (001) (devida à fragilização ambiental) para fratura intergranular. Esta alteração é acompanhada de uma queda de ductilidade que leva a alongamento para fratura nulo na composição estequiométrica da fase B2 (50% atômicos Al). Este resultado demonstra que a coesão dos contornos de grão neste material é fortemente influenciada pela composição da liga.
- Ainda no mesmo trabalho, Morris e Morris-Muñoz (*opus cit.*) demonstraram experimentalmente que o limite de escoamento e a ductilidade das ligas são fortemente influenciados pela presença de altas concentrações de lacunas retidas fora do equilíbrio termodinâmico (diz-se que elas forma “congeladas”) na estrutura, com um forte aumento da ductilidade (e queda no limite de escoamento) sendo observado após tratamentos de recozimento especiais que visam reduzir a fração destas lacunas de não-equilíbrio.

A elevada fração de lacunas observada em altas temperaturas, a formação de complexos de defeitos puntiformes (pares de lacunas e defeitos triplos) e a resistência que estas lacunas apresentam à aniquilação durante o resfriamento da liga após o processamento são bem

documentadas na literatura (vide e. g. Hehenkamp *et al.*, *Defect Diffus. Forum*, vol. 194, pp. 389-395, 2001).

O presente trabalho defende a tese de que este comportamento anômalo dos defeitos cristalinos em aluminetos de ferro tem origem, efetivamente, na configuração ordenada da liga. Para demonstrá-la serão tratados dois tipos de defeitos por métodos de modelamento matemático: contornos de anti-fase e complexos de defeitos puntiformes. A primeira classe de defeitos será modelada por uma abordagem termodinâmica, através do método variacional de clusters (CVM). Já os complexos de defeitos puntiformes serão investigados por uma abordagem atomística com o método do átomo imerso (EAM).

Os resultados serão discutidos em conexão com as observações experimentais sobre a relação estrutura/propriedades durante o processamento dos aluminetos de ferro como publicadas na literatura.

ABSTRACT

Ordered intermetallic materials, in particular transition metal silicides or aluminides have been considered in the last decades as potential candidates for structural applications at moderate to high temperatures due to a series of beneficial properties which are characteristic of the high silicon or aluminium contents of the alloy: good to excellent oxidation and corrosion resistances, good strength-to-weight ratio and good thermal stability due to the ordered structure and the high melting temperatures. The excessive brittleness at room temperature, however, usually prevented the extensive use of those alloys in the technology and the search for the its causes mobilized the academic community since the last two decades.

Against an early hypothesis, which attributed this lack of ductility to insufficient number of independent slip systems, the actual consensus establishes that this brittleness either has a chemical origin (environmental embrittlement due to water vapour in the surrounding atmosphere) or is due to the crystal defect structure (grain boundary and dislocation core structure, formation of point defect complexes).

In the case of iron aluminides (alloys of iron and aluminium up to 50 at.% Al) this embrittlement effect due to crystal defects is particularly strong and well documented:

- Above ~45 at. % Al (B2 structure) the fracture mode changes (see Morris and Morris-Muñoz, *Intermetallics*, vol. 7, 1121- 1129, 1999) from transgranular cleavage on (001) planes (due to environmental embrittlement) towards intergranular. This change is followed by a decreasing ductility and leads to virtually zero tensile elongation at the B2 stoichiometric composition (50 at.% Al). This shows that grain boundary cohesion is strongly affected by composition in these alloys.
- Also in the same work, Morris e Morris-Muñoz (*opus cit.*) experimentally showed that yield strength and elongation are strongly influenced by the high concentrations of non-equilibrium “frozen-in” vacancies, with a strong increase in ductility (and fall of strength) observed after a special annealing heat treatment, designed to decrease the concentration of the excess vacancies produced during processing.

The high concentrations of thermal vacancies at high temperatures, the formation of point defect complexes (divacancies and triple defects) and the resistance to annihilation of the excess vacancies during the cooling that follows processing is well documented in the literature (see *e. g.* Hehenkamp *et al.*, *Defect Diffus. Forum*, vol. 194, pp. 389-395, 2001).

The thesis of the present work proposes that these anomalous crystal defect properties are indeed caused by a configurational effect. To show this two kinds of defects will be handled using mathematical modelling methods: anti-phase boundaries and point defect complexes. The first class of defects will be discussed in the framework of a thermody-

namical approach using the Cluster Variation Method (CVM). The second class will be handled by an atomistic approach using the Embedded Atom Method (EAM).

The results will be discussed in connection with the structure - properties relationships experimentally observed during processing of iron aluminides, as published in the literature.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviaturas e siglas

Lista de símbolos

1	Introdução	24
1.1	Justificativa	24
1.2	Modelamento matemático aplicado a defeitos cristalinos	26
1.2.1	Fundamentação dos métodos de modelamento matemático	27
1.2.2	Modelamento termodinâmico – o Método Variacional de Clusters	29
1.2.3	Modelamento atomístico - o Método do Átomo Imerso	31
1.3	Efeitos configuracionais e os objetivos do presente trabalho	32
1.3.1	Efeitos configuracionais sobre núcleos de discordâncias em ligas CCC	33
2	Simulações termodinâmicas	36
2.1	Fundamentos do CVM	36
2.1.1	Variáveis e definições	36
2.1.2	O potencial zero	37
2.1.3	Entropia	39
2.1.4	Energia interna	40
2.1.5	A minimização do funcional zero e o método da iteração natural	41
2.2	Termodinâmica de contornos de anti-fase	45
2.2.1	O método da contagem de ligações - BC-CVM	46
	Primeiro caso: APBs com vetor de Burgers $a_0[100]$	47

	Segundo caso: APBs com vetor de Burgers $m' \times \frac{a_0}{2}[1\bar{1}\bar{1}]$	51
2.2.2	O método do produto escalar - SP-CVM	53
	Exemplo: APBs térmicos em planos $\{001\}$	54
3	Simulações atomísticas	61
3.1	Definições e nomenclatura	64
3.1.1	Pares de defeitos	64
3.1.2	Defeitos triplos	64
4	Análise dos defeitos cristalinos em aluminetos de ferro	72
4.1	Contornos de anti-fase	72
4.1.1	Resultados do BC-CVM	72
4.1.2	Resultados do SP-CVM	78
4.2	Complexos de defeitos puntiformes	82
4.2.1	Defeitos duplos	82
	Defeitos situados no sub-reticulado do ferro	82
	Defeitos situados no sub-reticulado do alumínio	87
	Um defeito no sub-reticulado do ferro, outro no do alumínio	89
4.2.2	Defeitos triplos	93
	Defeitos no composto A ₂ Fe	93
	Defeitos no composto B ₂ FeAl	95
	Configurações anômalas	98
5	Síntese	100
6	Conclusões e comentários finais	103
Apêndice A – Prova para a validade da expressão fundamental do SP-CVM na formulação de camadas		106
A.1	Definições e variáveis	106
A.2	Energia livre	107
A.3	Aplicação do NIM	108
A.4	Relações de recorrência	108

A.5 A prova da relação fundamental	109
Apêndice B - Derivação da entropia do reticulado CCC na aproximação de camadas de planos (001)	111
Apêndice C - Derivação do CCF para o <i>sub-cluster</i> do par de primeiros vizinhos (P-1) no reticulado CCC	113
Referências Bibliográficas	115

LISTA DE FIGURAS

1	O <i>cluster</i> TI no reticulado CCC	30
2	Mapa de deslocamento diferencial (a) e contornos de nível (b) do invariante Y1 do tensor de deformação para o núcleo de uma discordância em hélice com vetor de Burgers $\mathbf{b} = \frac{a_0}{2}[111]$ no ferro puro	33
3	Figuras de nível do invariante Y1 do tensor de deformação para configurações correspondentes a ligas Fe-20% Cr. As figuras de (a) a (d) representam blocos cristalinos correspondentes a configurações aleatórias geradas com diferentes sementes, correspondentes portanto a diferentes configurações	35
4	Exemplos de configurações de tetraedros utilizada na derivação da expressão da energia de APB para o vetor $\mathbf{b} = a_0[100]$ no plano (001). Vista em perspectiva ao longo da direção $[0\bar{1}0]$: os átomos não relevantes para a configuração em questão foram omitidos por clareza. A configuração (b) é equivalente à configuração (a) pela aplicação da operação de inversão especular do grupo de simetria	48
5	Exemplo adicional de configuração de tetraedros utilizada na derivação da expressão da energia de APB para o vetor $\mathbf{b} = a_0[100]$ no plano (001). Vista em perspectiva ao longo da direção $[0\bar{1}0]$: os átomos não relevantes para a configuração em questão foram omitidos por clareza.	49
6	Representação esquemática da projeção ao longo da direção $[0\bar{1}0]$ de um cristal CCC contendo um APB no plano (001). Círculos maiores representam átomos situados no plano da figura (átomos dos “vértices” do cubo), enquanto que círculos menores representam átomos situados a uma distância de $-\frac{1}{2}a_0$ abaixo do plano da figura (átomos dos “centros” do cubo). As linhas do lado direito da figura representam a sub-divisão do cristal em “camadas” paralelas ao plano do APB	55
7	Projeção de uma camada de planos (001) do reticulado CCC ao longo da direção $[0\bar{1}0]$. Os círculos maiores representam átomos dos vértices dos cubos, enquanto que os círculos menores representam átomos localizados nos centros dos cubos (ao longo de $\frac{a_0}{2}[11\bar{1}]$). Estão representadas na figura dois tetraedros (linhas finas para ligações entre primeiros vizinhos, linhas grossas para ligações entre segundos vizinhos, “+” representa uma ligação entre segundos vizinhos ao longo do vetor $a_0[010]$ e “●” representa uma ligação entre segundos vizinhos ao longo do vetor $a_0[0\bar{1}0]$	55

8	Exemplo de configuração correspondente ao estado de referência (com energia U_0) para o cálculo da energia de interação entre defeitos puntiformes em um cálculo EAM.	62
9	Exemplo de bloco cristalino usado no EAM contendo dois defeitos interagentes (no presente caso, um par orientado ao longo da direção [100]). . . .	63
10	Representação esquemática do mecanismo ASB de difusão em intermetálicos com a estrutura B2. Em (a) está representado o estado inicial do sistema, contendo uma lacuna em sítio de alumínio e um átomo de anti-sítio Fe_{Al} não correlacionados. A configuração apresentada em (b) representa o estágio intermediário, onde se forma o defeito triplo $Fe_{Al} - La_{Fe} - Fe_{Al}$. A configuração apresentada em (c) representa o estágio final, que é semelhante a (a), com a diferença que houve a transferência efetiva de um átomo de ferro ao longo do vetor $a_0[1\bar{1}1]$, esta direção está representada na figura como uma linha tracejada grossa.	66
11	Representação esquemática do mecanismo TRD de difusão. A configuração inicial é composta por um par de lacunas $La_{Al} - La_{Fe}$ (a). No passo intermediário este defeitos reagem com um átomo de ferro em seu próprio reticulado Fe_{Fe} , formando o defeito triplo $La_{Fe} - Fe_{Al} - La_{Fe}$ (b). O próximo passo reforma o par de lacunas, resultando na transferência líquida de um átomo de alumínio ao longo do vetor $a_0[100]$	68
12	Projeção ao longo da direção [010] do reticulado cristalino CCC. Esquema de identificação dos defeitos triplos. (a) 1T, (b) 2T, (c) 3T, (d) 1L, (e) 2L, (f) 3L.	70
13	Diagrama de fases do sistema Fe-Al não-magnético calculado por CVM na aproximação do TI. Nesta figura estão ainda representadas as duas isotermas que serão utilizadas no cálculo da energia de contornos de anti-fase.	73
14	Energia de contornos de antifase gerados por discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ deslizando nos planos (001) e (01 $\bar{1}$) na isoterma de 623K, como calculado pelo BC-CVM na aproximação do <i>cluster</i> TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase $D0_3$ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula.	74

- 15 Energia de contornos de antifase gerados por discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ deslizando nos planos (001) e $(01\bar{1})$ na isoterma de 1000K, como calculado pelo BC-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase $D0_3$ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula. 76
- 16 Energia de contornos de antifase gerados por discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = \frac{a_0}{2}[111]$ deslizando nos plano $(01\bar{1})$ na isoterma de 623K, como calculado pelo BC-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase $D0_3$ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula. 77
- 17 Energia de contornos de antifase gerados por discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = \frac{a_0}{2}[111]$ deslizando nos plano $(01\bar{1})$ na isoterma de 1000K, como calculado pelo BC-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase $D0_3$ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula. 79
- 18 Energia de contornos de antifase térmicos $a_0 < 100 > \{001\}$ e $\frac{a_0}{2} < 111 > \{001\}$ na isoterma de 623K, como calculado pelo SP-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase $D0_3$ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula. 80

19	Energia de contornos de antifase térmicos $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle \{001\}$ na isoterma de 1000K, como calculado pelo SP-CVM na aproximação do <i>cluster</i> TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase $D0_3$ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula.	81
20	Interação entre pares de defeitos de anti-sítio do tipo $Al_{Fe} - Al_{Fe}$ nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	83
21	Interação entre pares de lacunas, ambas situadas em sub-reticulados ocupados preferencialmente por ferro nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	85
22	Representação dos deslocamentos de relaxação para as configurações $La_{Fe} - La_{Fe}(2ec)$ (a) e $(3ec)$ (b) no composto A2 (projeção ao longo da direção [010]). O vetor deslocamento foi multiplicado por 10 na figura para ressaltar as relaxações dos defeitos. O centro geométrico das lacunas é indicado por um ponto para facilitar a interpretação da figura.	86
23	Interação entre uma lacuna e um defeito de anti-sítio, ambos situados em sub-reticulados ocupados preferencialmente por ferro nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	86
24	Interação entre pares de defeitos de anti-sítio do tipo $Fe_{Al} - Fe_{Al}$ nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	88
25	Interação entre pares de lacunas, ambas situadas em sub-reticulados ocupados preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	88
26	Interação entre uma lacuna e um defeito de anti-sítio, ambos situados em sub-reticulados ocupados preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	89
27	Interação entre pares de defeitos de anti-sítio do tipo $Al_{Fe} - Fe_{Al}$ nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	90
28	Interação entre pares de lacunas, sendo que uma está situada em sub-reticulado ocupado preferencialmente por ferro e a outra em sub-reticulado ocupado preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	91
29	Interação entre uma lacuna e um defeito de anti-sítio, sendo que um se situa em sub-reticulado ocupado preferencialmente por ferro enquanto que o outro se situa em sub-reticulado ocupado preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.	92

- 30 Representação esquemática dos relaxamentos atômicos característicos dos defeitos **aaa-1T** (a) e **aaa-1L** (b). A figura representa uma projeção do reticulado CCC ao longo da direção [010], a posição α , correspondente ao átomo central, situa-se meio parâmetro de rede abaixo do plano da figura. 96
- 31 Configuração frustrada correspondente ao defeito **aav-1T** com um defeito de anti-sítio Al_{Fe} na posição α . Átomos de ferro e de alumínio são representados por esferas cinza claras e cinza escuras respectivamente. Pontos marcam a posição correspondente ao centro das lacunas. 99
- 32 Exemplo de cristal unidimensional. O cluster básico do par de átomos é representado por elipses tracejadas, dois clusters adjacentes são representados na figura para ressaltar a sua intersecção. 112

LISTA DE TABELAS

- 1 Exemplos de simetrias das possíveis soluções em função das simetrias impostas às condições iniciais para o NIM. A convergência procede primeiramente para a solução menos simétrica, caso esta não seja estável (ou meta-estável) então uma solução mais simétrica é obtida (de acordo com o sentido das setas na coluna “Soluções”). 44
- 2 Número de coordenação dos *sub-clusters* do *cluster* TI em uma camada 001 56
- 3 Correspondência entre esfera de coordenação, direção do alinhamento do par e distância geométrica em complexos de defeitos puntiformes super-reticulados baseados no reticulado CCC (as distâncias estão normalizadas relativamente à distância entre primeiros vizinhos r_{1ec} , que, por sua vez se relaciona com o parâmetro de rede como $r_{1ec} = \frac{\sqrt{2}a_0}{2}$ para os compostos com estrutura A2 e B2 e $r_{1ec} = \frac{\sqrt{2}a_0}{4}$ para o composto com estrutura D0₃. 65
- 4 Distância (em termos de esfera de coordenação) correspondente ao par não simétrico nas configurações de defeitos triplos investigadas no presente trabalho. 70
- 5 Ocupação ideal dos sub-reticulados da estrutura B2 correspondentes às posições β e γ no defeito triplo em função da ocupação ideal correspondente à posição α (X), sendo que $X = \text{Fe} \Rightarrow Y = \text{Al}$ e $X = \text{Al} \Rightarrow Y = \text{Fe}$ 71
- 6 Interações de pares e termos de correção de tetraedros utilizados na descrição do sistema Fe-Al pelo CVM. Valores em unidades da constante de Boltzmann ($k_B = 8,3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Os termos de tetraedro não listados na tabela são obtidos por considerações de simetria do reticulado (por exemplo, $\tilde{w}_{\text{FeAlAlFe}} = \tilde{w}_{\text{FeAlFeAl}}$) ou são nulos, caso isto não seja possível. 72
- 7 Energias de interação, $\Delta U^{\alpha\beta\gamma}$ (entre parênteses: energias de interação de excesso, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$) em eV dos defeitos triplos listados na Figura 12 para o composto A2 Fe. 94
- 8 Energias de interação, $\Delta U^{\alpha\beta\gamma}$ (entre parênteses: energias de interação de excesso, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$) em eV dos defeitos triplos listados na Figura 12 para o composto B2 FeAl para os defeitos cuja posição α corresponde ao sub-reticulado ocupado preferencialmente por ferro (n.c. = o cálculo não converge). 95

- 9 Energias de interação, $\Delta U^{\alpha\beta\gamma}$ (entre parênteses: energias de interação de excesso, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$) em eV dos defeitos triplos listados na Figura 12 para o composto B2 FeAl para os defeitos cuja posição α corresponde ao sub-reticulado ocupado preferencialmente por alumínio (n.c. = o cálculo não converge). . 97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APB	Contorno de Anti-Fase,	p. 30
ASB	Ponte anti-estrutural (mecanismo de difusão),	p. 65
BC-CVM	Método da contagem de ligações (para a determinação da energia de APBs mecânicos),	p. 46
CCC	Cúbico de Corpo Centrado (reticulado),	p. 30
CCCP	Procedimento Côncavo-Convexo (algoritmo do),	p. 45
CD-CVM	Método Variacional de Clusters no Contínuo,	p. 30
CFC	Cúbico de Faces Centradas (reticulado),	p. 29
CPA-GPM	Método de Perturbação Generalizado na Aproximação do Potencial Coerente (<i>Coherent Potential Approximation - Generalized Perturbation Method</i>),	p. 83
CVM	Método variacional de clusters (<i>Cluster Variation Method</i>),	p. 27
DFT	Teoria do Funcional de Densidade,	p. 32
EAM	Método do Átomo Imerso (<i>Embedded Atom Method</i>),	p. 32
HRTEM	Microscopia eletrônica de alta resolução (<i>high resolution transmission electron microscopy</i>),	p. 26
IL-CVM	Método Variacional de Clusters com Reticulado Infinitesimal,	p. 30
IsoTr	Triângulo Isósceles (<i>sub-cluster</i>),	p. 36
LRO	Ordenado de longo alcance (<i>long-range ordered</i>),	p. 82
MD	Dinâmica molecular (método de),	p. 31
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão,	p. 45
MS	Estática molecular (método de),	p. 31
NIM	Método da Iteração Natural,	p. 42
P-1	Par de primeiros vizinhos (<i>sub-cluster</i>),	p. 36
P-2	Par de segundos vizinhos (<i>sub-cluster</i>),	p. 56
R-H	Raoult-Henriano (referencial),	p. 38
S-CVM	Método da soma (para a determinação da energia livre de APBs térmicos),	p. 45
SER	Referencial termodinâmico padrão (<i>Standard Element Reference</i>),	p. 37
SP-CVM	Método do produto escalar (para a determinação da energia livre de APBs térmicos),	p. 45

SRO	Ordenado de curto alcance (<i>short-range ordered</i>),	p. 82
TI	Tetraedro Irregular (<i>cluster</i>),	p. 30
TR	Tetraedro Regular (<i>cluster</i>),	p. 29
TRD	Defeito triplo (mecanismo de difusão),	p. 65

LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta H_{La(Fe,A2)}^f$	Entalpia de formação de uma lacuna no ferro puro com estrutura A2,	p. 92
$\Delta U^{[uvw](hkl)}$	Diferença de energia interna do cristal contendo um APB de vetor $[uvw]$ no plano (hkl) ,	p. 46
$\Delta U^{\xi\zeta\psi}$	Energia de interação para o defeito triplo composto pelos defeitos puntiformes ξ , ζ e ψ como obtido no EAM,	p. 67
$\Delta U^{\xi\zeta}$	Energia de interação entre os defeitos puntiformes ξ e ζ , como obtido no EAM,	p. 62
$\Delta \mathbf{r}_\alpha$	Vetor de deslocamento,	p. 34
$\Gamma^{[p]}$	Constante auxiliar para o p -ésimo passo do NIM,	p. 42
Ω_{GP}	Potencial grão-canônico do sistema,	p. 39
$\Xi_{ijkl}^{[p]}$	Função auxiliar do NIM no p -ésimo passo,	p. 42
$\alpha(m, \mu)$	Multiplicador de Lagrange referente à restrição de continuidade para a configuração μ na camada m (SP-CVM),	p. 107
$\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$	Posições no cristal,	p. 30
$\bar{\Xi}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	Função auxiliar do NIM referente à distribuição $\{\bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}$,	p. 59
$\bar{\lambda}$	Multiplicador de Lagrange para a restrição de normalização das probabilidades de <i>cluster</i> na camada correspondente ao APB (SP-CVM),	p. 59
\bar{x}_i	Composição da espécie i na camada correspondente ao APB,	p. 58
$\check{\rho}_m^\xi$	Notação utilizada para indicar a raiz do produto das probabilidades do <i>sub-cluster</i> ξ nos semi-cristais I e II no SP-CVM,	p. 59

χ_H	Suscetibilidade magnética,	p. 29
δ	infinitesimal utilizado para definir um critério de convergência no NIM,	p. 43
$\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	Probabilidades iniciais de <i>cluster</i> utilizadas no NIM,	p. 43
ρ_m^ξ	Probabilidades iniciais de ponto para a espécie m no sub-reticulado ξ utilizada no NIM,	p. 43
$\epsilon(\mu, \nu)$	Energia de interação por par de camadas (SP-CVM),	p. 107
$\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	Auto-energia de <i>cluster</i> para a configuração $\{i, j, k, l\}$,	p. 40
$\epsilon_1(\mu)$	Parcela da energia do sistema proveniente do interior da camada (SP-CVM),	p. 107
$\epsilon_2(\mu, \nu)$	Parcela da energia do sistema proveniente da interação entre camadas (SP-CVM),	p. 107
$\tilde{\rho}_m^\xi$	Probabilidade de <i>sub-cluster</i> obtida no passo $[p - 1]$ do NIM,	p. 42
$\lambda(m + h)$	Multiplicador de Lagrange referente à restrição de normalização para a probabilidade de par de camadas (SP-CVM),	p. 107
$\lambda^{(0)}$	Energia livre por camada no cristal perfeito (SP-CVM),	p. 110
$\{\tilde{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}$	Distribuição de probabilidades de <i>cluster</i> na camada correspondente ao APB (SP-CVM),	p. 57
$\{\xi\}_N$	Notação simbólica para os produtórios de fatoriais de números de clusters que são empregadas nas expressões do CVM,	p. 56
\mathbf{b}	Vetor de Burgers de uma discordância,	p. 34
\mathbf{p}_i	Momento generalizado do i -ésimo ponto material do sistema,	p. 27
\mathbf{q}_i	Coordenadas generalizadas do i -ésimo ponto material do sistema,	p. 27
\mathbf{r}_α^0	Vetor posição de um átomo no reticulado ideal do bloco cristalino,	p. 34
\mathbf{r}_α	Vetor posição de equilíbrio de um átomo no bloco cristalino,	p. 34
\mathcal{F}_i	Funcional de imersão (<i>Embedding function</i>) para um átomo da espécie i no bloco cristalino utilizado no EAM,	p. 32

Z	Funcional Zero,	p. 37
Z^*	Funcional zero no referencial baricêntrico,	p. 39
$p(m, \mu)$	Probabilidade de se encontrar a configuração μ na camada m (SP-CVM),	p. 106
p_{μ}^I, p_{μ}^{II}	Probabilidade da configuração μ na camada correspondente ao APB em cada um dos dois semi-cristais que compõem o sistema em distâncias infinitamente longas do plano do defeito (SP-CVM),	p. 53
$q(m + h, \mu, \nu)$	Probabilidade de se encontrar as configurações μ e ν respectivamente nas camadas m e $m + 1$ (SP-CVM),	p. 106
μ_i^*	Potencial químico da espécie i no referencial baricêntrico,	p. 38
μ_i	Potencial químico do componente i ,	p. 37
ρ	Densidade de massa,	p. 28
$\rho_{ijkl}^{[p]}$	Probabilidade de tetraedro do p -ésimo passo do NIM,	p. 43
$\rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	Densidade da configuração i, j, k, l do <i>cluster</i> TI,	p. 36
ρ_i^{α}	Densidade de ponto da espécie i no sub-reticulado α ,	p. 37
ρ_m^{ξ}	Densidade de um <i>sub-cluster</i> genérico ξ apresentando a configuração m ,	p. 37
ρ_{α}^e	Densidade eletrônica na posição α do bloco cristalino utilizado no EAM,	p. 32
$\sigma^{[uvw](hkl)}$	Tensão superficial do APB de vetor $[uvw]$ no plano (hkl) ,	p. 50
σ_e	Limite de escoamento,	p. 100
τ_{CRSS}	Tensão de cisalhamento crítica projetada,	p. 34
$\varepsilon^{\xi\zeta\psi}$	Energia de interação de excesso para o defeito triplo composto pelos defeitos puntiformes ξ, ζ e ψ em interação, como obtido no EAM,	p. 67

$\varepsilon_{i,j}$	Um dos elementos do tensor de deformação,	p. 34
\tilde{w}_{ijkl}	Termo de correção de tetraedro para a descrição da auto- energia da configuração $ijkl$,	p. 41
ΔH^f	Entalpia de formação de ligas,	p. 32
$f(m, \eta), g(m, \eta), \Lambda(\eta, \xi)$	Funções auxiliares utilizadas na prova da validade da relação fundamental do SP-CVM,	p. 108
A	Potencial de Helmholtz,	p. 38
$A^{(0)}$	Energia livre do cristal perfeito virtual (SP-CVM),	p. 110
a^ξ	Coefficiente de Kikuchi-Barker para o sub-cluster ξ ,	p. 112
a_0	Parâmetro de rede de um cristal de simetria cúbica,	p. 34
C_α	Termo de restrição relacionado à condição de continuidade para as probabilidades de par de camadas (SP-CVM),	p. 107
C_λ	Termo de restrição para a condição de normalização das pro- babilidades de par de camadas (SP-CVM),	p. 107
C_V	Capacidade térmica a volume constante,	p. 29
G	Potencial de Gibbs,	p. 38
i, j, k, l, \dots	Espécies atômicas do sistema,	p. 30
k_B	Constante de Boltzmann,	p. 39
N	Número de átomos no sistema,	p. 28
n	Número de espécies do sistema,	p. 37
$N^{\alpha\beta\gamma\delta}$	Número de tetraedros no sistema,	p. 36
$N_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	Número de tetraedros que apresentam a configuração i, j, k, l ,	p. 36
N_m^ξ	Número de <i>sub-clusters</i> genéricos ξ que apresentam a confi- guração m no sistema,	p. 37
P	Pressão,	p. 38
$q^{\alpha\beta\gamma\delta}$	Número de coordenação do <i>cluster</i> TI,	p. 36
q^ξ	Número de coordenação do <i>sub-cluster</i> genérico ξ ,	p. 37

r_{1ec}	Distância centro-a-centro entre átomos situados na primeira esfera de coordenação (distância entre primeiros vizinhos),	p. 64
$r_{\alpha\beta}$	Distância entre dois átomos situados nas posições α e β do bloco cristalino utilizado no EAM,	p. 32
S	Entropia do sistema,	p. 37
$s^{\{hkl\}}$	Área específica do plano $\{hkl\}$,	p. 50
S^ξ	Entropia de um conjunto disjunto de clusters ξ ,	p. 111
S_c	Entropia de uma camada de planos contendo $2N$ átomos $\{001\}$ em reticulados CCC contendo $2N$ átomos,	p. 56
T	Temperatura,	p. 37
U	Energia interna do sistema,	p. 29
$U_p^{[uvw](hkl)}$	Energia do cristal de computador contendo o APB de vetor $[uvw]$ no plano (hkl) (no BC-CVM),	p. 46
u_i^α	Energia de interação de um átomo da espécie i situado na posição α do bloco cristalino utilizado no EAM,	p. 32
$U^{\xi\zeta\psi}$	Energia de bloco cristalino contendo os defeitos puntiformes ξ , ζ e ψ em interação, como obtido no EAM,	p. 67
$U^{\xi\zeta}$	Energia de bloco cristalino contendo os defeitos puntiformes ξ e ζ em interação, como obtido no EAM,	p. 62
U_0	Energia de referência para o cálculo EAM da interação entre defeitos puntiformes,	p. 62
U_a	Energia do cristal perfeito (no BC-CVM),	p. 46
V	Volume do sistema,	p. 28
v_{ij}	Potencial de interação entre dois átomos das espécies i e j no bloco cristalino utilizado no EAM,	p. 32
V_m	Volume molar,	p. 28
$w_{ij}^{(k)}$	Energia de interação de pares ij na k -ésima esfera de coordenação,	p. 41

$W_{ijkl} \left(\left\{ \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right)$	Número de configurações da camada de planos (001) compatível com a configuração $\left\{ \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}$ (SP-CVM),	p. 57
W_{ponto}	Número de configurações de pontos no cristal,	p. 56
x_i	Concentração molar do componente i ,	p. 37
X_Y	Representação esquemática de um defeito puntiforme: X representa o tipo de defeito, enquanto que Y representa a ocupação original do ponto do reticulado.,	p. 64
$Y1$	Invariante do tensor de deformação,	p. 34
z	Número de pares que compartilham um ponto comum no reticulado,	p. 36
Z	Potencial zero,	p. 38
Z^*	Potencial zero no referencial baricêntrico,	p. 39

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Materiais intermetálicos fascinam os metalurgistas físicos desde o início da história desta disciplina. Para se compreender este interesse especial é necessária a análise do contexto em que a metalurgia física se desenvolveu. A consciência de que os materiais, em especial os metálicos, apresentavam uma microestrutura antecede, por exemplo, a aceitação universal da teoria atômica da matéria ou a descoberta dos raios X por Röntgen e foi aproximadamente contemporânea de descobertas como a das leis de Dalton para a estequiometria química por ou da lei dos ângulos constantes da cristalografia. Desta forma, enquanto que a química dos compostos inorgânicos permitia a compreensão ordenada das regras que regulavam a formação, por exemplo, de sais a partir de reações entre ácidos e bases¹, a formação de ligas metálicas sem uma estequiometria fixa e principalmente a descoberta de compostos formados pela reação entre dois metais desafiavam estas mesmas regras. Isto provavelmente atraiu a atenção para o estudo dos compostos intermetálicos de pesquisadores do gabarito de Tamman, Bain e Kurnakov, que atuavam no início do século XX em centros de excelência na pesquisa do que hoje denominamos “Ciência dos Materiais”².

Este apelo “químico” na ciência dos materiais intermetálicos fica evidente, por exemplo, nas tentativas de classificação que foram populares até poucas décadas atrás (vide, por exemplo a classificação dos intermetálicos em “Daltonídeos” e “Bertholídeos” [1,2]) e na busca de novas “regras” para a formação destes compostos (por exemplo, as “regras” de Hume-Rothery [1], ou, para um exemplo mais recente, os trabalhos de Pettifor e colaboradores [3]).

O emprego tecnológico de materiais intermetálicos, entretanto, ocorre desde eras pré-históricas (vide Westbrook [4]) e nos mais diversos ramos da engenharia. O emprego de materiais intermetálicos em aplicações estruturais (isto é, em componentes que irão sofrer solicitações de esforços mecânicos em serviço), entretanto, sempre foi prejudicado em função da extrema fragilidade a frio que estes compostos apresentam.

Em épocas anteriores à invenção do microscópio eletrônico de transmissão atribuíam-se esta fragilidade a frio à insuficiência de sistemas de escorregamento independentes ativos,

¹Datam desta época, por exemplo, a elaboração de conceitos como “valência”

²Tamman descobriu, por exemplo, as fases ordenadas do sistema Cu-Au, Bain foi responsável pela descoberta da fase σ no sistema Fe-Cr [1]

em violação à regra de von Mises para a compatibilidade da deformação entre grãos de materiais cristalinos. Hoje em dia sabe-se que tal afirmação não é verdadeira para a maioria dos materiais intermetálicos. Atividade de sistemas de escorregamento é observada mesmo para intermetálicos com estruturas muito complexas, como fases de Laves ou silicetos. Para o caso onde sistemas de escorregamento não são ativados maclação tem um papel preponderante na deformação de materiais intermetálicos mesmo à temperaturas sub-ambientes [5]. Atualmente sabe-se que grande parte dos materiais intermetálicos cogitados para aplicações estruturais são intrinsecamente dúcteis, devendo-se a sua fragilidade a fatores extrínsecos (como por exemplo, no caso da chamada fragilização ambiental, causada pela presença de vapor d'água na atmosfera) ou a aspectos relativos à estrutura dos defeitos cristalinos [5].

Como exemplo de evidência do primeiro fator temos os resultados de Nathal e Liu em ligas do sistema Fe-Al. Estes autores demonstraram que o alongamento para fratura em ensaios de tração de ligas próximas à estequiometria da fase $D0_3$ varia na faixa entre 4 a 12em que o ensaio se realiza (sendo menor para ensaios executados em atmosferas contendo vapor d'água) [6]. Este efeito, conhecido por fragilização ambiental, foi identificado em diversos compostos intermetálicos. A hipótese mais aceita no momento sugere que o efeito fragilizante se deva à redução do vapor d'água (por exemplo pelo alumínio contido na liga) liberando hidrogênio monoatômico que seria incorporado na solução sólida, fragilizando o material [5].

Defeitos cristalinos, principalmente contornos de grão, também tem um papel preponderante na redução da ductilidade dos materiais intermetálicos. No caso dos materiais baseados no composto Ni_3Al com a estrutura $L1_2$, por exemplo observa-se experimentalmente plasticidade extensa quando na forma de amostras monocristalinas, mas o mesmo material apresenta ductilidade consideravelmente reduzida quando na forma policristalina [1]. Aoki *et al.* [7] demonstraram que amostras policristalinas de materiais baseados no composto Ni_3Al podiam ser tornadas dúcteis com a adição de quantidades limitadas de boro à liga ("dopagem"). Assume-se atualmente que o boro age por segregação para os contornos de grão, alterando a estrutura destes e aumentando sua coesão.

Resultados de Morris e Morris-Muñoz [8] também demonstram que a baixa coesão dos contornos de grão é um fator limitante da ductilidade em ligas do sistema Fe-Al com estrutura B2. De acordo com estes autores o modo de fratura destas ligas em atmosfera contendo vapor d'água se altera em função da composição, passando de transgranular por clivagem nos planos (001) a intergranular, com o aumento do teor de alumínio. De acordo com os resultados de Morris e Morris-Muñoz [8] o alongamento para fratura das amostras que apresentam fratura transgranular é praticamente constante (4% e se deve à fragilização ambiental. Já o alongamento observado nas amostras que apresentam fratura intergranular decresce linearmente com o aumento do teor de alumínio (e levando a ductilidade virtualmente nula na composição estequiométrica da fase B2, 50% atômicos Al).

Outros defeitos cristalinos também possuem papéis preponderantes na redução da ductilidade dos aluminetos de ferro. Tal é o caso, por exemplo, de lacunas em excesso

que são geradas no processamento a altas temperaturas e são retidas fora do equilíbrio termodinâmico no resfriamento subsequente. Estas lacunas provocam um forte efeito endurecedor e reduzem a ductilidade do material [8]. Segundo estes autores apenas um tratamento de recozimento prolongado é capaz de reduzir a fração de lacunas retidas, resultando em uma melhora na ductilidade.

O comportamento anômalo de lacunas em ligas dos sistemas Fe-Al e Fe-Si é bem documentado na literatura e inclui entre outros [9–14]:

- concentrações anormalmente elevadas de lacunas de equilíbrio em altas temperaturas e altas concentrações de soluto,
- formação de complexos de defeitos, como pares de lacunas e defeitos triplos e
- alta resistência à aniquilação durante o resfriamento destas lacunas produzidas em altas temperaturas.

Estes resultados demonstram que a compreensão das propriedades dos defeitos cristalinos é essencial no projeto de novos materiais baseados em aluminetos de ferro e no desenvolvimento de processos alternativos que resultem em ductilidade aceitável. Neste aspecto o modelamento matemático pode ser de grande valia, como se discute a seguir.

1.2 Modelamento matemático aplicado a defeitos cristalinos

A investigação experimental de defeitos é capaz de fornecer uma série de informações relevantes sobre a física dos fenômenos envolvidos, porém há limites.

Em primeiro lugar há a questão da escala do problema: freqüentemente as propriedades físicas do defeito são ditadas pela sua estrutura local, que se estende por regiões de tamanho característico de alguns nanômetros (ou seja, da ordem de grandeza das distâncias interatômicas na estrutura cristalina ideal).

Algumas técnicas experimentais permitem a observação de estruturas com escala tão reduzidas, porém sempre há sempre uma dúvida sobre a real significância das observações devido aos volumes limitados que são amostrados durante o experimento. Técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy), por exemplo, requerem amostras de espessura muito reduzida e não é evidente que a observação realizada represente realmente as propriedades do defeito em amostras maciças (veja o estudo realizado por Mills *et al.* sobre a estrutura de contornos de grão simétricos em alumínio como observado por HRTEM e sua comparação com modelamento atomístico [15]).

Outro problema relacionado à investigação experimental de defeitos é o da representatividade: aquele defeito que está sendo observado em resolução tão ampliada representa

todos os outros defeitos do material? Existem técnicas experimentais que permitem obter propriedades médias de defeitos distribuídos por um volume amplo da amostra (um exemplo típico é o estudo de defeitos de empilhamento por técnicas de raios X, vide Schwartz e Cohen [16]), mas até que ponto estas propriedades médias realmente caracterizam um defeito individual? Mais grave que isto: estarão os defeitos em equilíbrio (local) com a amostra?

O modelamento matemático permite a investigação de defeitos individuais (na chamada “simulação atomística”) e de propriedades médias destes defeitos a partir de coleções de defeitos individuais (por exemplo, na simulação termodinâmica) em escalas e em volumes que são ditados apenas pelos recursos computacionais disponíveis. As limitações naturais das técnicas de simulação estão relacionadas:

- à adequação das hipóteses fundamentais do modelo ao caso investigado (sendo porém possível testar a confiabilidade dos resultados obtidos por meio de comparação de resultados obtidos no uso de diferentes métodos de simulação, um exemplo deste tipo de comparação pode ser encontrado em Schön e Inden [17]) ou então pela comparação entre os resultados da simulação e observações experimentais independentes (vide [18] ou ainda o trabalho de Mills, já citado anteriormente [15]) e
- aos parâmetros escolhidos para representar um dado sistema no modelo escolhido (vide a discussão sobre a auto-consistência termodinâmica do método variacional de clusters - CVM, “Cluster Variation Method”) [19].

1.2.1 Fundamentação dos métodos de modelamento matemático

A Termodinâmica Estatística nos provê de metodologias que permitem associar as propriedades de sistemas no nível microscópico às propriedades macroscópicas dos mesmos. Os elementos centrais deste formalismo são a hipótese ergódica e o os conceitos de *ensemble* e limite termodinâmico [20].

Conforme discutido por Pathria [21] a hipótese ergódica (ou ainda, o teorema ergódico) foi inicialmente utilizada por Boltzmann em 1871 e estabelece que todos os pontos do espaço de fases do sistema³ são ocupados pelas trajetórias de todas as suas partículas no intervalo de tempo característico das medidas que são efetuadas sobre o sistema. A hipótese ergódica é central na fundamentação da Mecânica Estatística e está longe de ser incontroversa. A validade da hipótese ergódica é responsável, por exemplo, pela extensividade dos sistemas termodinâmicos e sua violação pode levar a graves conseqüências nas propriedades macroscópicas dos sistemas termodinâmicos (vide por exemplo [22]).

A validade da hipótese ergódica garante que podemos substituir médias sobre propriedades microscópicas de sistemas ao longo de um intervalo de tempo (o que é característico

³Não confundir o espaço de fases da mecânica com o conceito de fase em termodinâmica: o espaço de fases se refere ao domínio do conjunto de coordenadas, q_i , e momentos generalizados, p_i que as trajetórias de um ponto material podem assumir no sistema que está sendo investigado

de uma “medida” de propriedade macroscópica, digamos, da energia interna do sistema) por médias sobre todas as possíveis **configurações**⁴ que o sistema pode assumir em um dado instante. O conjunto de todas as configurações possíveis em um dado sistema define o *ensemble* [20]. A substituição de médias temporais por médias de *ensemble* é peça fundamental na Mecânica Estatística, pelo simples fato de que na maior parte dos casos sabemos como enumerar as configurações que o sistema pode assumir e podemos, portanto, ignorar a tarefa complexa de resolver as equações para a evolução temporal do sistema.

O limite termodinâmico é definido pelas condições expressas em eq.(1.1), onde N representa o número de átomos no sistema, V o seu volume e ρ a densidade de massa. Estas condições estabelecem os requisitos matemáticos necessários para que a hipótese ergódica seja válida [21].

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty \quad \text{e} \quad \frac{N}{V} = \rho \quad (1.1)$$

Nos sistemas cristalinos que serão estudados no presente trabalho o volume molar, V_m , permanece aproximadamente constante. Desta forma o limite termodinâmico será obtido desde que o número de átomos do sistema tenda a infinito.

Na definição de métodos de simulação matemática de defeitos estas três questões devem ser levadas em conta, que são:

- a . o método fornece resultados compatíveis com o limite termodinâmico?
- b . o método descreve o *ensemble* correto?
- c . e, por fim, o resultado da simulação é compatível com a hipótese ergódica (ou seja, o espaço de fases é corretamente amostrado pelo método)?

Nos dias atuais, é possível dispor de modelos já testados e que são capazes de satisfazer as três questões listadas acima. A seguir iremos fazer uma breve explanação sobre as duas abordagens que serão empregadas na simulação de defeitos no presente trabalho e das razões escolhidas para a seleção dos modelos e métodos utilizados. Aspectos operacionais da utilização destes modelos, entretanto, serão discutidos apenas nos capítulos 2 e 3.

⁴Na mecânica estatística uma configuração é definida pelos valores instantâneos assumidos pelas coordenadas e momentos generalizados de todas as partículas do sistema. Mais adiante neste trabalho iremos utilizar este conceito em uma forma algo diferente, como sendo sinônimo da distribuição estática das partículas no espaço, por exemplo, em um reticulado. Isto se justifica em um sistema sólido pelo fato de que os movimentos de longo alcance das partículas (ou seja, trocas de posição dos átomos no reticulado) são eventos raros e a distribuição de átomos no reticulado pode ser considerada estática na maior parte do tempo. Desta forma podemos separar (ou melhor, fatorar) as contribuições devidas às coordenadas generalizadas (ou seja a posição das partículas) das provenientes dos momentos generalizados (por exemplo, das vibrações de rede, *fônons*)

1.2.2 Modelamento termodinâmico – o Método Variacional de Clusters

O Método Variacional de Clusters (CVM) foi proposto por Kikuchi na forma de um procedimento para obter aproximações genéricas para a entropia configuracional de sistemas cristalinos [23]. Em publicações posteriores (por exemplo, em ref. [24]) é demonstrado, entretanto, que o CVM pode ser visto como um método para se obter aproximações generalizadas de campo médio para o modelo de Ising, nas quais se consideram comprimentos de correlação arbitrariamente mais longos. O CVM permite gerar uma seqüência de funções de partição fatoráveis que converge para a função de partição real do sistema no seu termo-limite [25]. A precisão do CVM pode ser avaliada a partir dos seguintes resultados da literatura obtidos por Aggarval e Tanaka [26] demonstraram, para o caso do modelo de Ising do ferromagneto cúbico de faces centradas (CFC) com *spin* $s = \frac{1}{2}$, que um cluster simples como o do tetraedro regular (TR) já é capaz de reproduzir:

- os primeiros quatro termos (e o quinto termo com 0,1% de erro) da expansão exata da suscetibilidade magnética, χ_H , a partir de altas temperaturas,
- os primeiros três termos (o quarto termo com 10% de erro) da expansão da capacidade térmica, C_V , a partir de altas temperaturas e
- todos os termos conhecidos (à época) da expansão de C_V a partir de baixas temperaturas.

Por ser uma aproximação de campo médio (em inglês “mean-field approximation”) o CVM não é capaz de reproduzir os expoentes críticos corretos em transições de fase de segunda ordem (vide Huang [20] para uma discussão sobre os fenômenos críticos e aproximações em mecânica estatística). Esta deficiência não é relevante, entretanto, para os objetivos do presente trabalho por duas razões:

1. as propriedades termodinâmicas dos defeitos, por exemplo, sua concentração de equilíbrio ou sua energia de formação, são relacionadas a propriedades termodinâmicas integrais (*e. g.* a energia interna, U) e estas são bem reproduzidas pelo CVM (vide [17, 27]) e
2. os fenômenos críticos são importantes apenas nas vizinhanças de pontos ou linhas de transições de fase de segunda ordem, a grande maioria dos materiais trabalha sob condições onde os fenômenos críticos podem ser desprezados.

De fato o CVM tem como principal característica a reprodução de dependências complexas que as propriedades termodinâmicas tem com a concentração e com a temperatura, mesmo quando o modelo termodinâmico utilizado é consideravelmente simples [18, 28–33].

O CVM se baseia no conceito de *cluster*: uma figura geométrica composta de um conjunto de pontos no espaço que podem ou não pertencer ao reticulado básico da estrutura

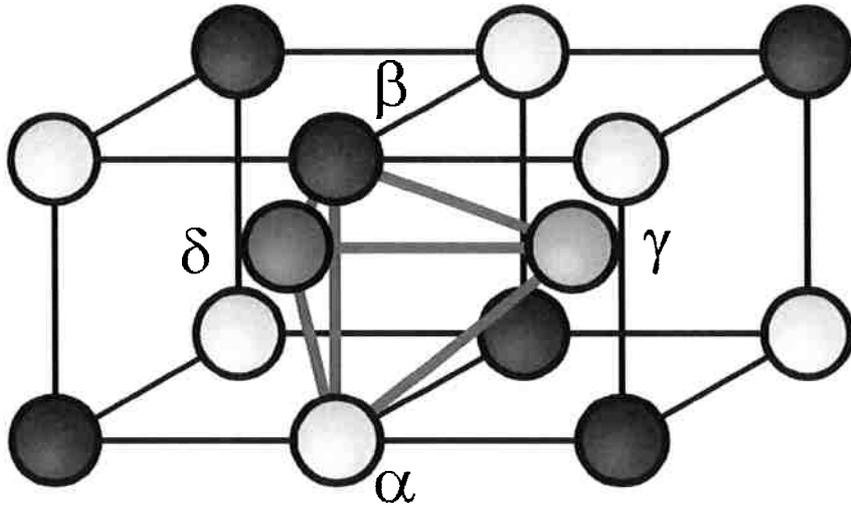


Figura 1: O *cluster* TI no reticulado CCC

que se deseja modelar. O *cluster* possui um número de átomos e uma geometria fixa⁵ e esta corresponde, na avaliação do presente autor, à principal limitação do método. A Figura 1 apresenta, como um exemplo, o *cluster* do tetraedro irregular (TI) no reticulado cúbico de corpo centrado (CCC). Este *cluster* em particular particiona o reticulado em quatro sub-reticulados, designados na figura pelas letras gregas α , β , γ e δ ⁶.

A vinculação do CVM a funções de partição fatoráveis garante que o limite termodinâmico é trivialmente obtido com este método. As questões relacionadas ao *ensemble* e à validade da hipótese ergódica também são facilmente resolvidas com este método. Isto torna o CVM particularmente útil para o modelamento de defeitos cristalinos. A restrição a um *cluster* fixo, entretanto, limita o tipo de defeito cristalino que pode ser modelado. Este deve ter geometria compatível com o *cluster* escolhido, ou então o formalismo precisa ser redefinido para considerar a estrutura do defeito, freqüentemente aumentando a sua complexidade (vide ref. [36] para um exemplo de aplicação do CD-CVM a superfícies livres). Uma classe importante de defeitos compatíveis com o *cluster* e que pode ser modelada facilmente pelo CVM são os contornos de anti-fase (APBs, “Antiphase Boundaries”). Isto se deve ao fato de que APBs correspondem a planos cristalinos que dividem duas regiões de um cristal que diferem da ordem perfeita apenas pela distribuição das espécies atômicas no reticulado. Desta forma o mesmo *cluster* usado para modelar o sistema pode ser utilizado no modelamento do defeito. O presente trabalho irá investigar

⁵Em desenvolvimentos mais recentes, a saber, o Método Variacional de Clusters no Contínuo (CD-CVM, “Continuous Displacement Cluster Variation Method”) [34] e no Método Variacional de Clusters com Reticulado Infinitesimal (IL-CVM, “Infinitesimal Lattice Cluster Variation Method”) [35], Kikuchi relaxa esta restrição a uma geometria fixa, porém a restrição a um número fixo de átomos e a uma geometria **básica** (ou seja, triangular, tetraédrica etc.) permanece.

⁶Neste trabalho será adotada a seguinte convenção: índices gregos representam quantidades geométricas (vértices do *cluster* ou pontos do reticulado), índices romanos representam as espécies (componentes, auto-valores do operador de projeção do *spin*) do sistema.

estes defeitos em sistemas CCC por meio de duas abordagens baseadas no CVM, que serão descritas posteriormente.

1.2.3 Modelamento atomístico - o Método do Átomo Imerso

Diferentemente dos métodos de modelamento termodinâmico, que fornecem informações sobre propriedades **médias** de um conjunto de defeitos, o modelamento atomístico permite obter informações detalhadas sobre o comportamento de defeitos **individuais**. Neste tipo de simulação os aspectos relativos ao limite termodinâmico, à representação do *ensemble* correto e da validade da hipótese ergódica são particularmente críticos.

Nos métodos de modelamento atomístico simula-se um bloco finito do cristal em um computador e os átomos interagem por meio de potenciais, que podem ser empíricos, semi-empíricos ou derivados por meio de métodos de primeiros princípios. Dado que os computadores apresentam uma capacidade finita de armazenamento e de processamento de informações o tamanho máximo do bloco que pode ser simulado é necessariamente limitado. O limite termodinâmico deve ser aproximado, neste caso, por condições de contorno especiais aplicadas às fronteiras do bloco. A condição de contorno mais comum nestes casos são as chamadas condições de contorno periódicas, onde o cristal é repetido indefinidamente por uma transformação do tipo:

$$(x \mapsto x - L \Leftarrow x > L) \quad (1.2)$$

Na expressão acima x representa uma das coordenadas lineares do bloco (por exemplo, ao longo de um dos seus “lados” no caso de um bloco de simetria cúbica) e L representa a dimensão máxima que esta coordenada pode assumir no bloco (no exemplo, o “comprimento” do lado correspondente do bloco). Esta transformação matemática desloca a coordenada para uma posição no interior do bloco toda a vez que esta ultrapassar o seu limite. A representação contida na eq.1.2 é, obviamente, esquemática. Para uma discussão mais detalhada da aplicação de condições de contorno periódicas a cristais de computador vide ref. [17].

Quando o defeito a ser modelado se caracteriza por campos elásticos extensos, como no caso de discordâncias por exemplo, condições de contorno mais elaboradas se tornam necessárias. No trabalho de Farkas *et al.* [37], por exemplo, as condições de contorno nas direções perpendiculares à linha da discordância foram ditadas pela solução das equações da teoria da elasticidade anisotrópica.

Métodos de modelamento atomístico se dividem em: métodos de estática molecular (MS, “molecular statics”) e métodos de dinâmica molecular (MD, “molecular dynamics”). Métodos MD são mais elaborados: as equações do movimento das partículas do bloco são resolvidas e desta forma o efeito da temperatura pode ser considerado na simulação. Métodos MS, por outro lado, minimizam a energia interna do bloco (ou, de forma equivalente, a resultante das forças atuantes sobre todos os átomos do bloco). Os resultados,

rigorosamente, representam portanto o *ensemble* na temperatura nula (0 K). Métodos MS são mais limitados que métodos MD, porém eles requerem recursos computacionais mais simples para a simulação de blocos do mesmo tamanho. Isto permite, por sua vez, a simulação de blocos maiores e/ou casos mais complexos com métodos MS.

O método do átomo imerso (EAM, “Embedded Atom Method”) é um método MS que se baseia em potenciais semi-empíricos da forma:

$$u_i^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} v_{ij}(r_{\alpha\beta}) + \mathcal{F}_i[\rho_\alpha^e] \quad (1.3)$$

Na expressão acima u_i^α representa a energia do átomo da espécie i situado na posição α do bloco cristalino, v_{ij} representa o potencial de interação de pares de átomos ij separados da distância $r_{ij}^{\alpha\beta}$, \mathcal{F}_i representa o funcional de imersão para o átomo da espécie i e ρ_α^e a densidade eletrônica gerada na posição α por todos os átomos do bloco cristalino. A soma em β é realizada sobre todos os átomos (exceto α) do bloco cristalino. A energia interna do bloco cristalino pode ser obtida a partir da equ.(1.3) somando-a por todas as posições α do reticulado.

O potencial descrito pela eq.(1.3) é dito semi-empírico porque sua estrutura é baseada na teoria do funcional de densidade (DFT, “Density functional theory”) [38,39] que tem sólidos fundamentos na mecânica quântica, porém seus parâmetros são ajustados para descrever propriedades macroscópicas experimentais dos sistemas descritos (por exemplo, entalpias de formação, ΔH^f , parâmetros de rede e constantes elásticas).

No presente trabalho o EAM será utilizado no modelamento de complexos de defeitos puntiformes (como pares de lacunas ou defeitos triplos), o que se justifica em função das interações elásticas de longo alcance que são características destes defeitos e que exigem o modelamento de blocos cristalinos muito extensos.

O sistema Fe-Al foi adotado para o modelamento dos defeitos tanto na abordagem termodinâmica quanto na atomística não apenas devido à sua importância tecnológica (como descrito no início deste capítulo) mas também devido à existência de parâmetros de modelo bem testados contra dados experimentais tanto para o CVM [18,40] quanto para o EAM [41].

1.3 Efeitos configuracionais e os objetivos do presente trabalho

Diversos fatores são capazes de afetar as propriedades macroscópicas dos materiais. Sabidamente a composição e a temperatura as afetam, mas fatores volumétricos (por exemplo, o efeito das tensões de epitaxia sobre o equilíbrio termodinâmico de filmes finos) e microestruturais (por exemplo, no efeito do tamanho de grão sobre o limite de escoamento de ligas metálicas) também tem influência significativa. Esta divisão, obviamente, não é

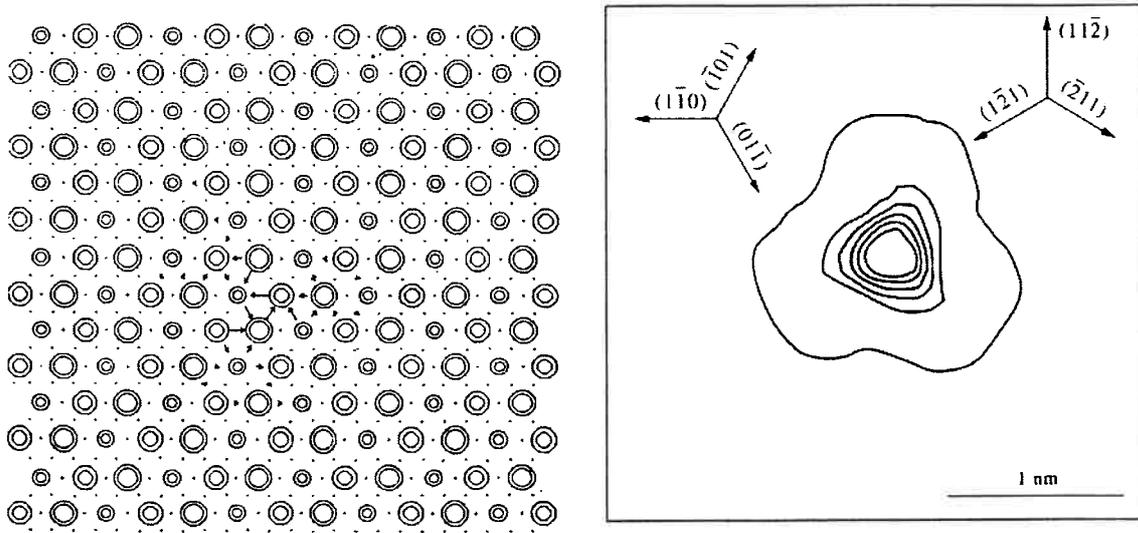


Figura 2: Mapa de deslocamento diferencial (a) e contornos de nível (b) do invariante $Y1$ do tensor de deformação para o núcleo de uma discordância em hélice com vetor de Burgers $\mathbf{b} = \frac{a_0}{2}[111]$ no ferro puro

rigorosa: é difícil, por exemplo, separar os efeitos microestruturais dos químicos ou, até mesmo decidir até que ponto as tensões de epitaxia dependem da espessura do filme, ou seja, da microestrutura. Mesmo assim a divisão é útil para isolar efeitos e permitir o modelamento.

No caso de defeitos cristalinos um fator composicional importante é ditado pela forma como as espécies do sistema se distribuem no reticulado cristalino, ou seja, pela **configuração** do material. O presente trabalho tem como objetivo demonstrar que os fatores configuracionais são fundamentais no caso dos defeitos cristalinos em aluminetos de ferro. Para ilustrar os efeitos configuracionais, entretanto, é conveniente discutir um exemplo característico, o que será feito a seguir.

1.3.1 Efeitos configuracionais sobre núcleos de discordâncias em ligas CCC

A Figura 2 apresenta o resultado de uma simulação atomística por EAM do núcleo de uma discordância em hélice com vetor de Burgers $\mathbf{b} = \frac{a_0}{2}[111]$ em ferro puro (a_0 representa o parâmetro de rede do material) [37].

A Fig. 2a apresenta o que é conhecido na literatura como mapa de deslocamento diferencial (“differential displacement map”). Esta figura apresenta a projeção do bloco cristalino ao longo da direção $[111]$ (ou seja, a linha de discordância é perpendicular ao plano da figura). As setas são proporcionais a magnitude do vetor de deslocamento ($\Delta \mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\alpha^0$) de um átomo em α , onde o vetor \mathbf{r}_α representa a posição de equilíbrio do átomo e \mathbf{r}_α^0 o vetor posição que o átomo teria no reticulado ideal. Neste mapa pode-se identificar a posição do núcleo da discordância em hélice no ponto onde os vetores de

deslocamento indicam uma rotação contra o sentido do relógio. A análise deste tipo de mapa é complexa, desta forma Pasianot *et al.* [42] sugeriram utilizar a representação em forma de curvas de nível de invariantes do tensor de deformação, como por exemplo o invariante $Y1$ definido a partir dos seus componentes, $\varepsilon_{i,j}$, como:

$$Y1 = \varepsilon_{1,1}^2 + \varepsilon_{2,2}^2 + 2\varepsilon_{1,2}^2 \quad (1.4)$$

A análise das duas figuras 2a e 2b mostra que o núcleo desta discordância não se localiza em um único plano de escorregamento, mas sim se estende inicialmente ao longo dos planos $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}01)$ e $(01\bar{1})$ e a distâncias maiores ao longo dos planos $(1\bar{2}1)$, $(11\bar{2})$ e $(\bar{2}11)$. Esta característica típica de metais CCC e compostos ordenados estequiométricos baseados no reticulado CCC é responsável por uma série de efeitos mecânicos macroscópicos, dos quais pode-se citar a anisotropia do limite de escorregamento no carregamento em tração e no de compressão e a violação da lei de Schmid para estas discordâncias (vide a revisão por Vitek [43] para uma discussão geral sobre o efeito de núcleos não planos sobre o comportamento mecânico de materiais metálicos). De fato, para que estas discordâncias escorreguem é necessário primeiramente que o núcleo colapse, localizando-se no plano de escorregamento efetivo, o que requer um nível de tensão mais alto que o dado pela tensão de cisalhamento crítica projetada (τ_{CRSS} , “Critical Resolved Shear Stress”).

Farkas *et al.* [37] investigaram os efeitos da adição aleatória de diferentes teores de cromo ao bloco cristalino sobre a estrutura do núcleo das discordâncias em hélice. A Fig. 3 apresenta o resultado de quatro simulações em blocos cristalinos contendo 20 % atômicos de cromo. Para cada simulação a semente do gerador de números aleatórios foi variada, desta forma a distribuição de átomos de cromo na liga (isto é, a sua configuração) é diferente.

Observa-se pela análise destas figuras que o núcleo continua a apresentar uma simetria rotacional de ordem três nas regiões mais próximas da linha de descontinuidade, porém as direções nas quais o núcleo se espalha variam dependendo da configuração do bloco. Da mesma forma, o comportamento a distâncias mais afastadas da linha de discordância é claramente diferente em cada simulação e aproxima-se de um comportamento isotrópico, ao contrário do que é observado na Figura 2. Estas simulações também permitem observar diferenças fundamentais para o comportamento das discordâncias quando sob tensão, que levam a um aumento de τ_{CRSS} e a uma mudança no plano de escorregamento que passa de $\{112\}$ na simulação do ferro puro para $\{110\}$ nos casos contendo cromo [37].

Estes resultados demonstram claramente como a configuração pode alterar propriedades macroscópicas, neste caso associadas com a estrutura dos núcleos das discordâncias. O objetivo do presente trabalho é demonstrar que este tipo de efeito configuracional é particularmente importante no caso dos aluminetos de ferro por meio de simulações termodinâmicas e atômicas, as primeiras aplicadas às propriedades de APBs e as segundas à formação de complexos de defeitos puntiformes.

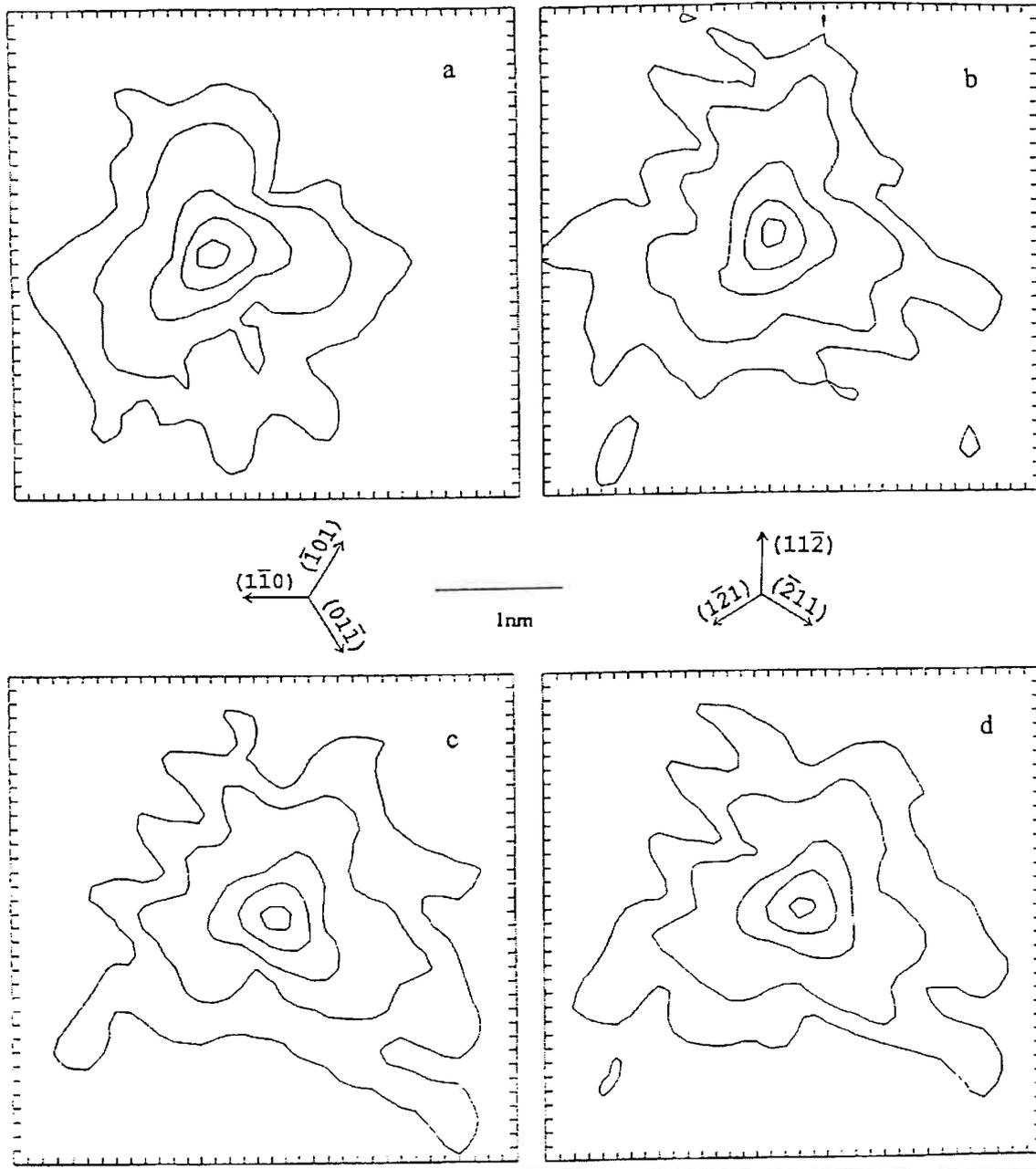


Figura 3: Figuras de nível do invariante $Y1$ do tensor de deformação para configurações correspondentes a ligas Fe-20% Cr. As figuras de (a) a (d) representam blocos cristalinos correspondentes a configurações aleatórias geradas com diferentes sementes, correspondentes portanto a diferentes configurações

2 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS

2.1 Fundamentos do CVM

2.1.1 Variáveis e definições

Como mencionado anteriormente (em 1.2.2), o CVM é baseado no conceito do *cluster* básico, como o cluster TI (vide Fig. 1), que será utilizado no presente trabalho.

Definimos a densidade da configuração i, j, k, l do *cluster* TI, $\rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}$, pela seguinte relação:

$$\rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{N_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{N^{\alpha\beta\gamma\delta}} \quad (2.1)$$

Na expressão acima $N_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ representa o número de tetraedros do sistema (contendo no total $N^{\alpha\beta\gamma\delta}$ tetraedros) que apresentam a configuração i, j, k, l . O número de tetraedros do sistema pode ser, por sua vez, relacionado ao número de átomos por:

$$N^{\alpha\beta\gamma\delta} = q^{\alpha\beta\gamma\delta} N \quad (2.2)$$

A constante $q^{\alpha\beta\gamma\delta}$ representa o número de tetraedros irregulares por ponto do reticulado CCC e, por analogia, será denominado “número de coordenação do *cluster* TI”. O número de coordenação¹ é característico da geometria do *cluster* e do reticulado, para o caso do *cluster* TI no reticulado CCC ela assume o valor 6.

Devemos ainda definir o conceito de *sub-cluster* do *cluster* básico. Um *sub-cluster* corresponde a qualquer sub-conjunto de pontos contidos no *cluster* básico. No caso do *cluster* TI teremos, por exemplo, o *sub-cluster* do triângulo isósceles $\alpha\beta\delta$ (IsoTr) ou o par de primeiros vizinhos $\beta\delta$ (P-1). Podemos definir as densidades de *sub-clusters* por analogia à eq.(2.1). Considerando um *sub-cluster* genérico $\xi \subseteq \alpha\beta\gamma\delta$ apresentando uma

¹O conceito de número de coordenação como utilizado aqui é adaptado da literatura (por exemplo, em [44]), onde costumeiramente designado pelo símbolo z . As duas quantidades não são idênticas, entretanto. A variável z designa o número de pares de átomos que apresentam um ponto em comum no reticulado, porém cada par (digamos $\alpha\gamma$) é compartilhado por dois átomos e, portanto, teremos $q^{\alpha\gamma} \equiv \frac{z}{2}$. A definição adotada aqui para o número de coordenação é preferível pois ela independe do número de átomos do *cluster* e pode ser, portanto, generalizada

configuração $m \subseteq \{i, j, k, l\}$ (sendo q^ξ o número de coordenação do *sub-cluster* ξ e N_m^ξ o número de *sub-clusters* ξ que apresentam a configuração m no sistema):

$$\rho_m^\xi = \frac{N_m^\xi}{q^\xi N} \quad (2.3)$$

As densidades de *cluster* e as de *sub-clusters* tornam-se densidades de probabilidade no limite termodinâmico e, como não há risco de confusão, estas serão referidas na seqüência do texto simplesmente como **probabilidades de *cluster*** e de ***sub-clusters***.

As probabilidades de *sub-cluster* estão relacionadas à probabilidade de *cluster* pelas chamadas **relações de redução**, que são melhor descritas por meio de um exemplo. Considere-se o *sub-cluster* IsoTr $\alpha\gamma\delta$. A aplicação das relações de redução levam a:

$$\rho_{i,k,l}^{\alpha\gamma\delta} = \sum_{j'=1}^n \rho_{i,j',k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2.4)$$

Desta forma as variáveis independentes de um cálculo CVM serão as probabilidades de *cluster*. As somas parciais das relações de redução são feitas sobre as n espécies do sistema. Como não há perigo de confusão, estes limites das somas serão sub-entendidos deste ponto em diante. Quando necessárias, outras probabilidades de *sub-clusters* podem ser calculadas por equações análogas à eq.(2.4).

2.1.2 O potencial zero

Um estado de equilíbrio (possivelmente metaestável) é obtido pela minimização do funcional \mathcal{Z} com respeito ao conjunto das probabilidades de *cluster*. Este funcional é definido como:

$$\mathcal{Z}[T, \{\mu_i\}, \{\rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}] = U - TS - N \sum_i \mu_i x_i \quad (2.5)$$

Na equação acima S representa a entropia do sistema, $\{\mu_i\}$ o conjunto dos potenciais químicos das n espécies e x_i a concentração molar da espécie i . Esta última pode ser calculada como função de $\rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ por meio das probabilidades de ponto (por exemplo, ρ_i^α), que por sua vez são obtidas por meio de relações de redução do tipo da eq.(2.4):

$$x_i = \frac{\rho_i^\alpha + \rho_i^\beta + \rho_i^\gamma + \rho_i^\delta}{4} \quad (2.6)$$

O potencial químico necessita de algum estado de referência termodinâmico para ser definido. Um referencial comumente adotados é o chamado SER (“Standard Element Reference”), que é definido pela forma estável da espécie à temperatura ambiente, $T = 298 \text{ K}$ [45]. Outro referencial comum é o definido pelo elemento puro no reticulado

de referência que está sendo modelado (ou seja, no presente caso CCC) à temperatura do cálculo. Neste último referencial (e apenas nele) observa-se a validade tanto da lei de Raoult (a atividade do solvente no limite de infinita diluição é unitária) quanto da de Henry (a atividade do soluto no limite de infinita diluição é proporcional à concentração do soluto) [46] e será denominado portanto, referencial Raoult-Henriano (abreviadamente, referencial R-H.)

Pela análise da eq.(2.5) observamos que seu valor em um estado de equilíbrio, Z deve se anular pois, usando a definição do potencial de Helmholtz² (A) [46] teremos:

$$A = U - TS \equiv \sum_i N_i \mu_i \equiv N \sum_i x_i \mu_i \quad (2.7)$$

Em função desta propriedade, Kikuchi [47] se refere ao potencial Z como o “Potencial Zero” do sistema. A utilidade deste potencial está na análise dos valores assumidos nas vizinhanças de estados de equilíbrio, que obviamente não se anulam.

O número de graus de liberdade do sistema termodinâmico definido pelo funcional da eq.(2.5) deve ser reduzido em uma unidade em função da restrição dada pela conservação do número de *clusters*:

$$\sum_{i,j,k,l} N_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta} = N^{\alpha\beta\gamma\delta} \Rightarrow \sum_{i,j,k,l} \rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 1 \quad (2.8)$$

Isto pode ser obtido impondo-se uma transformação sobre os potenciais químicos, caracterizada pela condição:

$$\sum_{i'} \mu_{i'}^* = 0 \quad (2.9)$$

A transformação definida pela eq.(2.9) corresponde a uma mudança de do estado de referência dos potenciais químicos para um referencial dependente da concentração. Este novo referencial é denominado “referencial baricêntrico” e os potenciais químicos assim definidos serão denominados “potenciais químicos baricêntricos”. Uma transformação capaz de obedecer a restrição eq.(2.9) é:

$$\mu_i^* = \mu_i - \frac{1}{n} \sum_{j'} \mu_{j'} \quad (2.10)$$

Aplicando-se esta transformação ao funcional definido pela eq.(2.5) e rearranjando os termos da soma sobre os potenciais químicos teremos:

²Estritamente falando a equivalência deveria ser estabelecida com o potencial de Gibbs, $G = U - TS + PV$. No presente caso, como é usual para sistemas condensados, desprezamos a dependência do potencial com a pressão e portanto o potencial de Helmholtz passa a ser equivalente ao potencial de Gibbs exceto por uma constante aditiva

$$Z^*[T, \{\mu_i^*\}, \{\rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}] = U - TS - N \sum_{i,j,k,l} \left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{4} \right) \rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2.11)$$

O valor de equilíbrio assumido por Z^* será dado por:

$$Z^* \equiv N \sum_{i'} \frac{\mu_{i'}}{n} \quad (2.12)$$

O resultado da eq.(2.12) depende apenas dos parâmetros do cálculo (ou seja, de T e $\{\mu_i^*\}$) e, portanto, os potenciais Z e Z^* irão diferir apenas por uma constante aditiva (para um mesmo conjunto de parâmetros do cálculo). Ambos os potenciais possuem, portanto, as mesmas propriedades topológicas e são, desta forma, equivalentes.

Em alguns trabalhos da literatura (por exemplo na ref. [48]) associa-se Z^* ao potencial grão-canônico do sistema, Ω_{GP} . Isto é correto nas condições utilizadas no presente cálculo, entretanto, duas advertências são necessárias:

- a identidade vale apenas para os casos em que a dependência do potencial no volume é ignorada. Quando o volume é introduzido como variável Z^* não será mais equivalente ao potencial grão-canônico. Isto está discutido em detalhe nas referências [47, 49].
- A definição usada nas equações 2.5 e 2.11 não corresponde, rigorosamente, à aplicação de uma transformada de Legendre ao potencial de Helmholtz (vide [20]), portanto a equivalência entre Z^* e Ω_{GP} não é regular. Em particular fora do equilíbrio os dois potenciais irão diferir.

2.1.3 Entropia

A expressão da entropia configuracional em função das probabilidades de *clusters* e *sub-clusters* é reproduzida na eq.(2.13), onde $k_B = 8,3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. A derivação desta expressão pode ser feita por diversos métodos. O método original de Kikuchi [23] baseia-se em pura análise combinatória e é de difícil emprego. O método proposto por Barker [50] foi revisado em diversos trabalhos da literatura (por exemplo, em [51, 52]), incluindo trabalho do presente autor [53], e tem caráter mais prático. Mais recentemente Kikuchi propôs o uso dos chamados “Fatores de Correção das Correlações” (CCF, “Correlation Correction Factor”) na derivação da expressão da entropia do CVM [54]. Ao leitor interessado nestes métodos de derivação aconselha-se a consulta às referências acima citadas. Para os objetivos do presente trabalho apenas a expressão final da entropia configuracional de reticulados CCC na aproximação do *cluster* TI é apresentada:

$$\begin{aligned}
S = -Nk_B & \left[6 \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 3 \sum_{ijk} \left(\rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} \right. \right. \\
& \left. \left. + \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} + \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \right) + \frac{3}{2} \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\beta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} + \rho_{ij}^{\gamma\delta} \ln \rho_{ij}^{\gamma\delta} \right) - \right. \\
& \left. + \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\gamma} \ln \rho_{ij}^{\alpha\gamma} + \rho_{ij}^{\alpha\delta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\delta} + \rho_{ij}^{\beta\gamma} \ln \rho_{ij}^{\beta\gamma} + \rho_{ij}^{\beta\delta} \ln \rho_{ij}^{\beta\delta} \right) + \right. \\
& \left. - \frac{1}{4} \sum_i \left(\rho_i^\alpha \ln \rho_i^\alpha + \rho_i^\beta \ln \rho_i^\beta + \rho_i^\gamma \ln \rho_i^\gamma + \rho_i^\delta \ln \rho_i^\delta \right) \right] \quad (2.13)
\end{aligned}$$

2.1.4 Energia interna

A energia interna, U , pode ser escrita como:

$$U = 6N \sum_{ijkl} \epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2.14)$$

Na expressão acima as constantes $\{\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}$ são as auto-energias de *cluster*³ para a configuração $\{i, j, k, l\}$.

As auto-energias de *cluster* definem completamente o sistema termodinâmico. Há, entretanto, uma tendência na literatura de se decompor estas constantes em “energias de interação”. As justificativas para esta tendência são:

- é razoável supor que a principal contribuição para a energia é dada por interações entre pares de átomos, desta forma contribuições deste *sub-cluster* são consideradas como termos principais da expansão da energia em energias de interação e
- a literatura mais antiga operava exclusivamente com energias de interação de pares (vide, por exemplo, [48]) e, por compatibilidade, é conveniente expressar parte da energia de interação desta forma.

É importante mencionar, entretanto, que contribuições de *sub-clusters* mais extensos que o par são imprescindíveis na descrição completa do conjunto $\{\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}$ e seus valores não apenas modificam os resultados obtidos, como também são fundamentais no modelamento de sistemas termodinâmicos reais [32, 40].

Outro aspecto relevante, que justifica a expressão das auto-energias na forma de energias de interação, é sua forte degenerescência. De fato um sistema binário, por exemplo, possui dezesseis elementos no conjunto $\{\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}$, destes, entretanto, apenas quatro correspondem a parâmetros independentes por dois motivos:

³É possível demonstrar que a expressão 2.14 pode ser derivada dos operadores de projeção de *spin* no Hamiltoniano do modelo de Ising (vide, por exemplo [29, 30]). Desta forma as constantes $\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ são equivalentes aos auto-valores deste operador Hamiltoniano para a configuração $\{i, j, k, l\}$, daí a denominação “auto-energia” da configuração.

- I - há uma forte degenerescência envolvida nas configurações devido à simetria cristalina do reticulado⁴ e
- II - há a necessidade de se fixar estados de referência para a energia interna⁵, um para cada componente.

As auto-energias de *clusters* podem ser escritas na forma de energias de interação de acordo com:

$$\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = +\frac{1}{6} \left(w_{ik}^{(1)} + w_{il}^{(1)} + w_{jk}^{(1)} + w_{jl}^{(1)} \right) + \frac{1}{4} \left(w_{ij}^{(2)} + w_{kl}^{(2)} \right) + \tilde{w}_{ijkl} \quad (2.15)$$

Na expressão acima $w_{mn}^{(1)}$ e $w_{mn}^{(2)}$ são as interações de pares de primeiros e segundos vizinhos do par mn , respectivamente, e \tilde{w}_{ijkl} um termo de interação de correção usado para completar o conjunto $\{\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}$. Um sistema binário $A-B$ será completamente descrito por quatro energias de interação: $w_{AB}^{(1)}$, $w_{AB}^{(2)}$, \tilde{w}_{ABAB} e \tilde{w}_{ABBB} [40]. As demais energias de interação são obtidas aplicando-se os elementos de simetria do reticulado (por exemplo, $w_{BA}^{(1)} = w_{AB}^{(1)}$ ou $\tilde{w}_{ABBA} = \tilde{w}_{ABAB}$) ou então são fixadas em zero.

2.1.5 A minimização do funcional zero e o método da iteração natural

A minimização do funcional zero eq.(2.11) deve ser feita respeitando a condição dada pela eq.(2.8), para tanto devemos reescrever o funcional zero incluindo um multiplicador de Lagrange na sua expressão:

$$\mathcal{Z}^*[T, \{\mu_i^*\}, \{\rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}] = U - TS - N \sum_{i,j,k,l} \left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{4} \right) \rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \lambda \left(\sum_{i,j,k,l} \rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 1 \right) \quad (2.16)$$

O estado de equilíbrio será obtido pela solução do seguinte sistema de equações não lineares acopladas:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{Z}^*}{\partial \rho_{i,j,k,l}^{\alpha\beta\gamma\delta}} = 0 \quad (2.17)$$

ou seja:

⁴As configurações $AABB$ e $BBAA$, por exemplo, podem ser obtidas por uma rotação de 90° em torno da direção $[100]$ e uma translação da origem segundo o vetor $\frac{a_0}{2}[111]$. Estas operações são elementos do grupo de simetria do reticulado CCC e, portanto, as auto-energias destas configurações são obrigatoriamente degeneradas.

⁵O estado de referência que será utilizado no presente trabalho é conhecido como "mistura mecânica" dos componentes e corresponde a fixar os valores de $\epsilon_{AAAA}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$ e $\epsilon_{BBBB}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$.

$$\begin{aligned}
& \epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - k_B T \left[6 \ln \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 3 \left(\ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \ln \rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} + \ln \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} + \ln \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \right) + \right. \\
& \frac{3}{2} \left(\ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} + \ln \rho_{kl}^{\gamma\delta} \right) + \left(\ln \rho_{ik}^{\alpha\gamma} + \ln \rho_{il}^{\alpha\delta} + \ln \rho_{jk}^{\beta\gamma} + \ln \rho_{jl}^{\beta\delta} \right) - \frac{1}{4} \left(\ln \rho_i^\alpha + \ln \rho_j^\beta \right. \\
& \left. \left. + \ln \rho_k^\gamma + \ln \rho_l^\delta \right) \right] - \frac{(\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*)}{4} + \lambda = 0
\end{aligned} \quad (2.18)$$

A equação (2.18), por sua vez, pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
\ln \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = & \frac{\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{6k_B T} - \frac{1}{2} \left(\ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \ln \rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} + \ln \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} + \ln \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \right) \\
& + \frac{1}{4} \left(\ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} + \ln \rho_{kl}^{\gamma\delta} \right) + \frac{1}{6} \left(\ln \rho_{ik}^{\alpha\gamma} + \ln \rho_{il}^{\alpha\delta} + \ln \rho_{jk}^{\beta\gamma} + \ln \rho_{jl}^{\beta\delta} \right) \\
& - \frac{1}{24} \left(\ln \rho_i^\alpha + \ln \rho_j^\beta + \ln \rho_k^\gamma + \ln \rho_l^\delta \right) - \left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{24k_B T} \right) - \frac{\lambda}{6k_B T}
\end{aligned} \quad (2.19)$$

A função definida pelo sistema de equações (2.19) é implícita pois as probabilidades de *sub-clusters* são funções das probabilidades de *clusters* através das relações de redução.

Kikuchi propôs um método recursivo de solução deste sistema de equações não lineares, ao qual batizou de Método da Iteração Natural (NIM, "Natural Iteration Method") [55]. Para a representação deste algoritmo precisaremos definir algumas variáveis auxiliares.

Primeiramente definimos as funções auxiliares $\Xi_{ijkl}^{[p]}$ para o p -ésimo passo do NIM:

$$\begin{aligned}
\Xi_{ijkl}^{[p]} = & \frac{\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{6k_B T} - \frac{1}{2} \left(\ln \hat{\rho}_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \ln \hat{\rho}_{ijl}^{\alpha\beta\delta} + \ln \hat{\rho}_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} + \ln \hat{\rho}_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \right) \\
& + \frac{1}{4} \left(\ln \hat{\rho}_{ij}^{\alpha\beta} + \ln \hat{\rho}_{kl}^{\gamma\delta} \right) + \frac{1}{6} \left(\ln \hat{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} + \ln \hat{\rho}_{il}^{\alpha\delta} + \ln \hat{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} + \ln \hat{\rho}_{jl}^{\beta\delta} \right) \\
& - \frac{1}{24} \left(\ln \hat{\rho}_i^\alpha + \ln \hat{\rho}_j^\beta + \ln \hat{\rho}_k^\gamma + \ln \hat{\rho}_l^\delta \right) - \left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{24k_B T} \right)
\end{aligned} \quad (2.20)$$

Onde a notação $\hat{\rho}_m^\xi$ implica que estas probabilidades de *sub-cluster* são obtidas pela aplicação das relações de redução às probabilidades de *cluster* obtidas no passo anterior (ou seja, para $[p - 1]$) do NIM.

O valor da constante λ pode ser determinado por meio da condição de normalização:

$$\lambda = \frac{1}{\Gamma^{[p]}} \equiv \frac{1}{\sum_{ijkl} \exp[\Xi_{ijkl}^{[p]}]} \quad (2.21)$$

que, por sua vez, permite obter novas probabilidades de *cluster*:

$$\rho_{ijkl}^{[p]} = \frac{\exp[\Xi_{ijkl}^{[p]}]}{\Gamma^{[p]}} \quad (2.22)$$

A convergência do algoritmo é testada por algum critério numérico, como por exemplo:

$$\sum_{ijkl} |\ln \rho_{ijkl}^{[p]} - \ln \rho_{ijkl}^{[p-1]}| \leq \delta \quad (2.23)$$

Onde $\delta > 0$ é um infinitesimal previamente estabelecido.

É possível demonstrar [55] que, para uma configuração de equilíbrio, a seguinte identidade é válida:

$$Z^* \equiv -Nk_B T \ln \lambda \quad (2.24)$$

Um cálculo usando o NIM se inicia estabelecendo-se valores para os parâmetros T e $\{\mu_i^*\}$ e escolhendo-se valores iniciais (ou seja, para $p = 0$) para as probabilidades de *cluster*. Uma forma conveniente de se estabelecer valores iniciais para as probabilidades de *cluster* corresponde a especificar valores para o conjunto de probabilidades dos *sub-clusters* de ponto dos quatro sub-reticulados: $\{\dot{\rho}_i^\alpha\}$, $\{\dot{\rho}_j^\beta\}$, $\{\dot{\rho}_k^\gamma\}$, $\{\dot{\rho}_l^\delta\}$. As probabilidades de *cluster* são então aproximadas por:

$$\dot{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \dot{\rho}_i^\alpha \times \dot{\rho}_j^\beta \times \dot{\rho}_k^\gamma \times \dot{\rho}_l^\delta \quad (2.25)$$

Diferentes estados de equilíbrio (estáveis ou meta-estáveis, degenerados ou não) podem ser obtidos pela escolha de simetrias convenientes para os valores iniciais das probabilidades de ponto para os diferentes sub-reticulados. A tabela 1 apresenta alguns exemplos de relações entre a simetria das condições iniciais e das soluções obtidas (que são designadas pela notação *Strukturbericht* das fases correspondentes às soluções⁶. Observa-se nesta tabela que é possível obter diversas simetrias das soluções uma mesma simetria das condições iniciais. Nestes casos, via de regra, o algoritmo converge primeiramente para a solução menos simétrica. Caso esta não seja, então o algoritmo convergirá para uma solução progressivamente mais simétrica até atingir a solução de maior simetria possível (A2).

A escolha conveniente de condições iniciais permite, para certos valores dos parâmetros T e $\{\mu_i^*\}$, que o NIM convirja para duas soluções não equivalentes (digamos, ξ e χ). O equilíbrio termodinâmico entre estas duas soluções será dado pelo conjunto de parâmetros que satisfaça:

$$(Z^*)^\xi = (Z^*)^\chi \quad (2.26)$$

A condição acima é equivalente à igualdade dos potenciais químicos para todos os componentes nas duas fases, o que pode ser facilmente provado utilizando-se a definição dos potenciais químicos baricêntricos, eq.(2.9), e do potencial zero, eq.(2.12).

⁶Exceto para o composto ternário correspondente à configuração *ABAC*, que não possui designação na notação *Strukturbericht*, este composto é identificado pelo seu grupo de simetria, "F43m".

Tabela 1: Exemplos de simetrias das possíveis soluções em função das simetrias impostas às condições iniciais para o NIM. A convergência procede primeiramente para a solução menos simétrica, caso esta não seja estável (ou meta-estável) então uma solução mais simétrica é obtida (de acordo com o sentido das setas na coluna “Soluções”).

Cond. iniciais	Soluções	Observações
$\rho_i^\alpha \neq \rho_i^\beta \neq \rho_i^\gamma \neq \rho_i^\delta \forall i$	Quaisquer	—
$\rho_i^\alpha = \rho_i^\beta \neq \rho_i^\gamma \neq \rho_i^\delta \forall i$	$D0_3 \rightarrow B2 \rightarrow A2$	—
$\rho_i^\alpha = \rho_i^\beta \neq \rho_i^\gamma \neq \rho_i^\delta \forall i$	$L2_1 \rightarrow B2 \rightarrow A2$	$n > 3$
$\rho_i^\alpha = \rho_i^\gamma \neq \rho_i^\beta = \rho_i^\delta \forall i$	$B32 \rightarrow A2$	—
$\rho_i^\alpha = \rho_i^\gamma \neq \rho_i^\beta \neq \rho_i^\delta \forall i$	“F4 $\bar{3}m$ ” $\rightarrow B32 \rightarrow A2$	$n > 3$
$\rho_i^\alpha = \rho_i^\beta \neq \rho_i^\gamma = \rho_i^\delta \forall i$	$B2 \rightarrow A2$	—
$\rho_i^\alpha = \rho_i^\beta = \rho_i^\gamma = \rho_i^\delta \forall i$	A2	

O procedimento de cálculo de um diagrama de fases utilizando-se o CVM-NIM corresponde a mapear as curvas correspondentes à equação 2.26 para todos os pares de fases estáveis no sistema termodinâmico definido pelas auto-energias de *cluster* no hiperplano $T \times \{\mu_i^*\}$.

O NIM não é o único método de minimização empregado para a solução do CVM, porém ele apresenta algumas vantagens sobre os métodos alternativos, dentre as quais pode-se citar:

- o algoritmo converge para uma solução para quase todas as condições iniciais escolhidas⁷,
- o algoritmo pode ser trivialmente generalizado para qualquer número de componentes (vide [30] para um exemplo de aplicação com 16 espécies), ou mesmo para modelos energéticos sofisticados [49], sem a necessidade de redefinir parâmetros ou funções e
- o algoritmo não envolve a inversão de matrizes, fonte comum de problemas de convergência em algoritmos numéricos.

Como principal desvantagem o NIM converge muito lentamente para a solução em comparação, por exemplo, com o método de Newton-Raphson (vide [52]). Na avaliação do presente autor, entretanto, a estabilidade do NIM supera em muito a limitação da velocidade de convergência. É interessante ressaltar que a comunidade científica dedicada à teoria da informação, inteligência artificial e reconhecimento de padrões têm desenvolvido

⁷Kikuchi, de fato, demonstrou a convergência absoluta do método para o cluster do tetraedro regular no reticulado CFC [55]. Na prática, entretanto, observa-se que o método resulta em erros de operações de ponto flutuante se as condições iniciais forem muito “distantes” do equilíbrio para a um dado conjunto de parâmetros. Supõe-se que isto se deva ao fato de que algum dos elementos do conjunto $\{\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}\}$ muito próximos a zero, o que leva a erros no cálculo dos logaritmos

algoritmos mais eficientes (na velocidade de convergência) baseados no NIM. Uma destas variantes é o algoritmo do Procedimento Côncavo-Convexo (CCCP, “Convex-Concave Procedure”) de Yuille [56]. O autor sugere que estes desenvolvimentos podem eventualmente viabilizar a aplicação do CVM em cálculos termodinâmicos dedicados à escala industrial, como por exemplo no modelamento de transformações de fases controladas por difusão, onde um grande número de configurações de equilíbrio necessita ser calculada a cada passo do cálculo. A velocidade de convergência do CVM tem sido citada na literatura como a principal obstáculo ao seu uso no método CALPHAD [57].

2.2 Termodinâmica de contornos de anti-fase

Contornos de anti-fase (APBs) podem ser formados em ligas ordenadas por meio de processos termicamente ativados (por exemplo, durante a ordenação em estado sólido) ou por processo mecânicos durante a deformação plástica (por exemplo, por escorregamento de discordâncias ou maclação mecânica). No primeiro caso, por brevidade, os defeitos são denominados “APBs térmicos” e a difusão de curto alcance tem um papel fundamental na definição das configurações próximas ao plano do defeito. O método de cálculo, portanto, deve permitir que **tanto** o parâmetro de ordem **quanto** a composição local variem no plano do defeito em relação às propriedades de equilíbrio do cristal (isto é, em distâncias remotas relativamente ao plano do defeito). No segundo caso os defeitos podem ser criados a temperaturas suficientemente baixas (por exemplo, por deformação a frio) ou a velocidades suficientemente elevadas (por exemplo, durante os processos de conformação mecânica) diminuindo o impacto ou mesmo evitando a ocorrência de difusão de curto alcance. Neste caso tanto o parâmetro de ordem quanto a composição local ficam restritas aos valores de equilíbrio do cristal. Estes defeitos são denominados “APBs mecânicos” para diferenciá-los dos “APBs térmicos”.

Do ponto de vista experimental as energias de APBs podem ser determinadas medindo-se a distância de separação entre as componentes de superdiscordâncias, quando vinculadas por um APB, após o relaxamento das tensões mecânicas (veja, por exemplo [58, 59]. Se a estrutura da superdiscordância puder ser distinguida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) a energia do defeito poderá ser estimada pelo balanço da interação repulsiva dos núcleos das discordâncias parciais e a interação atrativa resultante do aumento da energia do cristal provocada pelo incremento de área do defeito.

Do ponto de vista do modelamento, métodos de simulação foram propostos para tratar tanto APBs térmicos quanto mecânicos. No primeiro caso duas alternativas de algoritmos baseados no CVM foram propostos por Kikuchi: o método da soma (S-CVM, “Sum - Cluster Variation Method”) [60] e o método do produto escalar (SP-CVM, “Scalar Product - Cluster Variation Method”) [61]. O S-CVM é baseado na descrição do perfil de configurações em função da distância do plano do defeito e requer um número consideravelmente elevado de variáveis independentes. Conseqüentemente o tamanho do sistema de equações não lineares acopladas que necessita ser resolvido é muito grande.

No SP-CVM o perfil não é explicitamente calculado, o que simplifica consideravelmente o problema. O SP-CVM será empregado no presente trabalho e será descrito mais adiante (em 2.2.2).

No caso de APBs mecânicos o procedimento é bem mais simples: como há a restrição imposta às configurações locais a entropia configuracional do sistema não se altera e o problema da determinação da energia livre do defeito se reduz à determinação da variação da energia interna do sistema com a introdução do defeito.

Como mencionado anteriormente (em 2.1.4) a energia interna é modelada no CVM por meio de energias de interação de “ligações” entre átomos. O procedimento matemático para a determinação da energia de APBs mecânicos corresponde portanto a realizar o balanço das ligações que são “quebradas” e das que são “restauradas” pela introdução do defeito no sistema, que é simulado pelo escorregamento de uma discordância-modelo com o vetor de Burgers equivalente ao vetor de Burgers do defeito ao longo de todo o comprimento do cristal [62]. Este método é denominado Método da contagem de ligações (BC, “Bond counting”) e foi empregado para a solução do problema em diferentes sistemas e sob diversas condições (veja, por exemplo, [63, 64]). O método BC foi adaptado ao uso em conjunto com o CVM na aproximação IT do reticulado CCC em publicações anteriores do presente autor [62, 65]. Este formalismo será agora resumidamente descrito.

2.2.1 O método da contagem de ligações - BC-CVM

O formalismo BC-CVM divide um cristal virtual infinito em duas metades ao longo de um plano e desloca uma das metades de acordo com um vetor \mathbf{b} . O plano de separação dos semi-cristais é o plano do APB e o vetor de deslocamento corresponde ao vetor de APB do defeito.

A contribuição do APB para o aumento da energia do cristal será dada por $\Delta U^{[uvw](hkl)} = U_p^{[uvw](hkl)} - U_a$, onde U_a representa a energia do cristal anterior à introdução do defeito e $U_p^{[uvw](hkl)}$ a energia do cristal posteriormente à introdução do defeito. A energia do cristal perfeito é obtida de um cálculo da configuração de equilíbrio do CVM (ou seja $U_a = U$, onde U é calculada com a eq.(2.14)). O valor de U_p depende de um cluster mais extenso que o utilizado para o cálculo do funcional zero e sua determinação implica no uso de aproximações, conhecidas como “aproximações de superposição”. O procedimento foi exaustivamente descrito em publicações anteriores do presente autor [62, 65] e não será repetido aqui. Apenas alguns casos isolados serão descritos para demonstrar a aplicação da aproximação de superposição e, posteriormente a expressão da energia de APB será apresentada para seis configurações diferentes de APBs, agrupados em função do vetor de Burgers do defeito.

Primeiro caso: APBs com vetor de Burgers $a_0[100]$

A Figura 4 apresenta dois exemplos de configurações de tetraedros utilizadas nos cálculos da energia de APB para o vetor $\mathbf{b} = a_0[100]$ no plano (001). Na figura 4a observa-se o tetraedro $\theta\psi\phi\tau$ que cruza o plano do defeito⁸. Os átomos que ocupam o plano inferior (o par $\theta\psi$) pertencem ao semi-cristal que é mantido fixo durante o processo de criação do defeito. Os átomos que ocupam as posições correspondentes ao par $\phi\tau$ são substituídos pelos átomos que ocupavam (anteriormente à criação do defeito) o par $\xi\phi$, de acordo com as setas representadas na figura. O *cluster* $\theta\psi\xi\phi$, entretanto, não está contido no *cluster* TI. De acordo com as hipóteses básicas de um modelo de campo médio como o CVM as correlações não contidas no *cluster* básico podem ser ignoradas. A aplicação da aproximação de superposição para a probabilidade da configuração $\{r, s, t, u\}$ no *cluster* estendido, $\rho_{rstu}^{\theta\psi\xi\phi}$, resulta na seguinte expressão:

$$\rho_{rstu}^{\theta\psi\xi\phi} \simeq \frac{\rho_{rsu}^{\theta\psi\phi} \times \rho_{tu}^{\xi\phi}}{\rho_u^\phi} \quad (2.27)$$

Observa-se, na expressão acima, que tanto o triângulo $\theta\psi\phi$, quanto o par $\xi\phi$ podem ser obtidos a partir da probabilidade de tetraedro por meio das relações de redução. Por exemplo:

$$\sum_t \rho_{rstu}^{\theta\psi\xi\phi} \equiv \rho_{rsu}^{\theta\psi\phi} \times \frac{\sum_t \rho_{tu}^{\xi\phi}}{\rho_u^\phi} \equiv \rho_{rsu}^{\theta\psi\phi} \quad (2.28)$$

A expressão obtida por meio da aproximação da superposição preserva, portanto, todas as correlações contidas no tetraedro.

Na configuração representada pela figura 4b obtemos o par $\theta\psi$ situado na porção fixa do cristal e o par $\phi\tau$ é substituído pelos átomos que ocupavam inicialmente as posições $\xi\zeta$. A probabilidade do *cluster* estendido $\theta\psi\xi\zeta$ pode ser aproximada, portanto, por:

$$\rho_{rstu}^{\theta\psi\xi\zeta} \simeq \frac{\rho_{rtu}^{\theta\xi\zeta} \times \rho_{rs}^{\theta\psi}}{\rho_r^\theta} \quad (2.29)$$

A expressão 2.29 é muito semelhante à expressão 2.27, de fato verificamos que a configuração representada na figura 4b torna-se completamente equivalente à representada na figura 4a se a direção do vetor \mathbf{b} for invertida. Esta simetria é obtida em todas as configurações investigadas nas referências [62] e [65] e as expressões obtidas para as energias de APBs são, igualmente, simétricas perante a inversão do sinal do vetor de APB.

Como um último exemplo da aplicação da aproximação da superposição, temos a configuração representada na figura 5. Nesta configuração as posições $\theta\phi\tau$ situam-se no

⁸Esta notação é usada para indicar que as configurações independem da correspondência efetiva das posições aos quatro sub-reticulados. A atribuição dos sub-reticulados é feita posteriormente, durante a definição da expressão final

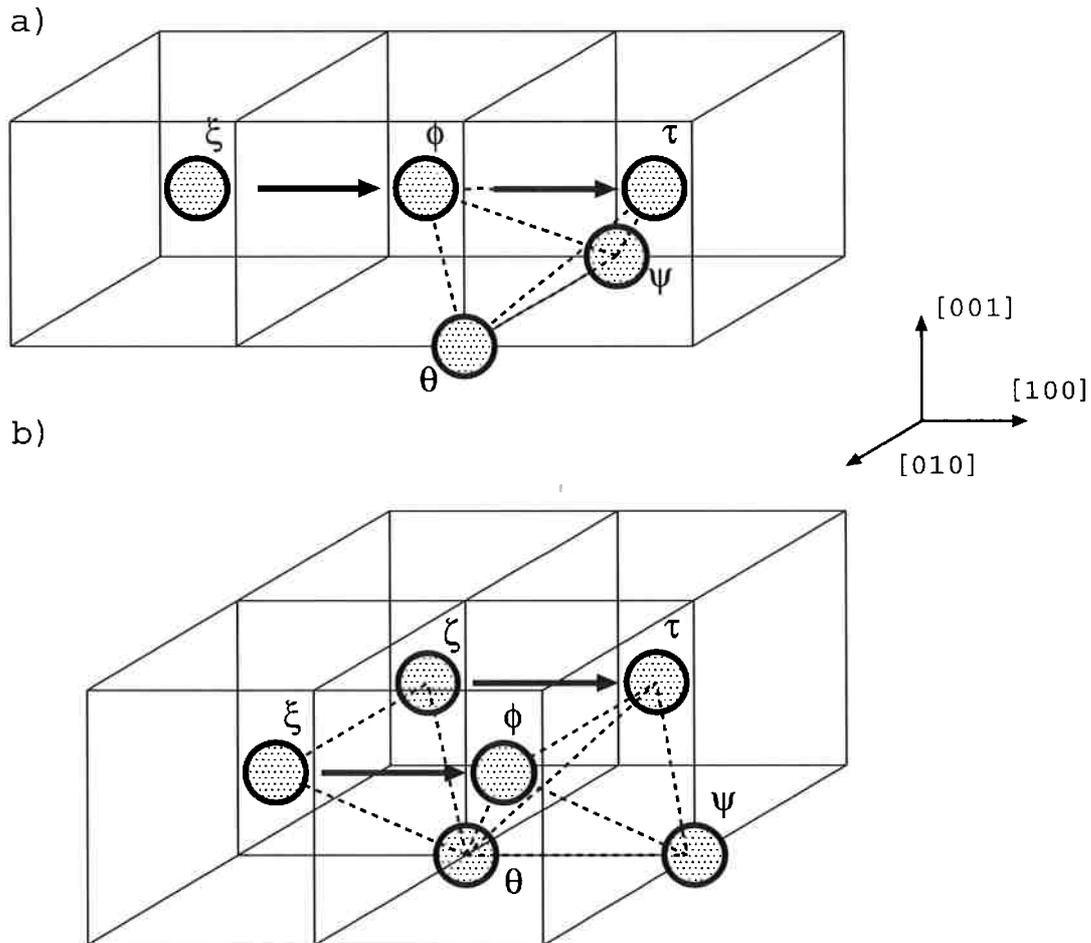


Figura 4: Exemplos de configurações de tetraedros utilizada na derivação da expressão da energia de APB para o vetor $\mathbf{b} = a_0[100]$ no plano (001). Vista em perspectiva ao longo da direção $[0\bar{1}0]$: os átomos não relevantes para a configuração em questão foram omitidos por clareza. A configuração (b) é equivalente à configuração (a) pela aplicação da operação de inversão especular do grupo de simetria

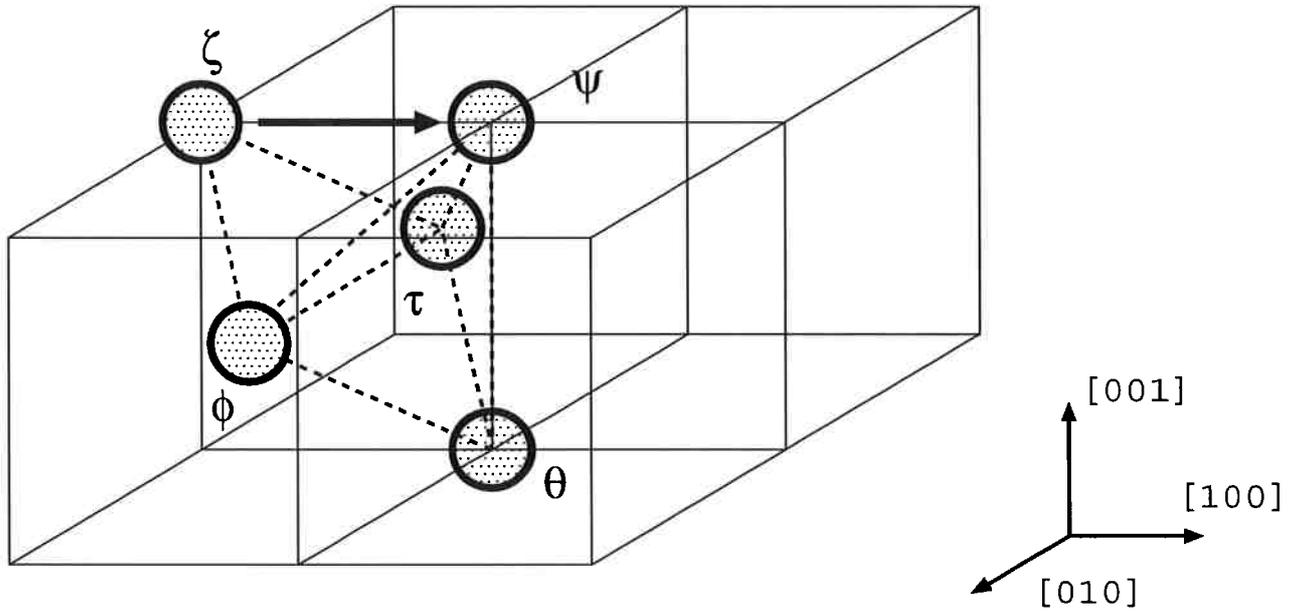


Figura 5: Exemplo adicional de configuração de tetraedros utilizada na derivação da expressão da energia de APB para o vetor $\mathbf{b} = a_0[100]$ no plano (001). Vista em perspectiva ao longo da direção $[0\bar{1}0]$: os átomos não relevantes para a configuração em questão foram omitidos por clareza.

semi-cristal fixo enquanto que o átomo situado no ponto ψ é substituído pelo átomo que se situava na posição ζ anteriormente à introdução do defeito (conforme representado pela seta). A aplicação da aproximação de superposição à probabilidade do *cluster* $\theta\zeta\psi\phi\tau$ resulta em:

$$\rho_{rstu}^{\theta\zeta\phi\tau} \simeq \sum_m \frac{\rho_{rmtu}^{\theta\psi\phi\tau} \times \rho_{smtu}^{\zeta\psi\phi\tau}}{\rho_{mtu}^{\psi\phi\tau}} \quad (2.30)$$

A forma da expressão 2.30 é obtida considerando-se o *cluster* de cinco átomos $\theta\zeta\psi\phi\tau$ e aplicando-se a relação de redução ao índice correspondente à posição ψ .

Após a aplicação da aproximação de superposição a todas as configurações de tetraedros que contém o plano do defeito a expressão da energia de excesso do cristal com a introdução do defeito é obtida:

$$\begin{aligned}
\Delta U^{a_0[100](001)} = & \frac{N}{4} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \left\{ \frac{\rho_{ik}^{\gamma\delta}}{\rho_i^\gamma \rho_k^\delta} \left(\rho_l^\alpha \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} + \rho_k^\delta \rho_{ijl}^{\alpha\beta\gamma} \right) + \right. \right. \\
& + \frac{\rho_{ij}^{\alpha\beta}}{\rho_i^\alpha \rho_j^\beta} \left(\rho_i^\alpha \rho_{jlk}^{\alpha\gamma\delta} + \rho_j^\beta \rho_{ilk}^{\alpha\gamma\delta} \right) + \\
& + \sum_m \left[\rho_{ijkm}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\rho_{ilm}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{ijm}^{\alpha\beta\delta}} + \frac{\rho_{ilm}^{\alpha\gamma\delta}}{\rho_{im}^{\alpha\delta}} + \frac{\rho_{jlm}^{\beta\gamma\delta}}{\rho_{jm}^{\beta\delta}} + \frac{\rho_{ilm}^{\gamma\delta}}{\rho_m^{\gamma\delta}} \right) + \right. \\
& + \rho_{ijml}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\rho_{ijm}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{ilm}^{\alpha\gamma\delta}} + \frac{\rho_{ijm}^{\alpha\gamma\delta}}{\rho_{im}^{\alpha\gamma}} + \frac{\rho_{jlm}^{\beta\gamma\delta}}{\rho_{jm}^{\beta\gamma}} + \frac{\rho_{ilm}^{\gamma\delta}}{\rho_m^{\gamma\delta}} \right) + \\
& + \rho_{jmkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\rho_{ijm}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{mlk}^{\beta\gamma\delta}} + \frac{\rho_{ijm}^{\alpha\beta\gamma}}{\rho_{ml}^{\beta\gamma}} + \frac{\rho_{ijm}^{\alpha\beta\delta}}{\rho_{mk}^{\beta\delta}} + \frac{\rho_{ijm}^{\alpha\beta}}{\rho_m^{\beta}} \right) + \\
& \left. \left. + \rho_{milk}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\rho_{mjk}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{mlk}^{\alpha\gamma\delta}} + \frac{\rho_{mjl}^{\alpha\beta\gamma}}{\rho_{ml}^{\alpha\gamma}} + \frac{\rho_{mjk}^{\alpha\beta\delta}}{\rho_{mk}^{\alpha\delta}} + \frac{\rho_{mjk}^{\alpha\beta}}{\rho_m^{\alpha}} \right) \right] \right\} - 20 \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \}
\end{aligned} \tag{2.31}$$

A energia por unidade de área de defeito, $\sigma^{a_0[100](001)}$ (ou seja, a tensão superficial do defeito) é obtida considerando-se que o número de pontos de reticulado em um plano paralelo ao APB é N e que a superfície específica molar (ou seja, a unidade de área do plano do defeito por ponto do reticulado) é dada por $s^{(001)} = (a_0)^2$. A tensão superficial do APB correspondente ao vetor $\mathbf{b} = a_0[100]$ no plano (001) será:

$$\sigma^{a_0[100](001)} = \frac{\Delta U^{a_0[100](001)}}{N(a_0)^2} \tag{2.32}$$

O exemplo anterior é útil por ser altamente didático, porém discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ são raramente observadas escorregando em planos do cubo⁹, portanto APBs deste tipo são pouco comuns. De forma mais geral, discordâncias com este vetor de Burgers são observadas escorregando em planos da família $\{110\}$. Este caso foi investigado na ref. [62] e a energia de excesso produzida pela introdução do defeito neste plano é dada por:

$$\begin{aligned}
\Delta U^{a_0[100](01\bar{1})} = & \frac{N}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \left[\frac{\rho_{ik}^{\alpha\delta}}{\rho_i^\alpha \rho_k^\delta} \left(\rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} \rho_k^\delta + \rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{jk}^{\alpha\delta} + \rho_i^\alpha \rho_{jlk}^{\alpha\gamma\delta} \right) + \right. \right. \\
& + \frac{\rho_{jl}^{\beta\gamma}}{\rho_j^\beta \rho_l^\gamma} \left(\rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \rho_l^\gamma + \rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{il}^{\beta\gamma} + \rho_j^\beta \rho_{ilk}^{\beta\gamma\delta} \right) + \frac{\rho_{jk}^{\alpha\gamma}}{\rho_j^\alpha \rho_k^\gamma} \left(\rho_{jil}^{\alpha\beta\gamma} \rho_k^\gamma + \right. \\
& \left. \left. + \rho_{jl}^{\alpha\gamma} \rho_{ik}^{\alpha\gamma} + \rho_j^\alpha \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} \right) + \frac{\rho_{jl}^{\beta\delta}}{\rho_j^\beta \rho_l^\delta} \left(\rho_{jik}^{\alpha\beta\delta} \rho_l^\delta + \rho_{ik}^{\beta\delta} \rho_{jl}^{\beta\delta} + \rho_i^\beta \rho_{ilk}^{\beta\gamma\delta} \right) \right] - 12 \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \}
\end{aligned} \tag{2.33}$$

A tensão de superfície do defeito é obtida considerando-se que o plano $\{01\bar{1}\}$ forma um reticulado retangular centrado e que a área específica neste plano é dada por $s^{(01\bar{1})} = \sqrt{2} \frac{(a_0)^2}{2}$:

⁹De fato, este tipo de vetor de Burgers é observado apenas na deformação em altas temperaturas dos aluminetos de ferro [5]

$$\sigma^{a_0[100](01\bar{1})} = \frac{\sqrt{2}\Delta U^{a_0[100](01\bar{1})}}{N(a_0)^2} \quad (2.34)$$

Segundo caso: APBs com vetor de Burgers $m' \times \frac{a_0}{2}[1\bar{1}\bar{1}]$

O caso mais importante de APB mecânico encontrado em aluminetos de ferro corresponde àqueles criados por discordâncias em hélice com vetor de Burgers $\mathbf{b} = \frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle$ escorregando em planos da família $\{011\}$, que são as principais responsáveis pela deformação plástica dos aluminetos de ferro à temperatura ambiente. Este caso, assim como o caso de múltiplas discordâncias escorregando no mesmo plano, foi investigado pelo presente autor na ref. [65].

Para a primeira discordância com vetor de Burgers $\mathbf{b} = \frac{a_0}{2}[1\bar{1}\bar{1}]$ deslizando em um dado plano $(01\bar{1})$ teremos a energia de excesso:

$$\begin{aligned} \Delta U^{\frac{a_0}{2}[1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})} = & \frac{N}{4} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \left[\frac{\rho_{ik}^{\alpha\beta}}{\rho_i^\alpha \rho_k^\beta} \left(\rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} \rho_k^\beta + \rho_{lkj}^{\alpha\beta\delta} \rho_i^\alpha \right) + \frac{\rho_{lj}^{\alpha\beta}}{\rho_l^\alpha \rho_j^\beta} \left(\rho_{lki}^{\alpha\beta\gamma} \rho_j^\beta + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \rho_l^\alpha \right) + \right. \right. \\ & + \frac{\rho_{kj}^{\gamma\delta}}{\rho_k^\gamma \rho_j^\delta} \left(\rho_{lij}^{\alpha\gamma\delta} \rho_k^\gamma + \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} \rho_j^\delta \right) + \frac{\rho_{il}^{\gamma\delta}}{\rho_i^\gamma \rho_l^\delta} \left(\rho_{kij}^{\beta\gamma\delta} \rho_l^\delta + \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \rho_i^\gamma \right) + \\ & + \frac{\rho_{il}^{\alpha\delta}}{\rho_i^\alpha \rho_l^\delta} \left(\rho_{ikj}^{\alpha\beta\delta} \rho_l^\delta \right) + \frac{\rho_{lj}^{\alpha\delta}}{\rho_l^\alpha \rho_j^\delta} \left(\rho_{ikj}^{\alpha\gamma\delta} \rho_l^\alpha \right) + \frac{\rho_{jk}^{\beta\gamma}}{\rho_j^\beta \rho_k^\gamma} \left(\rho_{lji}^{\alpha\beta\gamma} \rho_k^\gamma \right) + \frac{\rho_{ki}^{\beta\gamma}}{\rho_k^\beta \rho_i^\gamma} \left(\rho_{jil}^{\beta\gamma\delta} \rho_k^\beta \right) + \\ & + \frac{\rho_{ik}^{\alpha\gamma}}{\rho_i^\alpha \rho_k^\gamma} \left(\rho_{lkj}^{\alpha\gamma\delta} \rho_l^\alpha \right) + \frac{\rho_{li}^{\alpha\gamma}}{\rho_l^\alpha \rho_i^\gamma} \left(\rho_{jkl}^{\alpha\beta\gamma} \rho_i^\gamma \right) + \frac{\rho_{jl}^{\beta\delta}}{\rho_j^\beta \rho_l^\delta} \left(\rho_{kil}^{\beta\gamma\delta} \rho_j^\beta \right) + \frac{\rho_{kj}^{\beta\delta}}{\rho_k^\beta \rho_j^\delta} \left(\rho_{ikl}^{\alpha\beta\delta} \rho_j^\delta \right) \left. \right] + \\ & + \left[\sum_m \left(\frac{\rho_{mjil}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{mjkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{mjil}^{\alpha\beta\delta}} + \frac{\rho_{imkj}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{imkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{imkj}^{\alpha\beta\gamma}} + \frac{\rho_{ikmi}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{ijmi}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{ikmi}^{\alpha\gamma\delta}} + \right. \right. \\ & + \frac{\rho_{ljk}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{ljk}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{ljk}^{\beta\gamma\delta}} + \frac{\rho_{lmkj}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{lmi}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{lmkj}^{\alpha\beta\gamma}} + \frac{\rho_{mkil}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{mkij}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{mkil}^{\alpha\beta\gamma}} + \frac{\rho_{lijm}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{lkim}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{lijm}^{\alpha\gamma\delta}} + \\ & \left. \left. + \frac{\rho_{ikmj}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{lkmj}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\rho_{ikmj}^{\beta\gamma\delta}} \right) \right] - 24\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left. \right\} \quad (2.35) \end{aligned}$$

A passagem de uma segunda discordância pelo mesmo plano de escorregamento produz um APB caracterizado pelo vetor $\mathbf{b} = 2 \times \frac{a_0}{2}[1\bar{1}\bar{1}]$. A configuração de defeito gerada é muito semelhante à do caso $a_0[100](01\bar{1})$ anteriormente discutido. A diferença está na distância envolvida, que faz com que a expressão da energia de excesso devida à introdução do defeito se simplifique, já que os *sub-clusters* que cruzam o plano do defeito não serão mais *sub-clusters* do tetraedro irregular e as correlações correspondentes podem ser aproximadas, portanto, por simples produtos. A energia de excesso será dada por:

$$\begin{aligned}
\Delta U^{2 \times \frac{a_0}{2} [1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})} = & \frac{N}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \left[\left(\rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{jk}^{\alpha\delta} + \rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{il}^{\beta\gamma} + \rho_{ik}^{\alpha\gamma} \rho_{jl}^{\alpha\gamma} + \rho_{jl}^{\beta\delta} \rho_{ik}^{\beta\delta} \right) \right. \right. \\
& + \left(\rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} \rho_k^\delta + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \rho_l^\gamma + \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \rho_i^\beta + \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} \rho_j^\alpha \right) + \\
& \left. \left. + \left(\rho_i^\alpha \rho_{jkl}^{\alpha\gamma\delta} + \rho_j^\beta \rho_{ilk}^{\beta\gamma\delta} + \rho_k^\gamma \rho_{jil}^{\alpha\beta\gamma} + \rho_l^\delta \rho_{jik}^{\alpha\beta\delta} \right) \right] - 12 \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}
\end{aligned} \quad (2.36)$$

Da mesma forma, a terceira discordância produz uma configuração de APB do tipo $3 \times \frac{a_0}{2} [1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})$. A energia de excesso produzida pela introdução deste defeito no cristal será:

$$\begin{aligned}
\Delta U^{3 \times \frac{a_0}{2} [1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})} = & \frac{N}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \left[\left(\rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{kj}^{\alpha\gamma} + \rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{li}^{\beta\delta} + \rho_{ik}^{\alpha\gamma} \rho_{lj}^{\beta\gamma} + \rho_{jl}^{\beta\delta} \rho_{ki}^{\alpha\delta} \right) \right. \right. \\
& + \left(\rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} \rho_k^\alpha + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \rho_l^\beta + \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \rho_i^\delta + \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} \rho_j^\gamma \right) + \\
& \left. \left. + \left(\rho_i^\alpha \rho_{klj}^{\beta\gamma\delta} + \rho_j^\beta \rho_{kli}^{\alpha\beta\delta} + \rho_k^\gamma \rho_{lji}^{\beta\gamma\delta} + \rho_l^\delta \rho_{kji}^{\alpha\gamma\delta} \right) \right] - 12 \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}
\end{aligned} \quad (2.37)$$

No caso da quarta discordância, o vetor de APB retorna as configurações àquelas observadas no cristal perfeito (exceto pela ausência das correlações de curto alcance devidas aos *sub-clusters* que cruzam o plano do defeito). A expressão da energia de excesso produzida pela introdução do defeito no cristal será:

$$\begin{aligned}
\Delta U^{4 \times \frac{a_0}{2} [1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})} = & \frac{N}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \left[\left(\rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{jk}^{\beta\gamma} + \rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{li}^{\alpha\delta} + \rho_{ik}^{\alpha\gamma} \rho_{jl}^{\beta\delta} + \rho_{jl}^{\beta\delta} \rho_{ik}^{\alpha\gamma} \right) \right. \right. \\
& + \left(\rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} \rho_k^\gamma + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \rho_l^\delta + \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \rho_i^\alpha + \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} \rho_j^\beta \right) + \\
& \left. \left. + \left(\rho_i^\alpha \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} + \rho_j^\beta \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} + \rho_k^\gamma \rho_{lji}^{\alpha\beta\delta} + \rho_l^\delta \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \right) \right] - 12 \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}
\end{aligned} \quad (2.38)$$

Por fim, a quinta discordância produz uma configuração de APB semelhante à da primeira, com a exceção da ausência das correlações de curto alcance devidas aos *sub-clusters* que atravessam o plano do defeito. A expressão da energia de excesso devida à introdução do defeito no cristal será dada por:

$$\begin{aligned}
\Delta U^{5 \times \frac{a_0}{2} [1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})} = & \frac{N}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left\{ \left[\left(\rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{kj}^{\beta\delta} + \rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{li}^{\alpha\gamma} + \rho_{ik}^{\alpha\gamma} \rho_{lj}^{\alpha\delta} + \rho_{jl}^{\beta\delta} \rho_{ki}^{\beta\gamma} \right) \right. \right. \\
& + \left(\rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} \rho_k^\beta + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \rho_l^\alpha + \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \rho_i^\delta + \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} \rho_j^\gamma \right) + \\
& \left. \left. + \left(\rho_i^\alpha \rho_{lkj}^{\alpha\beta\delta} + \rho_j^\beta \rho_{lki}^{\alpha\beta\gamma} + \rho_k^\gamma \rho_{lij}^{\alpha\beta\delta} + \rho_l^\delta \rho_{kij}^{\beta\gamma\delta} \right) \right] - 12 \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}
\end{aligned} \quad (2.39)$$

A tensão superficial destes defeitos é obtida pela expressão:

$$\sigma^{m' \times \frac{a_0}{2} [1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})} = \frac{\sqrt{2} \left(\Delta U^{m' \times \frac{a_0}{2} [1\bar{1}\bar{1}](01\bar{1})} \right)}{N(a_0)^2} \quad (2.40)$$

2.2.2 O método do produto escalar - SP-CVM

Como mencionado anteriormente o BC-CVM permite o modelamento de APBs mecânicos que são caracterizados por configurações locais restritas às configurações de equilíbrio do cristal perfeito. Como consequência a energia de excesso devida à introdução do defeito no cristal é uma diferença de energias internas. No caso de APBs térmicos, entretanto, as configurações locais variam alterando a entropia configuracional do sistema. Neste caso, a energia de excesso é uma diferença de energias livres, que devem ser apropriadamente minimizadas. Kikuchi propôs dois métodos, baseados no CVM, destinados à solução deste problema: o S-CVM e o SP-CVM. No S-CVM, o sistema é subdividido em um conjunto de planos paralelos ao plano do defeito e as configurações de equilíbrio são determinadas para cada plano, sujeitas a restrições de compatibilidade com as configurações dos planos vizinhos [60]. Isto leva a um sistema contendo considerável número de equações acopladas a resolver que torna proibitiva a aplicação deste método exceto para casos muito simples.

O SP-CVM, por outro lado, baseia-se em uma idéia inicialmente proposta por Woodbury [66–68] que foi adaptada por Kikuchi para aplicação em conjunto com o CVM [61, 69–72]. O método recebe este nome devido à equação fundamental que deve ser resolvida:

$$\exp\left[\frac{-\sigma \langle uvw \rangle_{\{hkl\}} s_{\{hkl\}}}{k_B T}\right] = \sum_{\mu} (p_{\mu}^I p_{\mu}^{II})^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

Na expressão acima, μ representa uma configuração genérica do plano do defeito e p_{μ}^I e p_{μ}^{II} representam a probabilidade de se encontrar esta configuração em cada um dos dois semi-cristais em distâncias infinitamente longas do plano do defeito (ou seja, nas condições assintóticas de equilíbrio dos cristais). A estrutura da eq.(2.41) lembra a definição do produto escalar entre dois vetores no espaço \mathbb{R}^n , daí o nome adotado para o método. É importante ressaltar, entretanto, que as probabilidades não são vetores no sentido definido pela matemática, portanto esta semelhança deve ser considerada com cautela.

A contribuição do CVM ao método original de Woodbury está na estimativa das probabilidades p_{μ}^I e p_{μ}^{II} a partir de um cálculo de equilíbrio das probabilidades do *cluster* básico. As probabilidades de *sub-cluster no plano do defeito* são, entretanto, necessárias para o cálculo da multiplicidade das configurações e como estas não são idênticas às probabilidades remotas, uma etapa adicional de minimização (neste caso, da tensão superficial) deve ser cumprida.

A formulação inicial do SP-CVM foi aplicada a reticulados bidimensionais na aproximação do par como *cluster* básico [69, 70], na aproximação do quadrado [71] e em *clusters*

básicos mais sofisticados [72]. O reticulado CCC foi igualmente tratado na aproximação do tetraedro, porém apenas para o caso de APBs no plano $\{011\}$ com interações de par no modelo da energia [73]. A aplicação do SP-CVM ao reticulado CCC na aproximação do *cluster* TI para o caso geral incluindo interações de tetraedro foi feita pelo presente autor, em conjunto com R. Kikuchi, em 2000. Este formalismo encontra-se inédito e será, portanto, apresentado a seguir de forma mais detalhada que a utilizada na seção 2.2.1 para a descrição do BC-CVM. Como o procedimento de derivação é consideravelmente mais complexo que no caso do BC-CVM apenas dois casos serão discutidos: ambos de APBs do tipo $\langle uvw \rangle \{001\}$, com $\langle uvw \rangle = a_0 \langle 100 \rangle$ e $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle$. Estes resultados servirão para comparação com os resultados do BC-CVM nos mesmos defeitos e o caso de defeitos nos planos $\{011\}$ são, portanto, dispensáveis.

Exemplo: APBs térmicos em planos $\{001\}$

A Figura 6 apresenta a projeção esquemática de um cristal CCC contendo um APB no plano (001) ao longo da direção $[0\bar{1}0]$. Como se pode observar, planos (001) individuais não são invariantes por translação no plano da figura: se um plano é formado por átomos dos vértices do cubo, o seguinte será formado por átomos do centro (e vice versa). A invariância translacional dos planos na direção perpendicular ao plano do APB é essencial na estrutura da prova apresentada em [61], que é válida para todos os casos investigados por Kikuchi [69–73]. Desta forma faz-se necessário reavaliar a validade da prova original para o caso de APBs no plano $\{001\}$ e esta prova encontra-se reproduzida no Apêndice A. Para tanto definimos um objeto que é invariante por translação. Neste caso um conjunto de dois planos adjacentes, que define o que chamamos de uma **camada**. A figura apresenta ainda o esquema de identificação das camadas que será utilizada na reavaliação da prova (no Apêndice A).

A Figura 7 apresenta a projeção na direção $[0\bar{1}0]$ da camada (001) no reticulado CCC. Esta figura será utilizada para demonstrar como as multiplicidades de *cluster* e de *sub-cluster* podem ser determinadas. Primeiramente consideramos o número total de pontos (ou seja, átomos) contidos na camada: por simples inspeção verificamos que cada plano (001) contem N átomos, de onde concluímos que $q^{\text{ponto}} = 2$.

O número de tetraedros pode ser determinado da mesma forma. Cada tetraedro dos sistema pode ser caracterizado pelas direções das ligações de segundos vizinhos e pela orientação do triângulo isósceles (para cima, \uparrow ou para baixo, \downarrow). A figura apresenta dois tetraedros: à esquerda temos um tetraedro $\uparrow [010] - [100]$ (o símbolo “+” representa a aresta do tetraedro ao longo do vetor $a_0[010]$) e à direita um tetraedro $\downarrow [0\bar{1}0] - [100]$ (o símbolo “•” representa a aresta do tetraedro ao longo do vetor $a_0[010]$). Por inspeção é possível verificar que cada ponto de reticulado da camada é compartilhado por quatro tetraedros (com arestas ao longo de $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$ e $[0\bar{1}0]$), cada tetraedro, entretanto, é formado por quatro átomos, desta forma $q^{TI} = q^{\text{ponto}} = 2$. O número de coordenação dos demais *sub-clusters* são obtidos da mesma forma. A tabela 2 apresenta o número de coordenação do *cluster* TI e de seus *sub-clusters* em uma camada de planos $\{001\}$ em

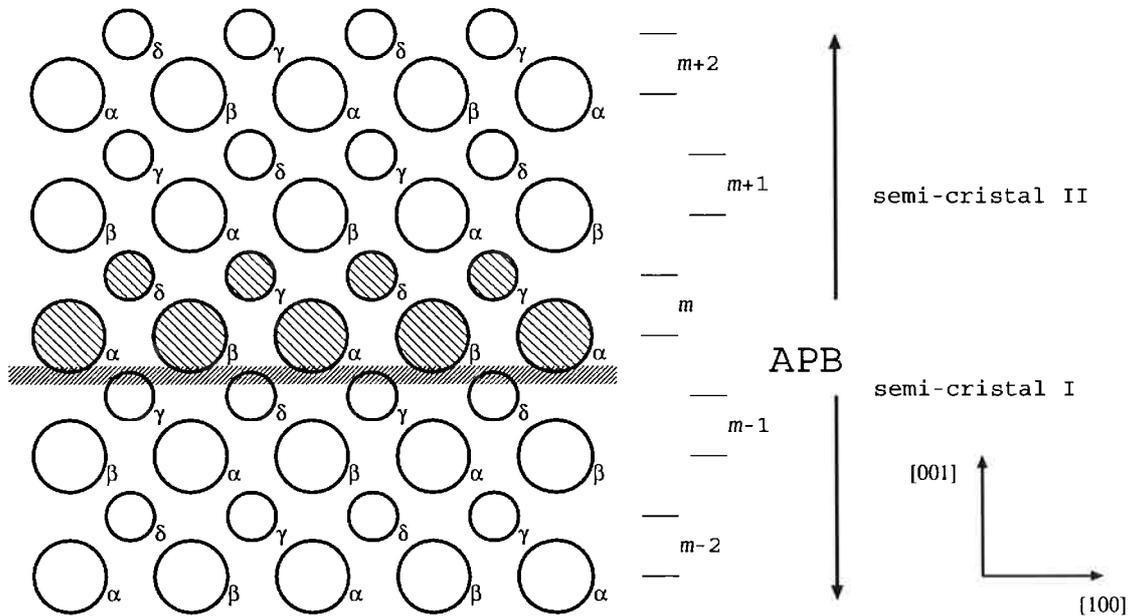


Figura 6: Representação esquemática da projeção ao longo da direção $[0\bar{1}0]$ de um cristal CCC contendo um APB no plano (001). Círculos maiores representam átomos situados no plano da figura (átomos dos “vértices” do cubo), enquanto que círculos menores representam átomos situados a uma distância de $-\frac{1}{2}a_0$ abaixo do plano da figura (átomos dos “centros” do cubo). As linhas do lado direito da figura representam a sub-divisão do cristal em “camadas” paralelas ao plano do APB

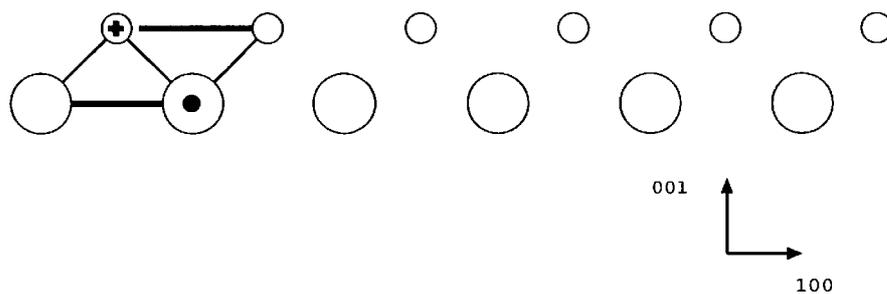


Figura 7: Projeção de uma camada de planos (001) do reticulado CCC ao longo da direção $[0\bar{1}0]$. Os círculos maiores representam átomos dos vértices dos cubos, enquanto que os círculos menores representam átomos localizados nos centros dos cubos (ao longo de $\frac{a_0}{2}[11\bar{1}]$). Estão representadas na figura dois tetraedros (linhas finas para ligações entre primeiros vizinhos, linhas grossas para ligações entre segundos vizinhos, “+” representa uma ligação entre segundos vizinhos ao longo do vetor $a_0[010]$ e “•” representa uma ligação entre segundos vizinhos ao longo do vetor $a_0[0\bar{1}0]$).

Tabela 2: Número de coordenação dos *sub-clusters* do *cluster* TI em uma camada 001

<i>sub-cluster</i> (ξ)	q^ξ
Ponto	2
P-1	4
P-2	4
IsoTr	8
TI	2

reticulados CCC.

Com o auxílio destes números de coordenação podemos escrever, com o auxílio da técnica dos CCFs [54], a entropia de uma camada $\{001\}$ no reticulado CCC na aproximação TI de $2N$ átomos, S_c :

$$\exp \left[\frac{S_c}{k_B} \right] = (W_{\text{ponto}})^2 (G_{P-1})^4 (G_{P-2})^4 (G_{\text{IsoTr}})^8 (G_{\text{TI}})^2 \quad (2.42)$$

onde, W_{ponto} corresponde ao número de configurações devidas aos *sub-clusters* dos pontos α , β , γ e δ que é dado por:

$$W_{\text{ponto}} = \frac{N!}{\prod_i (N_i^\alpha!)^{\frac{1}{4}} \prod_j (N_j^\beta!)^{\frac{1}{4}} \prod_k (N_k^\gamma!)^{\frac{1}{4}} \prod_l (N_l^\delta!)^{\frac{1}{4}}} \quad (2.43)$$

Como os produtórios se repetem com bastante freqüência nas expressões do CVM, Kikuchi propôs escrever a eq.(2.43) utilizando uma notação simplificada:

$$W_{\text{ponto}} = \frac{N!}{(\{\alpha\}_N)^{\frac{1}{4}} (\{\beta\}_N)^{\frac{1}{4}} (\{\gamma\}_N)^{\frac{1}{4}} (\{\delta\}_N)^{\frac{1}{4}}} \equiv \frac{N!}{\{\text{ponto}\}_N} \quad (2.44)$$

O símbolo $\{\xi\}_N$ é definido para o *sub-cluster* ξ que apresenta configuração $\{m\}$, como:

$$\{\xi\}_N \equiv \prod_{\{m\}} N_{\{m\}}^\xi! \equiv \prod_{\{m\}} (N \rho_{\{m\}}^\xi)! \quad (2.45)$$

Os símbolos G_ξ representam os CCFs para o *sub-cluster* ξ . Sua definição e a metodologia para deduzi-las pode ser encontrada na ref. [54]. O Apêndice C reproduz a dedução do CCF para o par de primeiros vizinhos, cuja expressão é:

$$G_{P-1} = \frac{\{\text{ponto}\}_N^2}{N! \{P-1\}_N} \quad (2.46)$$

Os demais CCFs necessários para completar a equação 2.42 são dados por [54]:

$$G_{P-2} = \frac{\{ponto\}_N^2}{N! \{P-2\}_N} \quad (2.47a)$$

$$G_{IsoTr} = \frac{N! \{P-1\}_N^2 \{P-2\}_N}{\{ponto\}_N^3 \{IsoTr\}_N} \quad (2.47b)$$

$$G_{TI} = \frac{\{ponto\}_N^4 \{IsoTr\}_N^4}{N! \{P-1\}_N^4 \{P-2\}_N^2 \{TI\}_N} \quad (2.47c)$$

Desta forma a equação 2.42 pode ser reescrita em função das probabilidades de *cluster* e de *sub-clusters* como:

$$\exp \left[\frac{S_c}{k_B} \right] = \frac{\{P-1\}_N^4}{\{ponto\}_N^2 \{TI\}_N^2} \quad (2.48)$$

Podemos agora reescrever a equação 2.41 com base nas probabilidades de *cluster* como:

$$\exp \left[\frac{-N\sigma^{<uvw>(001)} s^{001}}{k_B T} \right] = \sum_{ijkl} W_{ijkl} \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right) \left[P^I \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right) P^{II} \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.49)$$

onde $\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}$ representa a distribuição de probabilidades de *cluster* na camada correspondente ao defeito e $W_{ijkl} \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right)$ corresponde ao número de configurações que a camada de planos (001) pode apresentar, compatível com a distribuição $\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}$.

A expressão de $W_{ijkl} \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right)$ pode ser obtida da identidade:

$$S_c = -k_B \left[\ln \prod_{ijkl} W_{ijkl} \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right) \right] \quad (2.50)$$

conforme a argumentação apresentada por Kikuchi [73], a expressão para $W_{ijkl} \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right)$ pode ser deduzida a partir da identidade apresentada na eq.(2.50):

$$W_{ijkl} \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right) \equiv \left[\left(\frac{N!}{\{ponto\}_N} \right)^2 \left(\frac{N!}{\{P-1\}_N} \right)^{-4} \left(\frac{N!}{\{TI\}_N} \right)^2 \right]_{conf. \in \{ijkl\}} \quad (2.51)$$

onde " $conf. \in \{ijkl\}$ " implica que os termos da expressão entre colchetes assumem índices contidos no conjunto de índices $\{ijkl\}$, por exemplo:

$$[\{ponto\}_N]_{conf. \in \{ijkl\}} = (N\bar{\rho}_i^\alpha)! (N\bar{\rho}_j^\beta)! (N\bar{\rho}_k^\gamma)! (N\bar{\rho}_l^\delta)! \quad (2.52)$$

A expressão para a determinação de $p^I \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right)$ é obtida através de um argumento heurístico. Consideremos a expressão 2.44. Ela representa o número de configurações que podem ser montadas posicionando n espécies em N pontos de um reticulado seguindo a distribuição de probabilidade dada por $\{x_i\}$. Alternativamente, e em um estado de equilíbrio, esta mesma quantidade pode ser identificada com a probabilidade de se encontrar a espécie i em N pontos do reticulado seguindo a distribuição de probabilidades $\{x_i^I\}$, ou seja:

$$P_{ponto} = \prod_i (x_i^I)^{N\bar{x}_i} \quad (2.53)$$

Utilizando esta interpretação, e considerando que $p^I \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right)$ representa a probabilidade de que uma camada seja encontrada no semi-cristal I obedecendo a distribuição de probabilidades $\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}$ teremos:

$$\begin{aligned} p^I \left(\left\{ \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\} \right) &= \prod_i \left(\rho_i^{\alpha,I} \right)^{\frac{N\bar{\rho}_i^\alpha}{2}} \prod_j \left(\rho_j^{\beta,I} \right)^{\frac{N\bar{\rho}_j^\beta}{2}} \prod_k \left(\rho_k^{\gamma,I} \right)^{\frac{N\bar{\rho}_k^\gamma}{2}} \prod_l \left(\rho_l^{\delta,I} \right)^{\frac{N\bar{\rho}_l^\delta}{2}} \\ &\quad \prod_{ijkl} \left(\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta,I} \right)^{2N\bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \prod_{ik} \left(\rho^{\alpha\gamma,I} \right)^{-N\bar{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma}} \\ &\quad \prod_{jk} \left(\rho_{jk}^{\beta\gamma,I} \right)^{-N\bar{\rho}_{jk}^{\beta\gamma}} \prod_{il} \left(\rho_{il}^{\alpha\delta,I} \right)^{-N\bar{\rho}_{il}^{\alpha\delta}} \prod_{jl} \left(\rho_{jl}^{\beta\delta,I} \right)^{-N\bar{\rho}_{jl}^{\beta\delta}} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Com o uso desta expressão (e da análoga, desenvolvida para o semi-cristal II), podemos escrever a expressão da tensão superficial do APB $\langle uvw \rangle \{001\}$ como:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{\langle uvw \rangle \{001\}}}{k_B T} &= 2 \sum_{ijkl} \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \ln \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_i \bar{\rho}_i^\alpha \ln \bar{\rho}_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_j \bar{\rho}_j^\beta \ln \bar{\rho}_j^\beta + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_k \bar{\rho}_k^\gamma \ln \bar{\rho}_k^\gamma + \frac{1}{2} \sum_l \bar{\rho}_l^\delta \ln \bar{\rho}_l^\delta - \sum_{ik} \bar{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} \ln \bar{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} \\ &\quad - \sum_{jk} \bar{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} \ln \bar{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} - \sum_{il} \bar{\rho}_{il}^{\alpha\delta} \ln \bar{\rho}_{il}^{\alpha\delta} - \sum_{jl} \bar{\rho}_{jl}^{\beta\delta} \ln \bar{\rho}_{jl}^{\beta\delta} + \quad (2.55) \\ &\quad - 2 \sum_{ijkl} \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \ln \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{1}{2} \sum_i \bar{\rho}_i^\alpha \ln \bar{\rho}_i^\alpha - \frac{1}{2} \sum_j \bar{\rho}_j^\beta \ln \bar{\rho}_j^\beta + \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_k \bar{\rho}_k^\gamma \ln \bar{\rho}_k^\gamma - \frac{1}{2} \sum_l \bar{\rho}_l^\delta \ln \bar{\rho}_l^\delta + \sum_{jk} \bar{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} \ln \bar{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} + \\ &\quad + \sum_{ik} \bar{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} \ln \bar{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} + \sum_{il} \bar{\rho}_{il}^{\alpha\delta} \ln \bar{\rho}_{il}^{\alpha\delta} + \sum_{jl} \bar{\rho}_{jl}^{\beta\delta} \ln \bar{\rho}_{jl}^{\beta\delta} + \\ &\quad + \frac{\bar{\lambda}}{k_B T} \left(1 - \sum_{ijkl} \bar{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) \end{aligned}$$

onde $\check{\rho}_m^\xi = (\rho_m^{\xi,I} \rho_m^{\xi,II})^{\frac{1}{2}}$ é uma notação abreviada que representa a raiz quadrada do produto das probabilidades do *sub-cluster* ξ nos dois semi-cristais e $\bar{\lambda}$ representa o multiplicador de Lagrange da restrição de normalização para as probabilidades de *clusters* na camada correspondente ao APB.

A minimização da tensão superficial é feita derivando-se a expressão 2.55 em relação às probabilidades de *cluster* na camada:

$$\begin{aligned} \frac{s^{\{001\}}}{k_B T} \frac{\partial \sigma^{\langle uvw \rangle \{001\}}}{\partial \check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \equiv & \exp \left\{ \frac{1}{2k_B T} \bar{\lambda} \right\} + 2 \ln \left(\check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \ln \left(\check{\rho}_i^\alpha \check{\rho}_j^\beta \check{\rho}_k^\gamma \check{\rho}_l^\delta \right) - \ln \left(\check{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} \check{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} \check{\rho}_{il}^{\alpha\delta} \check{\rho}_{jl}^{\beta\delta} \right) \\ & - 2 \ln \left(\check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) - \frac{1}{2} \ln \left(\check{\rho}_i^\alpha \check{\rho}_j^\beta \check{\rho}_k^\gamma \check{\rho}_l^\delta \right) + \\ & + \ln \left(\check{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} \check{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} \check{\rho}_{il}^{\alpha\delta} \check{\rho}_{jl}^{\beta\delta} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

Por fim, a aplicação do NIM ao problema resulta em:

$$\bar{\Xi}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \exp \left(\frac{1}{2k_B T} \bar{\lambda} \right) \check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\left(\check{\rho}_i^\alpha \check{\rho}_j^\beta \check{\rho}_k^\gamma \check{\rho}_l^\delta \right)^{\frac{1}{4}} \left(\check{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} \check{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} \check{\rho}_{il}^{\alpha\delta} \check{\rho}_{jl}^{\beta\delta} \right)}{\left(\check{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} \check{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} \check{\rho}_{il}^{\alpha\delta} \check{\rho}_{jl}^{\beta\delta} \right) \left(\check{\rho}_i^\alpha \check{\rho}_j^\beta \check{\rho}_k^\gamma \check{\rho}_l^\delta \right)^{\frac{1}{4}}} \quad (2.57)$$

onde $\bar{\Xi}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ é a função auxiliar do NIM, já definida na seção 2.1.5, mas desta vez referente à distribuição $\left\{ \check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right\}$.

As probabilidades de *cluster* e a tensão superficial do defeito são obtidas por meio de:

$$\bar{\Gamma} \equiv \sum_{ijkl} \bar{\Xi}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2.58a)$$

$$\check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \frac{\bar{\Xi}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\bar{\Gamma}} \quad (2.58b)$$

$$\sigma^{\langle uvw \rangle \{011\}} s^{\{011\}} = \bar{\lambda} = k_B T \ln \bar{\Gamma} \quad (2.58c)$$

O vetor característico do defeito definirá a forma das constantes¹⁰ $\check{\rho}_m^\xi$: por exemplo, para vetores da estrela $\mathbf{b} = a_0 \langle 100 \rangle$, e assumindo que o semi-cristal I permaneça fixo, teremos uma correspondência entre sub-reticulados da forma $\alpha \leftrightarrow \beta$, $\gamma \leftrightarrow \delta$ (ou seja, o sub-reticulado α no semi-cristal I corresponde a um sub-reticulado β no semi-cristal II e vice-versa, assim como um sub-reticulado γ no semi-cristal I corresponde a

¹⁰Estas probabilidades são resultado de um cálculo de equilíbrio para o cristal perfeito, portanto, dependem apenas dos parâmetros T e $\{\mu_i^*\}$, permanecendo constantes durante a minimização da tensão superficial

um sub-reticulado δ no semi-cristal II e vice-versa). Desta forma as constantes tomarão a forma:

$$\check{\rho}_i^\alpha = \left(\rho_i^\alpha \rho_i^\beta \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_j^\beta = \left(\rho_j^\beta \rho_j^\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.59a)$$

$$\check{\rho}_k^\gamma = \left(\rho_k^\gamma \rho_k^\delta \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_l^\delta = \left(\rho_l^\delta \rho_l^\gamma \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.59b)$$

$$\check{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} = \left(\rho_{ik}^{\alpha\gamma} \rho_{ik}^{\beta\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} = \left(\rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{jk}^{\alpha\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.59c)$$

$$\check{\rho}_{il}^{\alpha\delta} = \left(\rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{il}^{\beta\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_{jl}^{\beta\delta} = \left(\rho_{jl}^{\beta\delta} \rho_{jl}^{\alpha\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.59d)$$

$$\check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \left(\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{jikl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.59e)$$

Da mesma forma, o vetor correspondente à estrela $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle$ produz a seguinte correspondência de sub-reticulados entre os semi-cristais I e II: $\alpha \rightarrow \gamma$, $\beta \rightarrow \delta$, $\gamma \rightarrow \beta$ e $\delta \rightarrow \alpha$, que leva a:

$$\check{\rho}_i^\alpha = \left(\rho_i^\alpha \rho_i^\gamma \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_j^\beta = \left(\rho_j^\beta \rho_j^\delta \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.60a)$$

$$\check{\rho}_k^\gamma = \left(\rho_k^\gamma \rho_k^\beta \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_l^\delta = \left(\rho_l^\delta \rho_l^\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.60b)$$

$$\check{\rho}_{ik}^{\alpha\gamma} = \left(\rho_{ik}^{\alpha\gamma} \rho_{ki}^{\beta\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_{jk}^{\beta\gamma} = \left(\rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{kj}^{\beta\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.60c)$$

$$\check{\rho}_{il}^{\alpha\delta} = \left(\rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{li}^{\alpha\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \check{\rho}_{jl}^{\beta\delta} = \left(\rho_{jl}^{\beta\delta} \rho_{lj}^{\alpha\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.60d)$$

$$\check{\rho}_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \left(\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{lkij}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.60e)$$

O formalismo desenvolvido acima será aplicado na seção 4.1 para a investigação da termodinâmica de contornos de anti-fase em aluminetos de ferro.

3 SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS

Como discutido no capítulo 1, um dos aspectos fundamentais do modelamento de defeitos cristalinos é a necessidade de se garantir que a simulação realizada seja uma representante legítima do *ensemble* correspondente ao defeito. No caso do estudo de defeitos puntiformes (lacunas ou átomos de anti-sítio) por métodos atomísticos isto é particularmente crítico: uma lacuna é um átomo **retirado** do bloco cristalino, enquanto que um átomo de anti-sítio é um átomo estranho que é introduzido em uma posição não usual no reticulado. A comparação da energia do bloco perfeito e do bloco contendo o defeito fornece, a princípio, a energia de formação do defeito, porém uma análise mais cuidadosa mostra que parte da variação de energia se refere à variação do número de átomos contidos no bloco, ou seja, há uma parcela da energia que é relativa à contribuição do potencial químico do átomo que foi retirado do sistema. Este fato foi apontado por Fähnle em suas publicações sobre o estudo da energia de defeitos puntiformes em aluminetos de ferro por métodos de primeiros princípios [74–76]. Este autor corrige de forma parcial a contribuição do termo de potencial químico do defeito por meio de uma constante (uma estimativa do potencial químico do átomo na composição do bloco). Isto se faz necessário nos seus cálculos em função das particularidades do cálculo de primeiros princípios realizado que não permite o uso de blocos extensos na simulação.

Tal procedimento pode ser justificado perante as condições do cálculos deste autor, mas é passível de crítica pois a variação do potencial químico dos componentes com a composição é fortemente não-linear, principalmente próximo à composição estequiométrica dos super-reticulados [18] onde os cálculos são normalmente realizados. Desta forma qualquer estimativa do potencial químico dos componentes pode introduzir erros sistemáticos na determinação da energia dos defeitos.

No caso de complexos de defeitos isto se torna mais crítico ainda, pois o menor complexo é formado por dois defeitos puntiformes e o controle da estimativa do termo relativo ao potencial químico na simulação torna-se impraticável. No presente trabalho este problema será solucionado por meio de uma estratégia inovadora, que se torna viável em função da possibilidade de se trabalhar com blocos cristalinos contendo muitos átomos no EAM. Os blocos serão simulados com um número adequado de defeitos (lacunas e átomos de anti-sítio) que permanecerá constante para todas as simulações. A referência para a energia será dada pela configuração onde todos os defeitos se encontram suficientemente distantes uns dos outros, de tal forma que a interação entre eles possa ser desprezada. As simulações individuais serão realizadas trazendo-se ao centro do bloco

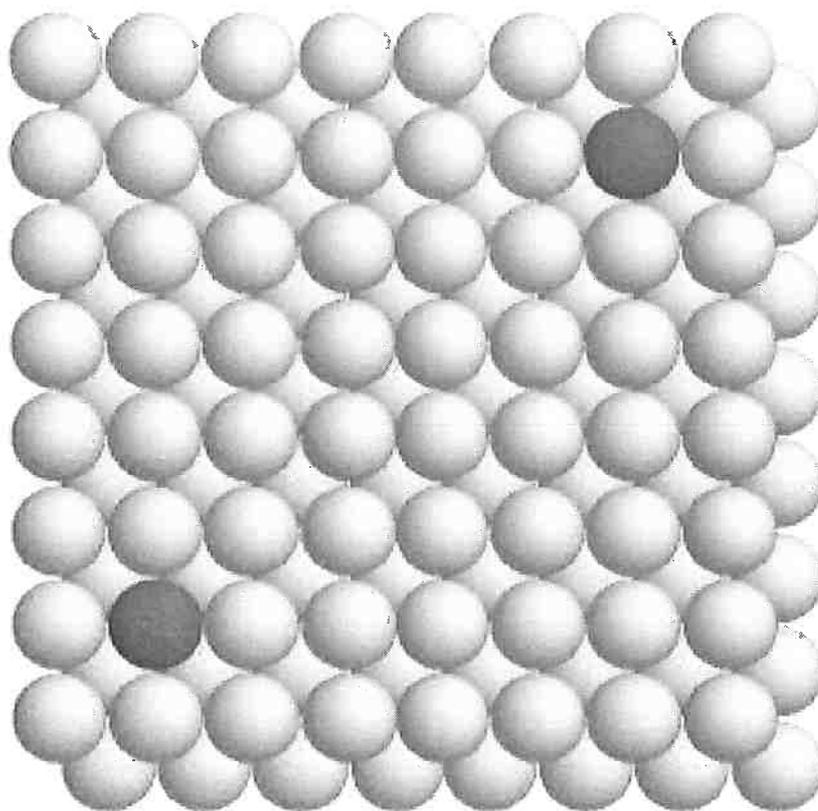


Figura 8: Exemplo de configuração correspondente ao estado de referência (com energia U_0) para o cálculo da energia de interação entre defeitos puntiformes em um cálculo EAM.

os defeitos cujas interações deseja-se determinar. Desta forma todas as simulações são realizadas com o mesmo número de átomos, garantindo que as energias dos dois estados podem ser comparadas diretamente, sem a necessidade de computar a parcela devida ao potencial químico. As energias de interação (medidas como a diferença de energia do cristal, $\Delta U^{\xi\zeta}$, contendo os defeitos ξ e ζ em interação, $U^{\xi\zeta}$ e do estado de referência, com os defeitos suficientemente afastados, U_0 :

$$\Delta U^{\xi\zeta} = U^{\xi\zeta} - U_0 \quad (3.1)$$

A Figura 8 representa esquematicamente a situação correspondente ao estado de referência do cálculo. Nesta figura está representada a projeção ao longo da direção $[010]$ de um bloco cristalino contendo dois defeitos (representados como átomos com uma tonalidade cinza escura) separados por uma distância suficientemente grande para que a interação entre os dois possa ser ignorada. A energia deste bloco é, por definição U_0 .

A Figura 9, por sua vez representa a situação correspondente ao complexo de defeitos (neste caso, um par alinhado ao longo da direção $[100]$), ou seja, na situação em que os dois defeitos interagem. A comparação com a Figura 8 deixa claro que os dois blocos contém o mesmo número de átomos de cada espécie. A situação real das simulações é

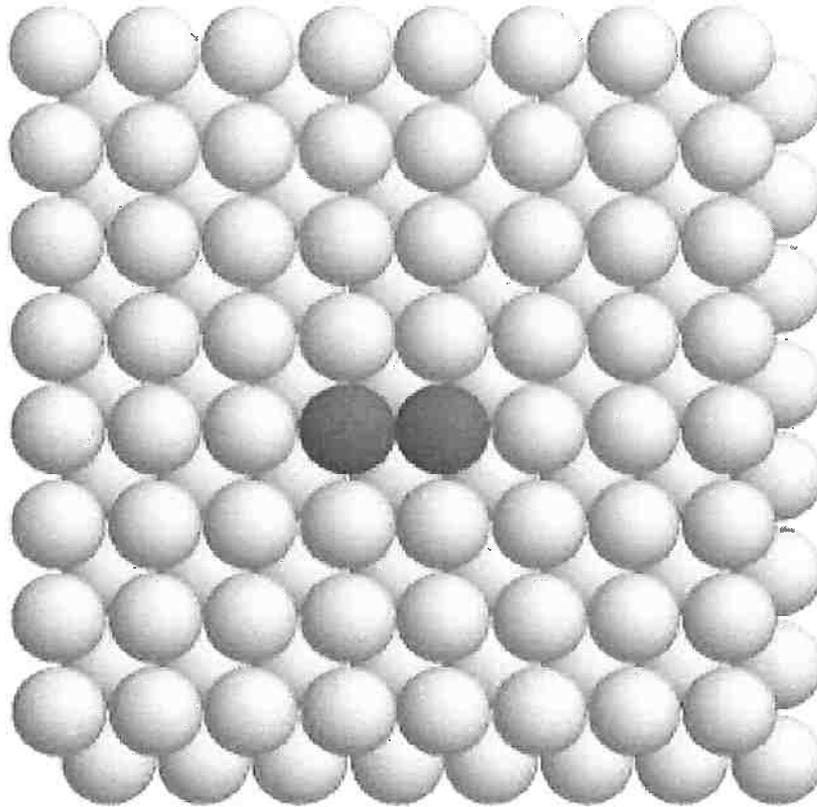


Figura 9: Exemplo de bloco cristalino usado no EAM contendo dois defeitos interagentes (no presente caso, um par orientado ao longo da direção $[100]$).

consideravelmente mais complexa (contendo mais átomos de anti-sítio e lacunas), porém o princípio é o mesmo.

Para acomodar os defeitos não interagentes blocos maiores que os usualmente utilizados em simulações por EAM foram adotados no presente cálculo. Para o caso de blocos simulando os compostos A2 (Fe) e B2 (FeAl) adotaram-se blocos contendo 26800 átomos, para o caso de blocos simulando o composto D0₃ (Fe₃Al), que possui uma célula unitária com parâmetro de rede $2a_0$, adotaram-se blocos contendo 40320 átomos. Os potenciais utilizados para simular as interações entre átomos de Fe e Al, bem como os funcionais de imersão, foram adotados da referência [41]. Os cálculos foram executados com o programa STATICS, desenvolvido por Pasianot et al. [77] e cedido por D. Farkas (Virginia Technological Institute and State University, Blacksburg-VA, EEUU). Como descrito anteriormente os blocos cristalinos foram construídos contendo o número adequado de defeitos, suficiente para simular todos os complexos de defeitos investigados em cada composto. Estes defeitos são mantidos distantes uns dos outros, exceto para aqueles cuja interação se deseja estudar. As configurações locais são relaxadas até que o equilíbrio estático seja obtido. A energia do bloco é então comparada com a energia do bloco de referência. Caso a energia do bloco incremente com a aproximação dos defeitos a interação será repulsiva, indicando que o complexo é instável, caso contrário teremos

uma interação atrativa e o complexo será metaestável¹.

3.1 Definições e nomenclatura

3.1.1 Pares de defeitos

Os defeitos puntiformes serão denotados pelo símbolo X_Y , onde $X = La, Fe, Al$ representa o tipo de defeito ($La =$ lacuna, $Fe, Al =$ defeitos de anti-sítio) e $Y = Fe, Al$ representa a ocupância original do sub-reticulado. Para o caso do composto Fe_3Al , que pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, há duas posições não equivalente para os átomos de ferro nas posições de Wycoff $4b (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, contendo quatro átomos de ferro e quatro átomos de alumínio na primeira esfera de coordenação, e $8c (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, contendo oito átomos de ferro na primeira esfera de coordenação. Estas posições serão denotadas por Fe_I e Fe_{II} respectivamente. Para o caso do composto $A_2(Fe)$ não há sentido em se falar sobre sub-reticulados. Neste caso o defeito Al_{Fe} representa um átomo de alumínio dissolvido substitucionalmente no reticulado do ferro.

Como será demonstrado na seção 4.2 os parâmetros que caracterizam o comportamento dos complexos de defeitos puntiformes são a distância de separação entre os defeitos e a direção cristalina na qual eles se alinham². A distância será descrita com base na ordem da esfera de coordenação que um dos defeitos ocupa relativamente ao outro, posicionado no centro do bloco cristalino por conveniência. A esfera de coordenação será representada em formato contraído, por exemplo, $1ec$ para a primeira esfera, $2ec$ para a segunda etc. Os resultados dos cálculos serão graficamente representados em função da esfera de coordenação para permitir a comparação das tendências relativas aos diferentes compostos. A Tabela 3 apresenta a correspondência entre a distância geométrica de separação entre os defeitos e a esfera de coordenação, assim como a direção de alinhamento do par.

Os pares serão representados pelo binômio $X_Y - X'_Y$, e pela esfera de coordenação que cada elemento ocupa em relação ao outro. Esta notação, em conjunto com a Tabela 3, permite caracterizar completamente o par de defeitos.

3.1.2 Defeitos triplos

Defeitos triplos são complexos formados por três defeitos puntiformes. A existência de defeitos triplos é postulada em alguns intermetálicos com estrutura B2 próximo à estequiometria ideal [78]. A argumentação para a existência destes defeitos está baseada na observação experimental de que, devido à energia de formação dos defeitos puntiformes, os mesmos são diferentes para ligas hipo- e hiper-estequiométricas (átomos de anti-sítio

¹Obviamente a configuração **estável** do sistema é o cristal **sem** os defeitos.

²Entende-se este alinhamento como sendo dado pela direção de uma linha imaginária que passa pelo centro geométrico dos dois defeitos puntiformes que formam o par.

Tabela 3: Correspondência entre esfera de coordenação, direção do alinhamento do par e distância geométrica em complexos de defeitos puntiformes super-reticulados baseados no reticulado CCC (as distâncias estão normalizadas relativamente à distância entre primeiros vizinhos r_{1ec} , que, por sua vez se relaciona com o parâmetro de rede como $r_{1ec} = \frac{\sqrt{2}a_0}{2}$ para os compostos com estrutura A2 e B2 e $r_{1ec} = \frac{\sqrt{2}a_0}{4}$ para o composto com estrutura D0₃).

Esfera de coordenação, ec	Direção de alinhamento	Distância de separação
1	$\langle 111 \rangle$	1,000
2	$\langle 100 \rangle$	1,155
3	$\langle 110 \rangle$	1,633
4	$\langle 311 \rangle$	1,915
5	$\langle 111 \rangle$	2,000
6	$\langle 100 \rangle$	2,309
7	$\langle 331 \rangle$	2,517

do tipo Fe_{Al} no primeiro caso e lacunas La_{Al} no segundo): para acomodar os dois tipos de defeito em ligas equiatômicas mantendo a razão estequiométrica inalterada com o aumento na temperatura é necessário que sejam criadas duas lacunas para cada átomo de anti-sítio formado [79]. É interessante notar que este argumento baseia-se apenas em um balanço de massa e que este pode ser obedecido mesmo se os três defeitos não estiverem correlacionados (por exemplo, os defeitos podem ser formados em diferentes posições do cristal, provavelmente distantes umas das outras, não formando um “defeito triplo” no sentido discutido no presente trabalho.

Uma situação diferente, entretanto, é encontrada na atomística da difusão destes materiais. Neste caso os defeitos precisam interagir (em outras palavras, trocar de posição) para resultar no transporte de massa. Isto leva necessariamente a configurações onde os defeitos estejam localizados na primeira ou na segunda esfera de coordenação relativamente uns aos outros. Dos três mecanismos de difusão postulados para explicar a difusão em super-reticulados B2 próximos à estequiometria ideal [79], dois envolvem defeitos tripos em um estágio intermediário do processo de difusão:

- o mecanismo de ponte anti-estrutural (ASB, “Anti-structure Bridge mechanism”) e
- o mecanismo de defeito triplo (TRD, “Triple defect mechanism”).

A Figura 10 representa esquematicamente o mecanismo ASB. O transporte de ferro, neste caso ocorre ao longo do vetor $a_0[1\bar{1}1]$ entre as configurações apresentadas em (a) e (c). O estágio intermediário, mostrado em (b), é caracterizado pelo defeito triplo $Fe_{Al} - La_{Fe} - Fe_{Al}$, que se forma e em seguida é destruído [79].

O mecanismo TRD está representado esquematicamente na Figura 11. No estado inicial a liga contém um par $La_{Fe} - La_{Al}$ (fig. 11a). Este reage com um átomo de ferro

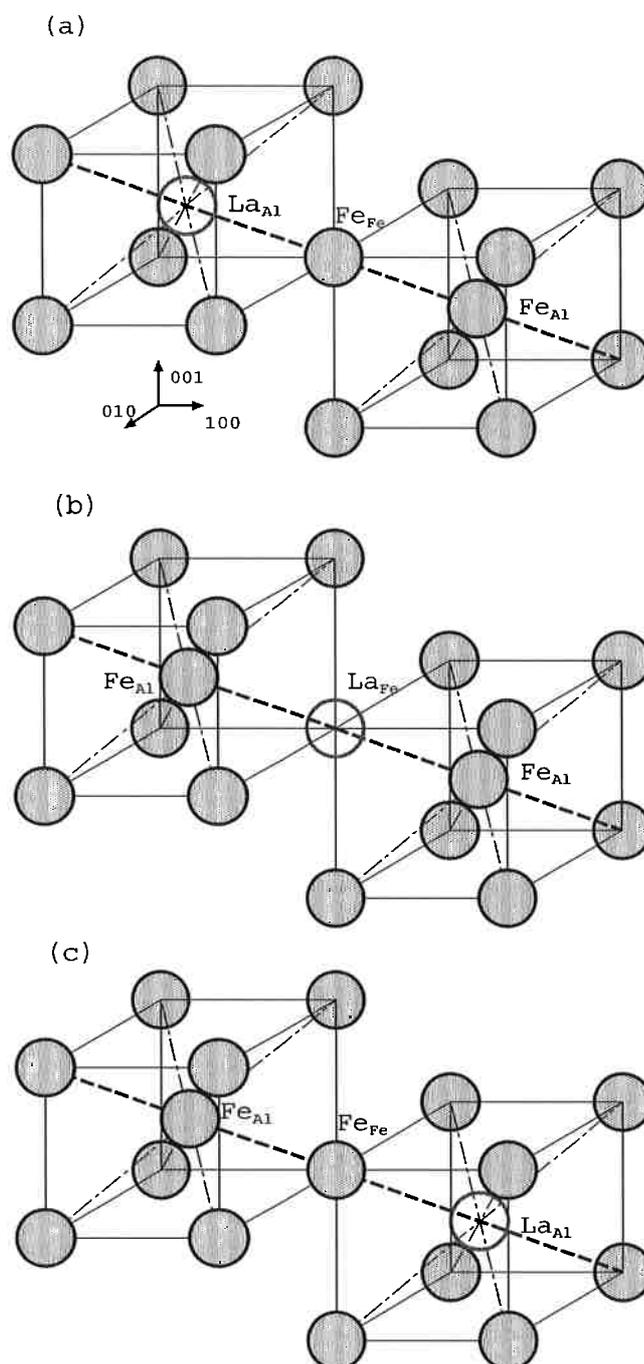


Figura 10: Representação esquemática do mecanismo ASB de difusão em intermetálicos com a estrutura B2. Em (a) está representado o estado inicial do sistema, contendo uma lacuna em sítio de alumínio e um átomo de anti-sítio Fe_{Al} não correlacionados. A configuração apresentada em (b) representa o estágio intermediário, onde se forma o defeito triplo $Fe_{Al} - La_{Fe} - Fe_{Al}$. A configuração apresentada em (c) representa o estágio final, que é semelhante a (a), com a diferença que houve a transferência efetiva de um átomo de ferro ao longo do vetor $a_0[1\bar{1}1]$, esta direção está representada na figura como uma linha tracejada grossa.

em seu próprio sub-reticulado, formando um defeito triplo $La_{Fe} - Fe_{Al} - La_{Fe}$ (fig. 11b). No salto seguinte o par de lacunas se reforma, resultando na transferência líquida de um átomo de alumínio ao longo do vetor $a_0[100]$ (fig. 11c). O mecanismo TRD leva ao acoplamento dos fluxos de difusão das espécies na liga [79].

Evidências experimentais para a existência de defeitos triplos em intermetálicos com a estrutura B2, determinadas diretamente pela técnica de aniquilação de pósitrons ou indiretamente pelo estudo de recuperação e interdifusão nestes materiais, foram obtidas para os compostos CoGa [80], NiAl [81–83], PdIn [84], (Ni,Fe)Al [85] e FeAl [9,86]. Considerações teóricas também sustentam a existência de defeitos triplos em aluminetos de níquel [87,88] e em CoPt [89]. O papel que os defeitos triplos representam no composto FeAl, entretanto, é mais controverso. Cálculos termodinâmicos recentemente publicados pelo grupo de Viena [90] sugerem que a concentração de defeitos em B2 FeAl é similar para os quatro tipos de defeitos puntiformes (La_{Fe} , La_{Al} , Fe_{Al} e Al_{Fe}) e que não haveria, portanto, a necessidade de se invocar o conceito de defeitos triplo para explicar a difusão nos aluminetos de ferro. Este panorama é compatível com resultados experimentais obtidos por aniquilação de pósitrons [14,91] e por espectroscopia Mößbauer [92].

Do exposto acima, fica claro que uma dúvida considerável persiste quanto à existência e importância de defeitos triplos em aluminetos de ferro. Diferentemente do caso dos pares de defeitos puntiformes, tratado na seção 3.1.1, um estudo sistemático de todas as configurações de três defeitos não é possível em função de seu grande número. A apresentação dos resultados ficará limitada, portanto, a uma série de configurações que, durante as simulações, apresentaram características peculiares (como por exemplo, estabilidade ou instabilidade maior que a comum para as outras configurações).

O procedimento utilizado para a simulação de defeitos triplos é equivalente ao usado para pares de defeitos (seção 3.1.1):

1. três defeitos isolados (digamos ξ , ζ e ψ) são escolhidos dentre os defeitos não interagentes do bloco de referência (com energia U_0) e são posicionados próximo ao centro do bloco, tal que eles passem a interagir,
2. o funcional do EAM é minimizado, resultando na energia $U^{\xi\zeta\psi}$,
3. a energia de interação para os três defeitos é calculada, assim como no caso dos pares de defeitos,

$$\Delta U^{\xi\zeta\psi} = U^{\xi\zeta\psi} - U_0 \quad (3.2)$$

4. cada defeito triplo, entretanto, é composto por três pares de defeitos, que contribuem para a energia de interação, o que leva à definição da energia de interação de excesso ($\varepsilon^{\xi\zeta\psi}$) para o defeito triplo,

$$\Delta U^{\xi\zeta\psi} = \varepsilon^{\xi\zeta\psi} + \Delta U^{\xi\zeta} + \Delta U^{\xi\psi} + \Delta U^{\zeta\psi} \quad (3.3)$$

Ambas as quantidades, $\Delta U^{\xi\zeta\psi}$ e $\varepsilon^{\xi\zeta\psi}$ serão discutidas na análise das configurações investigadas no presente trabalho.

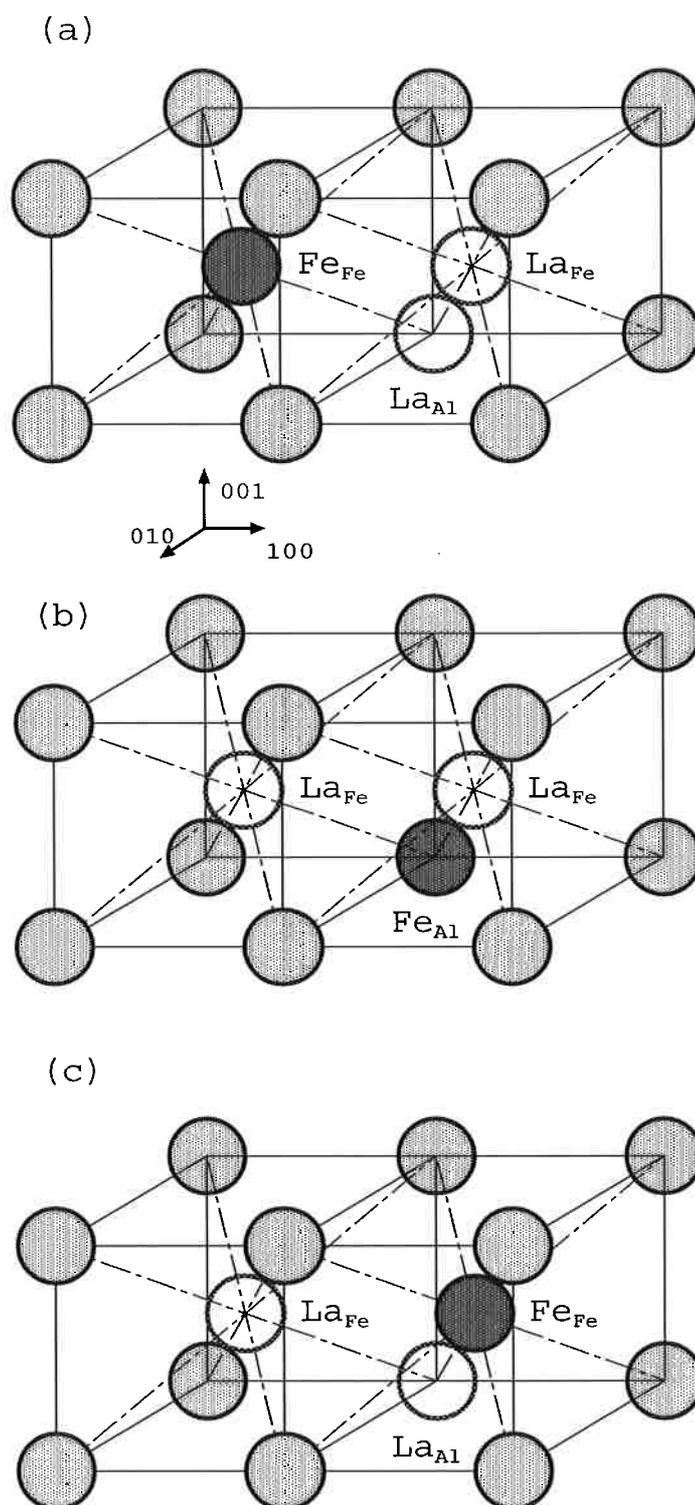


Figura 11: Representação esquemática do mecanismo TRD de difusão. A configuração inicial é composta por um par de lacunas $La_{Al} - La_{Fe}$ (a). No passo intermediário este defeitos reagem com um átomo de ferro em seu próprio reticulado Fe_{Fe} , formando o defeito triplo $La_{Fe} - Fe_{Al} - La_{Fe}$ (b). O próximo passo reformata o par de lacunas, resultando na transferência líquida de um átomo de alumínio ao longo do vetor $a_0[100]$.

A multiplicidade de configurações possíveis, correspondentes a defeitos triplos em cristais torna impraticável a realização de um estudo sistemático, como feito no caso dos pares de defeitos. No caso dos defeitos triplos torna-se necessário, portanto, restringir as configurações investigadas por meio de algum critério. Os critérios adotados no presente trabalho são:

1. configurações que são experimentalmente observadas em materiais intermetálicos foram modeladas,
2. apenas configurações correspondentes ao composto desordenado (A₂ Fe) e ao composto ordenado B₂ FeAl serão investigadas, pois não há indicação para a existência de defeitos triplos no composto D₀₃ Fe₃Al,
3. todos os defeitos investigados são compostos por dois pares simétricos e
4. o limite superior da distância correspondente aos pares simétricos foi limitada à terceira vizinhança.

A validade destas restrições foi testada por meio de simulações isoladas de configurações que nela não se enquadram e que serão discutidas ao longo do texto.

A nomenclatura utilizada para identificar os diferentes defeitos triplos tem uma importância fundamental no presente trabalho. No caso dos pares (seção 3.1.1) duas informações bastam para identificar univocamente os complexos: o tipo de defeito e a distância entre eles. Já no caso dos defeitos triplos uma terceira informação é necessária: a geometria do defeito.

Figura 12 apresenta este esquema de identificação das seis geometrias de defeitos que serão investigadas no presente trabalho. As figuras, que representam projeções do reticulado CCC ao longo da direção [010], podem ser divididas em duas classes: as configurações marcadas com a letra “T” dispõem-se nesta projeção formando um triângulo isósceles (Figs. 12a-c), já as marcadas com a letra “L” dispõem-se em linha (Figs. 12d-f). É importante ressaltar que estas propriedades topológicas são características da **projeção**. A configuração 1L (Fig. 12d), se fosse observada ao longo da direção [101], também estaria disposta formando um triângulo.

A segunda característica geométrica do complexo é dada pela distância entre os defeitos, que, por sua vez, pode ser expressa em termos da distância de separação entre os defeitos que compõem os pares simétricos: primeiros vizinhos (Figs. 12a e 12d), segundos vizinhos (Figs. 12b e 12e) e (Figs. 12c e 12f).

A tabela 4 indica a distância correspondente ao par $\beta\gamma$ para as seis configurações indicadas na figura 12.

Por fim os complexos serão completamente determinados estipulando-se o tipo dos defeitos que o compõe. Para tanto descrevemos o defeito triplo como $\alpha\beta\gamma$, sendo a posição α a correspondente ao ponto comum aos dois pares simétricos (ou seja, trata-se da posição “central” do complexo). Os defeitos serão distinguidos pelas letras **a**, defeitos

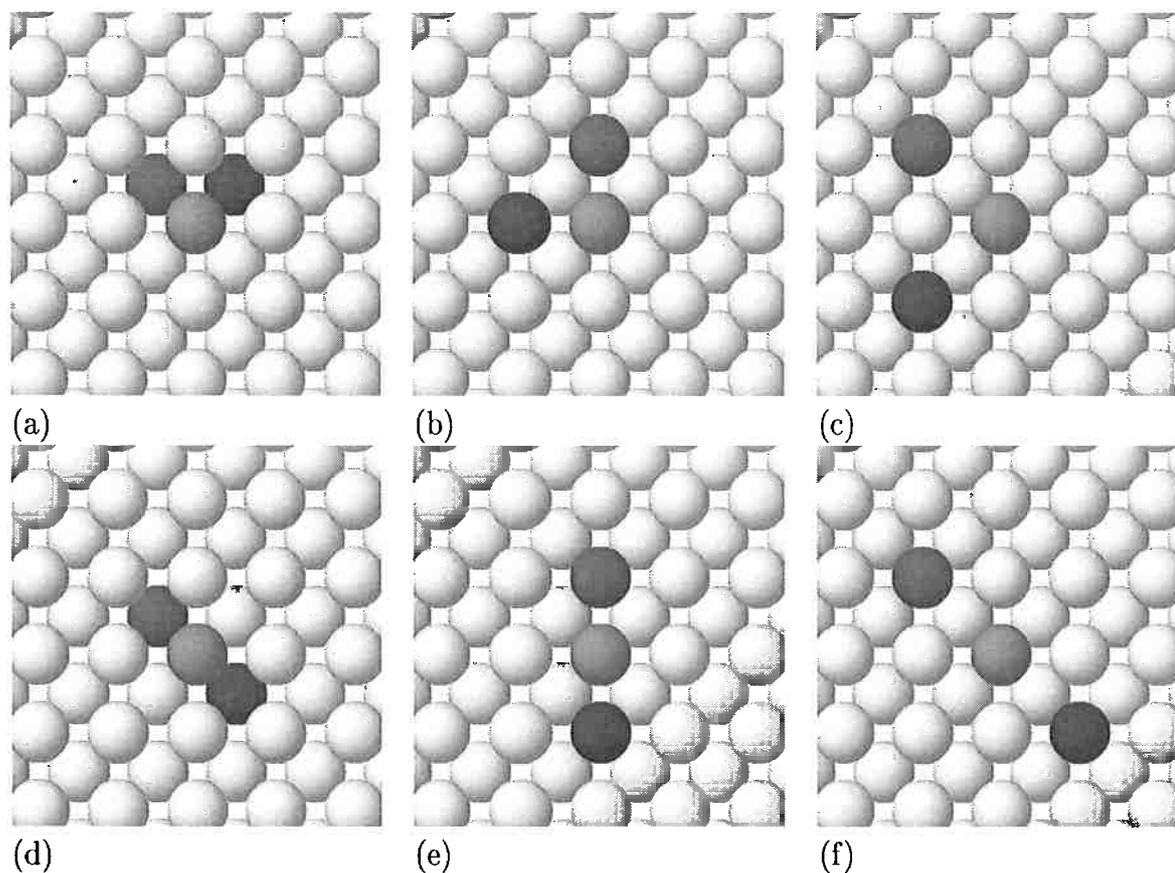


Figura 12: Projeção ao longo da direção $[010]$ do reticulado cristalino CCC. Esquema de identificação dos defeitos triplos. (a) 1T, (b) 2T, (c) 3T, (d) 1L, (e) 2L, (f) 3L.

Triple defects	1T	2T	3T	1L	2L	3L
$\ \beta\gamma\ $	2	3	6	3	6	25

Tabela 4: Distância (em termos de esfera de coordenação) correspondente ao par não simétrico nas configurações de defeitos triplos investigadas no presente trabalho.

Triple defect	β	γ
1T	Y	Y
1L	Y	Y
2T	X	X
2L	X	X
3T	X	X
3L	X	X

Tabela 5: Ocupação ideal dos sub-reticulados da estrutura B2 correspondentes às posições β e γ no defeito triplo em função da ocupação ideal correspondente à posição α (X), sendo que $X = \text{Fe} \Rightarrow Y = \text{Al}$ e $X = \text{Al} \Rightarrow Y = \text{Fe}$.

de anti-sítio³, e v, lacuna. Assim sendo um defeito **avv-1B** corresponde a um complexo consistindo de um defeito de anti-sítio na posição α e duas lacunas, nas posições β e γ respectivamente, dispostos como indicado na figura 12a. Para o caso do composto B2 - FeAl podemos distinguir ainda duas classes de defeitos triplos dependendo do sub-reticulado correspondente à posição α . A correspondência entre sub-reticulados e posições no complexo é dada na tabela 5.

³Como discutido anteriormente, estritamente falando não podemos nos referir a um defeito de anti-sítio no caso do composto desordenado com estrutura A2, neste caso o defeito equivalente é um átomo de soluto

4 ANÁLISE DOS DEFEITOS CRISTALINOS EM ALUMINETOS DE FERRO

4.1 Contornos de anti-fase

4.1.1 Resultados do BC-CVM

A Tabela 6 apresenta as energias de interação de pares e os termos de correção de tetraedros utilizados na descrição do sistema Fe-Al. A metodologia para a derivação destes parâmetros foi apresentada em um trabalho anterior do presente autor [40] e não será objeto de discussão deste trabalho, bastando mencionar que estes parâmetros permitem reproduzir o diagrama de fases experimental do sistema (ao menos no que se refere às linhas de transição de fases de segunda ordem para os equilíbrios B2/A2 e D0₃/B2) [40] e os resultados experimentais para a atividade do alumínio a 1000K [18], publicados por Kleykamp e Glassbrenner [93]. É importante ressaltar que estes parâmetros se referem ao cálculo que desconsidera os graus de liberdade magnéticos do ferro (ou seja, suas orientações de *spin*), quando estes são considerados os parâmetros devem ser alterados, conforme discutido na ref. [94].

A Figura 13 apresenta o diagrama de fases resultante do cálculo como os parâmetros da Tabela 6. Conforme mencionado acima este diagrama de fases reproduz as linhas de transição de fases de segunda ordem obtidas experimentalmente [95]. Na figura estão ainda indicadas duas isotermas que correspondem às temperaturas dos cálculos das energias de contornos de anti-fase apresentados mais adiante. Estas temperaturas foram escolhidas

Tabela 6: Interações de pares e termos de correção de tetraedros utilizados na descrição do sistema Fe-Al pelo CVM. Valores em unidades da constante de Boltzmann ($k_B = 8,3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Os termos de tetraedro não listados na tabela são obtidos por considerações de simetria do reticulado (por exemplo, $\tilde{w}_{FeAlAlFe} = \tilde{w}_{FeAlFeAl}$) ou são nulos, caso isto não seja possível.

$w_{FeAl}^{(1)}$	$w_{FeAl}^{(2)}$	$\tilde{w}_{FeAlFeAl}$	$\tilde{w}_{FeAlAlAl}$
-840	-370	+35,1	0.0

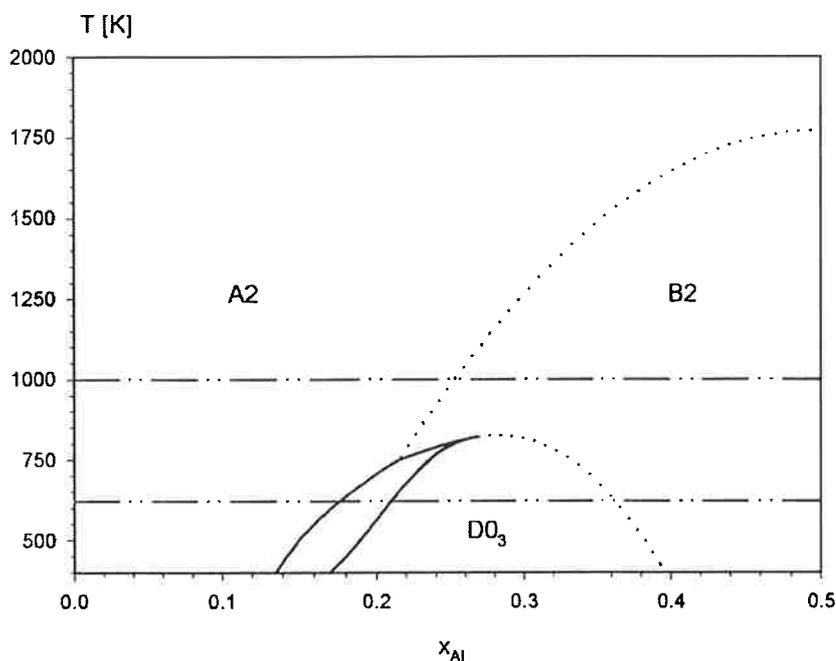


Figura 13: Diagrama de fases do sistema Fe-Al não-magnético calculado por CVM na aproximação do TI. Nesta figura estão ainda representadas as duas isotermas que serão utilizadas no cálculo da energia de contornos de anti-fase.

de acordo com os seguintes critérios:

- 623K : temperatura correspondente à temperatura experimental estimada de congelamento das lacunas de equilíbrio [96], ou seja, abaixo desta a difusão de curto alcance torna-se muito lenta a ponto de não produzir alterações significativas das configurações que serão portanto representativas das configurações da liga à temperatura ambiente e
- 1000K : esta temperatura corresponde àquela na qual o cálculo reproduz valores experimentais de atividade do alumínio [18], garantindo alta confiabilidade ao modelo termodinâmico.

A Figura 14 apresenta o resultado da aplicação do BC-CVM ao primeiro exemplo discutido na seção 2.2.1 à temperatura $T = 623K$ [62]. Nesta temperatura o sistema pode ser encontrado em três estados homogêneos de equilíbrio: ordenado B2 para ligas contendo mais que $x_{Al} \simeq 0,36$, ordenado DO_3 para $0,21 \lesssim x_{Al} \lesssim 0,36$ e desordenado A2 para ligas com teores de alumínio inferiores a $x_{Al} \simeq 0,17$ (vide o Diagrama de fases apresentado na Figura 13).

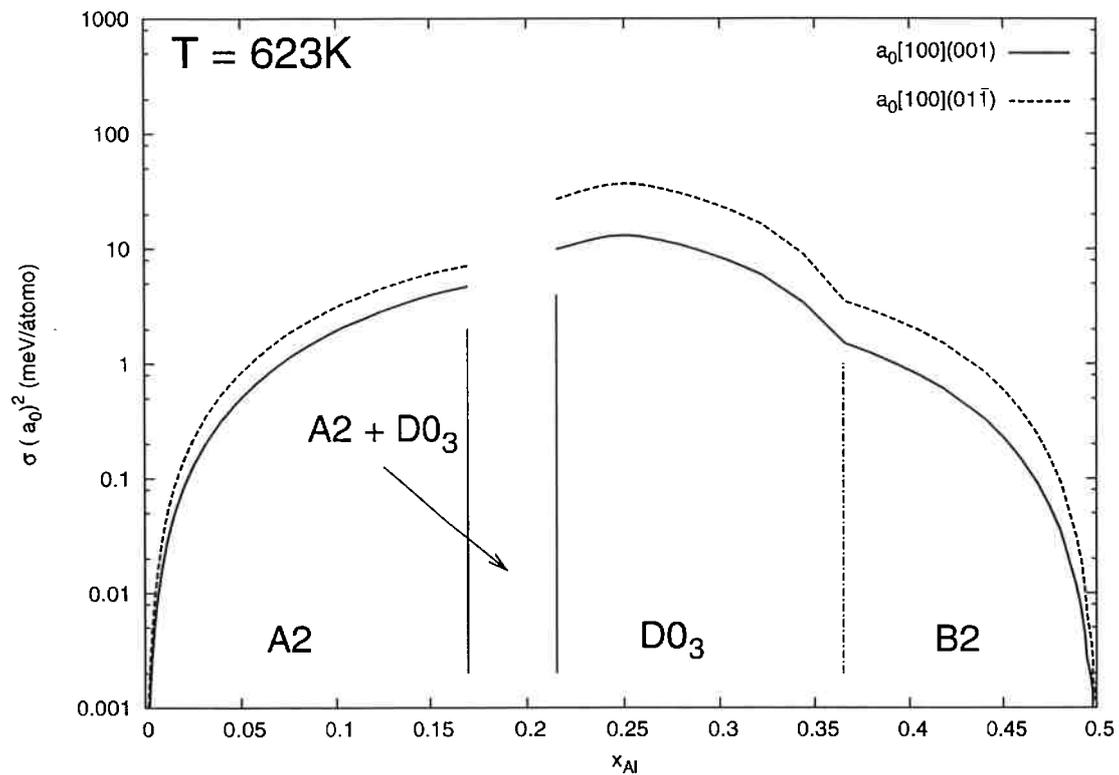


Figura 14: Energia de contornos de antifase gerados por discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ deslizando nos planos (001) e $(01\bar{1})$ na isoterma de 623K, como calculado pelo BC-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase D0₃ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula.

No interior do campo de estabilidade da fase $D0_3$ (valores intermediários de concentração) observamos que ambos os defeitos apresentam tensões superficiais de magnitude comparável (da ordem de dezenas de meV). É interessante notar que as curvas apresentam comportamento semelhante para os dois defeitos e que, apesar do valor de tensão superficial para o defeito no plano $(01\bar{1})$ ser maior que para o situado no plano (001) , esta diferença não é significativa (as energias dos defeitos estão tipicamente relacionadas por um fator de 2). Discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ são observadas em aluminetos de ferro com estrutura $D0_3$ apenas durante a deformação a temperaturas por volta de 800K [58, 59], que se situam próximas à temperatura de transição para a fase B2. Desta forma é improvável que algum mecanismo de bloqueio do tipo barreira de Kear-Wilford seja relevante na deformação plástica destes materiais.

A existência de valores apreciáveis da energia do defeito, entretanto, permite concluir que as discordâncias com este vetor de Burgers, caso existam, estarão associadas em pares, na forma de superdiscordâncias. A energia de ligação para o par de discordâncias depende fortemente da concentração, decrescendo para teores crescentes de alumínio. Desta forma estes pares, caso existam, terão comportamento diverso em ligas com pequenas variações de concentração de alumínio, ou seja, o modo de deformação das ligas provavelmente dependerá fortemente do teor de alumínio.

No interior do campo de homogeneidade da fase B2 observam-se valores muito inferiores de energia associados aos defeitos. Isto ocorre porque o vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ não altera a distribuição dos sub-reticulados na fase B2¹, desta forma as energias apresentadas na figura se devem exclusivamente à quebra das correlações atômicas no plano de deslizamento sendo, portanto, um fenômeno de ordem de curto alcance. Este tipo de APB é denominado “APB difuso” na literatura [97], já que não corresponde rigorosamente a um APB no sentido definido anteriormente neste texto. APBs difusos tem energia muito baixas, insuficientes para a formação de uma ligação entre pares de discordâncias. Desta forma as discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ deslizam como discordâncias unitárias, deixando em sua trilha um contorno de anti-fase difuso de área crescente, que contribui para a energia armazenada durante a deformação plástica. Com a ativação térmica as correlações tendem novamente ao estado de equilíbrio e o APB difuso desaparece. APBs difusos são responsáveis por um efeito endurecedor da solução sólida, denominado “endurecimento por ordem de curto alcance”, este efeito desaparece a partir da segunda discordância a deslizar no mesmo plano de escorregamento [98]. Isto tende a estabilizar o chamado escorregamento plano (*plane glide*), caracterizado por linhas de discordâncias retas e paralelas deslizando em bandas da espessura de poucos planos atômicos, ao contrário do “deslizamento tortuoso” (*wavy glide*), característico de metais puros com a estrutura CCC e que se corresponde a linhas de discordância onduladas e por pouca definição do plano de deslizamento [99]. Como consequência da existência dos APBs difusos, portanto, a estrutura de deformação torna-se mais homogênea e ocorre um incremento do alongamento e do expoente de encruamento da liga. Pela análise da Figura 14 concluímos que a energia de APB difuso decresce com o teor de alumínio, concluindo-se

¹Pois, conforme a Tabela 1, os sub-reticulados α são cristalograficamente equivalentes aos β assim como os γ o são aos δ no super-reticulado B2.

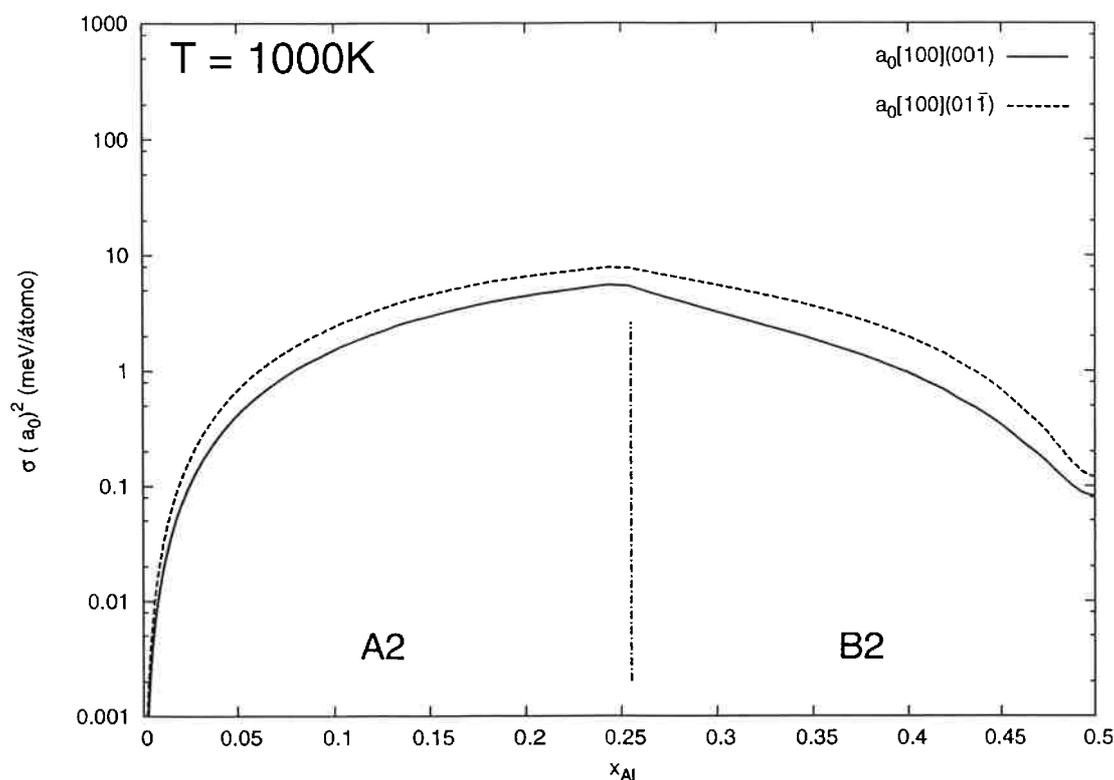


Figura 15: Energia de contornos de antifase gerados por discordâncias com vetor de Burgers $\mathbf{b} = a_0[100]$ deslizando nos planos (001) e (01 $\bar{1}$) na isoterma de 1000K, como calculado pelo BC-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase D0₃ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula.

portanto, que ligas com estrutura B2 e teores baixos deste elemento se caracterizarão por uma estrutura de deformação mais homogênea caso discordâncias com vetor de Burgers $a_0[100]$ sejam ativadas.

A Figura 15 apresenta o resultado do cálculo a $T = 1000K$. Nesta figura observamos que ambos os casos correspondem a APBs difusos, o que é compatível com a discussão anterior relativa à isoterma de 623K. Novamente o cálculo prevê uma dependência do efeito endurecedor da ordem de curto alcance na composição da liga, sendo máximo na proximidade da composição correspondente à linha de transição de fases de segunda ordem ($x_{Al} \approx 0,24$).

A Figura 16 apresenta o resultado da aplicação do BC-CVM ao segundo exemplo discutido na seção 2.2.1 à isoterma de 623K. Em comparação com o resultado apresentado na Figura 14 verificamos que as energias dos defeitos são ligeiramente superiores no caso do vetor de Burgers $\frac{a_0}{2}[111]$. Este vetor de Burgers corresponde ao das discordâncias ativas na deformação à temperatura ambiente dos aluminetos de ferro na forma de super-

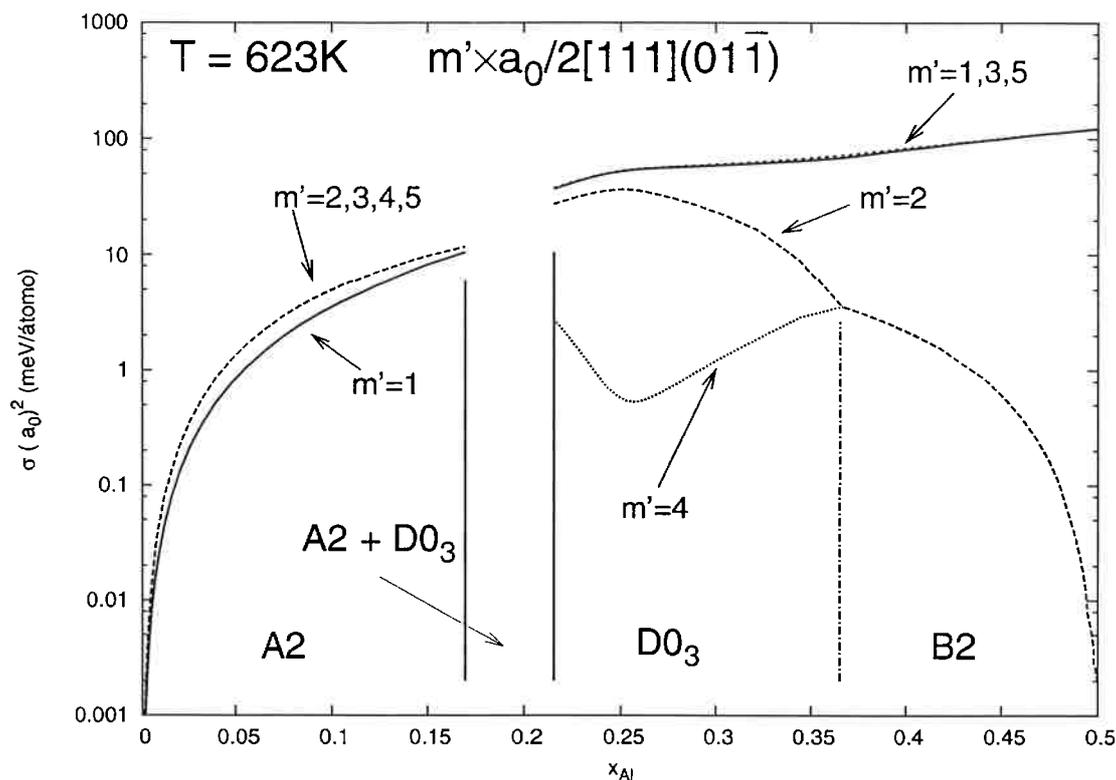


Figura 16: Energia de contornos de antifase gerados por discordâncias com vetor de Burgers $b = \frac{a_0}{2}[111]$ deslizando no plano $(01\bar{1})$ na isoterma de 623K, como calculado pelo BC-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase $D0_3$ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula.

discordâncias contendo quatro (no caso de ligas com a estrutura $D0_3$) ou duas (no caso de ligas com a estrutura $B2$) discordâncias isoladas [58, 59]. O resultado do cálculo espelha esta observação experimental. De fato, para ligas com a estrutura $D0_3$ temos energias de defeitos com intensidades apreciáveis (acima de 1 meV) para os casos em que $m' = 1, 2$ ou 3. Desta forma os defeitos criados entre as quatro primeiras discordâncias com vetor de Burgers $\frac{a_0}{2}[111]$ deslizando no mesmo plano de escorregamento corresponderão a APBs, justificando o acoplamento destas quatro discordâncias na forma de superdiscordâncias. Após a quarta discordância a energia do defeito passa a ser consideravelmente menor, compatível com o fato de que este defeito é, agora, um APB difuso (a quarta discordância restaura a distribuição dos sub-reticulados para aquela do cristal perfeito). Novamente o cálculo prevê um efeito endurecedor da ordem de curto alcance maior para ligas fora da estequiometria ideal da fase ($x_{Al} = 0,25$), indicando forte dependência da estrutura de deformação com a composição da liga.

Já no caso das ligas com estrutura $B2$ a energia do defeito correspondente a $m' = 2$ passa a ser idêntica à do defeito com $m' = 4$, correspondendo à observação experimental

de que as superdiscordâncias desta estrutura são compostas de pares de discordâncias individuais. Novamente a energia do APB difuso associado a duas superdiscordâncias escorregando no mesmo plano é maior para ligas de composição próxima à da linha de transição de fases de segunda ordem entre as estruturas $D0_3$ e B2 em comparação com ligas de composição próxima à da estequiometria ideal da estrutura B2 ($x_{Al} = 0,5$).

Por fim todos os defeitos correspondem a APBs difusos em ligas desordenadas, com energia de defeito com valor apreciável apenas entre a primeira e a segunda discordância a deslizar no mesmo plano de escorregamento.

A análise da figura permite concluir, ainda, que a separação de equilíbrio entre os pares de discordâncias ($m' = 1$ e 2 e $m' = 3$ e 4) permanecerá aproximadamente constante (pois a energia do defeito contido entre estas discordâncias varia pouco) com a variação do teor de alumínio da liga, já a separação entre estes pares dependerá fortemente da composição da liga, pois a energia correspondente aos defeitos com $m' = 2$ decresce continuamente com o aumento do teor de alumínio, indicando separações progressivamente maiores.

A Figura 17 apresenta os resultados relativos à isoterma de 1000K. Ao contrário dos casos apresentados na Figura 15, as discordâncias com vetor de Burgers $\frac{a_0}{2}[111]$ são componentes de superdiscordâncias $2 \times \frac{a_0}{2}[111]$ em ligas com estrutura B2. Tal fato é compatível com as elevadas energias de APBs observadas para os casos com $m' = 1, 3$ e 5 . A energia de APB depende apenas de forma suave da composição da liga, variando e menos que uma ordem de grandeza no interior do campo de estabilidade da fase B2. Os casos com $m' = 2$ e 4 correspondem a APBs difusos e novamente o cálculo sugere que o efeito endurecedor da solução sólida será maior para as ligas com estrutura B2 quanto menor for o teor de alumínio da liga.

4.1.2 Resultados do SP-CVM

A Figura 18 apresenta os resultados da aplicação do SP-CVM a APBs térmicos no plano (001). Os resultados são semelhantes aos apresentados nas Figuras 14 e 16, indicando que o ganho energético associado à relaxação das configurações é mínimo. Defeitos com vetor de Burgers $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle$ apresentam valores apreciáveis de energia tanto em ligas com estrutura $D0_3$, quanto em ligas com estrutura B2. Já os defeitos com vetores de Burgers $a_0 \langle 100 \rangle$ possuem energias não nulas apenas no interior do campo de estabilidade da fase $D0_3$. Não há o equivalente a APBs difusos no caso de APBs térmicos. Tal é esperado em função da relaxação das configurações no plano do defeito, que restitui o estado de equilíbrio do cristal perfeito. O algoritmo do SP-CVM de fato converge para valores praticamente nulos de energia de defeitos, que são característicos da precisão finita do cálculo. Estes valores não foram apresentados na figura para permitir uma visualização mais clara dos resultados. Este fato leva a uma variação descontínua da energia do defeito na composição correspondente à linha de transição de fases de segunda ordem entre as fases $D0_3$ e B2. A comparação com o valor correspondente ao APB mecânico, entretanto, mostra que os valores para a energia do defeito no limite à esquerda são comparáveis para os dois tipos de defeitos.

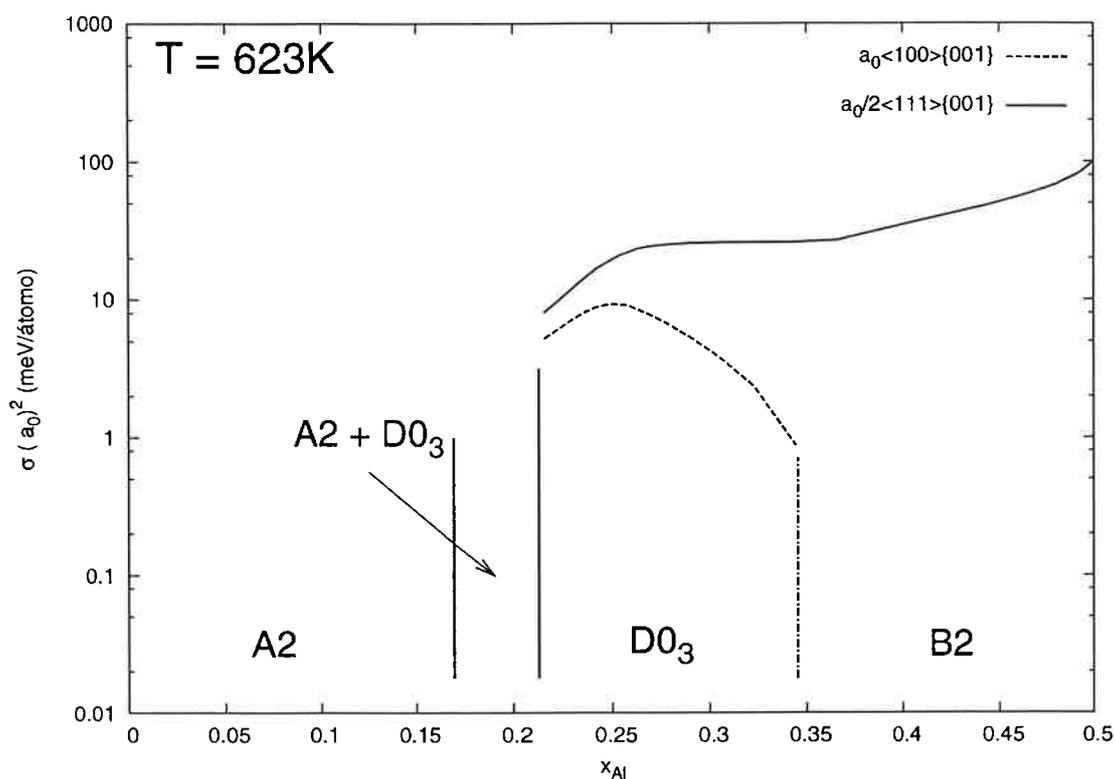


Figura 18: Energia de contornos de antifase térmicos $a_0 \langle 100 \rangle \{001\}$ e $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle \{001\}$ na isoterma de 623K, como calculado pelo SP-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase D0₃ deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula.

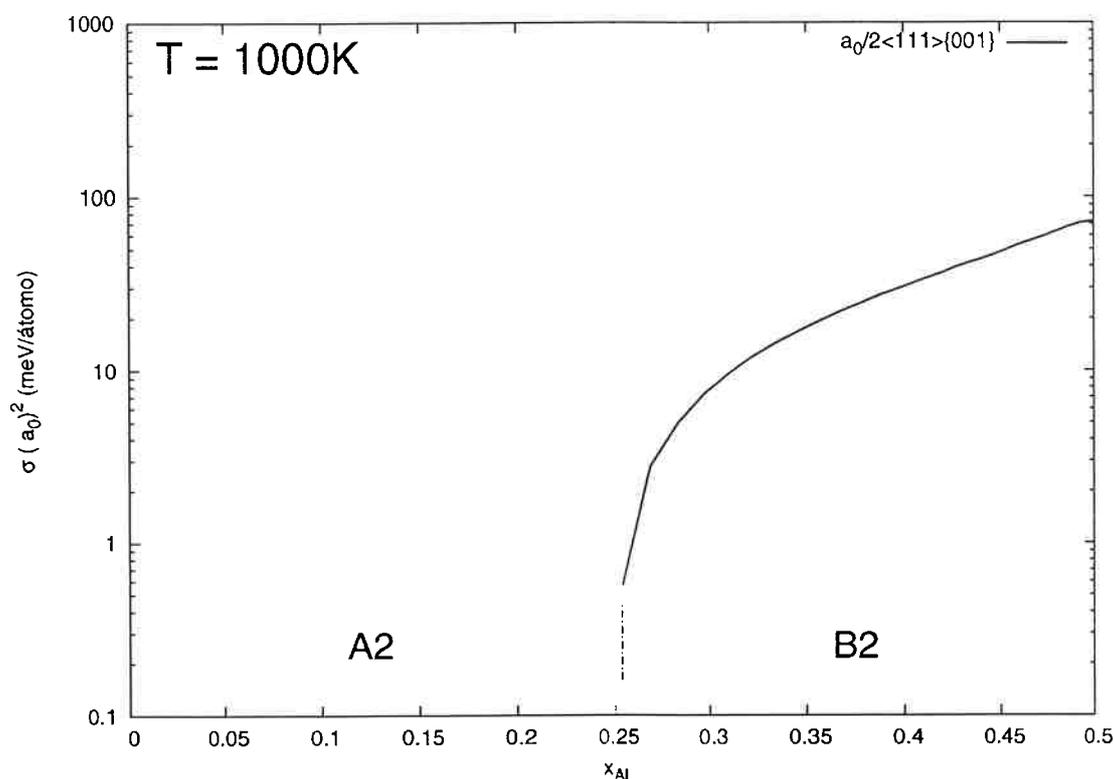


Figura 19: Energia de contornos de antifase térmicos $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle \{001\}$ na isoterma de 1000K, como calculado pelo SP-CVM na aproximação do *cluster* TI. Os valores de energia podem ser convertidos em tensões superficiais pelo uso de valores tabelados para o parâmetro de rede das respectivas fases. Neste aspecto é importante lembrar que o valor de a_0 utilizado na dedução das expressões do BC-CVM é o do reticulado CCC no qual o super-reticulado se baseia, sendo assim, o parâmetro de rede experimental da fase DO_3 deve ser dividido por dois antes de ser substituído na fórmula.

A Figura 19 apresenta os resultados do cálculo na isoterma de 1000K. Nesta temperatura apenas o defeito $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle \{001\}$ corresponde a um APB térmico. Novamente os valores são comparáveis com os do defeito mecânico correspondente, indicando que o efeito da relaxação das configurações é reduzido também neste caso.

Do ponto de vista numérico os resultados são compatíveis com valores experimentais de energias de APB, determinados por meio de MET [58, 59]. Tais resultados foram discutidos pelo presente autor em uma publicação anterior [62] e não serão reproduzidos aqui.

4.2 Complexos de defeitos puntiformes

4.2.1 Defeitos duplos

Os resultados referentes aos defeitos duplos (ou ainda, pares de defeitos) serão discutidos em três partes em função dos sub-reticulados em que os defeitos individuais do par se situam.

Defeitos situados no sub-reticulado do ferro

Figura 20 apresenta a interação entre pares de defeitos de antisítio² do tipo Al_{Fe} . A interação entre dois átomos de alumínio na matriz com estrutura A2 é repulsiva para $1ec$ e para $2ec$. Para distâncias maiores as interações adquirem caráter atrativo, porém perdem intensidade para distâncias maiores que $3ec$. Uma ocupação preferencial da primeira esfera de coordenação dos átomos de alumínio por átomos de ferro é esperada tendo em vista a existência de ordem de longo alcance (LRO, “long-range order”) no sistema (o que favorece ligações de átomos dissimilares na primeira vizinhança). Os resultados também são compatíveis com a previsão de interações efetivas positivas para $w_{Fe,Al}^{(3)}$ e $w_{Fe,Al}^{(4)}$ derivadas a partir de resultados de espalhamento difuso de nêutrons em alta temperatura e que, por indicação de simulações de Monte Carlo, são essenciais na estabilização do ponto multicrítico para o equilíbrio entre as fases A2 e B2 no sistema Fe-Al [100].

O estado ordenado de curto alcance (SRO, “short-range order”) de ligas que possuem compostos ordenados em seus sistemas, salvo raras exceções, espelham as estruturas destes compostos (vide [101] para uma discussão recente de uma destas exceções). Configurações em que um átomo de alumínio possui outro átomo de alumínio na terceira esfera de coordenação são encontradas tanto no super-reticulado B2 quanto no $D0_3$, sendo portanto previsível que surja uma interação atrativa entre estes. O resultado é interessante, entretanto, para salientar um fato: o presente cálculo demonstra que o alcance das interações efetivas é amplificado pela mediação de interações elásticas no reticulado mesmo considerando que os potenciais de pares utilizados no EAM são, em si e por motivos práticos, truncados a distâncias pouco superiores à da segunda esfera de coordenação [37]. Este fato deve ser discutido em conexão com previsões de métodos de primeiros princípios baseados no unicamente no Método de Perturbação Generalizado na Aproximação do Potencial Coerente (*Coherent Potential Approximation - Generalized Perturbation Method*) [102–105] que prevêem um decaimento rápido das interações efetivas em ligas de metais de transição. Tendo em vista que interações de origem elástica não são trivialmente tratáveis por métodos de primeiros princípios (ao menos não no caso dos métodos baseados na solução da equação de Schrödinger no espaço recíproco, como é o caso do CPA-GPM) estas podem resultar em uma fonte de erros sistemáticos para estes

²Formalmente não há defeitos de antisítio no caso de um composto desordenado já que não existe ocupação preferencial de sub-reticulados. O defeito aqui tratado corresponde a um par átomos de soluto substitucional, que, entretanto, continuará a ser denominado “defeito de anti-sítio” neste trabalho para manter uma nomenclatura uniforme com relação aos casos dos compostos ordenados.

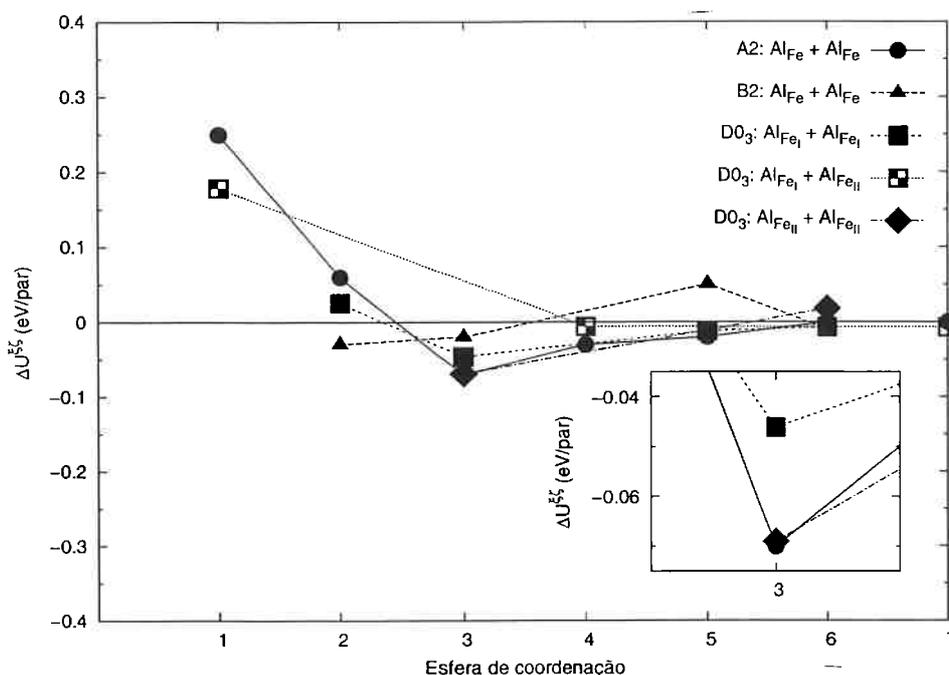


Figura 20: Interação entre pares de defeitos de anti-sítio do tipo $Al_{Fe} - Al_{Fe}$ nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

cálculos.

Já no caso do composto B2 observa-se uma comportamento distinto: a configuração mais estável (ou seja, de menor energia de interação) é encontrada para a segunda esfera de coordenação e a interação somente passa a ser de repulsão para 5^{ec}. Pela análise da Tabela 3 verificamos que o segundo vizinho está localizado ao longo do vetor $a_0 < 100 >$ em relação ao átomo de referência. Esta configuração corresponde, portanto, àquela encontrada no composto ordenado com estrutura B2. A estabilidade do par de segundos vizinhos pode ser compreendida como resultado de uma recuperação parcial do parâmetro de ordem.

O comportamento dos defeitos no composto D0₃ é similar às dos defeitos no composto desordenado (A2) exceto para as interações devidas aos defeitos no sub-reticulado Fe_I que tendem a se aproximar ao caso do defeitos no composto B2. Estes resultados podem ser compreendidos com respeito à análise da configuração da primeira esfera de coordenação em torno de cada defeito. A vizinhança imediata do sub-reticulado Fe_I possui dois átomos de alumínio, enquanto que o sub-reticulado Fe_{II} possui apenas átomos de ferro como primeiros vizinhos. A influência do alumínio em 1^{ec} faz com que as interações se assemelhem às devidas a ambientes contendo quatro átomos na primeira esfera de coordenação (o caso do composto B2).

A análise das interações mostra que o complexo mais estável seria formado em 3^{ec}, tanto para os defeitos ocupando o sub-reticulado Fe_I , ou para o caso do sub-reticulado

Fe_{II} ³. O caso em que ambos os defeitos ocupam o sub-reticulado Fe_{II} leva a uma interação mais negativa em comparação à sua contraparte. A energia de interação também é muito semelhante à do complexo de defeitos na matriz desordenada, o que mais uma vez demonstra o efeito crucial que a primeira esfera de coordenação tem sobre a definição das interações. É interessante notar que o primeiro caso, $Al_{Fe_{II}} - Al_{Fe_{II}}(3ec)$ leva a uma configuração de SRO do tipo “B2”, enquanto que o segundo caso, $Al_{Fe_I} - Al_{Fe_I}(3ec)$ levaria a uma configuração do tipo “B32”. Tal comportamento é compatível com o fato de que o composto B2 é estável no sistema, enquanto que o composto B32 não o é. É interessante, entretanto, discutir este resultado no contexto da observação por Becker e Schweika [106] do chamado “estado K”: um estado SRO estável a baixas temperaturas em ligas concentradas em alumínio com a estrutura A2 ao qual os autores atribuíram uma configuração do tipo “B32”. Os resultados da presente simulação aparentemente contraditam estas observações, porém duas limitações do EAM que poderiam justificar esta contradição devem ser levadas em consideração neste contexto:

1. os potenciais do EAM são obtidos por ajuste a resultados experimentais de propriedades do sistema, entre estes encontram-se as entalpias de formação dos compostos estáveis, sendo assim o composto B2 será **obrigatoriamente** mais estável que o B32 nestas simulações e
2. um importante grau de liberdade termodinâmico, o *spin* associado aos átomos de ferro, não é considerado nas presentes simulações, sendo que se espera que este tenha um impacto importante sobre as propriedades termofísicas da liga, especialmente em baixas temperaturas [94].

Figura 21 apresenta os resultados obtidos no caso de pares de lacunas. Como se pode observar, a interação entre lacunas no(s) sub-reticulado(s) do ferro tendem a seguir uma curva universal, válida para os três compostos. Há um comportamento oscilatório com a distância, sendo que as configurações $1ec$, $2ec$ e $4ec$ são atrativas enquanto que as demais são repulsivas ou neutras. A configuração mais estável é $2ec$ nos três compostos. O comportamento oscilatório claramente sugere um elevado grau de anisotropia nas interações, já que a distância métrica entre os centros dos defeitos é muito semelhante para ambos os casos (vide Tabela 3). Interações originadas de potenciais centrais levam a interações que dependem somente com a distância, variando monotonicamente para distâncias muito grandes, no limite de separações infinitas. A origem deste tipo de assimetria em cristais centrossimétricos (como é o caso dos três compostos aqui tratados, que pertencem ao grupo de simetria de ponto $m3m$) deve ser atribuído à interação entre os campos de deformação gerados pelas relaxações em torno dos defeitos individuais.

A Figura 22 apresenta a configuração relaxada dos defeitos $La_{Fe} - La_{Fe}(2ec)$ (Fig. 22a) e $(3ec)$ (Fig. 22b). Os vetores deslocamento representados nesta figura foram multiplicados por 10 para ressaltar as relaxações dos átomos em torno dos defeitos. A análise dos deslocamentos mostrados na Figura 22b claramente indica que os átomos se movem

³Note que a configuração $Al_{Fe_I} - Al_{Fe_{II}}(3ec)$ não é topologicamente realizável no composto $D0_3$.

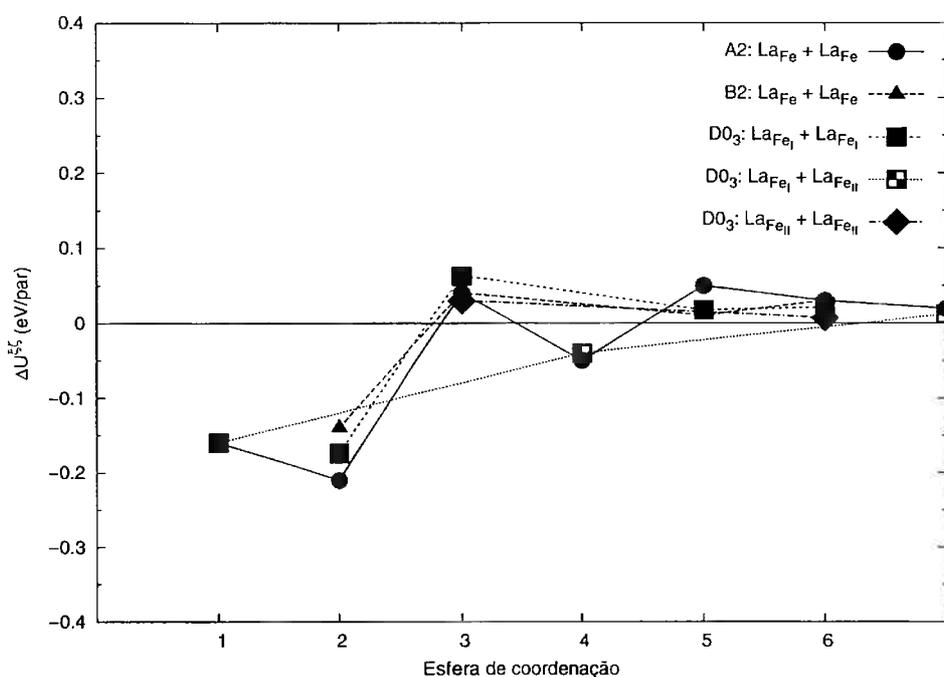


Figura 21: Interação entre pares de lacunas, ambas situadas em sub-reticulados ocupados preferencialmente por ferro nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

tendendo a se afastar do centro do complexo. Já no caso da Figura 22a, parte dos átomos pode se deslocar na direção do centro do defeito, ocupando parte do espaço livre deixado pelas lacunas. Esta análise, obviamente, é qualitativa. Uma análise quantitativa baseada no estudo do campo de deformação gerado pelos defeitos poderia certamente fornecer subsídios adicionais na compreensão desta anisotropia, porém isto está fora do escopo do presente trabalho.

Figura 23 apresenta o resultado para a interação entre um átomo de anti-sítio e uma lacuna nos três compostos investigados. As interações são atrativas na maior parte dos casos. Duas tendências gerais podem ser identificadas: uma característica do composto A2 Fe e outra característica do composto B2 Fe-Al. Isto pode ser melhor compreendido pela análise dos resultados para o composto D0₃: os casos nos quais a lacuna tem átomos de alumínio na primeira esfera de coordenação (ou seja, quando ela se situa no sub-reticulado Fe_I) pertencem à tendência do composto B2, enquanto que complexos nos quais a lacuna somente tem átomos de ferro na primeira vizinhança (sub-reticulado Fe_{II}) seguem a tendência do composto A2.

A principal diferença entre as duas tendências está no alcance das interações. A tendência do composto A2 leva a uma anulação da interação em 3ec, com uma interação repulsiva em 4ec em alguns casos, enquanto que a tendência do composto B2 leva a interações de alcance muito mais alto, que só se anulam em 5ec (e que apresentam um comportamento oscilatório menos acentuado). No caso do comportamento do composto A2, inclusive, a configuração mais estável passa a ser 3ec (porém com energia de interação muito semelhante à das configurações 2ec e 4ec). Estas observações ficam mais evidentes

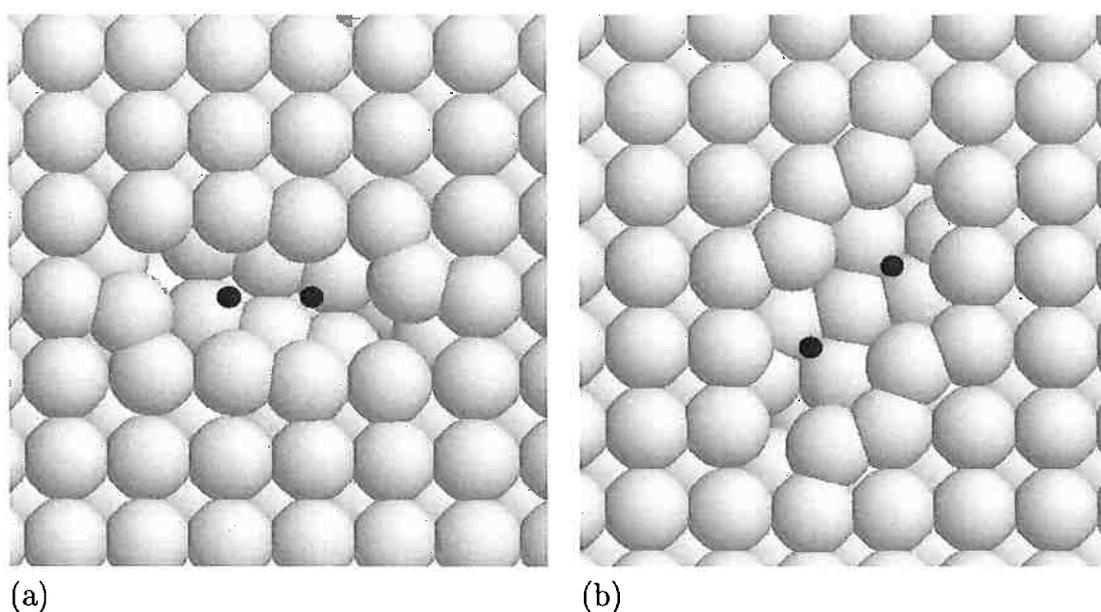


Figura 22: Representação dos deslocamentos de relaxação para as configurações $La_{Fe} - La_{Fe}(2ec)$ (a) e $(3ec)$ (b) no composto A2 (projeção ao longo da direção $[010]$). O vetor deslocamento foi multiplicado por 10 na figura para ressaltar as relaxações dos defeitos. O centro geométrico das lacunas é indicado por um ponto para facilitar a interpretação da figura.

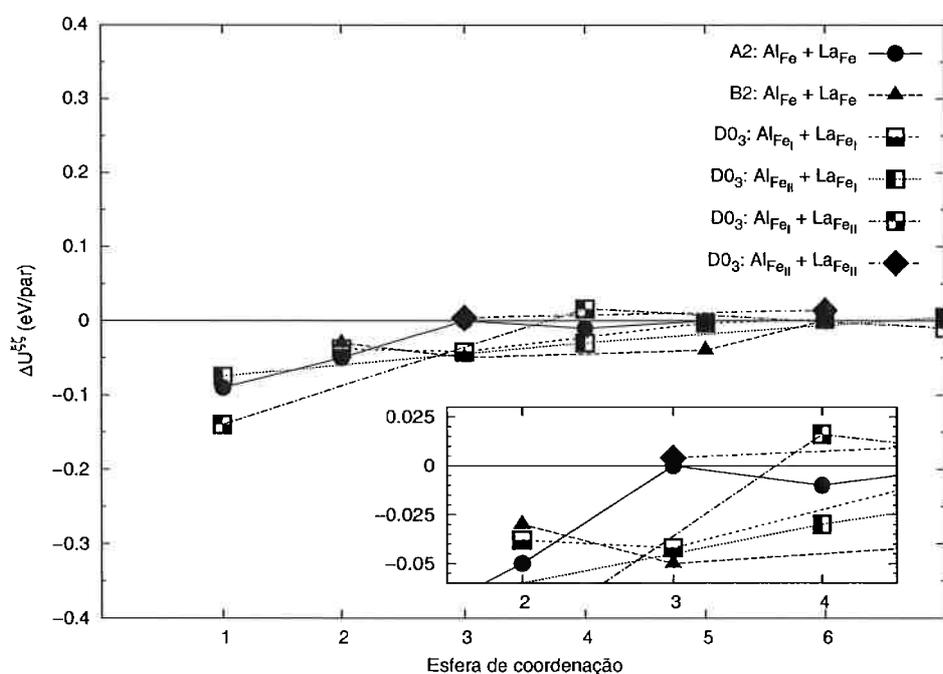


Figura 23: Interação entre uma lacuna e um defeito de anti-sítio, ambos situados em sub-reticulados ocupados preferencialmente por ferro nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

pela análise de dois casos em particular (vide o detalhe na figura): o complexo $La_{Fe_I} - Al_{Fe_{II}}(4ec)$ (que pertence portanto à classe do composto A2) possui energia de interação positiva, enquanto que o complexo $La_{Fe_{II}} - Al_{Fe_I}(4ec)$ apresenta energia de interação negativa e comparável à da configuração mais estável (que é $3ec$). A existência destas duas tendências novamente ressalta o efeito que a configuração da primeira vizinhança da lacuna tem sobre as interações entre os defeitos, já discutida em conexão com o caso dos pares de lacunas.

Resumindo: as configurações mais estáveis para complexos de defeitos situados em sub-reticulados ocupados preferencialmente por ferro são do tipo $Al_{Fe} - Al_{Fe}(3ec)$ para pares de defeitos de anti-sítio (com destaque para os casos do composto A2 e do composto $D0_3$, com os defeitos ocupando sub-reticulados Fe_{II}), pares de lacunas do tipo $La_{Fe} - La_{Fe}(2ec)$ (com destaque para o caso do composto A2) e pares defeito de anti-sítio - lacuna primeiros vizinhos (com destaque para o caso do composto $D0_3$ com o complexo $Al_{Fe_I} - La_{Fe_{II}}$).

Em termos de valores, os pares de lacuna apresentam, comparativamente aos demais defeitos, uma energia de interação superior em magnitude. Do ponto de vista prático, entretanto, os complexos envolvendo defeitos de anti-sítio podem ter uma maior importância, principalmente tendo em vista que defeitos de anti-sítio do tipo Al_{Fe} serão formados nestas ligas devido a desvios da estequiometria ou do parâmetro de ordem ideal. Por exemplo, no caso das ligas desordenadas com estrutura A2 todos os átomos de alumínio dissolvidos no reticulado serão “defeitos de anti-sítio” no sentido apresentado neste trabalho. Considerando-se que a solubilidade do alumínio em ligas desordenadas varia de 17% molares a baixas temperaturas até aproximadamente 50% molares próximo à linha *solidus* [107] a importância dos complexos envolvendo estes defeitos (entre si ou com lacunas) será muito maior que os casos envolvendo pares de lacunas, pelo simples fato de que a população destes defeitos será, por sua própria natureza, maior. Frações apreciáveis de defeitos de anti-sítio do tipo Al_{Fe} serão encontradas também em ligas hiperestequiométricas com a estrutura $D0_3$.

Defeitos situados no sub-reticulado do alumínio

Figura 24 apresenta os resultados referentes a pares de defeitos de anti-sítio nos compostos B2 FeAl e $D0_3$ Fe₃Al. Os valores de energia de interação para estes defeitos são menores em módulo quando comparados aos pares $Al_{Fe} - Al_{Fe}$ (Fig. 20). As configurações mais estáveis correspondem aos pares $Fe_{Al} - Fe_{Al}(2ec)$ para o composto B2 e $(3ec)$ para o composto $D0_3$, sendo que este último complexo apresenta energia de interação comparável à dos defeitos no sub-reticulado do ferro.

O caso dos pares de lacunas do tipo $La_{Al} - La_{Al}$ encontra-se representado na Figura 25. O comportamento destes complexos de defeitos no composto com estrutura B2 é oscilatório e muito semelhante ao comportamento observado para pares de lacunas em sítios de ferro. Para o composto $D0_3$, entretanto, o comportamento é diferente e todas as interações tem magnitude muito reduzida em módulo.

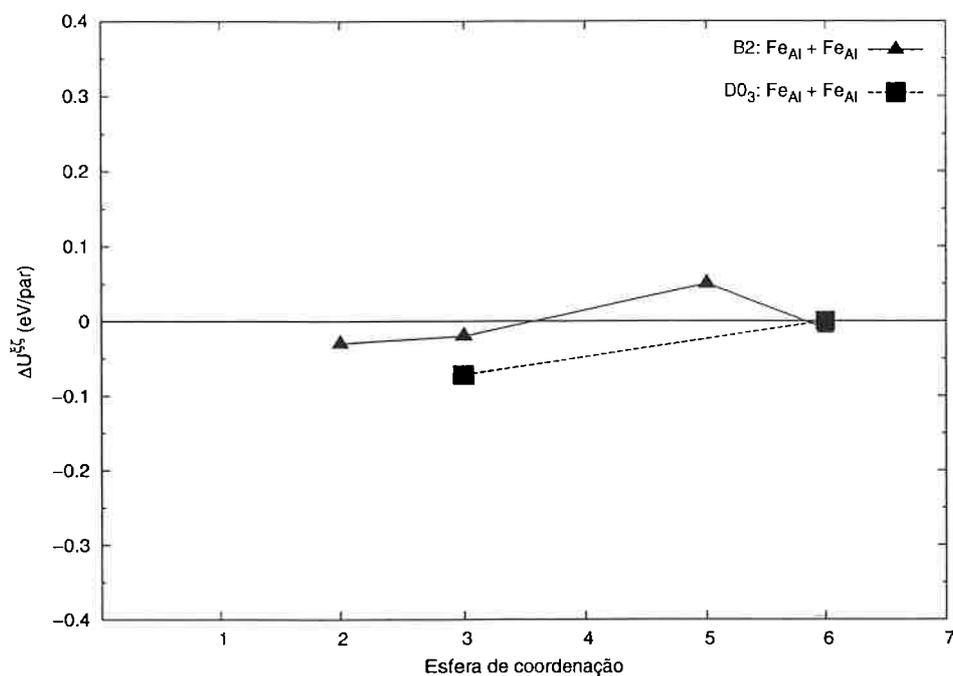


Figura 24: Interação entre pares de defeitos de anti-sítio do tipo $Fe_{Al}-Fe_{Al}$ nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

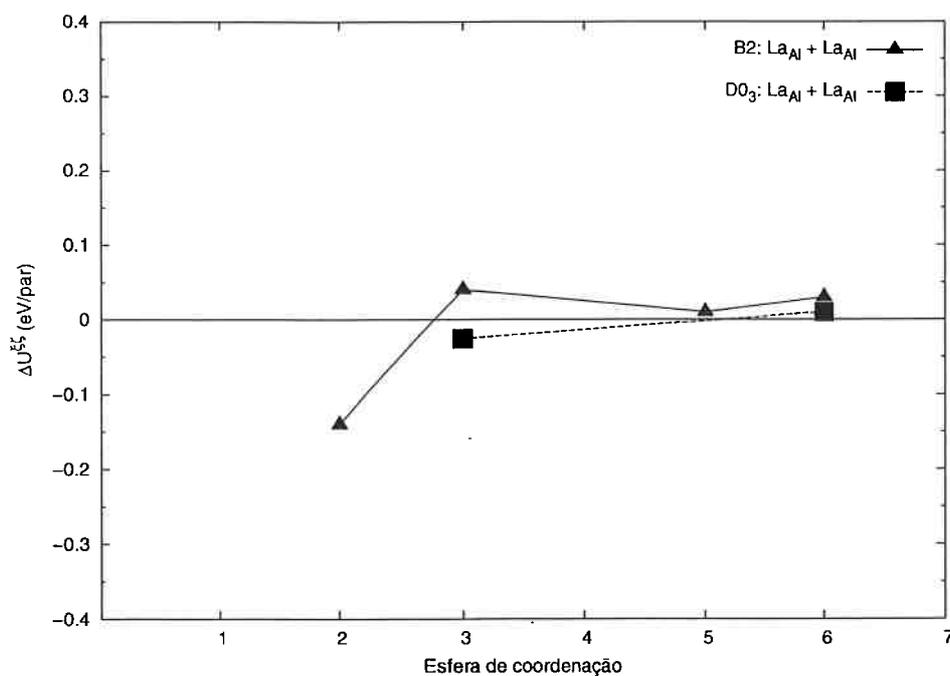


Figura 25: Interação entre pares de lacunas, ambas situadas em sub-reticulados ocupados preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

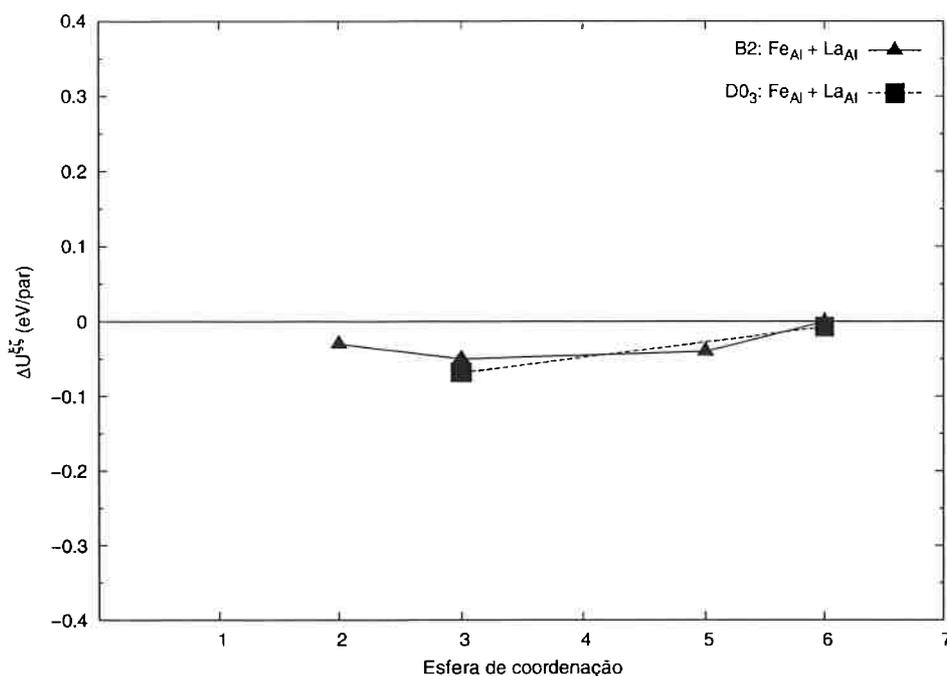


Figura 26: Interação entre uma lacuna e um defeito de anti-sítio, ambos situados em sub-reticulados ocupados preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

Figura 26 apresenta o resultado para as interações entre lacunas e defeitos de anti-sítio situados em sub-reticulados preferencialmente ocupados por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al. A interação é atrativa em todos os casos, com valores menores que 0,1 eV.

Em resumo, complexos formados por defeitos que ocupam sítios do alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al caracterizam-se, a grosso modo, por energias de interação mais reduzidas quando comparadas com os valores obtidos para os defeitos situados em sítios de ferro. Destacam-se os complexos $Fe_{Al} - Fe_{Al}(3ec)$ no caso do composto D0₃ e $La_{Al} - La_{Al}(2ec)$ no composto B2 como possíveis candidatos à formação de estados ligados a temperaturas baixas.

Um defeito no sub-reticulado do ferro, outro no do alumínio

Os últimos casos a analisar nesta seção correspondem a complexos onde um dos defeitos ocupa um sítio do ferro e o outro um sítio do alumínio. A Figura 27 apresenta o resultado para a energia de interação de defeitos de anti-sítio. Os valores correspondem a interações atrativas, que se anulam a partir de 4ec. A configuração mais estável corresponde a $Fe_{Al} - Al_{Fe}(1ec)$. A configuração local (isto é, a configuração da primeira esfera de coordenação) de um defeito de anti-sítio é, naturalmente, pobre em ligações favoráveis (Fe - Al) e rica em ligações desfavoráveis (Al - Al ou Fe - Fe, dependendo do caso). A formação do complexo de defeitos na primeira vizinhança, portanto, restaura uma ligação

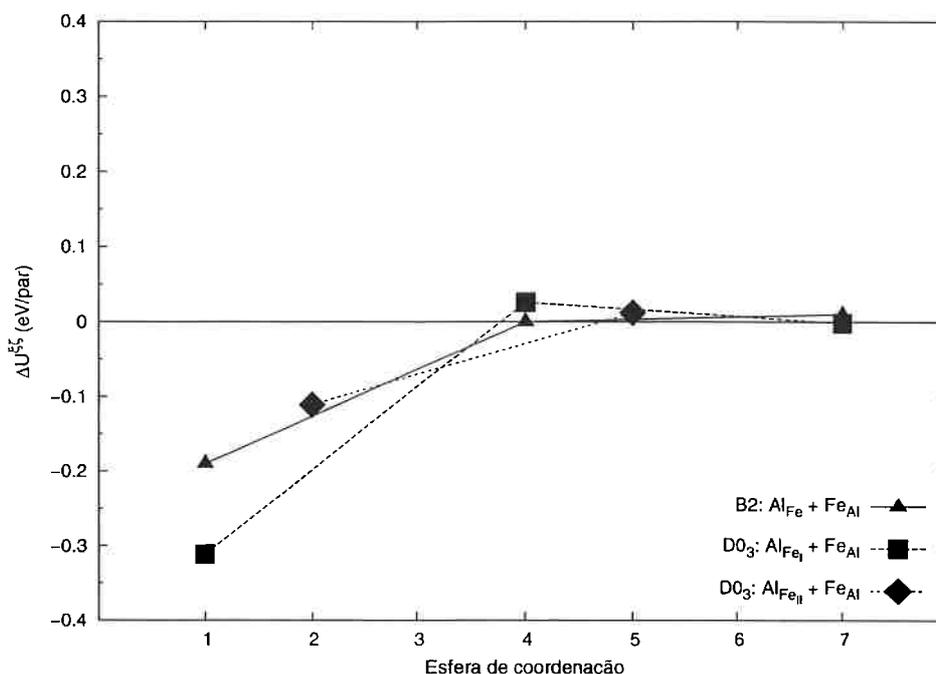


Figura 27: Interação entre pares de defeitos de anti-sítio do tipo $Al_{Fe} - Fe_{Al}$ nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

favorável nesta ambiente, o que contribui para a energia de interação.

Com relação aos pares de lacunas (Figura 28) observa-se que as mesmas seguem as tendências identificadas nos casos anteriores, embora o comportamento oscilatório não possa ser evidenciado (pois as configurações que apresentariam este comportamento, como por exemplo $La_{Fe1} - La_{Al}(3ec)$, não são topologicamente realizáveis). As interações são predominantemente atrativas e se estendem por grandes distâncias.

Por fim, a Figura 29 representa os resultados obtidos para complexos formados por um defeito de anti-sítio e uma lacuna. A característica marcante destes resultados são os valores excessivamente negativos de interação entre pares $La_{Al} - Al_{Fe}(1ec)$ nos compostos B2 e D0₃. Estas configurações são mecanicamente instáveis e convergem espontaneamente para uma configuração onde o defeito de anti-sítio troca de lugar com a lacuna, resultando na aniquilação do mesmo. Este processo pode ser representado pela reação:



Portanto, a “energia de interação” correspondente a estes casos contém uma significativa parcela da energia de aniquilação do defeito. O significado destes valores, entretanto, difere do que foi discutido até agora. As energias de interação dos demais casos estudados correspondem a situações onde os defeitos mantêm sua identidade durante a simulação. Com a reação 4.1 entretanto, o número de defeitos de anti-sítio contidos no bloco cristalino usado na simulação varia, violando uma das condições estabelecidas para o cálculo. Os casos discutidos correspondem, portanto, a situações anômalas, que não podem ser

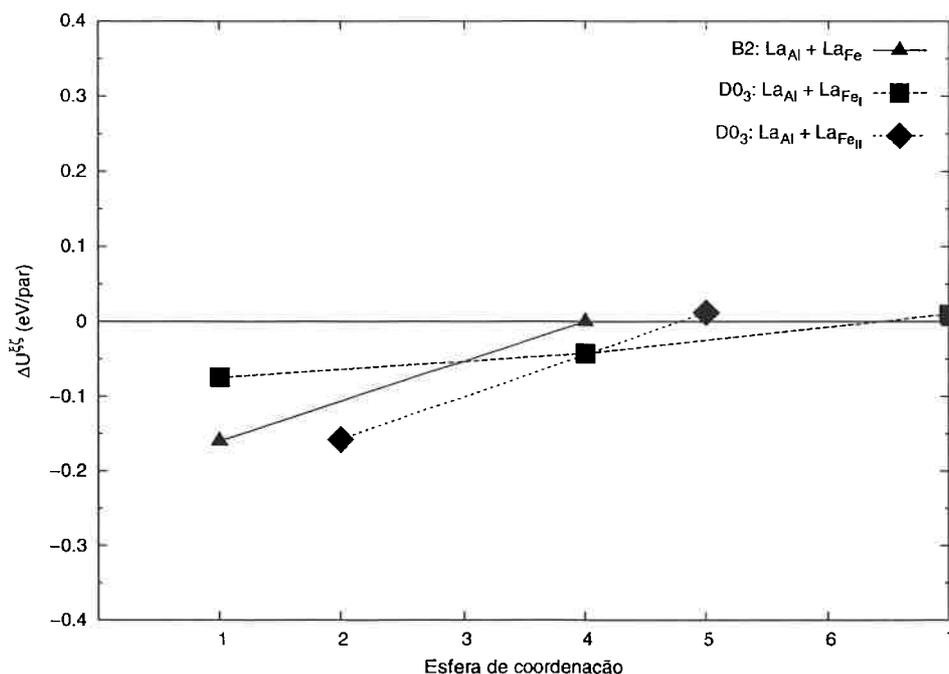


Figura 28: Interação entre pares de lacunas, sendo que uma está situada em sub-reticulado ocupado preferencialmente por ferro e a outra em sub-reticulado ocupado preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

comparadas com os demais casos.

Neste sentido a configuração mais estável desta série corresponde a $La_{FeII} - Al_{Fe}(2ec)$ no composto $D0_3$. Esta configuração é semelhante aos dos defeitos na primeira esfera de coordenação, porém não se observa o colapso do defeito neste caso. As interações correspondentes aos complexos remanescentes são de caráter repulsivo.

É interessante observar que a instabilidade mecânica do par lacuna - defeito de anti-sítio é compatível com a afirmação de que defeitos de anti-sítio Al_{Fe} não seriam energeticamente favorecidos (como discutido anteriormente).

A reação descrita acima é um exemplo de um mecanismo possível de recuperação em aluminetos de ferro. É interessante observar que a aniquilação do defeito é acompanhada de tamanha liberação de energia. Isto sugere, juntamente com o fato de que a distância de difusão envolvida é muito próxima, que tal reação poderia ocorrer espontaneamente mesmo a baixas temperaturas. Esta conjectura está de acordo com observações experimentais [108] que indicam temperaturas tão baixas quanto 140 °C para o início do primeiro estágio de recuperação em aluminetos de ferro com estrutura $D0_3$. Os mesmos autores atribuem o primeiro estágio de recuperação à aniquilação de defeitos e ao relaxamento de tensões residuais. Outros resultados sugerem que a recuperação, e particularmente o reordenamento da liga, ocorre muito rapidamente durante o recozimento de aluminetos de ferro [109].

A análise global dos resultados referentes a defeitos duplos indica que a interação

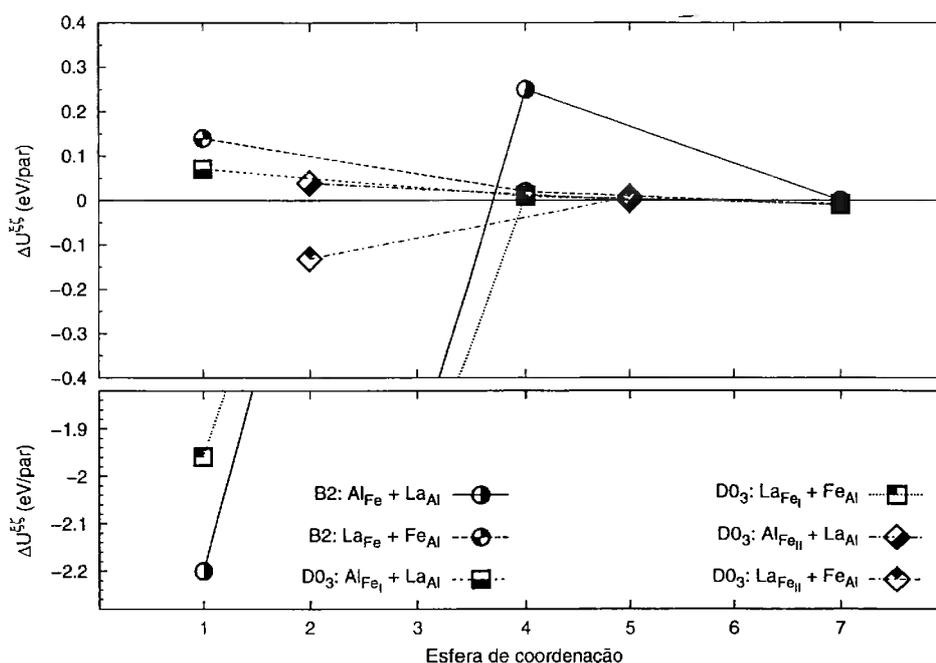


Figura 29: Interação entre uma lacuna e um defeito de anti-sítio, sendo que um se situa em sub-reticulado ocupado preferencialmente por ferro enquanto que o outro se situa em sub-reticulado ocupado preferencialmente por alumínio nos compostos estáveis do sistema Fe-Al.

característica entre pares de defeitos puntiformes é de alcance muito longo, estendendo-se em alguns casos até distâncias correspondendo à quarta esfera de coordenação com valores apreciáveis de energia de interação. Isto significa que um forte efeito configuracional sobre a estabilidade de defeitos puntiformes deve ser operante nos aluminetos de ferro: a existência de um defeito de anti-sítio do tipo Al_{Fe} na primeira vizinhança de uma lacuna contribui com cerca de 0,1 eV para a estabilidade desta lacuna ⁴. Como foi mencionado anteriormente, defeitos de anti-sítio do tipo Al_{Fe} são encontrados em grandes populações em ligas hiperestequiométricas com estrutura $D0_3$ ou em ligas com estruturas B2 a altas temperaturas em função do decréscimo do parâmetro de ordem com a temperatura ou simplesmente devido à elevada concentração de alumínio na solução sólida (ligas com estrutura A2 a altas temperaturas). Estes resultados, portanto, poderiam justificar as observações experimentais da formação de diferentes tipos de complexos em função da composição e estrutura das ligas, da formação de frações molares anormalmente elevadas de lacunas de equilíbrio em altas temperaturas para ligas ricas em alumínio e a resistência à aniquilação destas lacunas durante o resfriamento de espécimens [86].

Outro resultado importante das interações aqui discutidas é seu caráter direcional, que é melhor apreciada considerando o caso de pares de lacunas em ligas desordenadas (A2): um par $3ec$ (i.e. com os centros dos defeitos alinhados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$) é mais estável que os mesmos defeitos em $1ec$ e $2ec$ (respectivamente orienta-

⁴A entalpia de formação de uma lacuna em ferro CCC ultra-puro é estimada no intervalo 1,61 eV $\leq \Delta H_{La(Fe,A2)}^f \leq 1,75$ eV [110]

dos ao longo de $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$). Evidências para este tipo de anisotropia foram obtidas por Schaible et al. [111], que observaram um pico de ressonância em espectros de relaxação em experimentos de atrito interno em ligas NiAl hiperestequiométricas (B2), que foi atribuído à reorientação de pares de lacunas em sítios vizinhos no sub-reticulado ocupado preferencialmente pelo níquel.

É questionável se estes complexos caracterizados por distâncias de separação tão longas podem ser evidenciados por técnicas experimentais como aniquilação de pósitrons. Estas técnicas geralmente se baseiam na detecção do volume livre deixado pelas lacunas. Um par de lacunas $3ec$ muito provavelmente seria identificado com duas lacunas isoladas e não como um complexo nestes espectros.

4.2.2 Defeitos triplos

Os resultados referentes a defeitos triplos serão apresentados de forma diversa ao feito no caso dos defeitos duplos. Primeiramente a grande multiplicidade das configurações de defeitos triplos torna impraticável a apresentação dos resultados em forma de gráficos, portanto a análise dos resultados no presente caso será baseada em tabelas. A organização dos dados também é distinta à do caso dos defeitos duplos. No presente caso os resultados serão apresentados primeiramente para os defeitos no composto A2 Fe e posteriormente para o composto B2 FeAl, com a posição α do defeito pertencendo ao sub-reticulado preferencialmente ocupado por ferro e então ao sub-reticulado preferencialmente ocupado por alumínio.

Defeitos no composto A2 Fe

A Tabela 7 apresenta os resultados para os 24 defeitos investigados. A análise desta tabela permite concluir que a energia de interação de excesso ($\epsilon^{\alpha\beta\gamma}$) é muito reduzida em todos os casos, com o maior valor correspondendo a $-0,05$ eV. Para a maioria das configurações isto corresponde a cerca de 10% das interações responsáveis pela formação dos pares que compõem o defeito triplo. Em outras palavras, as interações entre pares de defeitos são consideravelmente mais relevantes que as características dos defeitos triplos no composto A2 Fe.

Como as interações de excesso são reduzidas, podemos, em uma primeira aproximação, avaliar a formação dos defeitos triplos com base nos pares individuais que os compõem. Como discutido na seção 4.2.1, interações entre defeitos de anti-sítio do tipo Al_{Fe} são de natureza repulsiva para $1ec$ e para $2ec$, porém se tornam atrativas para $3ec$. A interação entre lacunas, entretanto, segue a tendência inversa, com interações atrativas em $1ec$ e $2ec$. Já interações entre defeitos de anti-sítio e lacunas são, genericamente, atrativas, porém com magnitude reduzida em relação aos demais complexos. Isto se reflete na energia de interação dos defeitos triplos. Em alguns casos, como por exemplo **aav-1T**, um dos três pares é um complexo $Al_{Fe} - Al_{Fe}(1ec)$ com forte caráter repulsivo ($\Delta U^{\alpha\beta} = +0,25$ eV). A incorporação de uma lacuna na posição γ cria dois pares: $\alpha\gamma \rightarrow Al_{Fe} - La_{Fe}(1ec)$ e

Tabela 7: Energias de interação, $\Delta U^{\alpha\beta\gamma}$ (entre parênteses: energias de interação de excesso, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$) em eV dos defeitos triplos listados na Figura 12 para o composto A2 Fe.

Defect	aaa	aav	avv	vva
1T	+0,51(-0,05)	+0,11(0)	-0,36(+0,02)	-0,29(+0,01)
1L	+0,45(-0,02)	+0,14(-0,03)	-0,08(+0,04)	-0,24(+0,01)
2T	+0,06(+0,01)	+0,02(0)	-0,05(0)	-0,26(0)
2L	+0,16(+0,03)	+0,04(+0,02)	-0,07(0)	-0,26(0)
3T	-0,14(0)	-0,06(0)	+0,02(0)	+0,05(0)
3L	-0,14(0)	-0,07(0)	0(0)	+0,04(0)

$\beta\gamma \rightarrow Al_{Fe} - La_{Fe}(2ec)$, ambos com interações de caráter atrativo. Como um resultado o caráter repulsivo **efetivo** do par de lacunas se reduz para +0,11 eV. menor que metade do valor do par isolado.

Em princípio esta conta pode parecer irrelevante tendo em vista que a interação de excesso correspondente ao defeito triplo é nula (ou seja, não há ganho nem dispêndio energético associado á criação do complexo), porém devemos lembrar que lacunas são formadas em equilíbrio com a liga e um reservatório térmico, apresentando-se em populações apreciáveis mesmo para temperaturas moderadas. Por outro lado, pares $Al_{Fe} - Al_{Fe}$, apesar de energeticamente desfavoráveis, são inevitáveis em função da alta concentração de alumínio possíveis em ligas com estrutura A2 (como já foi discutido anteriormente). Consideremos o seguinte experimento imaginário:

- uma lacuna, em equilíbrio com um reservatório térmico a alta temperatura, difunde-se pelo reticulado e encontra um par $Al_{Fe} - Al_{Fe}(1ec)$ formado estatisticamente na liga em função da elevada concentração de alumínio (como a lacuna está em equilíbrio com o banho térmico o complexo pode se desfazer da mesma forma com que formou),
- agora reduzimos a temperatura, reduzindo igualmente a energia térmica necessária para desfazer o complexo,
- a lacuna permanecerá, como resultado, associada ao complexo, sendo retida fora de equilíbrio com o novo reservatório térmico.

Outros casos apresentam comportamento semelhante: **aaa-1T**, **avv-2T** e **avv-2L**.

A energia de interação de excesso negligenciável para todas as configurações aqui investigadas torna improvável a formação de estados ligados correspondentes a defeitos triplos na liga desordenada. Defeitos triplos de natureza estatística, entretanto, podem ser formados e é possível que contribuições entrópicas (vibracionais ou configuracionais) possam estabilizar defeitos triplos com o aumento da temperatura. Em outras palavras, a possibilidade da existência de estados ligados de **natureza entrópica** em aluminetos de ferro não deve ser descartada.

Tabela 8: Energias de interação, $\Delta U^{\alpha\beta\gamma}$ (entre parênteses: energias de interação de excesso, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$) em eV dos defeitos triplos listados na Figura 12 para o composto B2 FeAl para os defeitos cuja posição α corresponde ao sub-reticulado ocupado preferencialmente por ferro (n.c. = o cálculo não converge).

Defect	aaa	aav	avv	vva
1T	-0,34(-0,09)	n.c.	-1,41(+2,99)	+0,07(-0,05)
1L	-0,41(+0,02)	-0,58(+1,86)	-0,67(+3,77)	-0,18(-0,10)
2T	-0,09(-0,01)	-0,09(+0,01)	-0,02(-0,01)	-0,02(+0,01)
2L	-0,07(0)	-0,04(+0,02)	-0,03(-0,01)	-0,16(0)
3T	-0,06(0)	-0,07(0)	-0,06(0)	-0,02(0)
3L	-0,05(0)	-0,08(0)	-0,09(0)	-0,01(0)

Defeitos no composto B2 FeAl

Para facilitar a análise os resultados referentes aos defeitos triplos no composto B2 FeAl serão divididos em duas partes, os resultados referentes aos defeitos cuja posição α corresponde a um sítio do sub-reticulado ocupado preferencialmente por ferro serão apresentados na Tabela 8 e os resultados dos defeitos cuja posição α corresponde ao sub-reticulado do alumínio serão apresentados na Tabela 9.

Comparando-se as Tabelas 7 e 8 observa-se que algumas configurações da última são caracterizadas por energias de interação de excesso positivas e de grande magnitude, da ordem de 1 eV: **avv-1T**, **aav-1L** e **avv-1L**. Estas configurações serão discutidas separadamente mais adiante.

O caso da configuração **aav-1T** também é anômalo: o algoritmo de minimização da energia, que resulta nas configurações relaxadas do defeito triplo não foi capaz de convergir a um resultado pois a distância entre alguns átomos se aproximam demasiadamente durante a simulação. Os potenciais usados no EAM são truncados para distâncias muito reduzidas para evitar o aparecimento de valores muito altos, que tendem a infinito quando a distância interatômica tende a zero [37]. Esta é uma possível origem para estes problemas de convergência observados durante a simulação.

As configurações remanescentes apresentam energias de interação de excesso reduzidas ($\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \leq 0,1$ eV) e se anulam para as configurações 2T, 2L, 3T e 3L. Desta forma pode-se concluir que o alcance das interações responsáveis pela formação dos defeitos triplos no composto B2 FeAl tem alcance consideravelmente reduzido em comparação com o que se observa no caso das interações responsáveis pela formação de pares de defeitos (que se estende a distâncias correspondentes a $5ec$, seção 4.2.1). Tal resultado foi confirmado por simulações isoladas onde um dos defeitos é progressivamente aproximado de um par de defeitos. Nestas simulações (que não serão apresentadas aqui) o defeito isolado é incapaz de “sentir” a presença do par, a não ser quando a distância entre os defeitos se torna muito próxima (correspondendo aos defeitos 1T e 1L aqui tratados), isto justifica restringir as

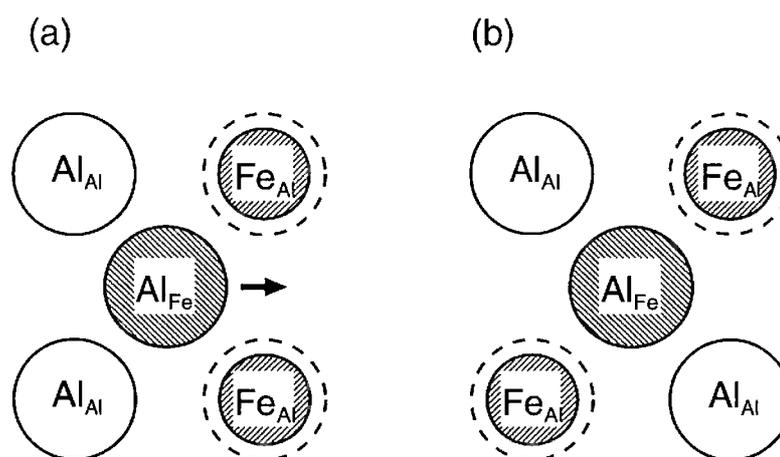


Figura 30: Representação esquemática dos relaxamentos atômicos característicos dos defeitos **aaa-1T** (a) e **aaa-1L** (b). A figura representa uma projeção do reticulado CCC ao longo da direção $[010]$, a posição α , correspondente ao átomo central, situa-se meio parâmetro de rede abaixo do plano da figura.

simulações a configurações contendo pares simétricos, como discutido na seção 3.1.2.

Contrariamente ao caso dos defeitos triplos no composto A2, algumas configurações de defeitos triplos no composto B2 apresentam potencial para a formação de estados ligados, a saber **aaa-1T**, **vva-1T** e **vva-1L**. Estas configurações serão descritas detalhadamente abaixo.

A configuração **aaa-1T** corresponde a um defeito triplo do tipo $Fe_{Al} - Al_{Fe} - Fe_{Al}$ (a posição α corresponde ao defeito central). Como discutido na seção 4.2.1 pares $Fe_{Al} - Al_{Fe}$ apresentam energias de ligação intensas originadas na recuperação de uma ligação Fe - Al na configuração da primeira esfera de coordenação dos dois defeitos isolados. Tal comportamento é refletido na configuração **aaa-1T**, que apresenta um ganho energético adicional de -0,09 eV na formação do complexo. Já a configuração **aaa-1L** apresenta uma energia de interação de excesso positiva, apesar de o par $Fe_{Al} - Fe_{Al}(3ec)$ (característico da configuração 1L) ser energeticamente mais favorável que o par $Fe_{Al} - Fe_{Al}(2ec)$ (característico da configuração 1T). Neste sentido, a configuração 1L é a anômala.

A Figura 30 representa esquematicamente as relaxações atômicas em torno de ambas as configurações. Comparando ambos os casos observamos que a configuração **aaa-1T** (Fig. 30a) se caracteriza por um grande deslocamento do defeito Al_{Fe} em direção ao par $Fe_{Al} - Fe_{Al}$. Este deslocamento permite a relaxação que leva ao ganho energético na formação do defeito triplo. Já para o caso da configuração **aaa-1L** (Fig. 30b) tal relaxação não é possível pois o defeito de anti-sítio Al_{Fe} está localizado sobre um plano de simetria especular em relação ao par $Fe_{Al} - Fe_{Al}$. Isto demonstra que a anisotropia das interações observada para o caso dos defeitos duplos também é relevante no caso dos defeitos triplos. Isto poderia passar despercebido devido à baixa intensidade das interações, característica destes defeitos.

Tabela 9: Energias de interação, $\Delta U^{\alpha\beta\gamma}$ (entre parênteses: energias de interação de excesso, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$) em eV dos defeitos triplos listados na Figura 12 para o composto B2 FeAl para os defeitos cuja posição α corresponde ao sub-reticulado ocupado preferencialmente por alumínio (n.c. = o cálculo não converge).

Defect	aaa	aav	avv	vva
1T	-0,36(-0,04)	n.c.	+0,07(-0,07)	-2,33(+0,04)
1L	-0,41(+0,01)	-0,02(+0,08)	+0,15(-0,16)	n.c.
2T	+0,18(-0,01)	+0,20(0)	+0,24(+0,01)	+0,07(0)
2L	+0,25(-0,02)	+0,25(-0,01)	+0,29(+0,01)	+0,13(-0,01)
3T	-0,08(0)	-0,11(0)	-0,12(0)	-0,10(0)
3L	-0,11(0)	-0,12(0)	-0,12(0)	-0,10(0)

As configurações **vva-1T** e **vva-1L** correspondem ao defeito $La_{Al} - La_{Fe} - Fe_{Al}$ (a posição α corresponde ao defeito central). Elas correspondem, essencialmente, a um par de lacunas com um defeito de anti-sítio “anexado”. Pares de lacunas *lec* tem tendência inerente atrativa e esta tendência é amplificada pela presença do defeito de anti-sítio, com o maior ganho energético associado à formação da configuração 1L. Este resultado é relevante já que técnicas experimentais como aniquilação de pósitrons e dilatométrica diferencial são relacionadas com a detecção do volume livre das lacunas [12]. Estes defeitos triplos seriam confundidos com um par de lacunas isolado. Como defeitos de anti-sítio do tipo Fe_{Al} são comuns em aluminetos de ferro com estrutura B2 (pois estas ligas convencionalmente são hipoestequiométricas), esta energia de ligação adicional deve favorecer a formação de pares de lacunas quando o teor de alumínio **decrece**. Em outras palavras, os resultados de concentração de equilíbrio de pares de lacunas iriam sugerir uma entalpia de formação efetiva decrescente com a concentração de alumínio e crescente com a temperatura (em função da criação de defeitos de anti-sítio Fe_{Al} configuracionais ou térmicos).

A Tabela 9 apresenta os resultados referentes aos defeitos triplos cuja posição α se situa no sub-reticulado ocupado preferencialmente por alumínio no composto B2 FeAl. Os resultados mostram que as energias de interação de excesso são de magnitude reduzida ($\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \leq 0,16$ eV) como nos demais casos apresentados anteriormente. As principais características dos defeitos também são semelhantes aos casos cuja posição α ocupa um sub-reticulado do ferro: as interações de excesso são apreciáveis apenas no caso das configurações 1T e 1L (ou seja, as interações são de curto alcance) e alguns casos (**aav-1T** e **vva-1L**) apresentaram problemas de convergência das simulações.

Comparando-se os resultados das Tabelas 8 e 9 observa-se que a magnitude das interações de excesso dos defeitos $Al_{Fe} - Fe_{Al} - Al_{Fe}$ (configurações 1T e 1L) são menores que para o defeito $Fe_{Al} - Al_{Fe} - Fe_{Al}$ (configurações 1T e 1L). Este resultado, adicionado ao fato de que defeitos de antisítio Fe_{Al} são mais comuns que Al_{Fe} nos aluminetos de ferro (principalmente em função da desordem configuracional), torna improvável que este defeito seja formado em populações apreciáveis nos aluminetos de ferro.

Com relação às demais configurações, **aav-1T** e **1L** devem ser mencionadas. Estas configurações correspondem a defeitos do tipo $La_{Fe} - Fe_{Al} - La_{Fe}$ e possuem energia de interação positiva, porém com energia de interação de excesso negativas. Isto sugere que estes defeitos são metaestáveis em relação à liga contendo os defeitos isolados. Este é o defeito triplo “clássico”, supostamente responsável pela manutenção da razão estequiométrica constante em ligas equiestequiométricas com o aumento da temperatura. Este resultado sugere que estados ligados correspondentes a estes defeitos são em princípio possíveis, mas que o ganho de energia não é suficiente para estabilizar este estado. Uma interpretação possível destes resultados seria a seguinte: suponha-se que a liga seja dominada por uma grande população de defeitos duplos (principalmente pares de lacunas e pares defeito de anti-sítio - lacuna), quando estes defeitos se difundem pela liga, eles eventualmente coalescem, formando o defeito triplo (a barreira de potencial é suficientemente reduzida para permitir a formação do defeito). Como a energia de interação de excesso é negativo estes defeitos apresentarão alguma estabilidade, porém serão eventualmente destruídos por flutuações térmicas. Em suma, estes defeitos apresentariam uma meia-vida finita na liga. Na realidade esta situação é favorável à ação de defeitos triplos em mecanismos de difusão (como o ASB ou o TRD discutidos anteriormente), pois os defeitos devem ser formados e destruídos durante o processo de difusão: fossem os defeitos demasiadamente estáveis, isto poderia até mesmo inviabilizar o mecanismo de difusão pois o dispêndio de energia para destruir o defeito triplo poderia inviabilizar o caminho de difusão.

Configurações anômalas

Pela análise das Tabelas 8 e 9 observamos que algumas configurações são caracterizadas por energias de interação de excesso muito grandes, da ordem de +1 eV: **avv-1T**, **aav-1L** e **avv-1L** na Tabela 8 e **vva-1T** na Tabela 9. Todos estes casos envolvem pares $Al_{Fe} - La_{Al}(1ec)$. Como foi apresentado na seção 4.2.1 esta configuração é mecanicamente instável e os dois defeitos reagem de acordo com a reação 4.1, com uma considerável liberação de energia devida à aniquilação do defeito de anti-sítio. Uma observação de reação similar foi publicada recentemente por Mishin et al. [112] em uma simulação combinada por EAM e por métodos de primeiros princípios.

Das quatro configurações acima mencionadas, dois grupos devem ser analisados separadamente.

Nos casos **aav-1L** (Tabela 8) e **vva-1L** (Tabela 9) o par instável é único e a troca é efetiva. O defeito triplo transforma-se em um par de defeitos. A energia devida à aniquilação do defeito é computada no cálculo da energia de interação de excesso. Estas simulações violam uma das principais condições impostas para as simulações: que o número e tipo dos defeitos presentes no bloco cristalino permaneçam inalterados durante a simulação. A energia de interação da configuração (e a energia de excesso) possui uma contribuição adicional à da interação genuína entre os defeitos e não podem, portanto, ser comparados com os resultados das demais configurações, discutidos até o momento.

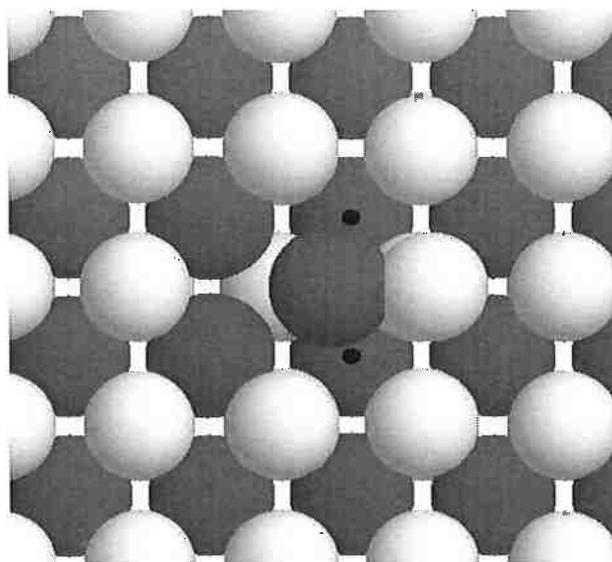


Figura 31: Configuração frustrada correspondente ao defeito **aav-1T** com um defeito de anti-sítio Al_{Fe} na posição α . Átomos de ferro e de alumínio são representados por esferas cinza claras e cinza escuras respectivamente. Pontos marcam a posição correspondente ao centro das lacunas.

Nos dois outros casos, **avv-1T** e **avv-1L** (Tabela 8), a troca potencialmente pode ocorrer tanto com o par $\alpha\beta$ quanto com o par $\alpha\gamma$. A simulação, neste caso, é incapaz de decidir por uma das variantes e o resultado da configuração após a relaxação corresponde a um estado frustrado muito próximo do inicial. A validade destas configurações frustradas deve ser questionada pois na liga real outras excitações (por exemplo, fônons) certamente quebram a simetria do problema e levando o complexo a convergir para uma configuração onde o defeito de antisítio é efetivamente aniquilado. Tentativas de desestabilizar estas configurações frustradas pela aplicação de um estado de tensão ao bloco cristalino ou pela destruição da simetria local pela adição de um quarto defeito nas proximidades do complexo foram mal sucedidas.

A Figura 31 apresenta a configuração frustrada correspondente ao defeito **aav-1T** com um defeito de anti-sítio Al_{Fe} na posição α . O defeito de anti-sítio se move na direção ao que parece ser uma das posições intersticiais do reticulado CCC. Auto-intersticiais usualmente apresentam elevadas entalpias de formação, o que leva a baixas frações molares de equilíbrio para estes defeitos [99]. Isto se deve, obviamente, à falta de espaço livre em reticulados com alto fator de empacotamento atômico, como é o caso da estrutura CCC. A presença do par de lacunas fornece o espaço livre necessário à formação do auto-intersticial. Seria interessante verificar por meio de experimentos se este tipo de defeito realmente pode existir em aluminetos de ferro.

5 SÍNTESE

Na seção 1.3 definiu-se o objetivo central do presente trabalho, que é demonstrar o caráter fundamental de fatores configuracionais na definição das propriedades macroscópicas de aluminetos de ferro. Para tanto consideramos a aplicação de duas filosofias de simulação que são centradas na definição das configurações do sistema, o modelamento termodinâmico por CVM (capítulo 2) e modelamento atomístico pelo EAM (capítulo 3). Cada filosofia foi aplicada então à simulação de defeitos cristalinos que, sabidamente, tem forte impacto sobre as propriedades macroscópicas da liga: contornos de anti-fase (seção 4.1) e complexos de defeitos puntiformes (seção 4.2). Estes resultados serão agora revistos sob esta óptica.

Dentre as propriedades macroscópicas características de materiais para fins estruturais, a resistência mecânica ocupa posição de destaque. A resistência mecânica, mais especificamente a resistência à deformação plástica, é caracterizada por um nível de tensão uniaxial acima do qual deformação plástica macroscópica assume proporções apreciáveis. Este limite, conhecido como limite de escoamento, σ_e , é passível de alteração por processamento, o que tem forte impacto sobre a aplicação tecnológica destes materiais.

Em materiais metálicos a resistência à deformação plástica pode ser identificada com a resistência à ativação de sistemas de escorregamento ou de maclação. Desta forma, aumentar a resistência do material equivale, a grosso modo, a dificultar o escorregamento de discordâncias. Os mecanismos particulares pelos quais isto ocorre são conhecidos como **mecanismos de endurecimento**. A literatura costuma classificar os mecanismos de endurecimento em função do tipo de defeito que interage com as discordâncias. As divisões clássicas são [99]:

- a . outras discordâncias \rightarrow encruamento,
- b . átomos de soluto \rightarrow endurecimento por solução sólida,
- c . endurecimento por contornos de grão e
- d . precipitados e outros dispersóides \rightarrow endurecimento por precipitação.

Os defeitos tratados no presente trabalho controlam o limite de escoamento de diversas formas. Os contornos de anti-fase, por exemplo, tem um efeito direto sobre σ_e , seja por sua interação com discordâncias em escorregamento que os intersejam ou pelo controle da separação de equilíbrio das superdiscordâncias [58]. Contornos de anti-fase difusos

são responsáveis pelo fenômeno conhecido como **endurecimento por ordem de curto alcance** [98].

Os resultados apresentados para os APBs mecânicos (seção 4.1.1) sugerem que a composição da liga tem uma forte influência sobre a estrutura das superdiscordâncias em ligas com a estrutura do super-reticulado $D0_3$, que são compostas por quatro discordâncias parciais separadas por APBs conforme descrito no texto. Como estes resultados foram obtidos pelo CVM o efeito é puramente configuracional¹. O exemplo dos APBs difusos no super-reticulado B2 é ainda mais significativo: como eles possuem energia decrescente com a concentração de alumínio o efeito endurecedor por ordem de curto alcance também será decrescente. O comportamento de APBs térmicos também é similar, particularmente para ligas com a estrutura $D0_3$.

Os cálculos prevêem um efeito de endurecimento por SRO para ligas com estrutura B2 deformadas por discordâncias com vetor de Burgers $a_0[100]$, sendo que o efeito decresce com o aumento do teor de alumínio da liga. Como discordâncias deste tipo são observadas apenas na deformação em temperaturas elevadas (vide, por exemplo [58, 59, 113]) tal efeito pode passar despercebido, pois as correlações no plano do APB difuso certamente convergem ao estado de equilíbrio muito rapidamente. O efeito, entretanto, deve ser importante na deformação em altas taxas de deformação e podemos especular que tal fato possa estar por trás da controvérsia recente relativa ao modo de deformação predominante em ligas com a estrutura B2 a altas temperaturas [5].

Resultados obtidos por Kad et al. [114, 115], por exemplo, sugerem que a deformação plástica no intervalo de temperaturas entre 925 e 1325K ocorre por meio de discordâncias com vetor de Burgers $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle$, idêntico ao observado à temperatura ambiente. Este resultado conflita com o paradigma vigente, que propõe uma alteração do modo de deformação de baixa temperatura $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle$ para $a_0 \langle 100 \rangle$ a altas temperaturas (vide, por exemplo, [58, 59]). Kad e Horton [115] propõem que a observação de discordâncias $a_0 \langle 100 \rangle$ após a deformação a quente ocorra devido a uma reação entre as discordâncias $\frac{a_0}{2} \langle 111 \rangle$ durante o resfriamento das amostras. Já Zhao et al. [116] apresentam evidências que apoiam o paradigma vigente. A análise comparada dos artigos de Kad et al. [114, 115] e o de Zhao et al. [116], mostra, entretanto, que os autores trabalharam com taxas de deformação diferentes (maiores para o primeiro caso) e com ligas distintas (com menor teor de alumínio no primeiro caso). Um efeito de endurecimento por SRO para as discordâncias $a_0 \langle 100 \rangle$ poderia, a princípio, justificar um aumento de τ_{CRSS} para as discordâncias $a_0 \langle 100 \rangle$ em condições de solitação dinâmica (i.e. em altas taxas de deformação). A discrepância observada nos resultados de diferentes grupos de pesquisa pode ser simplesmente consequência da alteração das condições de realização dos experimentos, bastando para isto argumentar a existência de endurecimento por SRO a altas temperaturas.

Defeitos puntiformes também tem efeito endurecedor importante, particularmente em ligas com a estrutura B2 [8]. O endurecimento devido a estes defeitos é classificado

¹Esta afirmação é válida pois o CVM é totalmente baseado na descrição das configurações do sistema, tanto no termo de energia interna, quanto no da entropia.

dentro da categoria das soluções sólidas. Além do forte efeito endurecedor que lacunas apresentam em ligas FeAl com estrutura B2 (e a queda de ductilidade que a acompanha), chama a atenção a elevada resistência que estas lacunas apresentam à aniquilação durante o resfriamento [8]. Neste trabalho propôs-se um mecanismo que justifica esta observação: a retenção da lacuna em defeitos triplos formados por mais dois defeitos de anti-sítio. A formação de complexos de defeitos em aluminetos de ferro tem forte influência configuracional. Tal fato fica evidente em função das regularidades observadas na energia de formação de pares de defeitos, que são fundamentalmente correlacionadas com a configuração da primeira esfera de coordenação ao redor do defeito.

Interações de defeitos puntiformes com outros tipos de defeitos, em vista dos resultados aqui apresentados, são previstos. Neste contexto é interessante mencionar trabalhos recentes que procuram associar o chamado **comportamento anômalo do limite de escoamento**, uma elevação do limite de escoamento com a temperatura característica de diversos materiais baseados em compostos intermetálicos, a interações entre lacunas e os núcleos de discordâncias [117]. Fica aqui a sugestão para o desenvolvimento de cálculos similares aos executados neste trabalho, mas envolvendo discordâncias em hélice com vetor de Burgers $\frac{a_0}{2}[111]$ e lacunas. Tais cálculos tornam-se recomendáveis principalmente em conexão com o resultados recentemente publicados por Stein et al. [118]. Estes autores observaram que as características do comportamento anômalo do limite de escoamento são as mesmas para uma grande classe de ligas ternárias e quaternárias baseadas em aluminetos de ferro. Um modelo baseado em formação de complexos de defeitos puntiformes e de sua interação com as discordâncias poderia explicar a regularidade do comportamento em ligas tão díspares.

Por fim, os resultados aqui apresentados para os complexos de defeitos puntiformes podem ser combinados com simulações de Monte Carlo na tentativa de modelar os aspectos peculiares que estes defeitos apresentam no sistema, a saber: a formação de frações anormalmente elevadas de lacunas de equilíbrio e a formação de “campos” de estabilidade de certos complexos de defeitos no diagrama de fases do sistema [9].

6 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

As conclusões deste trabalho podem ser divididas em duas classes: as conclusões referentes aos cálculos realizados e as relativas ao seu objetivo principal.

Metodologia:

- o método variacional de clusters é versátil no modelamento da termodinâmica de defeitos de anti-fase e permite um alto grau de sofisticação no modelo adotado, isto permite a simulação de sistemas muito próximos aos realmente encontrados na natureza (no presente caso ligas com estrutura CCC ordenadas ou não);
- o modelamento da energia de APBs mecânicos pelo BC-CVM envolve a análise detalhada de todos os clusters que possuem pontos pertencentes a ambos os domínios separados pelo APB, isto é trabalhoso, porém uma vez executado permite estender trivialmente o modelo a sistemas contendo qualquer número de componentes (desde que, é claro, os parâmetros de interação para este sistema estejam disponíveis);
- o modelamento da energia de APBs térmicos pelo SP-CVM foi possível pela extensão do formalismo a casos onde o defeito envolve mais que um plano cristalino (ou seja, ele é descrito por uma camada) e isto gerou como subproduto um formalismo mais compacto (por não envolver configurações fora da camada), onde basta considerar a configuração da mesma para gerar as equações necessárias;
- é possível investigar a interação entre defeitos puntiformes no ensemble correto e incorporando todas as interações elásticas de longo alcance por meio do EAM;

APBs mecânicos:

- a parcela da energia de defeito referente à SRO em ligas com a estrutura A2 é significativa, justificando observações experimentais referentes ao endurecimento por SRO [98] e aos modos de deformação (transição de escoamento difuso para escoamento plano com o aumento do teor de alumínio [96]) em aluminetos de ferro desordenados;

- o efeito de endurecimento por SRO para ligas com estrutura B2 deformadas por discordâncias com vetor de Burgers $a_0[100]$ deve decrescer com o aumento do teor de alumínio da liga;
- a estrutura das superdiscordâncias com vetor de Burgers $m' \times \frac{a_0}{2} < 111 >$ experimentalmente observadas na deformação a frio de ligas com estrutura $D0_3$ ($m' = 1$ a 4 [58]) e B2 ($m' = 1$ e 2 [113]) é reproduzida;
- o aumento da separação entre as discordâncias individuais com $m' = 2$ e 3 de superdiscordâncias $m' \times \frac{a_0}{2} < 111 >$ na estrutura $D0_3$ com o teor de alumínio em ligas hiperestequiométricas é previsto.

APBs térmicos:

- a dependência da energia de excesso dos APBs térmicos no plano $\{001\}$ com o teor de alumínio da liga é semelhante ao observado para o caso dos APBs mecânicos;
- o defeito $\frac{a_0}{2} < 111 > \{001\}$ possuem energias de excesso superiores ao defeito $a_0 < 100 > \{001\}$ no caso de ligas com a estrutura $D0_3$;
- no caso dos APBs térmicos não há o equivalente a APBs difusos, como ocorre para os APBs mecânicos, a energia de excesso destes defeitos se anula nestes casos;

Complexos de defeitos puntiformes — Defeitos duplos:

- as interações entre pares de defeitos puntiformes apresentam elevado grau de anisotropia e a origem desta anisotropia está nos deslocamentos discretos que caracterizam a relaxação local em torno dos defeitos;
- pares de lacunas seguem uma tendência geral, que é independente do composto investigado, com interações atrativas para $1ec$ e para $2ec$ e repulsivas para $3ec$;
- pares de defeitos de anti-sítio apresentam comportamento diverso em função do composto em que são formados, por exemplo pares $Al_{Fe} - Al_{Fe}$ apresentam interações repulsivas para $1ec$ e $2ec$ e atrativas para $3ec$ no composto A2 Fe, enquanto que no composto B2 FeAl as interações entre $2ec$ e $3ec$ são atrativas, sendo a primeira a de maior magnitude;
- pares lacuna - defeito de anti-sítio tendem a apresentar interações atrativas, porém de magnitude inferior à observada para pares de lacunas;
- dentre as configurações de defeitos duplos, destacam-se $La_{Fe} - La_{Fe}(1ec)$ e $(2ec)$ nos três compostos, $Al_{Fe_{II}} - La_{Fe_{II}}(1ec)$ no composto $D0_3$ Fe₃Al, $La_{Al} - La_{Al}(2ec)$ no composto B2, $La_{Fe_{II}} - La_{Al}(2ec)$ no composto $D0_3$ e $Al_{Fe} - Fe_{Al}(1ec)$ nos compostos B2 FeAl e $D0_3$ Fe₃Al, por apresentarem energia de interação negativa e de magnitude apreciável ($\Delta U^{\alpha\beta} < -0,15$ eV);
- pares $Al_{Fe} - La_{Al}(1ec)$ são mecanicamente instáveis e reagem durante a simulação, aniquilando o defeito de anti-sítio.

Complexos de defeitos puntiformes — Defeitos triplos:

- a magnitude da energia de interação de excesso dos defeitos triplos é consideravelmente menor que a observada para os pares de defeitos, especialmente no caso do composto A2 Fe;
- o alcance das interações de excesso características dos defeitos triplos também é mais reduzida que no caso dos pares de defeitos, sendo que apenas defeitos envolvendo dois pares *1ec* apresentam interações de excesso apreciáveis;
- no caso do composto B2 FeAl há algumas configurações que apresentam potencial para a formação de estados ligados, notadamente $Fe_{Al} - Al_{Fe} - Fe_{Al}$ na configuração 1T, $La_{Al} - La_{Fe} - Fe_{Al}$ na configuração 1L e $Al_{Fe} - Fe_{Al} - Al_{Fe}$ na configuração 1T;
- os defeitos triplos $La_{Fe} - Fe_{Al} - La_{Fe}$ (nas configurações 1T e 1L), proposto na literatura (vide, por exemplo, [78]) para justificar os desvios de estequiometria em ligas com estrutura B2 hipoestequiométricas, apresentam interações de excesso negativas, porém são metaestáveis em relação aos defeitos isolados;
- configurações de defeitos triplos contendo o par $Al_{Fe} - La_{Al}(1ec)$ são mecanicamente instáveis e tendem a reagir, aniquilando o defeito (assim como observado para o caso dos pares de defeitos), a simetria da configuração inicial, entretanto, pode levar a simulação a um estado frustrado, onde o defeito é impedido de reagir.

Objetivos do trabalho:

- efeitos configuracionais são fundamentais na definição das propriedades de defeitos cristalinos (no presente caso, defeitos de anti-sítio e complexos de defeitos puntiformes) em aluminetos de ferro;
- diversos fenômenos apontados pela literatura como “anomalias” (por exemplo, a transição dependente da temperatura e da composição entre modos de deformação em ligas com a estrutura B2 [115, 116] e a formação de “campos” no diagrama de fases onde se observa a predominância de um tipo de complexo de defeitos puntiformes específico [86]) dos aluminetos de ferro podem ser interpretados como resultado destes efeitos configuracionais;
- os resultados do presente trabalho permitem justificar o desenvolvimento de uma nova linha de pesquisa, onde métodos de modelamento termodinâmico e simulações atomísticas sejam utilizados de forma complementar.

APÊNDICE A – PROVA PARA A VALIDADE DA EXPRESSÃO FUNDAMENTAL DO SP-CVM NA FORMULAÇÃO DE CAMADAS

A.1 Definições e variáveis

Definimos a variável $p(m', \mu)$ como as probabilidades de se encontrar a configuração μ na camada m' e $q(m' + h, \mu, \nu)$ (com $h \equiv \frac{1}{2}$) como a probabilidade de se encontrar as configurações μ em m' e ν em $m' + 1$. Como o gradiente de configurações deve ser contínuo ao longo da direção normal ao plano do APB, teremos que:

$$p(m', \nu) = \sum_{\mu} q(m' - h, \mu, \nu) = \sum_{\xi} q(m' + h, \nu, \xi) \quad (\text{A.1})$$

Adicionalmente, as probabilidades de par de camadas devem ser normalizadas:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} q(m' + h, \mu, \nu) = 1 \quad (\forall m') \quad (\text{A.2})$$

A condição de continuidade expressa pela eq.(A.1) requer um multiplicador de Lagrange para cada par de camadas, cujo termo de restrição será dado por:

$$C_{\alpha} \equiv \sum_m \sum_{\nu} \alpha(m, \nu) \left[\left(\sum_{\mu} q(m - h, \mu, \nu) \right) - \left(\sum_{\xi} q(m + h, \nu, \xi) \right) \right] = \sum_m \sum_{\mu} \sum_{\nu} [\alpha(m + 1, \nu) - \alpha(m, \mu)] q(m + h, \mu, \nu) \quad (\text{A.3})$$

Da mesma forma, a condição de normalização, eq.(A.2) requer um multiplicador de Lagrange para cada variável de probabilidade de par de camadas:

$$C_\lambda \equiv \sum_m \frac{\lambda(m+h)}{k_B T} \left[1 - \left(\sum_\mu \sum_\nu q(m+h, \mu, \nu) \right) \right] \quad (\text{A.4})$$

A.2 Energia livre

Definimos a energia **por par de camadas** como $\epsilon(\mu, \nu)$. Esta energia é composta por uma parcela proveniente do interior da camada, $\epsilon_1(\mu)$ e uma parcela dependente da interação entre camadas, $\epsilon_2(\mu, \nu)$. A relação entre estas variáveis é dada por:

$$\epsilon(\mu, \nu) = \epsilon_2(\mu, \nu) + \frac{\epsilon_1(\mu) + \epsilon_1(\nu)}{2} \quad (\text{A.5})$$

A energia total do sistema pode ser obtida, somando-se sobre todas as configurações e todas as camadas:

$$U = N \sum_m \sum_\mu \sum_\nu \epsilon(\mu, \nu) q(m+h, \mu, \nu) \quad (\text{A.6})$$

A entropia do sistema, por sua vez, pode ser escrita como:

$$S = -Nk_B \sum_m \sum_\mu \sum_\nu \{ q(m+h, \mu, \nu) \ln q(m+h, \mu, \nu) + \\ -\frac{1}{2} [p(m, \mu) \ln p(m, \mu) + p(m+1, \nu) \ln p(m+1, \nu)] \} \quad (\text{A.7})$$

A expressão acima encontra-se deduzida no apêndice B.

A energia livre de Helmholtz do sistema, incluindo os termos de restrição, será dada por:

$$A = U - TS + C_\alpha + C_\lambda \quad (\text{A.8})$$

Ou ainda:

$$\frac{A}{k_B T} = \sum_m \sum_\mu \sum_\nu \left\{ \frac{\epsilon(\mu, \nu)}{k_B T} - \frac{1}{2} p(m, \mu) \ln p(m, \mu) - \frac{1}{2} p(m+1, \nu) \ln p(m+1, \nu) + \right. \\ \left. + q(m+h, \mu, \nu) \ln q(m+h, \mu, \nu) + \right. \quad (\text{A.9}) \\ \left. + [\alpha(m+1, \nu) - \alpha(m, \mu)] q(m+h, \mu, \nu) + \frac{\lambda(m+h)}{k_B T} [1 - q(m+h, \mu, \nu)] \right\}$$

A.3 Aplicação do NIM

A minimização da expressão A.9 pode ser feita utilizando-se o NIM, como descrito na seção 2.1.5. Para tanto, derivamos a expressão da energia livre em relação a $q(m+h, \mu, \nu)$ e rearranjamos os seus termos, obtendo:

$$q(m+h, \mu, \nu) = \exp \left[\frac{\lambda(m+h, \mu, \nu) - \epsilon(\mu, \nu)}{k_B T} \right] [p(m, \mu)p(m+1, \nu)]^{\frac{1}{2}} \times \exp [\alpha(m, \mu) - \alpha(m+1, \nu)] \quad (\text{A.10})$$

Para uma configuração de equilíbrio (ou seja, quanto A é um mínimo local ou global), a eq.(A.10) leva a:

$$A = \sum_m \lambda(m+h) \quad (\text{A.11})$$

A.4 Relações de recorrência

Definimos as funções auxiliares:

$$\begin{cases} f(m, \eta) = p(m, \eta)^{\frac{1}{2}} \exp [+ \alpha(m, \eta)] \\ g(m, \eta) = p(m, \eta)^{\frac{1}{2}} \exp [- \alpha(m, \eta)] \\ \Lambda(\eta, \xi) = \exp \left[- \frac{\epsilon(\eta, \xi)}{k_B T} \right] \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Com o seu auxílio podemos reescrever a eq.(A.10) como:

$$q(m+h, \mu, \nu) = \exp \left[\frac{\lambda(m+h)}{k_B T} \right] f(m, \mu) \Lambda(\mu, \nu) g(m+1, \nu) \quad (\text{A.13})$$

Substituindo a expressão acima na eq.(A.1) verificamos que os termos $p(m, \mu)$ cancelam, levando às duas relações seguintes:

$$f(m, \nu) = \exp \left[\frac{\lambda(m-h)}{k_B T} \right] \sum_{\mu} \Lambda(\mu, \nu) f(m-1, \mu) \quad (\text{A.14a})$$

$$g(m, \nu) = \exp \left[\frac{\lambda(m-h)}{k_B T} \right] \sum_{\xi} \Lambda(\nu, \xi) g(m+1, \xi) \quad (\text{A.14b})$$

Iniciando com o termo do lado esquerdo das equações, escolhemos duas camadas de índices m' e m'' quaisquer e primeiramente somamos sobre ν , usando a eq.(A.14b), então somamos sobre μ usando a eq.(A.14a), o que leva a:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mu} \sum_{\nu} f(m', \mu) \Lambda(\mu, \nu) g(m'' + 1, \nu) = \\
& \sum_{\mu} f(m', \mu) \exp \left[-\frac{\lambda(m'' + h)}{k_B T} \right] g(m'', \mu) = \\
& = \sum_{\nu} f(m' + 1, \nu) \exp \left[-\frac{\lambda(m' + h)}{k_B T} \right] g(m'' + 1, \nu)
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Obtemos finalmente a relação de recorrência:

$$\sum_{\mu} f(m', \mu) g(m'', \mu) = \exp \left[\frac{-\lambda(m' + h) + \lambda(m'' + h)}{k_B T} \right] \sum_{\mu} f(m' + 1, \mu) g(m'' + 1, \mu) \tag{A.16}$$

A.5 A prova da relação fundamental

Com base na relação de recorrência, eq.(A.16), escolhemos m' e m'' tais que:

$$\begin{cases} m' = -k \\ m'' = +k \end{cases} \tag{A.17}$$

Iteramos agora a relação de recorrência $M \geq 2k$ vezes, obtendo:

$$\begin{aligned}
& \exp \left[\frac{1}{k_B T} \sum_{m'=-k+1+M}^{k-1} \lambda(m' + h) \right] \sum_{\mu} f(-k, \mu) g(k, \mu) = \\
& \exp \left[\frac{1}{k_B T} \sum_{m'=-k+1+M}^{k+M} \lambda(m' + h) \sum_{\mu} f(-k + 1 + M, \mu) g(k + M + 1, \mu) \right]
\end{aligned} \tag{A.18}$$

Escolhemos $M \rightarrow \infty$ e posicionamos o defeito entre k e $-k$, tal que as configurações em k e $-k$ se aproximem suficientemente do equilíbrio assintótico (ou seja, das configurações do cristal perfeito) em cada um dos dois semi-cristais, desta forma:

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{\mu} f(-k + 1 + M, \mu) g(k + M + 1, \mu) = \sum_{\mu} f^{\text{II}}(\mu) g^{\text{II}}(\mu) = 1 \tag{A.19}$$

e

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{\mu} f(-k, \mu) g(k, \mu) = \sum_{\mu} [p^{\text{I}}(\mu) p^{\text{II}}]^{\frac{1}{2}} \tag{A.20}$$

Na dedução da eq.(A.20) foi utilizado $\alpha(m, \mu) = 0$, já que a invariância translacional do cristal perfeito garante automaticamente que a eq.(A.16) seja obedecida.

Usando o lado direito da eq.(A.18) teremos:

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \lambda(M + h) = \lambda^{(0)} \quad (\text{A.21})$$

onde $\lambda^{(0)}$ representa a energia livre por camada no cristal perfeito.

A energia livre de um cristal perfeito virtual será dada por:

$$A^{(0)} = \sum_m \lambda^{(0)} \quad (\text{A.22})$$

A tensão superficial está, por definição relacionada à diferença de energia livre entre o cristal contendo o defeito e o cristal perfeito, ou seja:

$$\sigma^{\langle uvw \rangle \{001\}}_S^{\{001\}} = A - A^{(0)} \quad (\text{A.23})$$

ou seja:

$$\exp \left[\frac{\sigma^{\langle uvw \rangle \{001\}}_S^{\{001\}}}{k_B T} \right] = \sum_{\mu} [p^I(\mu) p^{II}(\mu)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.24})$$

Que é a implementação da eq.(2.41) no caso de APBs nos planos $\{001\}$.

APÊNDICE B - DERIVAÇÃO DA ENTROPIA DO RETICULADO CCC NA APROXIMAÇÃO DE CAMADAS DE PLANOS (001)

A derivação da equação A.7 é feita considerando-se que o problema é fundamentalmente unidimensional, já que o cristal é construído como um empilhamento de camadas (001) que obedece uma distribuição de probabilidades de pares $q(m + h, \mu, \nu)$. A distribuição de probabilidades da configuração de uma camada, por exemplo $p(m, \mu)$, pode ser obtida a partir da distribuição de pares por meio da relação de redução:

$$p(m, \mu) = \sum_{\nu} q(m + h, \mu, \nu) \quad (\text{B.1})$$

Este problema é formalmente idêntico ao caso de um cristal unidimensional com distribuições de probabilidade ρ_{ij}^{P-1} , $\rho_i^{Ponto, esquerda} = \rho_j^{Ponto, direita}$, que é suficientemente simples para ser resolvido utilizando o método de Barker [50].

Consideremos a Figura 32. Ela representa um cristal unidimensional na aproximação do par de átomos (indicados por elipses tracejadas na figura). Cada ponto do cristal é compartilhado por dois pares de átomos, donde concluímos que o cristal é constituído de $\frac{2N}{2}$ pares, ou seja, $q^{P-1} = 1$. A multiplicidade dos pontos¹ é dada por $q^{Ponto} = 1$.

O método de Barker parte do pressuposto de que a entropia do cristal pode ser inicialmente aproximada pela de um conjunto disjunto de pares, ou seja:

$$S^{P-1} = -q^{P-1} N \sum_{ij} \rho^{P-1} \ln \rho^{P-1} \quad (\text{B.2})$$

¹Por simplicidade assumimos que os pontos são equivalentes no cristal.

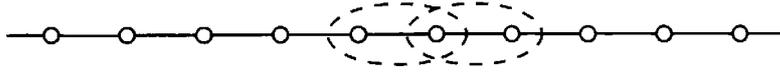


Figura 32: Exemplo de cristal unidimensional. O cluster básico do par de átomos é representado por elipses tracejadas, dois clusters adjacentes são representados na figura para ressaltar a sua intersecção.

A seguir determinamos o limite de alta temperatura da expressão B.2, considerando que neste limite as correlações se anulam:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S^{P-1} = S^{Ponto, esquerda} + S^{Ponto, direita} \quad (B.3)$$

Como as posições à esquerda e à direita são equivalentes a expressão B.3 assumirá o valor $2S^{Ponto}$. No limite de alta temperatura, entretanto, a entropia do sistema será:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S = -q^{Ponto} N \sum_i \rho_i^{Ponto} \ln \rho_i^{Ponto} \neq \lim_{T \rightarrow \infty} S^{P-1} \quad (B.4)$$

Isto ocorre porque as correlações devidas aos pontos foram contadas duas vezes para cada par no conjunto disjunto. Barker propôs que a entropia do cristal poderia ser escrita como:

$$S = a^{P-1} S^{P-1} + a^{Ponto} S^{Ponto} \quad (B.5)$$

onde a^{P-1} e a^{Ponto} são, respectivamente os coeficientes de Kikuchi-Barker do par e do ponto. Os valores destes coeficientes são determinados de tal forma que o limite correto de alta temperatura para a entropia do sistema seja corretamente reproduzido e assumindo-se que $a^{P-1} = 1$, ou seja, $a^{Ponto} = 1$. Agora dividimos novamente o sistemas em pontos à direita e à esquerda, resultando em:

$$S = -N \left[\sum_{ij} \rho_{ij}^{P-1} \ln \rho_{ij}^{P-1} - \frac{1}{2} \left(\sum_i \rho_i^{Ponto} \ln \rho_i^{Ponto} + \sum_j \rho_j^{Ponto} \ln \rho_j^{Ponto} \right) \right] \quad (B.6)$$

Substituindo as variáveis referentes aos pares de camada obtemos a expressão A.7. É interessante notar que a expressão acima é equivalente à solução formal do modelo de Ising [23], o que a torna rigorosa. Isto requer, entretanto, que as probabilidades das configurações do par de camadas sejam conhecidas rigorosamente. No SP-CVM estas probabilidades são aproximadas, entretanto, em função das probabilidades de tetraedro.

APÊNDICE C - DERIVAÇÃO DO CCF PARA O SUB-CLUSTER DO PAR DE PRIMEIROS VIZINHOS (P-1) NO RETICULADO CCC

A dedução do CCF para o *sub-cluster* P-1 aqui apresentada segue o método exposto na ref. [54].

Consideremos um *ensemble* composto por um cristal com N pontos. Como definido na seção 2.2.2, o número de configurações que pode ser construídas distribuindo-se N_i^ξ átomos da espécie i no cristal é dada por:

$$W_N^\xi = \frac{N!}{\{\xi\}_N} \quad (\text{C.1})$$

Agora consideraremos um *ensemble* composto por pares de primeiros vizinhos, $\xi\chi$, construído distribuindo-se $N_{ij}^{\xi\chi}$ pares de átomos da espécie i no ponto ξ e da espécie j no ponto χ por um cristal de N , pontos. O números de configurações correspondentes a este *ensemble* é dada por:

$$W_N^{\xi\chi} = \frac{N!}{\prod_i \prod_j (N\rho_{ij}^{\xi\chi})!} = \frac{N!}{\{\xi\chi\}_N} \quad (\text{C.2})$$

Para introduzir o conceito de fator de correção de correlações, procederemos da seguinte forma: construiremos a distribuição de $N_{ij}^{\xi\chi} = N\rho_{ij}^{\xi\chi}$ pares em N pontos em duas etapas, primeiramente preenchendo os pontos ξ com a distribuição $\{x_i\}$ de pontos e, em seguida, independentemente, preenchendo os pontos χ com a distribuição $\{x_j\}$. O número de configurações correspondentes a este processo será dada por:

$$W_{\xi\chi}^* \equiv W_{\xi} W_{\chi} = \frac{N!}{\{\xi\}_N} \frac{N!}{\{\chi\}_N} \quad (\text{C.3})$$

Evidentemente $W_{\xi\chi}^* \neq W_{\xi\chi}$. Introduzimos a função $G_{\xi\chi}$ tal que:

$$W_{\xi\chi} = G_{\xi\chi} W_{\xi\chi}^* \quad (\text{C.4})$$

ou ainda,

$$G_{\xi\chi} \equiv \frac{\{\xi\}_N \{\chi\}_N}{N! \{\xi\chi\}_N} \quad (\text{C.5})$$

que se reduz à eq.(2.46) se os pontos forem considerados equivalentes.

A função $G_{\xi\chi}$ representa o fator que deve ser introduzido para compatibilizar as correlações devidas às distribuições de pares e pontos no cristal, daí o seu nome.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAUTHOFF, G. *Intermetallics*. Weinheim, Germany: VCH, 1995.
- [2] WESTBROOK, J. H. *Intermetallic compounds*. New York (USA): John Wiley and Sons, 1967.
- [3] PETTIFOR, D. G. The tight binding approximation: concepts and predictions. In: PETTIFOR, D. G.; COTTRELL, A. H. (Ed.). *Electron theory in alloy design*. London (UK): The institute of materials, 1992. cap. 4, p. 81–121.
- [4] WESTBROOK, J. H. Intermetallic compounds: principles and practice. In: _____. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1995. v. 1, cap. Historical Sketch, p. 3–18.
- [5] SCHÖN, C. G. Deformação, recuperação e recristalização de materiais intermetálicos ordenados para fins estruturais. In: TSCHIPTSCHIN, A. P. et al. (Ed.). *Textura e relações de orientação: deformação plástica, recristalização, crescimento de grão*. 2. ed. São Paulo (Brazil): IPEN, 2003. cap. 19, p. 369–410.
- [6] NATHAL, M. V.; LIU, C. T. Intrinsic ductility of *FeAl* single crystals. *Intermetallics*, v. 3, p. 77–81, 1995.
- [7] AOKI, K.; IZUMI, O. Improvement in room-temperature ductility of the $L1_2$ intermetallic compound Ni_3Al by Boron addition. *J. Japan Inst. Metals*. v. 43, n. 12, p. 1190–1196, 1979.
- [8] MORRIS, D. G.; MORRIS-MUÑOZ, M. A. The influence of microstructure on the ductility of iron aluminides. *Intermetallics*, v. 7, p. 1121–1129, 1999.
- [9] BROSKA, A. et al. Defect analysis in FeAl and FeSi with positron lifetime spectroscopy and Doppler broadening. *Intermetallics*, v. 7, p. 258–267, 1999.
- [10] KERL, R.; WOLFF, J.; HEHENKAMP, T. Equilibrium vacancy concentrations in FeAl and FeSi investigated with an absolute technique. *Intermetallics*, v. 7, p. 301–308, 1999.
- [11] KÖHLER, B. et al. Investigation of point defect migration in Fe-Al alloys by means of fast Doppler broadening technique. *Intermetallics*, v. 7, p. 269–276, 1999.
- [12] WOLFF, J. et al. Point defects and their properties in Fe-Al and Fe-Si alloys. *Intermetallics*, v. 7, n. 289, p. 300, 1999.
- [13] HEHENKAMP, T. et al. Vacancy formation and diffusion in *Fe – Al*-alloys. *Defect Diffus. Forum*, v. 194, p. 389–395, 2001.

- [14] HARAGUCHI, T. et al. A study of vacancy-type defects in the B2-phase region of the Fe – Al system by positron annihilation technique. *Intermetallics*, v. 9, p. 763–770, 2001.
- [15] MILLS, M. J. et al. High resolution transmission electron-microscopy of grain boundaries in aluminum and correlation with atomistic calculations. *Ultramicroscopy*, v. 40, n. 3, p. 247–257, 1992.
- [16] SCHWARTZ, L. H.; COHEN, J. B. Diffraction from materials. Berlin: Springer Verlag.
- [17] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. The spin $s = 7/2$ FCC ferromagnet: comparison between cluster variation method and Monte Carlo calculations. *Comp. Mater. Sci.*, v. 20, p. 98–106, 2001.
- [18] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. Concentration dependence of the excess specific heat capacity and of the thermodynamic factor for diffusion in FCC and BCC ordering systems. *Acta Mater.*, v. 46, n. 12, p. 4219–4231, Jun 24 1998.
- [19] ELENO, L. T. F.; SCHÖN, C. G. CVM calculation of the b.c.c. Co-Cr-Al phase diagram. *CALPHAD*, v. 27, 2003. (to appear).
- [20] HUANG, K. *Statistical Mechanics*. 2nd edition. ed. New York-NY, USA: John Wiley and Sons, 1987.
- [21] PATHRIA, R. K. *Statistical mechanics*. Oxford (UK): Pergamon Press, 1988.
- [22] BOTELHO, L. C. L. On the statistics of an ideal gas with mass fluctuations and the Boltzmann ergodic theorem: the combined Boltzmann-Tsallis statistics. *Mod. Phys. Lett. B*, v. 17, p. 733, 2003.
- [23] KIKUCHI, R. A theory of cooperative phenomena. *Physical Review*, v. 81, n. 6, p. 988–1003, March, 15th 1951.
- [24] DEFONTAINE, D. Cluster approach to order-disorder transformations in alloys. *Solid State Physics*, v. 47, p. 33–176, 1994.
- [25] SCHLIJPER, A. G. Convergence of the Cluster Variation Method in the thermodynamic limit. *Phys. Rev. B*, v. 27, n. 11, p. 6841–6848, June 1st 1983.
- [26] AGGARVAL, S. K.; TANAKA, T. Application of the cluster variation method to the FCC Ising ferromagnet. *Phys. Rev. B*, v. 16, n. 9, p. 3963–3972, November 1st 1977.
- [27] SCHÖN, C. G.; INDEN, G.; ELENO, L. T. F. Comparison between Monte Carlo and Cluster Variation method calculations in the BCC Fe-Al system including tetrahedron interactions. *Z. Metallk.*, v. 95, n. 6, p. 459–463, 2004.
- [28] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. CVM calculation of the magnetic specific heat capacity of Gadolinium. *Scripta Materialia*, v. 34, n. 7, p. 1035–1038, 1996.
- [29] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. CVM study of FCC and BCC Ising magnets with generalised spin number. *J. Mag. Mag. Mater.*, v. 232, p. 209–220, 2001.

- [30] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. CVM study of BCC ferromagnets with antiferromagnetic second neighbour interactions: implications to the magnetism of the heavy rare-earths. *J. Mag. Mag. Mater.*, v. 234, p. 520–528, 2001.
- [31] SCHÖN, C. G. Order-disorder transformations and diffusion in ternary BCC alloys. *J. Ph. Equilibria*, v. 22, n. 3, p. 287–290, 2001.
- [32] ELENO, L. T. F. et al. Prototype calculations of B2 miscibility gaps in ternary b.c.c. systems with strong ordering tendencies. *Intermetallics*, v. 11, p. 1245–1252, 2003.
- [33] ELENO, L. T. F. et al. Experimental study and Cluster Variation modelling of the A2/B2 equilibria at the titanium-rich side of the Ti-Fe system. *Z. Metallk.*, v. 95, n. 6, p. 464–468, 2004.
- [34] KIKUCHI, R.; MASUDA-JINDO, K. Cluster variation method in the computational materials science. *CALPHAD*, v. 26, p. 33–54, 2002.
- [35] KIKUCHI, R.; Van Baal, C. M. Infinitesimal lattice-constant treatment of liquid. *Model. Simul. Mater. Sci. Engng.*, v. 8, p. 251–260, 2000.
- [36] MASUDA-JINDO, K.; KIKUCHI, R. Application of continuous displacement treatment of CVM to atomic structure of solid surface. *Surf. Sci.*, v. 399, p. 160–172, 1998.
- [37] FARKAS, D. et al. Embedded atom computer simulation of lattice distortion and dislocation core structure and mobility in Fe-Cr alloys. *Acta Mater.*, v. 44, n. 1, p. 409–419, 1996.
- [38] DAW, M. S.; BASKES, M. I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Letters*, v. 50, p. 1285–1288, 1983.
- [39] DAW, M. S.; BASKES, M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, v. 29, p. 6443–6453, 1984.
- [40] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. CVM calculation of BCC phase diagrams using higher order cluster interactions. *J. Chim. Phys. PCB*, v. 94, p. 1143–1151, 1997.
- [41] VAILHÉ, C.; FARKAS, D. Shear faults and dislocation core structure simulations in B2 Fe-Al. *Acta Mater.*, v. 45, p. 4463–4473, 1997.
- [42] PASIANOT, R. et al. Representation of atomistic dislocation core structures. *Scripta Metall. Mater.*, v. 28, p. 319–324, 1993.
- [43] VITEK, V. Structure of dislocation cores in metallic materials and its impact on their plastic behaviour. *Progr. Mater. Sci.*, v. 36, p. 1–27, 1992.
- [44] INDEN, G. Determination of interchange energies from thermodynamic and structural data. *Journal de Physique*, v. 38(Suppl. 12), p. C7–373–C7–377, Colloque C7 1977.
- [45] HACK, K. *The SGTE casebook: Thermodynamics at work*. London, UK: The Institute of Metals, 1996. (Materials Modelling Series).

- [46] LUPIS, C. H. P. *Chemical thermodynamics of materials*. New York (USA): North Holland, 1983.
- [47] KIKUCHI, R. Continuous displacement formulation of alloys. *J. Stat. Phys.*, v. 95, p. 1323–1336, 1999.
- [48] COLINET, C.; INDEN, G.; KIKUCHI, R. CVM calculation of the phase diagram of BCC Fe-Co-Al. *Acta Metall. Mater.*, v. 41, n. 4, p. 1109–1118, 1993.
- [49] ELENO, L. T. F. Dissertação de mestrado — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, *Incorporação do volume ao método variacional de clusters*. São Paulo-SP: [s.n.], 2003.
- [50] BARKER, J. A. Methods of approximation in the theory of regular mixtures. *Proc. Royal Soc. London*, A216, p. 45–56, 1953.
- [51] FINEL, A. *Contribution a l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising: Etats de base et diagrammes de phase*. Tese (Doutorado) — Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1987.
- [52] INDEN, G.; PITTSCH, W. Atomic ordering. In: _____. *Phase Transformations in Materials*. Weinheim, Germany: VCH, 1991. (Materials Science and Technology, v. 5), cap. 9, p. 497–552.
- [53] SCHÖN, C. G. *Thermodynamics of multicomponent systems with chemical and magnetic interactions*. Tese (Dr. rer. nat.) — Universität Dortmund, Germany, 1998.
- [54] KIKUCHI, R. CVM entropy algebra. *Progr. Theor. Phys. Suppl.*, v. 115, p. 1–26, 1994.
- [55] KIKUCHI, R. Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method. *Journal of Chemical Physics*, v. 60, n. 3, p. 1071–1080, February 1st 1974.
- [56] YUILLE, A. L. CCCP algorithms to minimize the Bethe and Kikuchi free energies: convergent alternatives to belief propagation. *Neural Comput.*, v. 14, p. 1691–1722, 2002.
- [57] OATES, W. A. et al. Improved cluster-site approximation for the entropy of mixing in multicomponent solid solutions. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 11221–11225, 1999.
- [58] KRÁL, F. *Microstructure and mechanical properties of Fe₃Al with chromium*. Tese (Dr. rer. nat.) — ETH-Zürich, Diss. ETH Nr. 11685, Zürich, Switzerland, 1996.
- [59] KRÁL, F.; SCHWANDER, P.; KOSTORZ, G. Superdislocations and antiphase boundary energies in deformed Fe₃Al single crystals with chromium. *Acta Mater.*, v. 45, p. 675–682, 1997.
- [60] KIKUCHI, R.; CAHN, J. W. Theory of domain walls in ordered structures-II: Pair approximation for non-zero temperatures. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 23, p. 137–151, 1962.

- [61] CENEDESE, P.; KIKUCHI, R. Scalar product method in statistical mechanics of boundary tension. *Journal de Physique I*, v. 7, n. 2, p. 255–272, 1996.
- [62] SCHÖN, C. G.; KIKUCHI, R. Antiphase boundary energy determination in superlattices based on the BCC lattice using the Cluster Variation Method. *Z. Metallk.*, v. 89, p. 868–878, 1998.
- [63] FLINN, P. A. Theory of deformation in superlattices. *Trans. metall. soc. AIME*, v. 218, p. 145–154, 1960.
- [64] INDEN, G.; BRUNS, S.; ACKERMANN, H. Antiphase boundary energies in ordered FCC alloys. *Phil. Mag. A*, v. 53, n. 1, p. 87–100, 1986.
- [65] SCHÖN, C. G.; KIKUCHI, R. Cluster variation method for determining the energy of slip-induced anti-phase boundaries in BCC alloys. *Theor. Appl. Frac. Mech.*, v. 35, p. 243–254, 2001.
- [66] WOODBURY, G. W. General equation for the surface tension on the lattice gas. *J. Chem. Phys.*, v. 51, n. 3, p. 1231–1235, 1969.
- [67] WOODBURY, G. W. Surface tension in lattice models. *J. Chem. Phys.*, v. 53, n. 9, p. 3728–3732, 1970.
- [68] CLAYTON, D. B.; WOODBURY, G. W. Interface structure of the two-dimensional, square Ising model. *J. Chem. Phys.*, v. 55, n. 8, p. 3895–3900, 1971.
- [69] KIKUCHI, R. Boundary free energy in the lattice model. I. General formulation. *J. Chem. Phys.*, v. 57, n. 2, p. 777–782, 1972.
- [70] KIKUCHI, R. Boundary free energy in lattice model. II. Application of the general formula. *J. Chem. Phys.*, v. 57, n. 2, p. 783–787, 1972.
- [71] KIKUCHI, R. Boundary free energy in lattice model. III. Solution of the paradox. *J. Chem. Phys.*, v. 52, n. 2, p. 787–791, 1972.
- [72] KIKUCHI, R. Natural iteration method and boundary free energy. *J. Chem. Phys.*, v. 65, n. 11, p. 4545–4553, 1976.
- [73] KIKUCHI, R. Structure of phase boundaries. *J. Chem. Phys.*, v. 66, p. 3352–3362, 1977.
- [74] MAYER, J. et al. Effective formation energies of atomic defects in $\text{D0}_3\text{-Fe}_3\text{Al}$: an ab-initio study. *Intermetallics*, v. 5, p. 597–600, 1997.
- [75] MAYER, J.; FÄHNLE, M. On the meaning of effective formation energies, entropies and volumes for atomic defects in ordered compounds. *Acta Materialia*, v. 45, n. 5, p. 2207–2211, 1997.
- [76] FÄHNLE, M.; MAYER, J.; MEYER, B. Theory of atomic defects and diffusion in ordered compounds, and application to B2-FeAl. *Intermetallics*, v. 7, p. 315–323, 1999.
- [77] PASIANOT, R.; FARKAS, D.; SAVINO, E. J. Empirical many-body interatomic potential for bcc transition metals. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 6952–6961, 1991.

- [78] COTTRELL, A. H. Vacancies in FeAl and NiAl. *Intermetallics*, v. 5, p. 467–469, 1997.
- [79] MEHRER, H. Diffusion in intermetallics. *Mater. Trans. JIM*, v. 37, p. 1259–1280, 1996.
- [80] FRANTZ, W.; LÜCK, R. Magnetothermal investigation of the kinetics of defect reaction in the CoGa intermetallic compound. *J. Alloys Comp.*, v. 220, p. 231–236, 1995.
- [81] MINAMINO, Y. et al. Pt diffusion in B2-type NiAl intermetallic compound and its diffusion mechanism. *Sci. Tech. Adv. Mater.*, v. 1, p. 237–249, 2000.
- [82] KOZUBSKI, R. et al. "order-order" kinetics in $\text{Ni}_{50.5}\text{Al}_{49.5}$ single crystal. *Intermetallics*, v. 11, p. 897–905, 2003.
- [83] NAKAMURA, R. et al. Diffusion mechanisms in B2 NiAl studied by experiments on Kirkendall effect and interdiffusion under high pressures. *Acta Mater.*, v. 51, p. 3861–3870, 2003.
- [84] HUANG, M. et al. Vacancy concentrations in the B2 intermetallic phase PdIn at 900°C. *Intermetallics*, v. 9, p. 457–460, 2001.
- [85] PIKE, L. M. et al. Site occupancies, point defect concentrations and solid solution hardening in B2 (Ni,Fe)Al. *Acta Mater.*, v. 50, p. 3859–3879, 2000.
- [86] WOLFF, J. et al. Defect types and defect properties in FeAl alloys. *Mater. Sci. Engng.*, A239-240, p. 213–217, 1997.
- [87] COTTRELL, A. H. Constitutional vacancies in NiAl. *Intermetallics*, v. 3, p. 341–345, 1995.
- [88] KHORZAVYI, P. A. et al. Constitutional and thermal point defects in B2 NiAl. *Phys. Rev. B*, v. 61, p. 6003–6018, 2000.
- [89] DIVINSKI, S. V.; LARIKOV, L. N. Diffusion by anti-structure defects in non-stoichiometric B2 and L_{12} structures. *J. Phys.:Condens. Matter*, v. 9, p. 7873–7883, 1997.
- [90] KRACHLER, R. et al. Diffusion mechanism and defect concentrations in β -FeAl, an intermetallic with B2 structure. *Intermetallics*, v. 3, p. 83–88, 1995.
- [91] HARAGUCHI, T. et al. A study of vacancy-type defects in the B2-phase region of the Fe-Al system by positron annihilation method. *Intermetallics*, v. 9, p. 763–770, 2001.
- [92] BOGNER, J. et al. Magnetic order and defect structure of $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ around $x = 0.5$: an experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 14922–14933, 1998.
- [93] KLEYKAMP, H.; GLASBRENNER, H. Thermodynamic properties of solid aluminum-iron alloys. *Z. Metallk.*, v. 88, p. 230–235, 1997.

- [94] GONZALES-ORMEÑO, P. G.; PETRILLI, H. M.; SCHÖN, C. G. Ab-initio calculations of the formation energies of BCC-based superlattices in the Fe-Al system. *CALPHAD*, v. 26, p. 573–582, 2002.
- [95] INDEN, G.; PEPPERHOFF, W. Experimental study of the order-disorder transition in bcc Fe-Al alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 81, n. 10, p. 770–773, 1990.
- [96] HERRMANN, J.; INDEN, G.; SAUTHOFF, G. Deformation behaviour of iron-rich iron-aluminum alloys at low temperatures. *Acta Mater.*, v. 51, p. 2847–2857, 2003.
- [97] KRÁL, F. et al. Calculation of antiphase boundary energies in intermetallics. *Mater. Sci. Engng.*, A234-236, p. 351–353, 1997.
- [98] BÜCHNER, A. R.; PITSCH, W. Solid solution strengthening by short range order. *Z. Metallk.*, v. 76, p. 651–656, 1985.
- [99] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. *Mechanical Behavior of Materials*. London, UK: Prentice-Hall, Inc., 1999.
- [100] BICHARA, C.; INDEN, G. Monte-Carlo calculation of the Phase diagram of BCC Fe-Al alloys. *Scripta Metall. Mater.*, v. 25, p. 2607–2611, 1991.
- [101] KULKARNI, U. D. Monte Carlo simulation of ordering transformation in Ni-Mo-based alloys. *Acta Mater.*, v. 52, n. 9, p. 2721–2732, 2004.
- [102] BIEBER, A.; GAUTIER, F. Multiatom interactions, order and stability in binary transition metal alloys. *Z. Phys. B- Condensed Matter*, v. 57, p. 335–343, 1984.
- [103] BIEBER, A.; GAUTIER, F. Are multiatom interaction relevant for the determination of stability of ordered structure and short-range order in binary transition metal alloys? *J. Phys. Soc. Japan*, v. 53, n. 6, p. 2061–2074, 1984.
- [104] BIEBER, A.; GAUTIER, F. Segregation and order in binary substitutional transition metal alloys- I. Homogeneous ordered structures in the ground state: General trends. *Acta Metall.*, v. 34, n. 12, p. 2291–2309, 1986.
- [105] BIEBER, A.; GAUTIER, F. Segregation and order in binary substitutional alloys- II: Ground state phase stability diagrams. *Acta Metall.*, v. 35, n. 7, p. 1839–1852, 1987.
- [106] BECKER, M.; SCHWEIKA, W. B32 order in iron-rich Fe-Al alloys. *Scripta Mater.*, v. 35, n. 11, p. 1259–1264, 1996.
- [107] KUBASCHEWSKI, O. *Iron-binary phase diagrams*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1982.
- [108] JIRÁSKOVÁ, Y. et al. Recovery of highly strained Fe – 28at. – %Al alloy. *Mater. Sci. Tech.*, v. 9, p. 397–402, 1993.
- [109] MORRIS, D. G.; GUNTHER, S. The influence of order on the recovery and recrystallization of Fe₃Al alloy. *Intermetallics*, v. 3, p. 483–491, 1995.
- [110] SEEGER, A. Lattice vacancies in high-purity α -Iron. *Phys. Stat. Sol. A*, v. 167, n. 2, p. 289–311, 1998.

- [111] SCHAIBLE, D.; HIRSCHER, M.; KRONMÜLLER, H. Divacancy reorientation in Al-rich B2 NiAl compounds. *Intermetallics*, v. 7, n. 3-4, p. 309–314, 1999.
- [112] MISHIN, Y.; LOZOVOI, A. Y.; ALAVI, A. Evaluation of diffusion mechanisms in NiAl by embedded-atom and first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 014201, 2003.
- [113] BAKER, I.; MUNROE, P. R. Mechanical properties of FeAl. *International Materials Reviews*, v. 42, p. 181–205, 1997.
- [114] KAD, B. K. et al. Deformation textures in Fe_3Al alloys: an assessment of the dominant slip system activity in the 900 – 1325K temperature range. *Acta Mater.*, v. 45, p. 1333–1350, 1997.
- [115] KAD, B. K.; HORTON, J. A. Discrepancies between microscopic (TEM) observations in high temperature deformation of $FeAl$ and Fe_3Al -based alloys. *Mat. Sci. Engng. A*, v. 238-240, p. 118–125, 1997.
- [116] ZHAO, P.; MORRIS, D. G.; MORRIS-MUÑOZ, M. A. Forging, textures and deformation systems in a B2 $FeAl$ alloy. *J. Mater. Res.*, v. 14, p. 715–728, 1999.
- [117] MESSERSCHMIDT, U. et al. Dynamic dislocation behavior in the intermetallic compounds $NiAl$, $TiAl$ and $MoSi_2$. *Intermetallics*, v. 6, p. 729–733, 1998.
- [118] STEIN, F.; SCHNEIDER, A.; FROMMEYER, G. Flow stress anomaly and order-disorder transitions in $Fe - Al - Ti - X$ alloys ($X = V, Cr, Nb$ or Mo). *Intermetallics*, v. 11, p. 78–82, 2003.