

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MODELAGEM COMPUTACIONAL E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES
TERMODINÂMICAS DO LÍQUIDO SUPER-RESFRIADO DO SISTEMA
Fe-Nb-B

Ebert Daniel Macedo Alvares

São Carlos-SP

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MODELAGEM COMPUTACIONAL E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES
TERMODINÂMICAS DO LÍQUIDO SUPERRESFRIADO DO SISTEMA
Fe-Nb-B

Ebert Daniel Macedo Alvares

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva

Agência Financiadora: CNPq processo nº 130828/2018-1

FAPESP processo nº 2013/05987-8

São Carlos-SP

2019

DEDICATÓRIA

À minha família, meus pais, Marinalva Correia Macedo e Valter Daniel Alvares, com todo apreço. Ao meu irmão, Matheus Daniel com muito orgulho e à Mariana Asahi pela parceria em todas ocasiões, com muito carinho.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ebert Daniel Macedo Alvares, realizada em 22/04/2019:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

Prof. Dr. Guilherme Zepo
UFSCar

Prof. Dr. Dilson Silva dos Santos
UFRJ

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa de Mestrado concedida.

À FAPESP pelo financiamento do projeto temático “Processamento e caracterização de ligas metálicas amorfas, metaestáveis e nano-estruturadas” processo nº 2013/05987-8, que tem como objetivo o desenvolvimento de tecnologias para processamento de ligas metálicas amorfas, metaestáveis e nano-estruturadas.

Agradeço primeiramente às pessoas facilitadoras que viabilizaram a aquisição técnica e aprendizado ao longo da minha formação, em especial: Professor Dr. Walter José Botta Filho, pela orientação durante o trabalho; Professor Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, pela fundamental orientação.

Aos meus tutores de outras épocas: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini, Prof. Dr. César Rodriguez Aliaga, Eng. Olena Danylova e Dr. Johannes Preußner, por todos ensinamentos.

Aos colegas de trabalho, especialmente aqueles que participaram de alguma forma no apoio nesta pesquisa. Prof. Dr. Dilson Silva Dos Santos e Dr. Flávio José Antiqueira.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de São Carlos pelo acolhimento de todos os anos.

Aos meus pais Marinalva e Valter e à Mariana Asahi, pelo incentivo e carinho.

RESUMO

Ligas amorfas do sistema Fe-Cr-Nb-B são ligas promissoras para suprir a demanda de novos revestimentos de componentes de equipamentos da indústria petroquímica por serem mais resistentes ao desgaste, apresentando boas propriedades de resistência à abrasão e corrosão.

A partir do desenvolvimento do método CALPHAD, capaz de calcular as propriedades termodinâmicas de diversos materiais, o desenvolvimento de novas ligas metálicas é acompanhado por modelagens e cálculos computacionais de estabilidade e transformações de fases.

Neste contexto, a fim de prever a estabilidade e tendências de transformações em ligas amorfas do sistema Fe-Nb-B, o modelo termodinâmico de dois-estados para descrição do estado amorfo, recomendado no workshop de Ringberg de 1995, é aplicado conforme o método CALPHAD de forma a extrapolar as propriedades termodinâmicas do líquido do sistema Fe-Nb-B para faixas bem abaixo da temperatura de fusão.

O novo diagrama de fases calculado demonstra bom acordo aos dados experimentais do sistema Fe-Nb-B e resultados mais precisos e fisicamente mais consistentes quando se analisa a capacidade calorífica, entropia e entalpia de cristalização em baixas temperaturas. Estas propriedades são comparadas com dados experimentais reportados na literatura e aos dados experimentais da liga amorfa Nb₈₄B₁₆ obtidos por calorimetria diferencial de varredura neste trabalho.

Palavras-chave: Recobrimentos Metálicos; Análise Termodinâmica; Sistema Fe-Nb-B, Modelo de Dois-Estados; Modelagem do Estado Amorfo; CALPHAD

ABSTRACT

COMPUTATIONAL MODELING AND ASSESSMENT OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE Fe-Nb-B SYSTEM'S SUPER-COOLED LIQUID

Amorphous alloys of the Fe-Cr-Nb-B system are promising materials to supply the demand for new pipe coatings of higher wear resistance in the petrochemical industry due to its good abrasion and corrosion resistance properties.

Since the development of the CALPHAD method, which is able to calculate the thermodynamic properties of several materials through computational methods, the development of new metallic alloys has been accompanied by modelling and calculations of phase stability and transformation in this framework.

In order to predict the stability and tendencies of transformations of amorphous alloys of the Fe-Nb-B system, the two-state model recommended at the Ringberg 95 workshop to describe the amorphous state is applied in the CALPHAD framework to extrapolate the thermodynamic properties of this phase of the Fe-Nb-B system to ranges far below the melting temperature.

The new calculated phase diagram shows good agreement to the recently reported phase diagram of the Fe-Nb-B system and more accurate and physically consistent when evaluating the heat capacity, entropy, and heat of crystallization at low temperature. These properties are compared with the experimental data reported in the literature and with new thermodynamic data of the amorphous alloy Nb₈₄B₁₆ obtained from differential scanning calorimetry in this work.

Keywords: Metallic Coatings; Thermodynamic Assessment; Fe-Nb-B system; Two-state Model; Amorphous State Modelling; CALPHAD

ÍNDICES DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICES DE ASSUNTOS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	7
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1 Recobrimentos amorfos à base de Fe contendo Nb e B.....	9
3.2 Propriedades Termodinâmicas do sistema Fe-Nb-B.....	11
3.3 Método CALPHAD	14
3.4 Modelo Termodinâmico.....	16
3.5 Descrição termodinâmica do estado amorfo	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Método para cálculos termodinâmicos	27
4.2 Método para modelagem termodinâmica.....	27
4.3 Produção e processamento da liga amorfa Nb ₈₄ B ₁₆	28
4.4 Caracterização térmica da liga amorfa Nb ₈₄ B ₁₆	29
4.5 Caracterização estrutural das ligas processadas.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Modelamento do estado amorfo.....	31

5.2	Fases cristalinas	34
5.3	Nova descrição do líquido super-resfriado do sistema unário Nb	36
5.4	Nova descrição do líquido super-resfriado do sistema Nb-B.....	43
5.4.1.	Amorfização, caracterização e propriedades termodinâmicas da liga Nb-16at%B.....	48
5.5	Descrição do líquido super-resfriado do sistema Fe-Nb.....	63
5.6	Descrição do líquido super-resfriado do sistema Fe-B.....	68
5.7	Descrição do líquido super-resfriado do sistema Fe-Nb-B	74
6	CONCLUSÕES.....	93
7	SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS	95
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
	APÊNDICE A.....	105
	• <i>Nb-B SETUP file</i>	105
	• <i>Nb-B - POP file</i>	109
	• <i>Fe-Nb SETUP file</i>	112
	• <i>Fe-Nb - POP file</i>	116
	• <i>Fe-B SETUP file</i>	118
	• <i>Fe-B - POP file</i>	122
	ANEXO A	125
	• Novo banco de dados termodinâmicos do sistema Fe-Nb-B.....	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros unários Fe e B adotados e reportados por Ågren [8]	33
Tabela 5.2 – Fases cristalinas no sistema ternário Fe-Nb-B.....	36
Tabela 5.3 – Resultado do ajuste coeficientes que descrevem o estado amorfo do Nb.....	39
Tabela 5.4 – Resultado do ajuste dos parâmetros de interação no líquido do sistema Nb-B.....	45
Tabela 5.5 – Comparação entre pontos invariantes experimentais do sistema Nb-B (reações com o líquido) e os dados calculados	46
Tabela 5.6 – Resultado da análise quantitativa composicional por EDS da amostra processada por 18h via moagem de alta energia.....	52
Tabela 5.7 Dados para cálculo da análise dimensional para derivar o valor da entalpia de cristalização	58
Tabela 5.8 – Resultado do ajuste dos parâmetros de interação no líquido do sistema Fe-Nb.....	65
Tabela 5.9 – Comparação entre pontos invariantes experimentais do sistema Fe-Nb (reações com o líquido) e os dados calculados	65
Tabela 5.10 – Resultado do ajuste dos parâmetros de interação no líquido do sistema Fe-B.....	69
Tabela 5.11 – Comparação entre pontos invariantes experimentais do sistema Fe-B (Reações com o líquido) e os dados calculados	70
Tabela 5.12 – Comparação entre a temperatura liquidus da liga $Fe_{0.72}Nb_{0.04}B_{0.24}$ derivada experimentalmente e calculada com a partir da nova descrição do estado amorfo e por Yoshitomi et al.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

<p>Figura 3.1 a) Influência do termo de entropia na energia de Gibbs para $T=1273K$ no sistema hipotético A-B. As entalpias dos elementos puros como ${}^0G_{A\Phi} = 0$ and ${}^0G_{B\Phi} = 2000 \text{ J / mol}$. b) Influência dos parâmetros kL na energia de excesso, em cada caso, como função da fração molar do componente B com ${}^0L = {}^1L = {}^2L = -10000$. A soma das diferentes curvas também está mostrada</p>	18
<p>Figura 5.1 Análise gráfica para verificação de solução analítica para o modelo de dois estados aplicado ao Nb</p>	38
<p>Figura 5.2 – Energia de Gibbs molar, G_m, calculada para o Nióbio puro em função da temperatura, T, da fase líquida (linha contínua) e para a fase BCC (linha tracejada).....</p>	40
<p>Figura 5.3 – Entropia molar, S_m, calculada para o nióbio puro em função da temperatura, T, da fase líquida a partir do novo modelo analisado neste trabalho (linha contínua) e líquida segundo a descrição do SGTE (linha pontilhada), e para a fase BCC (linha tracejada)</p>	41
<p>Figura 5.4 – Capacidade calorífica molar do nióbio líquido, Nbc_{pliq}, calculada a partir do novo modelo analisado neste trabalho (linha contínua) e segundo a descrição do SGTE (linha tracejada).....</p>	42
<p>Figura 5.5 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Nb-B calculado com o novo banco de dados, com o modelo de dois estados aplicado ao líquido</p>	47
<p>Figura 5.6 – Padrões de DRX para a liga Nb-16at%B processadas por moagem de alta energia por 2h (azul), 6h (vermelho), 12h (verde) e 18h (preto).....</p>	49
<p>Figura 5.7 – Micrografias da amostra da liga amorfa Nb-16at%B processada por 18h via moagem de alta energia. a) Imagem por detector de elétrons retro espalhados (BSE) e b) detector de elétrons secundários (SE)</p>	50
<p>Figura 5.8 – Mapeamento qualitativo da composição do pó da liga amorfa Nb-16at%B extraído via fluorescência de raios X. a) Mapeamento da detecção de</p>	

Nb (azul) e B (verde); b) regiões de detecção de B; c) regiões de detecção de Nb; d) espectro da emissão de raios-X resultantes da análise da varredura sobre a área mostrada em a). As escalas das figuras a) b) e c) correspondem à 500µm.	51
Figura 5.9 – Análise de microscopia de transmissão da amostra processada por 18h em moagem de alta energia.....	52
Figura 5.10 – Energia de Gibbs em função da composição calculado para o Sistema Nb-B à 200K. O ponto de isoenergia para uma dada composição demonstra a construção de um ponto da curva T_0 à 2000K entre as fases BCC e Líquida do sistema Nb-B.	54
Figura 5.11 – Diagrama metaestável do sistema Nb-B e curvas T_0 calculado a partir da descrição de Yoshitomi et al. e a partir da nova descrição deste trabalho; a composição e T_g da liga Nb ₈₄ B ₁₆ indicada com linhas pretas tracejadas.....	55
Figura 5.12 – Termograma de DSC da liga amorfa Nb-16at%B processada por moagem de alta energia (linha base subtraída).	56
Figura 5.13 – Padrões de DRX da liga amorfa Nb-16at%B após tratamento térmico em isoterma por 30 minutos a 1373K (1), por 10 minutos a 1123K (2) e amostra como preparada por moagem de alta energia (3)	57
Figura 5.14 – Entalpia molar da liga Nb-16at%B do sistema (2) e do líquido (1) calculado a para da nova descrição deste trabalho e (3) do liquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi et al. A variação de entalpia na cristalização foi calculada a partir da entalpia do líquido super-resfriado no início da cristalização. De forma análoga, a entalpia de cristalização medida por DSC é indicada a partir da mesma entalpia de referência.....	59
Figura 5.15 – Entropia molar da liga Nb-16at%B do sistema (1) e do líquido (2) calculado a para da nova descrição deste trabalho e (3) do liquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi et al [4].....	61
Figura 5.16 – Capacidade calorífica do líquido da liga Nb-16at% B em função da temperatura calculado a partir da nova descrição (linha contínua) e do banco de dados de Yoshitomi et al. (linha pontilhada).....	63

Figura 5.17 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb calculado com o novo banco de dados, com o modelo de dois estados aplicado ao líquido...	66
Figura 5.18 - Cálculo do diagrama metaestável do system Fe-Nb e suas curvas T_0 . Linha pontilhada, cálculo do diagrama a partir da descrição de Yoshitomi et al., linha contínua, cálculo do diagrama a partir da nova descrição. Linha traço-ponto, curvas T_0 a partir de Yoshitomi et al.; curva tracejada, curvas T_0 a partir da nova descrição	67
Figura 5.19 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-B calculado com o novo banco de dados, incluso o modelo de dois estados aplicado ao líquido .	71
Figura 5.20– Diagrama metaestável do sistema Fe-B calculado com o novo banco de dados (linhas contínuas), com o banco de dados SGTE (linha tracejada) e curvas T_0 calculadas a partir da nova descrição deste trabalho, pela descrição de Palumbo et al. [26] e pela descrição do SGTE.....	72
Figura 5.21 – C_p molar da fase líquida/amorfa calculado a partir do novo banco de dados (linha contínua), pela descrição do SGTE (linha tracejada), e pelas descrições de Palumbo et al. [26] (linhas pontilhadas e tracejadas curtas) a 800K	73
Figura 5.22 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb-B a 1473K calculado com o novo banco de dados	75
Figura 5.23 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb-B a 1673K calculado com o novo banco de dados	76
Figura 5.24 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb-B a 1873K calculado com o novo banco de dados	77
Figura 5.25 – Projeção liquidus do sistema Fe-Nb-B calculado a partir da descrição de Yoshitomi et al. Valores de temperatura mostrados sobre as curvas estão em Kelvin.....	78
Figura 5.26 – Projeção liquidus do sistema Fe-Nb-B calculado com o modelo dois estados aplicado. Valores de temperatura mostrados sobre as curvas estão em Kelvin	79

Figura 5.27 – Termogramas de DSC das ligas $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ e $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$ reportados por Torrens-Serra et al. [49]	80
Figura 5.28 – Entalpia molar em função da temperatura calculada para a liga $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$. Curva 1, amorfo metaestável a partir da nova descrição; curva 2, estado cristalino estável; curva 3, líquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi et al. Dados experimentais, linha tracejada e círculos, extraídos de Torrens-Serra et al.)	81
Figura 5.29 – Entalpia molar em função da temperatura calculada para a liga $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$. Curva 1, amorfo metaestável a partir da nova descrição; curva 2, estado cristalino estável; curva 3, líquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi et al. Dados experimentais, linha tracejada e círculos, extraídos de Torrens-Serra et al.)	82
Figura 5.30 – Curvas T_0 entre as fases BCC e líquido do sistema Fe-Nb-B calculadas com a descrição de Yoshitomi et al. [4] . Os valores de temperatura estão mostrados em K	84
Figura 5.31 – Curvas T_0 entre as fases BCC e líquido do sistema Fe-Nb-B calculadas com o modelo dois estados aplicado. Os valores de temperatura estão mostrados em K	85
Figura 5.32 – Pontos experimentais das composições de ligas do sistema Fe-Nb-B processadas por técnicas de amorfização, identificadas quanto a estrutura obtida após tentativa de amorfização: amorfa, cristalina e parcialmente amorfa	86
Figura 5.33 – Superposição das curvas T_0 , obtidas a partir de Yoshitomi et al. e da nova descrição deste trabalho, bem como dados experimentais sobre a estrutura obtida após processamento de amorfização para diferentes composições de ligas do Sistema Fe-Nb-B reportadas na literatura.....	87
Figura 5.34 – Superposição das projeções das energias de Gibbs do líquido descrito por Yoshitomi et al. e descrita neste trabalho	89
Figura 5.35 - Superposição das energias de Gibbs do líquido descrito por Yoshitomi et al. e descrita neste trabalho em diferentes ângulos de visão	90

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Nesta seção são apresentadas as abreviações e símbolos mais utilizados durante a dissertação:

CALPHAD – Método termodinâmico-computacional para calcular equilíbrio de fases (*Calculation of Phase Diagramm*)

CCC/BCC – Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (*body centered cube*)

CFC/FCC – Estrutura Cúbica de Face Centrada (*face centered cube*)

C_p – Capacidade calorífica do sistema

c_p^Φ – Capacidade Calorífica da fase Φ

DSC – Método experimental para derivar propriedades térmicas de materiais (*Differential Scanning Calorimetry*)

G_m^Φ – Energia de Gibbs molar da fase Φ

G_{total} – Energia de Gibbs total do sistema

${}^E_n G_m^\Phi$ – Energia de Gibbs molar de excesso da fase ϕ em um sistema de ordem n

${}^{mag} G_m^\Phi$ Contribuição magnética da fase ϕ na energia de Gibbs do sistema

H_m – Entalpia molar do sistema

${}^k L^\Phi$ – Parâmetro de interação de Redlich-Kister de ordem k da fase ϕ

MEV/SEM – Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning electron microscopy*)

MET/TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission electron microscopy*)

R – Constante dos Gases

S_m – Entropia molar do sistema

\dot{T} – Taxa de aquecimento

T_0 – Temperatura em que a energia de duas fases é igual

T_c – Temperatura crítica para ordenação magnética

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_M – Temperatura de fusão

x_i^Φ – Fração molar do componente i na fase Φ

x^Φ – Fração molar da fase Φ

x_i – Fração molar do componente i no sistema

$y_k^{(s,\Phi)}$ – Proporção molar do elemento k na subrede s da fase ϕ

β – Momento magnético médio por mol de átomos em magnétons de Bohr

ΔG_{ijk}^d – Variação da energia de Gibbs molar entre as espécies amorfas em diferentes estados do sistema ijk

ΔH^{Cryst} – Entalpia de cristalização

ΔH_{melt}^i – Entalpia de fusão de equilíbrio do elemento i

τ – Razão entre T/T_c

χ – Parâmetro de ordem interna do estado amorfo

1 INTRODUÇÃO

Desde o final dos anos 90, a indústria petroquímica demanda materiais para recobrimento de equipamentos que apresentem maior resistência em ambientes corrosivos, de intensa abrasão e que sejam economicamente viáveis.

Para suprir essa demanda, ligas comerciais à base de Fe, largamente utilizadas nessas indústrias, são mais atrativas devido ao seu relativo baixo custo. Por essa razão, modificações destas ligas de forma a melhorar suas propriedades vêm sendo propostas.

Dentre as adições de elementos de liga, a influência dos elementos Nb e B em ligas comerciais à base de Fe é reportada indicando melhoras na capacidade de formação de estruturas responsáveis por favorecer o desempenho destes materiais nas aplicações demandadas [1].

Graças à possibilidade de formação de microestruturas e propriedades de interesse, as ligas desenvolvidas a partir do sistema Fe-Nb-B se mostram promissoras pela boa capacidade de formação da fase amorfa e por promover a formação de boretos resistentes. Estudos com estes sistemas demonstram a possibilidade de união da precipitação de boretos em matriz amorfa, formando microestruturas que combinam as boas propriedades de resistência ao desgaste, promovidos pelos boretos, com o baixo coeficiente de atrito e resistência à corrosão, provenientes da matriz amorfa [2, 3].

Devido às características favoráveis dessas ligas, o desenvolvimento de métodos capazes de indicar as melhores composições e processamentos que produzam uma microestrutura com propriedades ótimas para desse tipo de aplicação vêm sendo encorajadas.

Durante o desenvolvimento de uma liga, dentre as ferramentas necessárias para projetar o processamento, composição e limites das potenciais aplicações, o cálculo de equilíbrio de fases é uma das mais importantes. Por meio de cálculos termodinâmicos é possível melhor avaliar a influência das

condições como temperatura, pressão e composição química na estabilidade das fases do material.

Para se obter cálculos termodinâmicos que predizem um panorama geral das propriedades de equilíbrio térmico de sistemas metálicos, novos métodos e modelos termodinâmicos vêm sendo desenvolvidos. Dentre os métodos de cálculo empregados, o método CALPHAD, capaz de calcular através de métodos computacionais as propriedades termodinâmicas de diversos materiais, é até presente, o mais utilizado por desenvolvedores de ligas metálicas.

Até o presente momento, os bancos de dados termodinâmicos comerciais não descrevem as propriedades do estado amorfo do sistema Fe-Cr-Nb-B. Entretanto, estudos da formação de fases a partir do estado amorfo deste sistema estão sendo conduzidos via método CALPHAD utilizando o banco de dados reportado por Yoshitomi *et al.* [4, 5], desenvolvido para o ternário Fe-Nb-B.

Neste estudo, os autores supõem que o Cr adicionado em baixas quantidades no sistema tem comportamento de apenas substituir os átomos de Fe nas ligas do sistema Fe-Nb-B e que, conseqüentemente, possíveis alterações do equilíbrio do sistema podem ser negligenciadas. A partir destas considerações e pela correlação dos cálculos com caracterizações microestruturais, os autores concluem que os cálculos do caminho de transformações a partir do líquido do sistema Fe-Nb-B estão de acordo com o observado para a liga $Fe_{51}Cr_{10}Nb_{20}B_{19}$ [5].

Apesar do grande poder de avaliação de propriedades termodinâmicas através do método CALPHAD, a extrapolação destes cálculos para regiões fora do equilíbrio não é recomendada quando não se utiliza modelos que a possibilitem. Isso porque, geralmente, as informações utilizadas para desenvolver um banco de dados de um sistema são provenientes de experimentos com os materiais em seu estado estável.

Dessa forma, os bancos de dados utilizam majoritariamente modelos que descrevem bem as propriedades das fases em condições de estabilidade e

consequentemente, com maior confiabilidade quanto mais próximo de regiões de estabilidade e menos precisos quando extrapolado para regiões de metaestabilidade. Por esse motivo, extrapolar cálculos do líquido para baixas temperaturas utilizando modelos clássicos a fim de prever propriedades do estado amorfo, pode levar a valores fisicamente inconsistentes e muito distantes do real. Portanto, para que se possa utilizar o método CALPHAD para desenvolver novas ligas amorfas, um modelo que integre as funções termodinâmicas do estado amorfo e que comporte um bom embasamento físico é necessário.

O estado amorfo em baixas temperaturas é também metaestável, o que torna suas propriedades de difícil medição. Além disso, os dados de fases amorfas não podem ser diretamente aplicados para sua modelagem devido à passagem pela transição vítrea que ocorre concomitantemente à acentuada queda da capacidade calorífica. Como resultado, os dados experimentais para gerar e avaliar modelos do estado amorfo são escassos. Este fator tem um impacto significativo no desenvolvimento e refinamento de modelos fortemente dependentes da disponibilidade de dados termodinâmicos.

Dentre as tentativas de descrição do comportamento do estado amorfo, foi comum aproximar a força motriz para a cristalização, como proporcional ao super-resfriamento. Porém, à medida que o super-resfriamento aumenta, esta aproximação se torna menos confiável, porque a real força motriz será menor do que a predita por proporcionalidade, ou seja, não é linearmente dependente ao decréscimo da temperatura. Esta variação se deve a mudanças estruturais do estado amorfo durante o resfriamento, cuja entropia decresce mais rapidamente que a da fase cristalina.

Dado que a cristalização foi evitada, as mudanças estruturais do estado amorfo continuam até a transição vítrea, abaixo da qual, a estrutura “congela” devido a limitações cinéticas. Se o material no estado amorfo passar por algum tratamento térmico abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), pode ser que haja tempo suficiente para mudanças estruturais adicionais, de forma que a estrutura tenda para um estado de equilíbrio interno.

Apesar da ideia do comportamento do estado amorfo a partir de líquidos super-resfriados, os primeiros cálculos via método CALPHAD incluindo a fase líquida eram baseados em expressões com dependência linear com a temperatura, enquanto outras mais recentes também incluíam a contribuição da capacidade calorífica. A inclusão da capacidade calorífica aprimora a descrição do líquido em faixas de temperaturas em que seu valor é bem estabelecido, mas pode apresentar resultados menos satisfatórios para extrapolações. Por exemplo, uma diferença constante de capacidade calorífica entre o líquido e a fase cristalina pode levar a previsões irreais de que o cristal poderia fundir caso a temperatura fosse baixa o suficiente ou o líquido solidificar em temperaturas muito elevadas. Dinsdale *et al.* [6], sugeriram uma extrapolação da capacidade calorífica do líquido e do sólido de forma que a diferença entre eles é nula próximo de 50% abaixo e 50% acima da temperatura de fusão (T_m). Este método assegura que as curvas de energia de Gibbs se interceptam apenas uma vez, no ponto de fusão. Entretanto, os resultados dos cálculos para a capacidade calorífica (C_p) acabam se tornando artificiais, podendo não condizer com a realidade observada.

Apesar da inconsistência destes modelos para baixas temperaturas, estes formalismos foram até então aceitos para evitar problemas mais pronunciados em extrapolações para sistemas de maior ordem ou para regiões fora do equilíbrio.

Com o intuito de desenvolver modelos para descrição de sistemas unários que acabassem com estes inconvenientes, o workshop de 95 em Ringberg formalizou a tarefa do desenvolvimento de um novo modelo capaz de ser facilmente descrito computacionalmente e possível de ser extrapolado para sistemas de maior ordem, e capaz de prever propriedades do líquido super-resfriado em baixas temperaturas [7].

Nesta ocasião, Ågren [7] sugeriu um modelo fisicamente consistente para representar as propriedades termodinâmicas do líquido que possibilita a extrapolação do estado amorfo para baixas temperaturas. O novo modelo se baseia na suposição de que as espécies presentes no líquido podem estar em

um estado termodinâmico como no sólido, ou seja possuem apenas grau de liberdade vibracional, ou como no líquido, com graus de liberdade vibracional e translacional. Recentemente este modelo é o mais recomendado para representar as propriedades termodinâmicas do líquido. Dentre os sistemas que foram descritos nos conformes do método CALPHAD utilizando este modelo estão: o Cu, Sn, SiO₂, Ag-Cu e mais recentemente o Fe-B. Neste trabalho, este modelo é aplicado ao sistema Fe-Nb-B.

Neste trabalho, nas duas primeiras seções do capítulo 2, a revisão da literatura sobre revestimentos de equipamentos que utilizam o sistema Fe-Nb-B em sua composição e a importância dos elementos Fe, Nb e B nestes produtos e uma prévia introdução aos dados termodinâmicos até então mais aceitos para cálculos no sistema Fe-Nb-B. Nas duas seções seguintes, apresenta-se uma concisa revisão sobre o método CALPHAD, de seus fundamentos para os cálculos de propriedades termodinâmicas e o modelo clássico para descrição de sistemas unários e de soluções. Ainda no capítulo 2, o modelo termodinâmico para descrição do estado amorfo usado neste trabalho é apresentado.

No capítulo 3 deste trabalho, os resultados das análises termodinâmico-computacionais do sistema Fe-Nb-B e de seus subsistemas é apresentado e discutido. Além disso, a comparação dos resultados dos cálculos utilizando o novo modelo e comparações com o antigo modelo e experimentos desenvolvidos neste trabalho e reportados na literatura são feitas.

Dentre os experimentos propostos nas seções do capítulo 3 e executados neste trabalho, o processo para a amorfização da liga Nb₈₄B₁₆ [at%], sua caracterização e extração da entalpia de cristalização, obtidos por DSC, são apresentados e comparados aos cálculos obtidos.

Para finalizar, os capítulos 4, 5 abordam conclusões gerais sobre o trabalho e sugerem caminhos e temas para trabalhos complementares, indicando o que falta ser feito para que se possa aprofundar a avaliação do modelo e para que se amplie a capacidade do banco de dados às composições desejadas, incluindo por exemplo, possíveis novos elementos de interesse como o Cr e Mo.

2 OBJETIVOS

A proposta da presente dissertação é de aplicar o modelo proposto por Ågren [7] para analisar as propriedades termodinâmicas do sistema unário, Nb, utilizar as prévias análise dos unários Fe e B, por Ågren [8], para analisar os seus parâmetros de interação binários e ternários, substituir a antiga descrição do líquido do banco de dados de Yoshitomi *et al.* [4] pela nova descrição de líquido super-resfriado proposta neste trabalho, e a partir do novo banco de dados criado, calcular, prever e comparar as propriedades do estado amorfo do sistema Fe-Nb-B com dados experimentais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Recobrimentos amorfos à base de Fe contendo Nb e B

Nos últimos anos, a demanda por materiais adequados para aplicações que exigem características de resistência em ambientes severos, comuns na indústria petroquímica, motivou a pesquisa e desenvolvimento de ligas metálicas que apresentassem melhores propriedades de resistência ao desgaste.

Incentivados pelo relativo baixo custo do Fe, estudos de novos processamentos e modificações composicionais de aços comumente utilizados em equipamentos industriais como: inoxidáveis, austeníticos, supermartensíticos e superduplex, vêm sendo conduzidos para melhor compreender as relações dos parâmetros dos processos e do papel de elementos de liga na capacidade de formação de microestruturas que conferem propriedades metalúrgicas superiores que possam suprir tecnicamente a demanda [1, 2, 9–11].

Neste contexto, as ligas amorfas à base de ferro são interessantes por apresentarem propriedades físico-químicas diferentes das ligas cristalinas convencionais. Dentre estas propriedades, ligas amorfas geralmente apresentam alta resistência à corrosão atribuído ao fato de serem quimicamente mais homogêneas e por apresentarem ausência de defeitos cristalográficos como contornos de grãos, discordâncias e contornos de fases, que são geralmente mais suscetíveis ao ataque [12].

Além da homogeneidade, a formação da estrutura amorfa com composição química adequada pode contribuir para uma adicional resistência à corrosão se uma camada de passivação densa, justa e estável for formada na superfície. A presença de Cr [12] e Nb [3] nestas ligas, por exemplo, podem induzir a formação de um filme passivo de óxido de Nb/Cr mais uniforme e

estável que os formados em estruturas cristalinas de mesma proporção composicional mas sem estes elementos. A exemplo, a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ em seus estados amorfos e semicristalinas aplicadas em recobrimentos teve suas propriedades térmicas e de resistência à corrosão avaliadas demonstrando uma melhora na performance das ligas em ambientes corrosivos em função do aumento da fração amorfa em comparação com as ligas de mesma composição mas em estado cristalino e ainda em relação ao aços inoxidáveis 430 e 316L [13].

Apesar das boas propriedades apresentadas por ligas amorfas a base de ferro, o alto valor de resfriamento crítico a partir do líquido para que se obtenha estruturas amorfas nestas ligas restringe tecnologicamente a produção de componentes de grande volume. Como a taxa de resfriamento decai fortemente em função da espessura do produto processado, a estrutura amorfa é apenas obtida em peças com tamanhos na ordem do milímetro. Em contrapartida, estas taxas de resfriamento são compatíveis com aplicações destes materiais em revestimentos protetivos de equipamentos [14].

Devido esta restrição tecnológica, a identificação de composições e métodos capazes de promover uma maior habilidade de formação do estado amorfo destes sistemas é de interesse e se investigados, pode-se melhorar a processabilidade dos produtos. Neste âmbito, tem-se demonstrado que a adição de Nb em ligas a base de ferro e B à ligas Fe-Nb tem um papel importante no desenvolvimento e habilidade de formação do estado amorfo destas ligas [4, 15].

Além da boa resistência à corrosão, caso essas ligas sejam modificadas e processadas de forma a obter precipitados duros e finamente distribuídos nestas matrizes amorfas ou semicristalinas, as propriedades de resistência à abrasão mecânica podem ser elevadas.

Neste cenário, mais uma vez, o uso de boro como elemento de liga é importante pois confere a capacidade de formação de boretos nas microestruturas. A formação de boretos em forma de rede tridimensional tem sido reportada como importante para melhorar as propriedades dos materiais contra ambientes abrasivos [1]. Outro fato interessante é que utilização de B

como elemento de liga não é custoso graças a possibilidade de utilização de ligas comerciais Fe-B de baixo custo.

Em particular, dentre os boretos formados nos sistemas envolvendo composições de aços comerciais como o Fe-Cr-Nb-B, os boretos de nióbio apresentam maior estabilidade térmica, com temperaturas de fusão alcançando valores em faixas entre 2000K a 3000K. Esta estabilidade se deve à alta energia de ligação entre o Nb e B nestas partículas, fator que confere alta dureza e conseqüentemente maior capacidade de resistência ao desgaste dos materiais que os contêm [16].

Por estas razões, as ligas amorfas do sistema Fe-Nb-B e/ou a inclusão de elementos deste sistema em aços comerciais podem ser projetados de modo a modificar e/ou combinar atrativas características e propriedades de revestimento, resistência a abrasão, alta resistência mecânica, alta resistência a corrosão e ainda manter o baixo custo, viabilizando a aplicação na indústria.

3.2 Propriedades Termodinâmicas do sistema Fe-Nb-B

A descrição termodinâmico-computacional do sistema Fe-Nb-B ainda não está disponível em banco de dados comerciais, entretanto, este sistema teve suas propriedades termodinâmicas e microestruturais estudadas por Yoshitomi *et al.* [4]. Os autores mostram a estabilidade térmica dos boretos no sistema. A partir de cálculo de primeiros princípios, a energia de formação e de interação entre os elementos metálicos nos boretos para diferentes composições químicas do sistema foi calculada. Com análises de primeiros princípios somadas a dados termodinâmicos experimentais presentes na literatura, as funções termodinâmicas das fases do sistema foram determinadas com a metodologia CALPHAD apresentando bom acordo entre os dados calculados via primeiros princípios e experimentais da literatura.

Para a descrição da fase líquida deste sistema, os autores adotaram a descrição dos sistemas unários líquidos proposta por Dinsdale *et al.* [6]. Entretanto, este modelo do líquido, aplicado por Yoshitomi *et al.* [4] na análise do sistema Fe-Nb-B, não é aconselhável para cálculos envolvendo o líquido em temperatura abaixo de sua estabilidade.

O principal desafio da presente descrição termodinâmica do sistema Fe-Nb-B consiste em modelar o líquido, incluindo o estado super-resfriado. Swartz, Nash e Turnbull [17] sintetizaram as dificuldades de modelar a fase líquida incluindo a transição vítrea e o estado amorfo em baixas temperaturas. Existe uma escassez de dados experimentais adequados para usar em análises termodinâmico-computacionais e uma inerente restrição para os ajustes, já que, em geral, dados termodinâmicos de baixa temperatura não são usados para determinar os parâmetros do modelo durante análises termodinâmicas. Além disso, os autores observam a inadequação dos modelos termodinâmicos adotados devido a considerações incorretas da dependência de quantidades termodinâmicas com a temperatura [17].

Para medir a capacidade calorífica do líquido super-resfriado, é necessário que o líquido se mantenha estável sob as condições de medição. Entretanto, se o material está em estado amorfo em baixas temperaturas e for aquecido acima de T_g , os átomos ou espécies constituintes experimentam um acréscimo substancial e súbito na mobilidade e a cristalização ocorre. Do outro lado, caso o material seja resfriado muito rapidamente abaixo de T_g a ponto de evitar a cristalização, forma-se a fase amorfa na qual as espécies presentes não estão em seu estado amorfo de meta-equilíbrio, ou seja, no estado de líquido super-resfriado. Neste caso, devido à abrupta supressão cinética do processo, o material se encontra em um estado amorfo em que uma possível relaxação estrutural ainda é possível, e mais uma vez, a medição da capacidade calorífica ainda não seria condizente à do líquido super-resfriado devido justamente à esta variação de ordem interna caso a temperatura se aproxime da T_g .

Na série de publicações [18–21] Bormann e coautores descreveram os sistemas Zr, Ti e Nb considerando que abaixo da T_g a capacidade calorífica da

fase amorfa é a mesma que da fase cristalina, enquanto as curvas de entropia e entalpia seria a mesma que do líquido super-resfriado em T_g . Liu *et al.* [22] adaptaram o formalismo proposto por Inden [23, 24], Jarl e Hillert [25] para a transição magnética para descrever a transição vítrea de segunda ordem em T_g . Palumbo *et al.* [26] descreveram o sistema Fe-B considerando a transição vítrea como transição de segunda ordem, obtendo restrições relacionadas aos parâmetros de energia de Gibbs para o estado amorfo e líquido. Palumbo e Battezzati [27] revisaram estas abordagens e suas limitações, propondo ainda que a cinética deve ser considerada quando se pretende prever a transição vítrea. Para maiores detalhes sobre estas limitações, sugere-se dirigir-se à revisão e ao trabalho de Baricco e Palumbo [28].

Em 1988 Agren [7] propôs um modelo fenomenológico para representar as propriedades de líquidos metálicos super-resfriados. Neste modelo, o líquido composto por espécies divididas em duas frações distintas. Uma delas relacionadas às frações de átomos que possuem comportamento e propriedades vibracionais como no líquido (átomos-líquido), ou seja, que possuem graus de liberdade termodinâmico de translação e vibração. A outra fração das espécies constituintes são representadas como se estivessem no estado sólido (átomos-sólidos), ou seja, que em termos termodinâmicos, possuem apenas graus de liberdade vibracionais. Estes diferentes estados contribuem então de maneira diferente para as propriedades termodinâmicas da fase líquida. Conforme a temperatura aumenta, a fração de átomos-líquidos cresce e o material gradualmente passa ao estado em que todos os átomos podem transladar chegando à fração total para uma temperatura teoricamente infinita. Alguns valores típicos destas frações calculadas na temperatura de fusão estão na faixa de 0.30 a 0.55 [29]. Reciprocamente, conforme a temperatura é reduzida, a fração de átomos-sólidos aumenta em detrimento da fração de átomos-líquido. Utilizando este modelo, bom acordo de cálculos com dados experimentais foram obtidos para Ga, Au [29] puros, Sn [30] e Fe [31]. A expansão do modelo para o binário foi aplicada com sucesso para os sistemas Ag-Cu [32] e Fe-B [8].

Neste contexto, no presente trabalho, avançamos com a descrição do líquido do sistema Fe-Nb-B, até aqui modelado classicamente, utilizando para a nova descrição do estado amorfo o modelo de dois estados proposto por Ågren, e para a descrição termodinâmica das fases sólidas o banco de dados publicado por Yoshitomi *et al.* [4].

3.3 Método CALPHAD

Ao planejar o desenvolvimento de novas ligas, o papel do diagrama de fases em equilíbrio do sistema visado é de grande importância. Eles indicam o estado de equilíbrio do material em função da temperatura, pressão ou concentração dos componentes. Tomando a pressão como constante, o estado de um material que consiste em dois componentes pode ser completamente representado por um diagrama de fases em duas dimensões sendo a temperatura como ordenada. Em caso de sistemas ternários, a adição de uma nova dimensão se faz necessária para a representação gráfica, dessa forma, cortes isotérmicos ou projeções são usadas. Para sistemas multicomponentes de maiores ordens, a representação gráfica não é possível. Analogamente, fixando-se o valor da composição de um ou mais componentes, pode-se gerar diagramas que auxiliam na compreensão dos resultados dos equilíbrios termodinâmicos. Ainda para o caso de sistemas multicomponentes, para adição de mais um elemento, deve-se calcular pelo menos mais dois sistemas binários e suas interações, expressa em um sistema ternário. Com isso, tem-se uma representação combinatória para quantificar a quantidade de descrições necessárias para a completo modelamento de um sistema multicomponente:

$$D = \sum_{P=1}^n \frac{n!}{P! (n-P)!} \quad (3.1)$$

Em que D é o número de descrições de sistemas necessários, n é o número de elementos no sistema total e P o valor da ordem do subsistema

Quando o valor de n é relativamente alto, torna-se impraticável a análise dos resultados experimentais visando compreender as contribuições de cada componente nas propriedades do sistema, e métodos de cálculo computacional são aconselhados.

O método CALPHAD é baseado na minimização da energia de Gibbs. A principal vantagem dessa abordagem é a possibilidade de expansão dos cálculos para muitos componentes. O método CALPHAD permite que, com a extração de pequenas quantidades de dados experimentais e sua correlação com modelos empíricos, teóricos ou semiempíricos, descrever as fases de sistemas de menor ordem de forma a possibilitar a extrapolação dos cálculos para sistemas de maiores ordens. Com isso, pode-se calcular a contribuição de cada elemento nas propriedades termodinâmicas do sistema de forma prática e rápida. Quando mais fundamentado e experimentalmente avaliado for o modelo, maior o grau de confiança sobre os cálculos.

O estado termodinâmico base de uma liga (dos elementos hipotéticos ABC) e, portanto, das fases que formam, pode ser predita por uma aproximação primária pela extrapolação da energia de Gibbs dos subsistemas (A-B, A-C e B-C). Apesar da representação visual dos multicomponentes ainda ser complicada, diagramas 3D e seções quasi-binárias podem ser geradas, ou ainda, o estado base pode ser calculado para certas concentrações. Quando os modelos termodinâmicos individuais de cada fase estão presentes, o estado de equilíbrio de uma liga pode ser calculado e as propriedades mais importantes podem ser determinadas. Com base nisso, os pacotes do programa Thermo-Calc, cujos cálculos se baseiam no método CALPHAD, será utilizado neste trabalho.

3.4 Modelo Termodinâmico

O modelo termodinâmico geral é resumido nesta seção [33]. A energia de Gibbs total G_{total} de um sistema é calculado a partir da soma das energias de Gibbs molares individuais das fases Φ , G_m^Φ , multiplicado pela fração molar da fase x^Φ no sistema. No equilíbrio termodinâmico, a energia total de Gibbs é minimizada, conforme a equação (3.2):

$$\min(G_{total}) = \min\left(\sum_{\Phi} x^\Phi \cdot G_m^\Phi(T, x_i^\Phi \text{ e/ou. } y_k^{(s,\Phi)})\right) \quad (3.2)$$

A energia de Gibbs de cada fase são dependentes da temperatura T e da fração molar x_i^Φ do componente i na fase ϕ ou da proporção $y_k^{(s,\Phi)}$ de um elemento k na subrede s da fase ϕ . Normalmente, a temperatura T é conhecida e se deseja calcular as variáveis x^Φ e/ou $y_k^{(s,\Phi)}$. Sendo assim, a descrição matemática de cada fase do sistema da liga deve ser descrita.

Um modelo comum para representação de fases binárias de um cristal em solução sólida é o modelo de solução substitucional, em que a energia de Gibbs é representada por:

$$G_m^\Phi = {}^0G_A^\Phi x_A + {}^0G_B^\Phi x_B + RT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) + {}^E G_m^\Phi \quad (3.3)$$

Onde R é a constante universal dos gases e ${}^E G_m^\Phi$ é a energia de excesso de Gibbs, dada pela equação (3.5).

Em um sistema binário, tem-se $x_A = 1 - x_B$. Os primeiros dois termos da equação 2.3 descrevem a contribuição da mistura mecânica dos dois elementos e pode ser vista como uma propriedade remota de solução, ou seja, sem a contribuição das interações químicas dos elementos. Em um gráfico da energia de Gibbs pela concentração, esta contribuição é representada como uma linha reta como pode ser visto na Figura 3.1 a).

A energia de Gibbs dos elementos puros ${}^0G^\Phi$ é dependente da temperatura e pode ser aproximado por:

$${}^0G^\Phi - H_m^{SER} = a + bT + cT \ln T + \sum_i d_i T^i \quad (3.4)$$

Os parâmetros a , b , c , d_i são geralmente levados em conta referentes ao modelamento proposto por A.T. Dinsdale e publicadas pelo grupo SGTE (*Scientific Group Thermodata Europa*) [6], onde as constantes d_i , são tipicamente definidas por $i = -1, 2, 3$ e a entropia a 0K ($S = 0$) tanto quanto a entalpia H^{SER} no estado padrão do elemento, quer dizer, o estado estável do elemento à temperatura ambiente, 298.15K, serve como referência para o cálculo da energia de Gibbs dos elementos puros. Neste trabalho, esta proposição é discutida em relação a outros métodos de modelação dos elementos puros visando a melhor descrição de sistemas metaestáveis como em casos de fases amorfas.

Levando em conta até o terceiro termo da equação (3.3), pode-se indicar uma mistura ideal. Estes termos descrevem a entropia do sistema quando se misturam átomos. Em princípio, isto é responsável pelo fato da forma de “corda dependurada” [34] no lugar de uma linha reta como pode ser visto na Figura 3.1 a).

Adicionalmente, levando-se em conta o quarto termo da equação 2.3, fala-se em mistura real. A energia de excesso descreve o desvio do

comportamento de mistura ideal e leva em consideração a interação dos átomos uns com os outros. Este termo é descrito pela equação polinomial de Redlich-Kister:

$${}^E G_m^\Phi = x_A x_B \sum_{k=0}^n {}^k L^\Phi (x_A - x_B)^k \quad (3.5)$$

O parâmetro ${}^k L$ pode ser adaptado para dados experimentais usando o método CALPHAD, tomando a forma $L = a + bT$, o qual pode ser novamente dependente da temperatura. A Figura 3.1 b) ilustra o efeito individual dos parâmetros ${}^k L$ na energia de excesso.

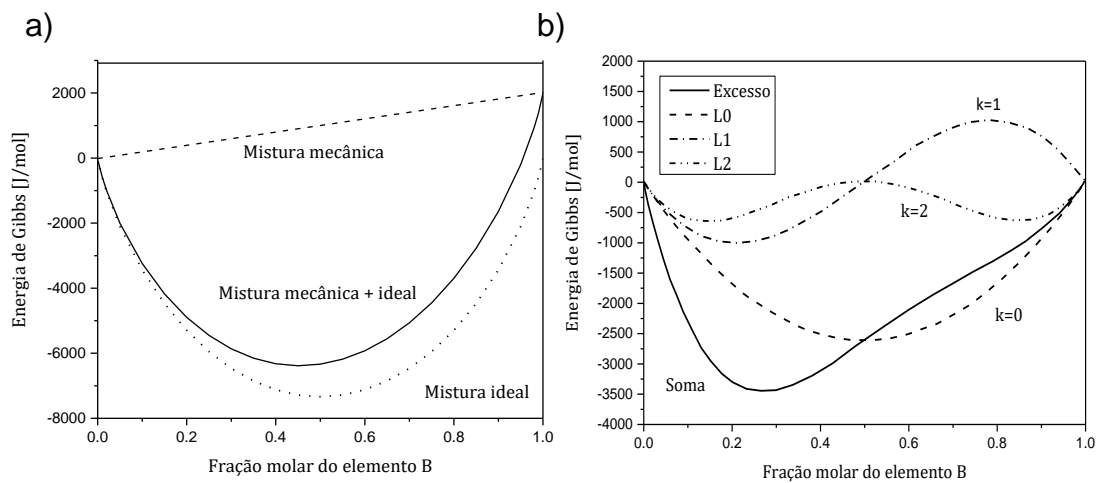


Figura 3.1 a) Influência do termo de entropia na energia de Gibbs para $T=1273\text{K}$ no sistema hipotético A-B. As entalpias dos elementos puros como ${}^0 G_A^\Phi = 0$ and ${}^0 G_B^\Phi = 2000 \text{ J/mol}$. b) Influência dos parâmetros ${}^k L$ na energia de excesso, em cada caso, como função da fração molar do componente B com ${}^0 L = {}^1 L = {}^2 L = -10000$. A soma das diferentes curvas também está mostrada

Se a energia de Gibbs das fases do sistema é conhecida, equação (3.3), ela pode ser usada para o cálculo, não apenas de fases estáveis do sistema, mas também de outros parâmetros como [33].

$$\text{Entropia} \quad S = - \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{N_i} \quad (3.6)$$

$$\text{Entalpia} \quad H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N_i} \quad (3.7)$$

$$\text{Capacidade calorífica} \quad C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{N_i} \quad (3.8)$$

Onde N_i é molaridade do componente i .

O modelo de solução substitucional, pode ser estendido para fases que possuem mais de apenas uma posição de estabilidade de rede. Neste caso, a segunda posição estável pode ser modelada como uma subrede como descrito por Hillert [35]. Este formalismo é similar quanto ao tipo de equação, mas expandido para diversas subredes. Cada subrede possuirá uma certa quantidade de elementos, $y_k^{(s)}$, onde, para cada subrede s , tem-se:

$$\sum_k y_k^{(s)} = 1 \quad (3.9)$$

Mais especificamente, a ordenação das redes deve ser considerada para este caso. Comparando-se, por exemplo, a estrutura da rede cúbica de face centrada (CFC) com a estrutura da fase ordenada L1₂, nota-se que os átomos se localizam nas mesmas posições de rede. Analogamente, pode-se aplicar esta

semelhança para estruturas L1₀, a qual é tetragonal e distorcida. A diferença destas estruturas com a estrutura CFC e tetragonal é unicamente o fato de que na estrutura L1₂ ou na L1₀ os átomos são ordenados.

Para extrapolação da energia de Gibbs de excesso para um sistema ternário, o modelo de Muggianu é geralmente o mais utilizado porque coincide com a aproximação polinomial de Redlich-Kister, equação (3.5). Para um sistema ternário A-B-C, a energia de Gibbs de excesso é dada por:

$${}^E G_m^\Phi = {}^E_2 G_m^\Phi + {}^E_3 G_m^\Phi \quad (3.10)$$

Em que ${}^E_2 G_m^\Phi$ e ${}^E_3 G_m^\Phi$ são os termos da energia de Gibbs de excesso binário e ternário, respectivamente. Em um sistema ternário A-B-C, $x_A + x_B + x_C = 1$, tem-se:

$${}^E_2 G_m^\Phi = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_v {}^v L_{i,j}^\Phi(T) (x_i - x_j)^v \quad (3.11)$$

$${}^E_3 G_m^\Phi = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k (u_i L_i^\Phi(T) + u_j L_j^\Phi(T) + u_k L_k^\Phi(T)) \quad (3.12)$$

Os coeficientes dos parâmetros de interação ternário são dados conforme a equação 2.13.

$$\begin{aligned} u_i &= x_i + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \\ u_j &= x_j + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \\ u_k &= x_k + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Os termos, $L^\Phi(T)$, são parâmetros empíricos que podem ser dependentes com a temperatura similarmente ao apresentado para a energia de Gibbs de elementos puros, ${}^0G^\Phi$, na equação (3.4), como mostra a equação (3.14).

$$L^\Phi(T) = a^\Phi + b^\Phi T + c^\Phi T \ln T + \sum_i d_i^\Phi T^i \quad (3.14)$$

Em caso de comportamento magnético de alguma fase do sistema, adiciona-se um termo de contribuição magnética à energia de Gibbs na equação (3.3), ${}^{mag}G_m^\Phi$, descrita pela equação (3.15).

$${}^{mag}G_m^\Phi = RTf(\tau)\ln(\beta(x) + 1) \quad (3.15)$$

Em que β é o momento magnético médio por mol de átomos em magnétons de Bohr, τ é a razão entre T/T_c (T_c = temperatura crítica para ordenação magnética) e $f(\tau)$ é uma expressão polinomial obtida pela expansão da descrição da capacidade calorífica magnética de Inden [24] em séries de potências de τ .

Para um sistema binário, e ternário, a expansão da dependência composicional dos parâmetros T_c^Φ e β^Φ , aqui genericamente chamados de P^Φ , podem ser expressas pela aproximação polinomial de Redlich-Kister e Muggianu, conforme equações (3.5), (3.11) e (3.12), como apresentada na equação (3.16).

$$\begin{aligned}
P^\Phi(x) &= x_i^i P_c^\Phi + x_j^j P^\Phi + x_k^k P^\Phi \\
&+ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_v^v P_{i,j}^\Phi(T) (x_i - x_j)^v \\
&+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^{n-1} \sum_{k=j+i}^{n-2} x_i x_j x_k (u_i P_i^\Phi + u_j P_j^\Phi + u_k P_k^\Phi)
\end{aligned} \tag{3.16}$$

3.5 Descrição termodinâmica do estado amorfo

Nesta seção, a descrição termodinâmica do líquido com base no modelo de dois estados proposto por Ågren será mostrado [7, 29].

A base do modelo de dois-estados é a concepção física da transição vítrea com átomos mudando gradualmente de grau de liberdade vibracional para translacional. Esta transição caracteriza os átomos que se comportam como no estado sólido em temperaturas mais baixas que T_g , passando para um estado como no líquido acima de T_g .

Esta concepção de transição vítrea pode ser comparada com o modelo de “volume-livre” em que se assume uma maior fração de volume em altas temperaturas em comparação com em baixas temperaturas.

O modelo de dois-estados supera algumas limitações apresentadas pelas demais tentativas de descrição de líquidos super-resfriados, como por exemplo, a descontinuidades do C_p em T_m para componentes puros e possibilita a descrição desta fase para sistemas multicomponentes.

Esta abordagem é consistente ao entendimento do comportamento vítreo derivados de experimentos e simulações moleculares sobre o aspecto de átomos enclausurados (sólido, vibracional) e livres (líquido, translacional). Apesar de não capturar toda a complexidade da descrição de campo energético, a relativa simplicidade do modelo e o fato de não ignorar propriedades

características para modelar líquidos e líquidos super-resfriados/sólido-amorfo, torna a abordagem razoável no contexto do método CALPHAD.

Neste modelo os constituintes do líquido são assumidos estarem fracionados em dois tipos de estado: como no líquido e como no sólido. A diferença entre a energia de Gibbs entre os dois estados é dada por:

$$\Delta G_m^d = G_m^{liq} - G_m^{sol} = H_m^{liq} - H_m^{sol} - RT + \dots, \quad (3.17)$$

Onde a diferença entrópica, R , é a constante dos gases (entropia comunal). Quantidades molares são denotadas por “m” e, refere-se “sol” aos átomos sem graus de liberdade translacional e “liq” para os átomos com liberdade translacional. Termos de maiores ordens podem ser ajustados dependendo das indicações dos dados, indicados pelas reticências na equação (3.17).

Como assumido uma transição gradual para cada temperatura, uma fração de átomos como no estado líquido, χ , e como no estado sólido, $1 - \chi$, será relacionada para cada temperatura determinada.

Assumindo uma mistura aleatória destes dois estados no líquido, obtém-se a energia de Gibbs do líquido como:

$$G_m^L = G_m^{sol} + \chi \Delta G_m^d + RT[(1 - \chi) \ln(1 - \chi) + \chi \ln \chi]. \quad (3.18)$$

A variável, χ , é um parâmetro de ordem interna e no equilíbrio assume o valor que minimiza a energia de Gibbs do líquido. Desta forma, pela imposição da condição $\frac{\partial G_m^L}{\partial \chi} = 0$, obtém-se o valor de equilíbrio de χ :

$$\chi = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)} \quad (3.19)$$

Pela intersecção das equações (3.18) e (3.19), obtém-se para um líquido em equilíbrio interno a expressão:

$$G_m^L = G_m^{sol} - RT \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)\right) \quad (3.20)$$

A entropia é então obtida pela derivada da equação (3.20) em relação à temperatura $\frac{dG_m^L}{dT}$. Então:

$$S_m^L = S_m^{sol} - \chi \frac{d\Delta G_m^d}{dT} - R[(1 - \chi) \ln(1 - \chi) + \chi \ln \chi] \quad (3.21)$$

Em que, $S_m^{sol} = \frac{dG_m^{sol}}{dT}$, e a derivada $\frac{\partial G_m}{\partial \chi} = 0$ em condições de equilíbrio. A entalpia é dada por:

$$H_m^L = H_m^{sol} - \chi \Delta H_m^d = -T^2 \frac{d\frac{G_m^{sol}}{T}}{dT} - \chi T^2 \frac{d\frac{G_m^d}{T}}{dT} \quad (3.22)$$

Obtém-se então a capacidade calorífica:

$$C_p^L = C_p^{sol} - \chi \frac{d\Delta H_m^d}{dT} + \Delta H_m^d \frac{d\chi}{dT} \quad (3.23)$$

Em que $C_P^{sol} = -T \frac{d^2 G_m^{sol}}{dT^2}$. A derivada $\frac{d\chi}{dT}$ é obtida como:

$$\frac{d\chi}{dT} = \frac{\Delta H_m^d}{RT^2} \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)\right]^2} \quad (3.24)$$

Pela intersecção das equações (3.23) e (3.24), a expressão final para a capacidade calorífica à pressão constante é dada por:

$$C_P^L = C_P^{sol} - \chi \frac{d\Delta H_m^d}{dT} + R \left(\frac{\Delta H_m^d}{RT}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)\right]^2} \quad (3.25)$$

Dessa forma, este modelo é valido para qualquer dependência com a temperatura da diferença de energia de Gibbs entre os dois estados, ΔG_m^d .

O estado amorfo-sólido deve ser considerado como o caso hipotético de fase amorfa ideal em que todos os constituintes possuem apenas grau de liberdade vibracional e pode ser descrito pela função do tipo, $G_m^{sol} = G_m^{cristal} + A + dT^2$. Uma aproximação inicial pode ser considerada assumindo que a fase amorfo-sólida possui variações entrópicas negligenciáveis e a mesma capacidade calorífica que a fase com estrutura cristalina, porém com uma entalpia. A expressão toma então a forma, $G_m^{sol} = G_m^{cristal} + A$, em que A é um parâmetro ajustável ao acréscimo de energia relacionado à variação da entalpia.

Para determinar o valor do parâmetro A , partimos da condição que a fase líquida e fase cristalina estável devem ter a mesma energia de Gibbs na temperatura de fusão, e então, a partir da equação (3.20) obtemos, $G_m^{cristal} = G_m^{sol} - RT \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)\right)$, e conseqüentemente, obtém-se o parâmetro A .

Considerando que o estado em que todas as espécies possuem grau de liberdade translacional, é razoável a hipótese que a energia neste estado seja ainda maior e que também possua maior entropia. Com base nesta hipótese, pode-se tomar como uma primeira aproximação a relação, $G_m^{liq} = G_m^{sol} + B - RT$, em que a diferença de entropia entre os estados seria tomada como a entropia comunal, R , e finalmente, obtém-se $\Delta G_m^d = B - RT$. A partir deste modelo, inter-relacionam-se os parâmetros de forma que:

$$A = RT_M \ln \left(1 + \exp - \left(\frac{(B - RT_M)}{RT_M} \right) \right) \quad (3.26)$$

Pode-se analisar os parâmetros A e B , combinando duas informações de forma exata, preferencialmente a temperatura de fusão da fase cristalina estável, T_M , e sua entalpia de fusão ΔH_M . Dessa forma, a diferença de entalpia em T_M entre as fases líquida e cristalina é dada pela equação (3.27):

$$\Delta H_M = A + \chi B \quad (3.27)$$

cuja combinação com as equações (3.26) e intersecção da equação (3.27) com a equação (3.19) nos fornece duas equações não lineares que permitem o cálculo de A e B .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, apresenta-se quais foram os programas computacionais para cálculos termodinâmicos e os métodos para ajuste dos coeficientes dos modelos propostos aos dados experimentais. Em seguida, uma breve apresentação das metodologias experimentais para produção das ligas, seus processamentos e suas caracterizações.

4.1 Método para cálculos termodinâmicos

Os cálculos termodinâmicos apresentados neste trabalho foram feitos empregando o programa Thermocalc baseado no método CALPHAD. Para tanto, o programa se apoia na utilização de banco de dados termodinâmicos. Neste trabalho, dois bancos de dados foram utilizados, ambos em sintaxe de compreensão do programa Thermocalc. Um deles escrito à partir das funções reportadas por Yoshitomi *et al.* [4], e o outro escrito à partir de funções desenvolvidas neste trabalho.

4.2 Método para modelagem termodinâmica

Para modelar o líquido super-resfriado do sistema Fe-Nb-B, o modelo proposto por Ågren *et al.* foi utilizado. Para tanto, dados experimentais necessários para o ajuste do modelo, reportados na literatura, foram criticamente avaliados e utilizados para ajustar o coeficiente das funções do modelo. O ajuste deste coeficiente foi feito por meio do módulo PARROT do pacote de programas

Thermocalc, o qual se utiliza do método de mínimos quadrados não linear. Por meio deste módulo, arquivos tipo *SETUP* (.tcm), escritos em sintaxe de leitura do Thermocalc, foram entrados como input no módulo *PARROT* de forma a integrar o modelo e seus coeficientes a serem ajustados na memória do programa. Da mesma forma, arquivos tipo *POP* (.pop) foram utilizados como input do programa para registrar na memória a ligação entre condições termodinâmicas e dados experimentais (ver APÊNDICE A). A integração destas condições termodinâmicas, do modelo, de seus coeficientes, e dos dados experimentais foram feitas de forma manual dentro do módulo *PARROT*.

A correlação dos arquivos, modelo, dados experimentais e condições termodinâmicas, foi feita de forma a que não houvesse sobre ajuste, ou seja, de forma a não obter maior número de coeficientes ajustáveis que funções e condições termodinâmicas. Após correta correlação do sistema, o ajuste dos coeficientes das funções do modelo foi otimizado de forma que o valor calculado estivesse dentro do erro dos dados experimentais e que o desvio-padrão relativo atingisse valores menores que a unidade, em torno de 10^{-2} e 10^{-3} e que a soma de quadrados não mais variasse. Com estas condições, garante-se o bom ajuste do modelo.

4.3 Produção e processamento da liga amorfa Nb₈₄B₁₆

A liga Nb₈₄B₁₆ foi produzida a partir da utilizando pó de boro amorfo de alta pureza, 99.5%, e pó de nióbio de pureza de 99,99%. A massa dos elementos em pó foi pesada com balança de precisão, com erro da ordem de 0,05mg, de forma a garantir a estequiometria desejada, Nb₈₄B₁₆.

O processamento de amorfização da liga foi feita por moagem de alta energia utilizando o equipamento do tipo SPEX modelo 8000D da marca CertiPrep.sob atmosfera de argônio ultrapuro. O poder de moagem utilizado foi de 40:1, ou

seja, utilizou-se 8 esferas de aço inoxidável com massa quarenta vezes maior que a massa da amostra processada durante o processo de moagem.

4.4 Caracterização térmica da liga amorfa Nb₈₄B₁₆

A caracterização térmica da liga amorfa Nb₈₄B₁₆ foi feita por equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do/no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (METALMAT) | COPPE/POLI da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), pelo aluno de Doutorado Leandro Martins de Oliveira sob supervisão do Prof. Dr. Dilson Silva dos Santos. O equipamento de DSC foi especialmente calibrado para que atingisse uma maior precisão nas medidas em altas temperatura, próximas de 1000K, para que compreendesse a maioria das transformações de interesse neste trabalho. A corrida de DSC foi feita sob fluxo contínuo de argônio ultrapuro com taxa de aquecimento de 10K/min e resfriamento natural ao forno seguido de uma nova corrida idêntica, sem a retirada da amostra, a fim de identificar a linha-base e diferenças de transformações entre o estado do material inicial e após o tratamento térmico induzido pela primeira corrida.

4.5 Caracterização estrutural das ligas processadas.

As caracterizações estruturais das ligas processadas foram feitas utilizando os equipamentos do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As técnicas para a caracterização estrutural dos materiais analisados neste trabalho foram: Difração de Raios X, utilizando O Difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advance ECO, com comprimento de onda referente

à emissão $K\alpha$ do cobre; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o equipamento de marca Philip XL-30 FEG (Field Emission Gun) acoplado ao sistema de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia da marca Bruker; e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de marca e modelo FEI TECNAI 52 S-TWIN com filamento de LaB_6 à energia associada de 200keV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelamento do estado amorfo

O modelo de dois estados apresentados na seção 0 resulta na equação (3.20) da energia de Gibbs para o líquido. Esta equação evidencia a ideia de um acréscimo energético do líquido em relação a um estado amorfo em que os átomos se comportam sem graus de liberdade translacional, dado pela contribuição do segundo termo da equação.

Para o Nb, as informações experimentais não são extensivas suficiente para revelar uma dependência da capacidade calorífica do líquido com a temperatura. Apenas valores próximos à temperatura de fusão estão disponíveis, mostrando um comportamento aproximadamente constante de ${}^{Nb}c_p^{liq}$ para essa faixa de temperatura.

Como mostrado na seção 3.5, em baixas temperaturas, pode-se assumir que o estado amorfo possui capacidade calorífica e entropia iguais às do estado sólido cristalino estável. Por este motivo, é razoável tomar os termos descrevendo as propriedades em baixas temperaturas do sólido cristalino estável, $G_m^{Crystal}$, como base para a descrição do estado hipotético, amorfo-sólido ideal, G_m^{sol} . Para tanto, foram usados os parâmetros da descrição do estado de referência do Nb, fase cúbica de corpo centrado (BCC), ${}^0G_{Nb}^{BCC}$, eliminando a descrição da função válida para temperaturas acima da temperatura de fusão do cristal e desconsiderando os termos que representam efeitos de movimentos anarmônicos das espécies, como proposto por Ågren e Jönsson em [32], isto é, não se leva em conta os termos que descrevem efeitos de oscilações não harmônicas do estado sólido, por isso, o termo T^2 e termos de maiores ordens são desconsiderados da descrição do sólido cristalino. Sendo assim, a energia

de Gibbs do estado amorfo-sólido hipotético do Nb é parametrizado segundo a equação (5.1):

$$G_m^{sol}(Nb) = {}^0G_{Nb}^{BCC} + A + DT^2 \quad (5.1)$$

Em que ${}^0G_{Nb}^{BCC}$ é a energia da fase estável de referência do Nb, BCC-Nb, e A e D são parâmetros a serem ajustados e analisados.

Para o valor de ΔG_m^d , infere-se teoricamente que os seus valores sejam correspondentes a um acréscimo entálpico e um decréscimo entrópico representado pela entropia comunal. Dessa forma, a variação da energia de Gibbs entre os estados hipotéticos, amorfo-líquido e amorfo-sólido, é parametrizado de acordo com a equação (5.2):

$$\Delta G_{Nb}^d = \Delta H_m^{Nb} + B - RT \quad (5.2)$$

Em que R é a constante dos gases, aproximadamente 8.314 J/mol.K, representando a contribuição entrópica, e B um parâmetro entálpico a ser ajustado e analisado.

Para cada elemento, os parâmetros A , B e D podem ser otimizados usando ajuste aos dados de informações experimentais da fusão em equilíbrio dos cristais estáveis: temperatura de fusão T_m , entalpia de cristalização ΔH_m , e, se necessário, a capacidade calorífica do líquido na vizinhança da temperatura de fusão c_p^{liq} .

De forma análoga, as descrições dos demais unários, Fe e B, nos moldes do modelo de dois-estados, foram adotadas de Ågren [8]. Os parâmetros utilizados estão mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros unários Fe e B adotados e reportados por Ågren [8]

Parâmetros unários [J/mol]	Referência
${}^{Fe}G_m^{sol} = {}^0G_{Fe}^{fcc} + 6579.16 + H_{Fe}^{SER} + 1.75T \ln T - 0.0013T^2 - RT$	[8]
${}^B G_m^{sol} = {}^0G_{Fe}^{fcc} + 47528.9 + H_B^{SER} - 1.91T \ln T + 0.0019T^2 - RT$	[8]
$\Delta G_{Fe}^d = 13800 - RT$	[8]
$\Delta G_{Fe}^d = 50200 - RT$	[8]

De acordo com o recomendado por Ågren [7], a expansão do modelo de dois-estados para sistemas binários, foi feita aplicando a equação (3.20) e expandindo os termos G_m^{sol} e ΔG_m^d segundo o formalismo de Redlich-Kister para a descrição de soluções, equações (3.3) e (3.5). Dessa forma, para o sistema Fe-Nb-B, temos as seguintes expansões binárias para os subsistemas Nb-B, Fe-Nb e Fe-B, mostrada nas equações (5.3) e (5.4), (5.5) e (5.6), e (5.7) e (5.8), respectivamente:

$$G_m^{sol} = x_{Nb}^L G_{Nb}^{sol} + x_B^L G_B^{sol} + x_{Nb} x_B \sum_{k=0}^n {}^k L^L (x_{Nb} - x_B)^k \quad (5.3)$$

$$\Delta G^d = x_{Nb}^L \Delta G_{Nb}^d + x_B^L \Delta G_B^d + x_{Nb}^L x_B^L \Delta G_{NbB}^d \quad (5.4)$$

$$G_m^{sol} = x_{Nb}^L G_{Nb}^{sol} + x_{Fe}^L G_{Fe}^{sol} + x_{Nb} x_{Fe} \sum_{k=0}^n {}^k L^L (x_{Nb} - x_{Fe})^k \quad (5.5)$$

$$\Delta G^d = x_{Nb}^L \Delta G_{Nb}^d + x_{Fe}^L \Delta G_{Fe}^d + x_{Nb}^L x_{Fe}^L \Delta G_{NbFe}^d \quad (5.6)$$

$$G_m^{sol} = x_B^L G_B^{sol} + x_{Fe}^L G_{Fe}^{sol} + x_B x_{Fe} \sum_{k=0}^n {}^k L^L (x_B - x_{Fe})^k \quad (5.7)$$

$$\Delta G^d = x_B^L \Delta G_B^d + x_{Fe}^L \Delta G_{Fe}^d + x_B^L x_{Fe}^L \Delta G_{FeB}^d \quad (5.8)$$

Como indicado, sistemas de maiores ordens e dependências com a temperatura podem ser incluídas caso os dados experimentais indiquem um comportamento mais complexo.

Finalmente, para descrever os parâmetros de interação ternários da fase amorfa do sistema Fe-Nb-B, utilizou-se a aproximação pelo modelo de Muggianu, equação (3.12), de forma mostrada na equação (5.9):

$${}^E_3G_m^L = x_{Fe}x_{Nb}x_B(u_{Fe}L_{Fe}^L + u_{Nb}L_{Nb}^L + u_B L_B^L) \quad (5.9)$$

Em que u é dado pelas equações (3.13).

Para cada sistema binário deste trabalho, as informações sobre a composição, temperatura e fases em equilíbrio das reações invariantes que envolvem a fase líquida foram usadas para otimizar os parâmetros binários de interação.

Para a otimização dos parâmetros, o sistema Thermo-Calc foi usado. Para tanto, o método não-linear de mínimos múltiplos quadrados é aplicado às funções parametrizadas de forma a obter um ajuste das informações termodinâmicas experimentais aos valores calculados, de forma a obter desvios negligenciáveis.

5.2 Fases cristalinas

Para analisar a descrição termodinâmica do líquido de dois estados, o seguinte procedimento foi tomado. O modelo das fases sólidas e seus parâmetros propostos por Yoshitomi *et al.* [4] foram aceitos. As reações invariantes que envolvem o líquido de sistemas binários calculadas por

Yoshitomi *et al.* foram considerados como experimentos e o sistema Thermo-calc [36] foi usado para ajustar os coeficientes dos polinômios, com cuidado para evitar sobreajuste, isto é, ajustar mais variáveis do que informações experimentais. Nas seções 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7, na Tabela 5.4, Tabela 5.8 e Tabela 5.10 estão apresentados os coeficientes ajustados e a Tabela 5.5, Tabela 5.9 e Tabela 5.11 comparam os dados experimentais de temperaturas invariantes aos valores calculados a partir de Yoshitomi *et al.* e a partir dos parâmetros analisados neste trabalho.

A Tabela 5.2 apresenta as fases presentes no sistema Fe-Nb-B e seus respectivos modelos estequiométricos adotados [4]. Para maiores detalhes dos parâmetros que descrevem os cristais do sistema Fe-Nb-B, ver [4] e ANEXO A.

Tabela 5.2 – Fases cristalinas no sistema ternário Fe-Nb-B

Nome	Modelo Estequiométrico
FCC_A1	$(Fe, Nb, B)_1(Va)_1$
BCC_A2	$(Fe, Nb, B)_1(Va)_3$
BETA_RHOMBO_B	(B)
FE1NB1B1	$(Fe)_1(Nb)_1(B)_1$
FE3NB3B4	$(Fe)_{0.3}(Nb)_{0.3}(B)_{0.4}$
FEB	$(Fe)_{0.5}(B)_{0.5}$
LAVES_PHASE	$(Fe, Va)_2(Fe, Nb)_4(Fe)_6$
M2B	$(Fe)_{0.667}(B)_{0.333}$
M3B2	$(Fe, Nb)_{0.6}(B)_{0.4}$
MU_PHASE	$(Fe, Nb)_1(Fe, Nb)_2(Fe)_6(Nb)_4$
NB1B1	$(Nb)_{0.5}(B)_{0.5}$
NB1B2	$(Nb, Va)_{0.333}(B, Va)_{0.667}$
NB2B3	$(Nb)_{0.4}(B)_{0.6}$
NB3B4	$(Nb)_{0.429}(B)_{0.571}$
NB5B6	$(Nb)_{0.455}(B)_{0.545}$

5.3 Nova descrição do líquido super-resfriado do sistema unário Nb

Inicialmente, a análise do estado amorfo foi feita seguindo o apresentado na seção 5.1. Becker *et al.* [29] discutiram a solução analítica para o equilíbrio

interno correspondente ao mínimo da energia de Gibbs, G_m^L , associada ao valor χ a uma dada temperatura. Nesta seção a análise matemática para verificar se há ou não conversão que solucione os valores dos parâmetros A e B de forma analítica proposta por Becker *et al.* é aplicada. Para tanto, o sistema de equações, mostrado na equação (5.10), resultado da combinação entre a equação (3.26) e pela interseção das equações (3.19) e (3.27), foi graficamente solucionado para o caso do Nb, utilizando os dados termodinâmicos publicados por K. Thurnay [37]: $T_m^{Nb} = 2748K$, $\Delta H_m^{Nb} = 30500 Jmol^{-1}$.

$$\begin{aligned}
 \text{Expressão } a \quad A &= RT_m^{Nb} \ln \left(1 + \exp - \left(\frac{B - RT_m^{Nb}}{RT_m^{Nb}} \right) \right) \\
 \text{Expressão } b \quad A &= \Delta H_m^{Nb} - \frac{\exp - \left(\frac{B - RT_m^{Nb}}{RT_m^{Nb}} \right)}{1 + \exp - \left(\frac{B - RT_m^{Nb}}{RT_m^{Nb}} \right)}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

O resultado da análise gráfica mostra que não há intersecção entre as curvas e, portanto, a análise analítica não é possível. O resultado da análise gráfica está mostrado na Figura 5.1.

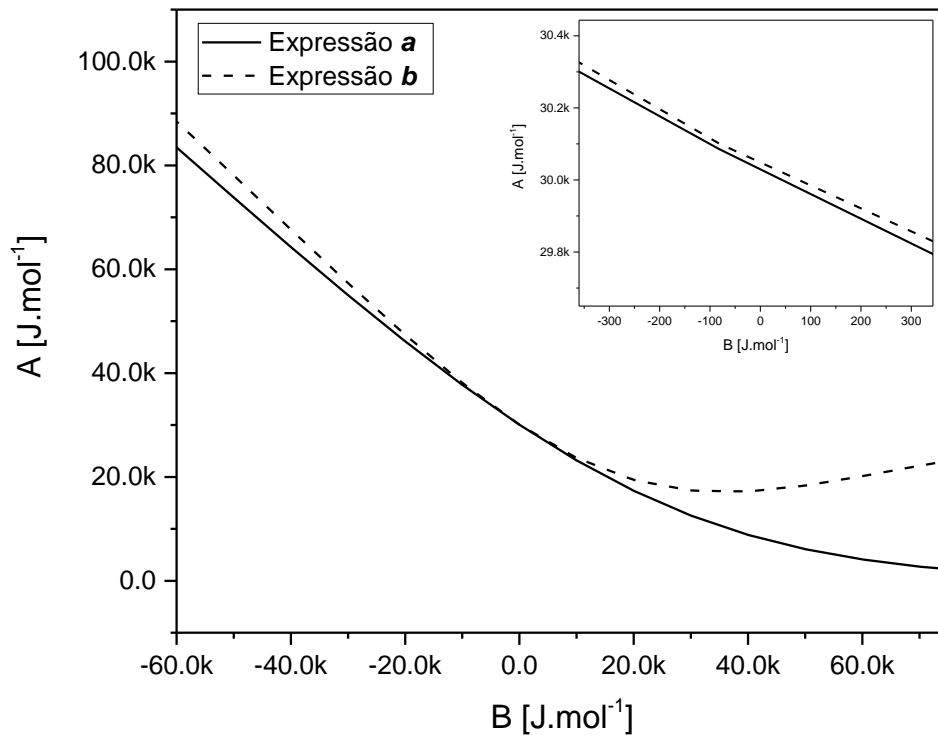


Figura 5.1 Análise gráfica para verificação de solução analítica para o modelo de dois estados aplicado ao Nb

Como indicado por Becker *et al.* [29], elementos que possuem entropia molar superior a aproximadamente $11 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, não possuem solução analítica para o sistema apresentado na equação 3.5. No caso do nióbio, o valor calculado da entropia molar foi muito próximo do reportado, a saber: $S_m^{Nb} = 10.92 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Dessa forma, aceitou-se o postulado por Becker, que não há solução analítica para a descrição do Nb conforme o modelo de dois-estado, e portanto, o terceiro termo da equação (5.1) foi adotado e o coeficiente D tomado como variável da função a ser otimizada.

Sendo assim, a otimização dos coeficientes dos parâmetros das equações (5.1) e (5.2) foi realizada ajustando às informações publicadas por K. Thurnay [37]: $T_m = 2748\text{K}$, $\Delta H_m^{Nb} = 30.5 \text{ kJmol}^{-1}$ e ${}^{Nb}c_p^{liq}(T_m) = 41.8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

A determinação dos coeficientes dos parâmetros mostrados na equação 3.1 e 3.2 pelo ajuste não linear resulta nos seguintes valores:

Tabela 5.3 – Resultado do ajuste coeficientes que descrevem o estado amorfo do Nb

Coeficiente	Valor otimizado	Unidade
<i>A</i>	-168126.076	[<i>Jmol</i> ⁻¹]
<i>D</i>	-0.001941	[<i>Jmol</i> ⁻¹ <i>K</i> ⁻²]
<i>B</i>	7657.96	[<i>Jmol</i> ⁻¹]

Onde, o valor do parâmetro *A* representa um acréscimo entálpico, referenciado no estado cristalino estável do Nb, H_{Nb}^{SER} .

As energias de Gibbs molar do líquido e da fase BCC do nióbio puro estão mostradas na Figura 5.2 e suas entropias molares na Figura 5.3.

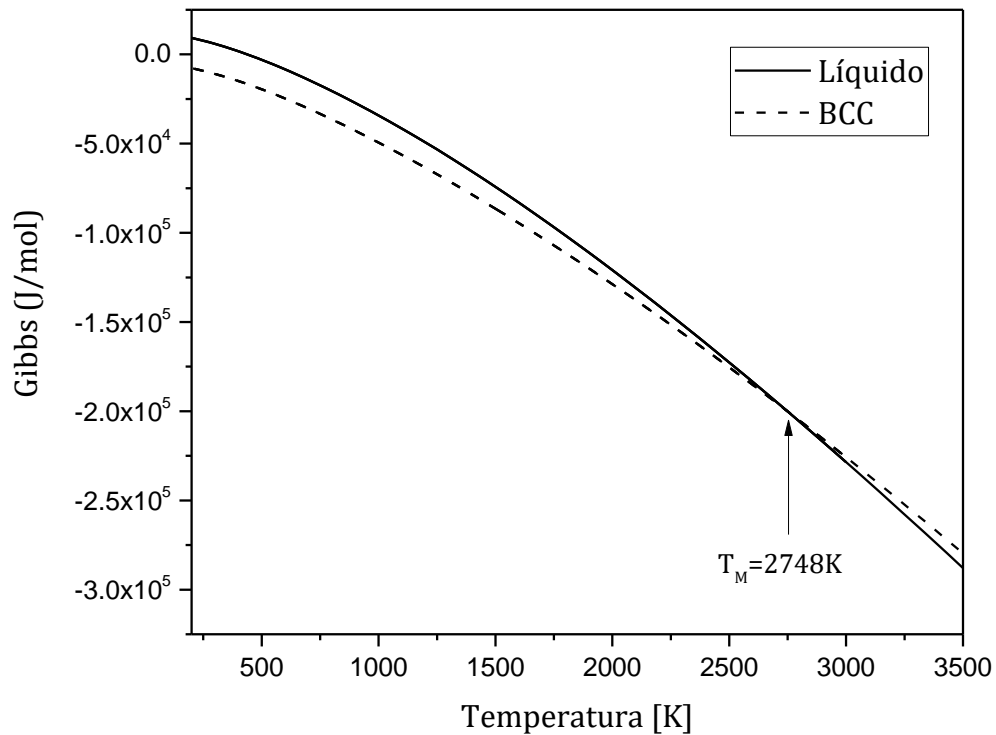


Figura 5.2 – Energia de Gibbs molar, G_m , calculada para o Nióbio puro em função da temperatura, T , da fase líquida (linha contínua) e para a fase BCC (linha tracejada)

Observa-se na Figura 5.2 o bom comportamento das energias de Gibbs das fases. As curvas de energia se interceptam apenas uma vez na temperatura de 2748K, correspondente à fusão de equilíbrio, a partir da qual, a energia de Gibbs do líquido passa a ser menos energética, correspondendo à estabilidade da fase líquida comparada à fase BCC-Nb.

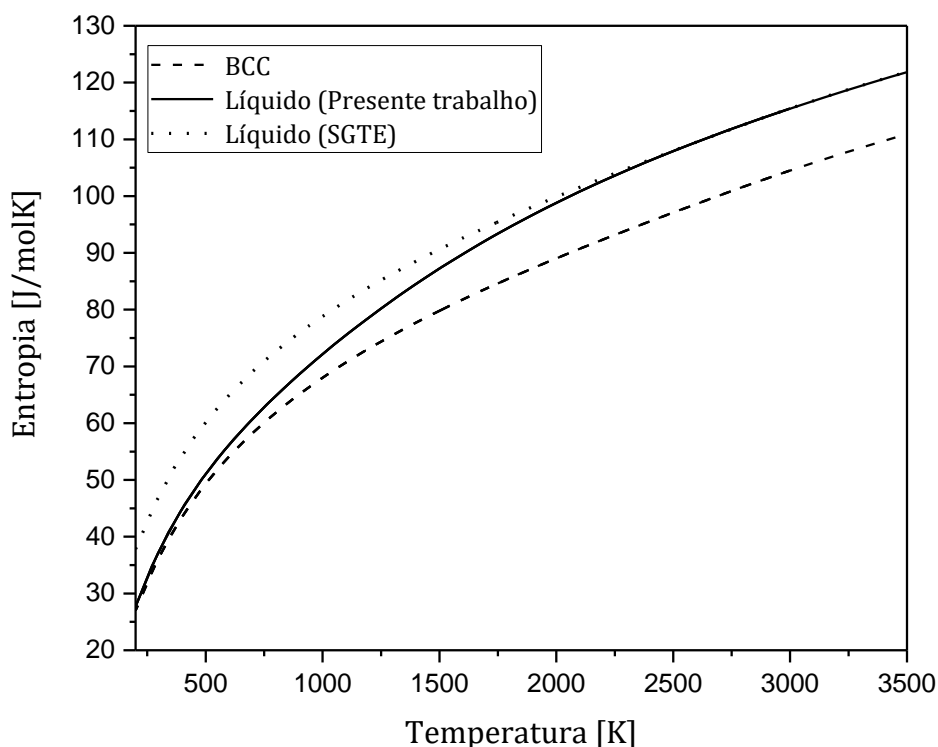


Figura 5.3 – Entropia molar, S_m , calculada para o nióbio puro em função da temperatura, T , da fase líquida a partir do novo modelo analisado neste trabalho (linha contínua) e líquida segundo a descrição do SGTE (linha pontilhada), e para a fase BCC (linha tracejada)

Adicionalmente, na Figura 5.3, observa-se que a entropia molar da fase líquida, correspondente ao estado amorfo, é sempre maior que a entropia molar do estado cristalino estável, no caso, a fase BCC-Nb.

Mais de meio século atrás, Kauzmann [38] ao observar o comportamento de líquidos super-resfriados bem abaixo da cristalização, aproximadamente 30 a 40% da temperatura de fusão, descobriu que todos os líquidos se comportavam similarmente de forma que, durante o resfriamento, eles reduziam sua entropia em uma taxa maior que suas respectivas fases cristalinas, ou seja, sua capacidade calorífica era maior que dos cristais. Kauzmann concluiu e apontou que haveria uma temperatura tal que, abaixo dela, a entropia do líquido

seria menor que a do cristal, visto como um paradoxo a ser solucionado. O resultado mostrado na Figura 5.3 corrobora com os prévios resultados da aplicação do modelo de dois-estados aplicados para outros elementos [8, 29, 32] e também resolve o paradoxo de Kauzmann, o que mostra um melhor ajuste ao conceito físico do estado amorfo para condições bem abaixo da temperatura de fusão.

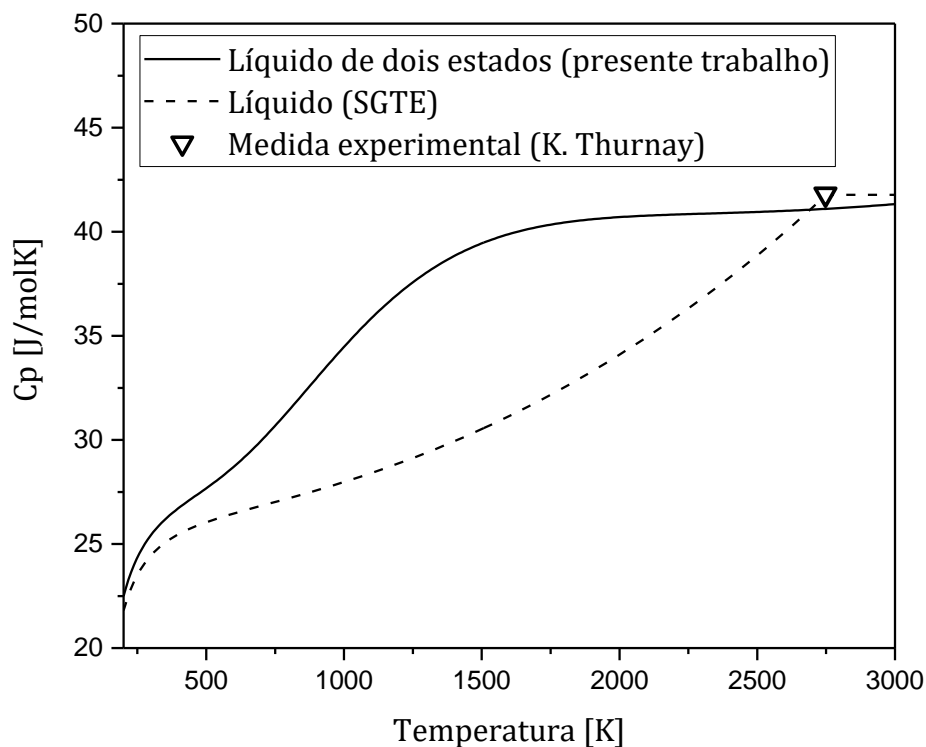


Figura 5.4 – Capacidade calorífica molar do nióbio líquido, $^{Nb}c_p^{liq}$, calculada a partir do novo modelo analisado neste trabalho (linha contínua) e segundo a descrição do SGTE (linha tracejada)

A partir da Figura 5.4, observa-se que no novo modelo, a capacidade calorífica do estado amorfo tem variações suaves em toda faixa de temperatura o que corrige a descontinuidade da derivada da curva de capacidade calorífica no ponto de fusão proveniente do modelo clássico proposto pelo SGTE.

5.4 Nova descrição do líquido super-resfriado do sistema Nb-B

O diagrama de fases em equilíbrio do sistema binário Nb-B contém as fases líquido (L), fase terminal do nióbio (fase α , BCC-Nb), fase terminal do boro (β B) e seis boretos: Nb₃B₂, NbB, Nb₅B₆, Nb₃B₄, Nb₂B₃ e NbB₂. Recentemente, Borges *et al.* [16] conduziram investigações microestruturais no sistema binário Nb-B e determinaram que a reação eutética invariante para L- α +NbB ocorre nas condições de 16at% de B e 2463 \pm 13K. O intervalo de homogeneidade da fase NbB em 2073K é de 2at% e sua fusão congruente ocorre em 50at%B a 3194 \pm 13K.

Rudy e Windisch [39] propuseram um diagrama de fases em equilíbrio do sistema binário Nb-B a partir de análises experimentais. As reações invariantes propostas que envolvem a fase líquida foram: reação eutética L- β B+NbB₂, e L->NbB+Nb₃B₄, e fusões congruentes NbB₂->L; NbB->L. Entretanto, a fase Nb₅B₆ não foi reportada.

As informações sobre reações invariantes propostas por Rudy e Windisch foram aceitas nas análises de Sundman *et al.* [40]. O valor de temperatura medida para a reação L->NbB+Nb₃B₄, foi assumida como válida referente à reação L->NbB+Nb₅B₆ e para a temperatura de equilíbrio da reação L+Nb₃B₄->Nb₅B₆, assumiu-se o valor intermediário entre as reações invariantes vizinhas, 3170K.

Na seção 3.2, uma breve introdução sobre o modelamento recentemente mais aceito do sistema Fe-Nb-B foi apresentado. Para analisar os parâmetros de interação do estado amorfo do sistema Nb-B, os coeficientes dos parâmetros da função de energia de Gibbs de mistura da fase amorfa foram ajustados de acordo com as informações sobre temperatura e composição de reações invariantes do sistema que envolvem o líquido. Para tanto, partiu-se da nova descrição do Nb amorfo, mostrado na seção 5.3, conjuntamente com a descrição do B amorfo, reportado por Ågren [8], Tabela 5.1, substituindo as descrições dos unários

previamente utilizados, retirados do SGTE [6], inserindo novos coeficientes ajustáveis e partindo da descrição dos sólidos propostos por Yoshitomi *et al.* [4].

A parametrização das funções de energia de Gibbs de mistura da fase amorfa foi feita assumindo característica de mistura mecânica entre os estados hipotéticos ideias que constituem o estado amorfo, isto é, assumindo valor nulo ao termo de interação destes estados, $\Delta G_{NbB}^d = 0$.

Os parâmetros de interação da energia de Gibbs do estado hipotético amorfo-sólido, G_m^{sol} de primeira e segunda ordem, ${}^0L_{NbB}^{Liq}$ e ${}^1L_{NbB}^{Liq}$, foram considerados de forma que fossem constituídos de um termo independente da temperatura e um termo dependente em primeira ordem. O parâmetro de terceira ordem, ${}^2L_{NbB}^{Liq}$, foi parametrizado apenas com o termo independente da temperatura. As equações (5.11), (5.12), (5.13) e (5.14) mostram os termos e coeficientes empregados na parametrização da energia de Gibbs da fase amorfa do sistema Nb-B.

$${}^0L_{NbB}^{Liq} = V_1^{NbB} + V_2^{NbB}T \quad (5.11)$$

$${}^1L_{NbB}^{Liq} = V_3^{NbB} + V_4^{NbB}T \quad (5.12)$$

$${}^2L_{NbB}^{Liq} = V_5^{NbB} \quad (5.13)$$

$$\Delta G_{NbB}^d = 0 \quad (5.14)$$

A determinação dos coeficientes ajustáveis V_1^{NbB} , V_2^{NbB} , V_3^{NbB} , V_4^{NbB} e V_5^{NbB} dos parâmetros mostrados na equação 3.5, 3.6 e 3.7 resulta nos seguintes valores, mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultado do ajuste dos parâmetros de interação no líquido do sistema Nb-B

Coefficiente	Valor otimizado	Unidade
V_1^{NbB}	-168126.076	$[Jmol^{-1}]$
V_2^{NbB}	0.2824	$[Jmol^{-1}K^{-1}]$
V_3^{NbB}	16047.664	$[Jmol^{-1}]$
V_4^{NbB}	-28.1453	$[Jmol^{-1}K^{-1}]$
V_5^{NbB}	4623.4339	$[Jmol^{-1}]$

Na Tabela 5.5, os dados experimentais dos pontos invariantes que envolvem o líquido do diagrama de fases Nb-B e calculados a partir da nova descrição e da descrição proposta no banco de dados de Yoshitomi et al. são comparados.

Tabela 5.5 – Comparação entre pontos invariantes experimentais do sistema Nb-B (reações com o líquido) e os dados calculados

Reação	Calculado [K]; [at% B]		Experimental [K]; [at% B]	
	Novo Banco de Dados	Banco de dados de Yoshitomi <i>et al.</i> [4]	Valores	Referência
BCC-Nb → L	2748; 0	2750; 0	2748±5	[37]
βB → L	2350; 100	2351; 100	2348±5	[6]
BCC-Nb+NbB → L	2443; 14,4	2441; 15	2438±10; ~16	[16]
NbB → L	3177; 50	3178; 50	3190±10; ~50	[39]
NbB + Nb ₅ B ₆ → L	3176; 50.6	3177; 50.7	3133±10, ~52	Estimado em [41][40]
NB ₅ B ₆ → NB ₃ B ₄ + L	3178; 54.5	3179; 54.5	3170±10, ~54	Estimado em [40]
NB ₃ B ₄ → NbB ₂ + L	3190; 57.1	3192; 57.1	3208±12, ~57	[39]
NbB ₂ → L	3314; 65	3320; 65	3309±15, ~67	[39]
βB + NbB ₂ → L	2272; 95.7	2270; 95	2308±20, ~98	[39]

A Figura 5.5 mostra o diagrama de fases do sistema Nb-B calculado a partir do novo banco de dados criado.

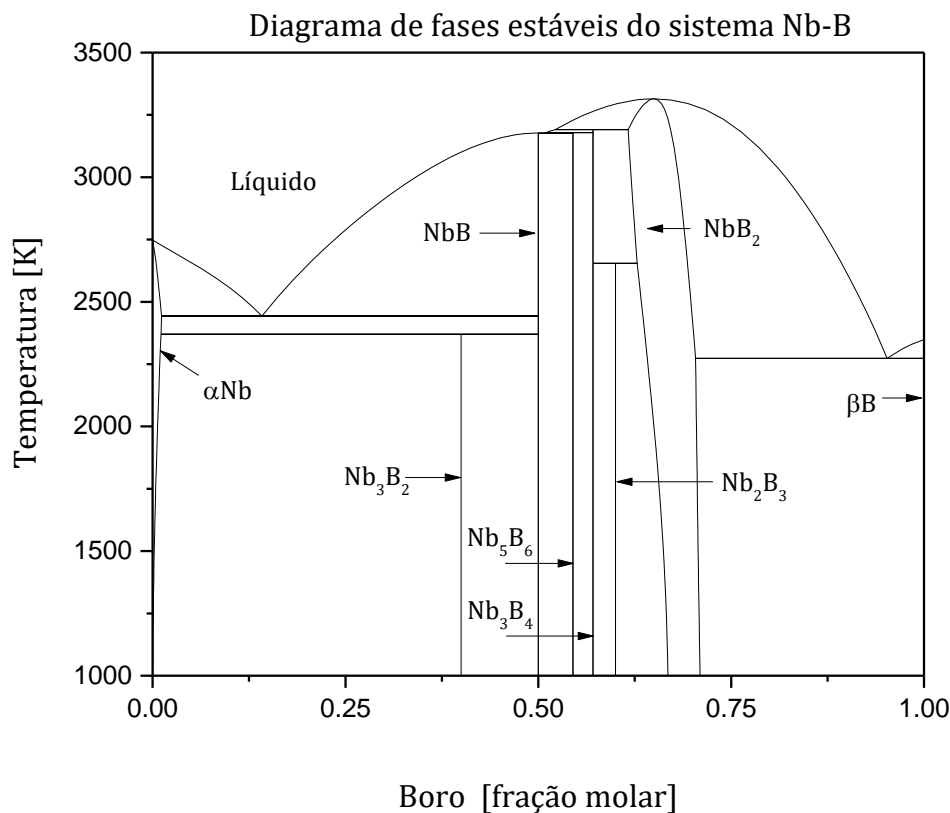


Figura 5.5 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Nb-B calculado com o novo banco de dados, com o modelo de dois estados aplicado ao líquido

A Figura 5.5 e a Tabela 5.5 mostram que o novo diagrama utilizando a nova descrição do líquido. O diagrama calculado tem variações negligenciáveis na região de influência do líquido e resultados idênticos para os demais casos, em comparação com a antiga descrição, por Yoshitomi *et al.* [4], isto é, os valores dos pontos invariantes calculados, que envolvem o líquido, estão dentro dos erros experimentais das referências utilizadas, e as linhas líquidos tem comportamento e forma similares à antiga descrição. A diferença de valores calculados a partir das duas descrições é mínima e negligenciável e, portanto, a descrição obtida neste trabalho pode ser usada como a antiga versão se o propósito é de calcular o diagrama ou propriedades de fases em equilíbrio. Por outro lado, se o propósito é de avaliar o comportamento do líquido para altos níveis de super-resfriamento, a nova descrição é mais adequada.

5.4.1. Amorfização, caracterização e propriedades termodinâmicas da liga Nb-16at%B

A fim de extrair dados experimentais que possibilitem uma melhor avaliação do poder preditivo do novo modelo do líquido aplicado ao sistema Nb-B, a liga amorfa Nb-16at%B foi produzida, tratada termicamente e caracterizada permitindo levantar dados sobre as propriedades termodinâmicas do estado amorfo do sistema Nb-B.

O sistema binário Nb-B tem propriedade refratária e apresenta formação de fase líquida para temperaturas acima de 2000K. Devido estes elevados valores de temperatura o processamento para elaboração das ligas é restringido pelo limite de temperatura máxima que não prejudique a integridade dos equipamentos. Por este motivo, o processamento de ligas do sistema Nb-B é difícil de ser feito por via líquida, como é feito comumente: fusão via forno a arco ou forno à indução, seguido de amorfização por solidificação rápida (técnicas de *melt-spinning* ou solidificação em coquilha de cobre).

Por este motivo, a amorfização da liga eutética Nb-16at%B foi conduzida em via sólida por moagem de alta energia utilizando o equipamento do tipo SPEX modelo 8000D da marca CertiPrep.

O pó metálico com composição desejada, 84at%Nb e 16at%B foi produzido a partir de pó de B amorfo e Nb cristalino (BCC). A moagem foi conduzida sob atmosfera de Ar de alta pureza com poder de moagem, razão entre massa das esferas e a massa da amostra, igual a 10. O tempo de moagem foi variado entre 2 a 18h e as amostras caracterizadas via difração de raios-X (DRX).

A Figura 5.6 mostra os resultados da caracterização das amostras processadas para diferentes tempos: 2h, 6h, 12h e 18h. A varredura em raios-X foi feita com velocidade de 1°/min com comprimento de onda referente à emissão $K\alpha$ do Cu.

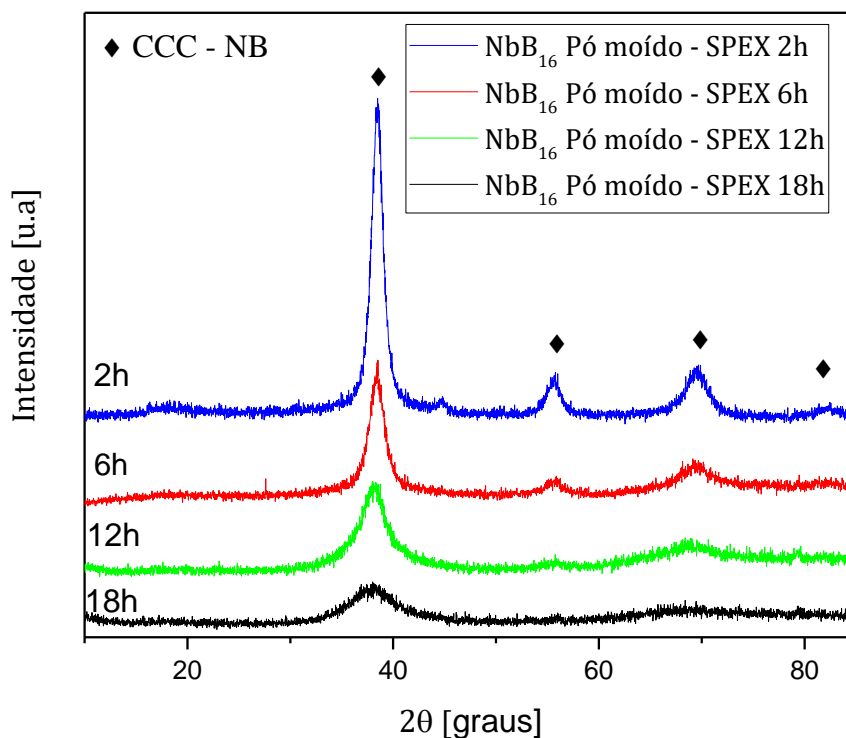


Figura 5.6 – Padrões de DRX para a liga Nb-16at%B processadas por moagem de alta energia por 2h (azul), 6h (vermelho), 12h (verde) e 18h (preto).

Os picos presentes nos difratogramas indicam que a amorfização completa da liga Nb-16at%B acontece para algum tempo de processamento entre 12h e 18h de moagem. Para períodos menores, correspondentes à 2h, 6h e 12h a indexação dos picos indicam a presença da fase BCC-Nb que tem fração reduzida em função do tempo de processamento. Não é observada a presença de outra fase em função do tempo de moagem. Por isso, acredita-se que durante o processo de moagem, a cristalinidade é reduzida progressivamente com a solubilização do B na fase BCC-Nb.

A pó resultante da amostra moída por 18h, foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e teve suas propriedades térmicas derivadas via técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) a fim de melhor avaliar qualitativamente a composição química e estrutura decorrente do

processamento. A calorimetria foi realizada no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (METALMAT) | COPPE/POLI da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) com supervisão do Professor Dilson Silva dos Santos, ao qual, registra-se aqui nossa sincera gratidão pelo suporte técnico e científico com a análise de cristalização.

A Figura 5.7 e Figura 5.8 mostram as micrografias obtidas via SEM.

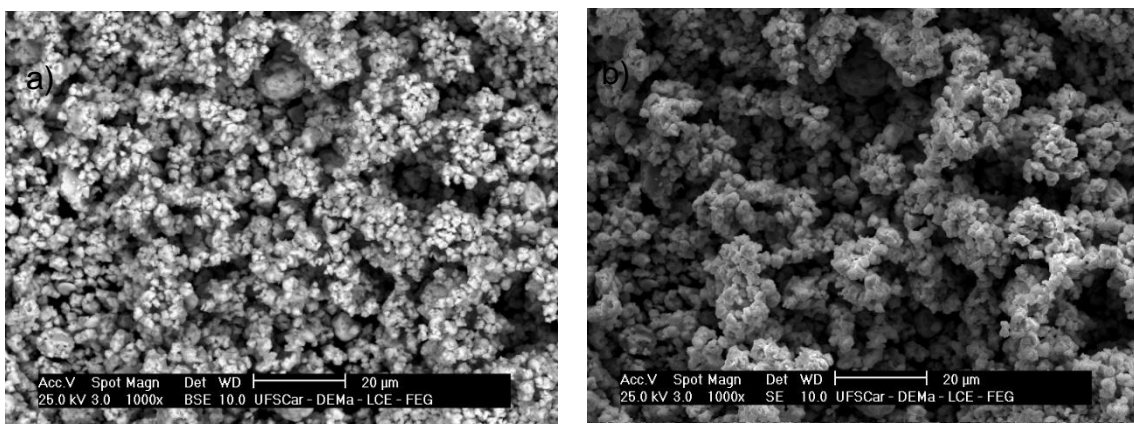


Figura 5.7 – Micrografias da amostra da liga amorfa Nb-16at%B processada por 18h via moagem de alta energia. a) Imagem por detector de elétrons retro espalhados (BSE) e b) detector de elétrons secundários (SE)

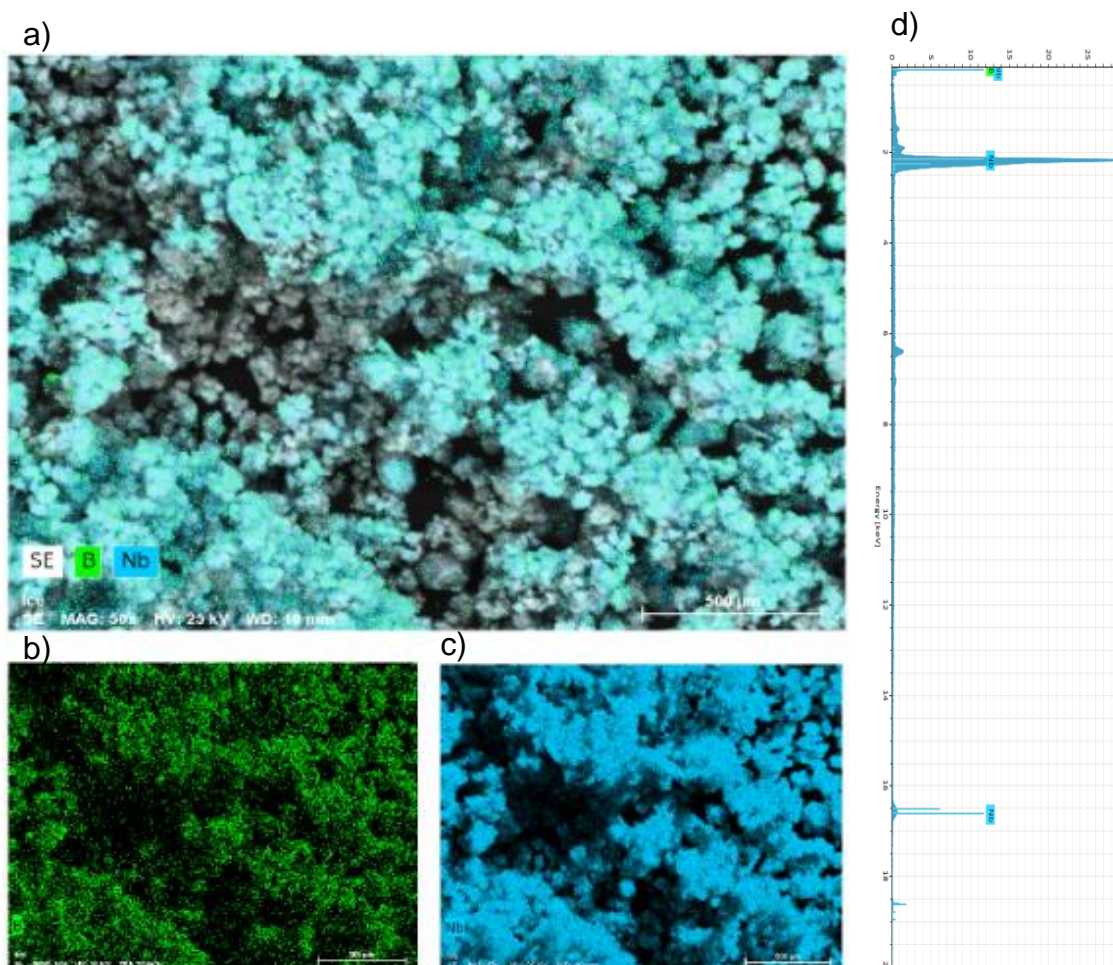


Figura 5.8 – Mapeamento qualitativo da composição do pó da liga amorfa Nb-16at%B extraído via fluorescência de raios X. a) Mapeamento da detecção de Nb (azul) e B (verde); b) regiões de detecção de B; c) regiões de detecção de Nb; d) espectro da emissão de raios-X resultantes da análise da varredura sobre a área mostrada em a). As escalas da Figura 5.8 a), b) e c) correspondem à 500μm.

A análise qualitativa mostrada na Figura 5.7 indica que o processamento foi capaz de promover uma composição bem homogênea do pó amorfo, dada pela homogeneidade de tonalidade da imagem de elétrons retro espalhados (BSE). A Figura 5.8 indica picos no espectro correspondentes ao B, indicando a presença de B na amostra. Entretanto, a análise qualitativa da composição do pó não é precisa devido à baixa massa molar do B e pela massiva presença de Nb na amostra. A análise quantitativa tem grande influência da massa dos

elementos e é prejudicada graças à elevada massa molar do Nb e devido à grande diferença de massas entre os elementos. O Nb possui massa molar muito mais elevada que o B e tem efeito muito mais pronunciado na interação com os elétrons e, portanto, nos fenômenos decorrentes para a geração do espectro. Estas variações reduzem consideravelmente a precisão da técnica de análise quantitativa composicional via EDS. Dessa forma, os valores apresentados na Tabela 5.6 estão de bom acordo, porém apresentam erros da ordem de $\pm 10\%$. Portanto, uma análise quantitativa não é possível de ser feita por esta técnica.

Tabela 5.6 – Resultado da análise quantitativa composicional por EDS da amostra processada por 18h via moagem de alta energia

Elemento	Nº atômico	Série	Massa [%]	Fração Atômica [%]
Boro	5	Série-K	2.17	16.03
Nióbio	41	Série-L	97.83	83.97

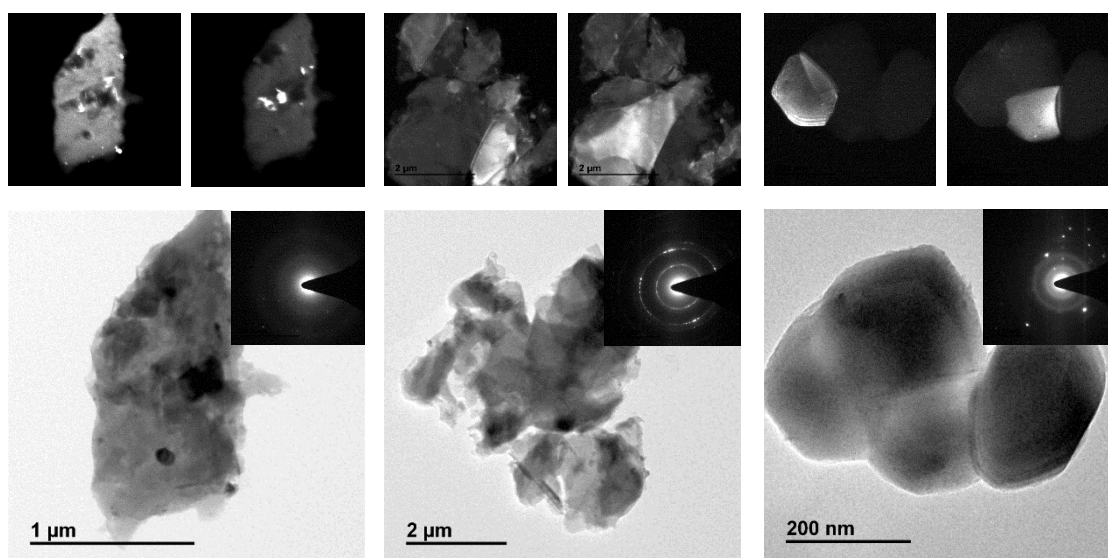


Figura 5.9 – Análise de microscopia de transmissão da amostra processada por 18h em moagem de alta energia

A Figura 5.9 representa resultados da análise de Microscopia de Transmissão realizada sobre três partículas representativas do pó em estado amorfo processado por moagem de alta energia por 18 horas via SPEX e mostra os padrões de difração das partículas, duas imagens de campo escuro para cada partícula e a imagem de campo claro sobre cada partícula. A Figura 5.9 evidencia que existem diferentes regiões das partículas que difratam diferentemente em relação uma à outra, o que mostra que há resquícios de cristais orientados de forma diferente, portanto, a amostra, apesar de parecer completamente amorfa via análise de DRX, ainda apresenta uma fração cristalina. Este resultado é interessante para auxiliar na interpretação das propriedades termodinâmicas extraídas desta amostra, já que, neste caso, as informações serão referentes a um estado intermediário entre cristalino e amorfo.

Muitos critérios para a habilidade de formação de vidro dependem de medidas experimentais de T_g , que tem seu valor dependente da cinética do processamento utilizado para se obter o estado amorfo. A partir do líquido, se um metal é resfriado rapidamente a ponto que a cristalização seja evitada pela contenção da mobilidade das espécies no líquido, o material passa do estado de líquido super-resfriado para o amorfo, em que χ assume valores representativos de um estado cineticamente metaestável fora do metaequilíbrio termodinâmico, ver seção 5.1.

Um dos métodos preditivos que não se baseia em experimentos prévios de formação de vidro é o uso de curvas T_0 . Para duas fases, as composições na curva T_0 têm energias livres iguais. Transformações adifusionais podem ocorrer a temperaturas inferiores a T_0 [42]. A importância da curva T_0 para o entendimento dos fenômenos de rápida solidificação foi estabelecida há algumas décadas [43] [44].

Sendo assim, a faixa de formação do estado vítreo amorfo pode ser simplificada pelo argumento termodinâmico que considera as curvas T_0 , que descrevem as condições termodinâmicas de temperatura e composição em que as energias de Gibbs de duas fases são a mesma, no caso deste trabalho, do

líquido e do cristal de estrutura cubica de corpo centrado, como mostra a Figura 5.10.

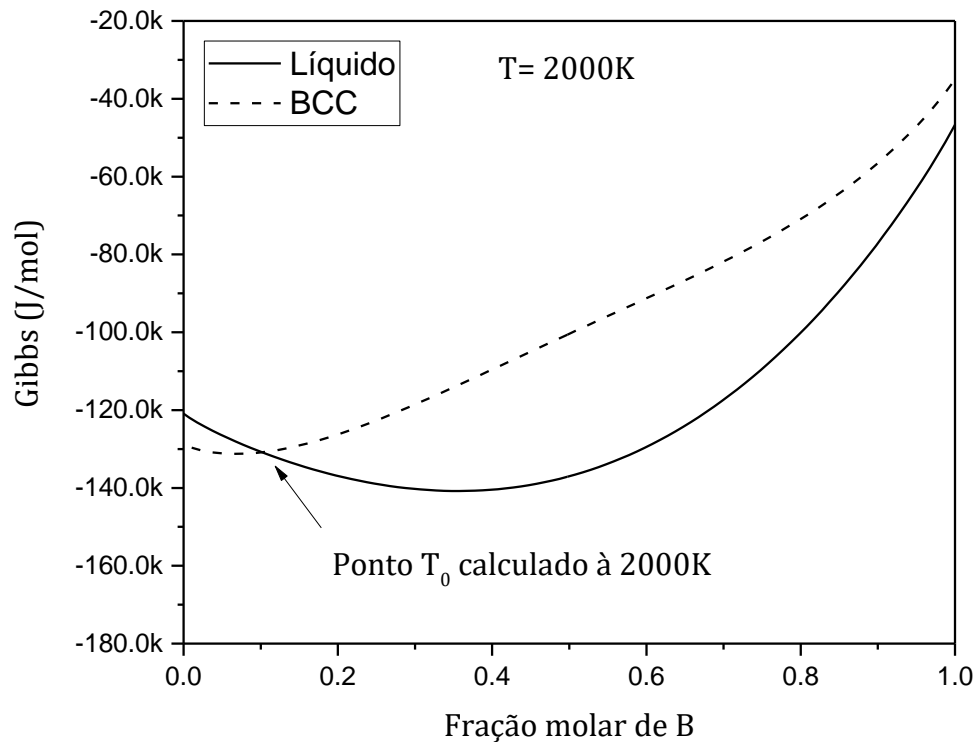


Figura 5.10 – Energia de Gibbs em função da composição calculado para o Sistema Nb-B à 2000K. O ponto de isoenergia para uma dada composição demonstra a construção de um ponto da curva T_0 à 2000K entre as fases BCC e Líquida do sistema Nb-B.

Para composições onde $T_0 > T_g$, a cristalização é termodinamicamente estável e a formação do estado amorfo vítreo não é favorecido. Do contrário, quando $T_g > T_0$, obtém-se as regiões composicionais que é termodinamicamente possível obter a amorfização no estado sólido.

A fim de comparar e melhor compreender as diferenças preditivas de metaestabilidade do sistema Nb-B entre ambas descrições, Yoshitomi *et al.* e

deste trabalho, as curvas T_0 e os diagramas metaestáveis foram calculados e superpostos, mostrado na Figura 5.11.

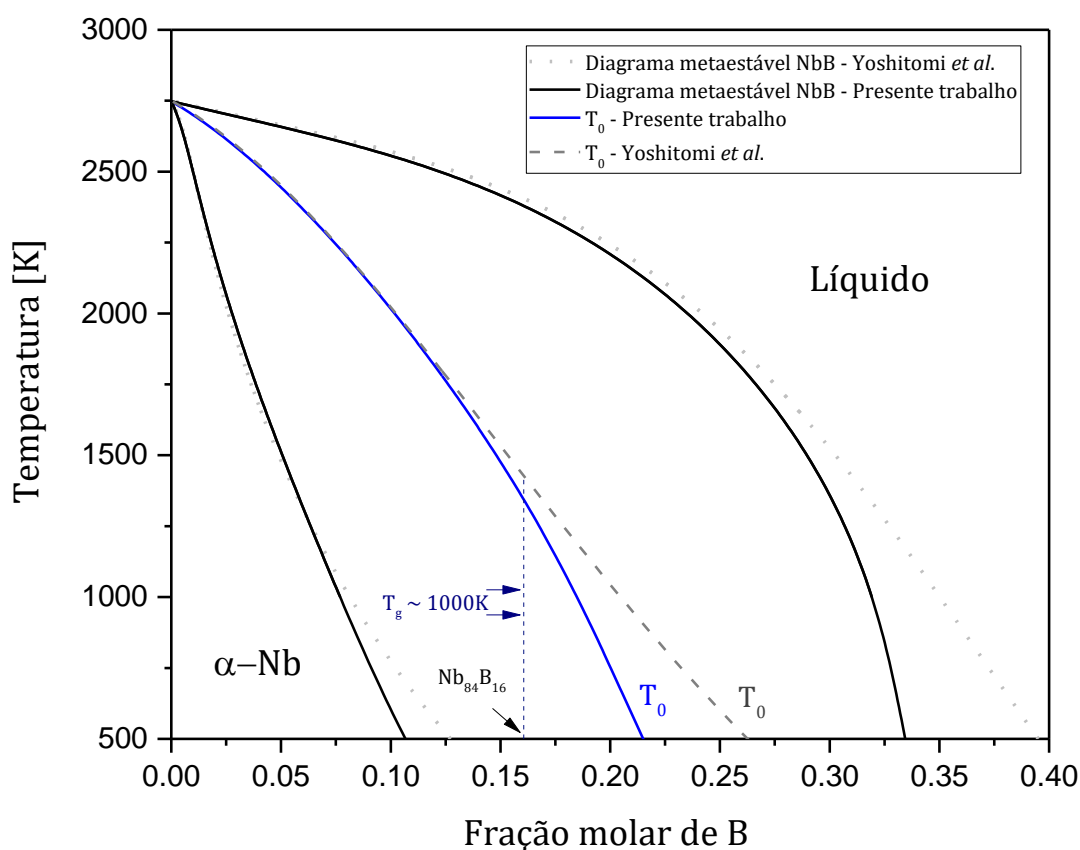


Figura 5.11 – Diagrama metaestável do sistema Nb-B e curvas T_0 calculado a partir da descrição de Yoshitomi *et al.* e a partir da nova descrição deste trabalho; a composição e T_g da liga $Nb_{84}B_{16}$ indicada com linhas pretas tracejadas.

A Figura 5.11 mostra diferenças entre os cálculos a partir de *Yoshitomi et al.* e a partir da nova descrição deste trabalho principalmente em faixas de temperatura mais baixas. Abaixo de aproximadamente 1750K o novo modelo mostra valores inferiores de temperatura T_0 para uma dada composição. Isto demonstra que, com a nova descrição, a amorfização do sistema Nb-B é termodinamicamente mais favorável para uma maior faixa de composição. Apesar das diferenças dos cálculos, ambas descrições mostram as T_0 com valor acima da T_g da liga $Nb_{84}B_{16}$ indicando que a amorfização desta liga não é possível pela análise puramente termodinâmica das energias de Gibbs das fases

BCC-Nb e amorfa. Por outro lado, a temperatura T_0 calculada com a nova descrição é 83K mais baixa que a calculada pela descrição de Yoshitomi *et al.*, 1346 e 1429K, respectivamente. De acordo com as análises de TEM, sabe-se que há uma fração residual cristalina na amostra da liga $Nb_{84}B_{16}$ amorfizada e, portanto, correlacionando com os cálculos de T_0 , talvez a amorfização completa desta liga não seja viável por métodos de amorfização mecânica.

A caracterização térmica da amostra foi feita via calorimetria diferencial de varredura com aquecimento de 10K/min até 1400K. O resultado da varredura de DSC está mostrado na Figura 5.12.

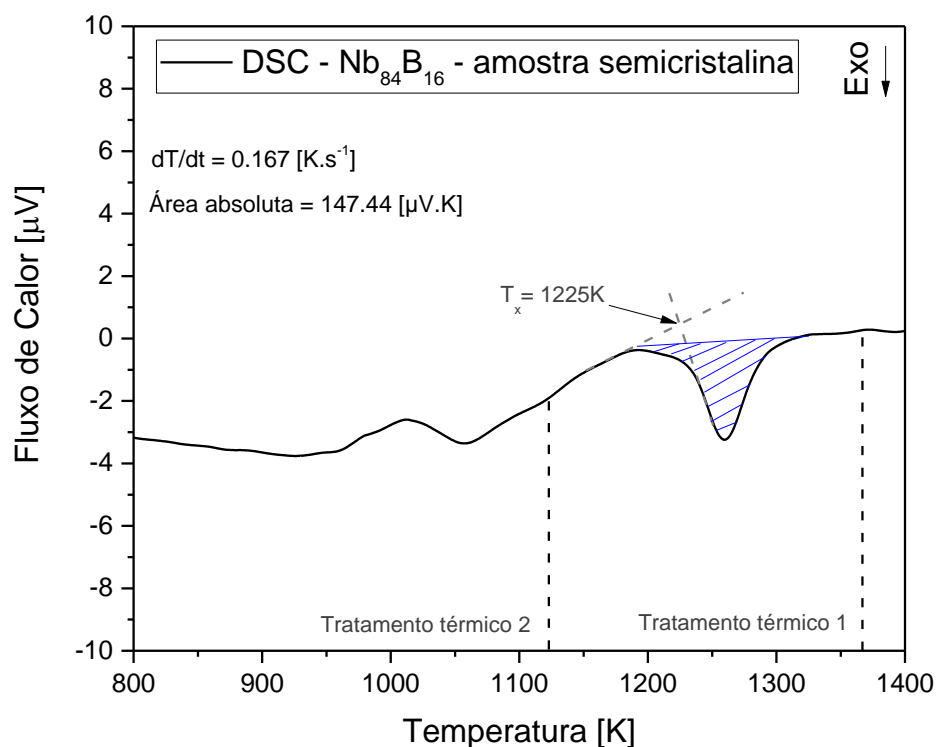


Figura 5.12 – Termograma de DSC da liga amorfa Nb-16at%B processada por moagem de alta energia (linha base subtraída).

Observa-se na Figura 5.12 dois desvios exotérmicos que iniciam em aproximadamente 1020K e 1200K. A fim de identificar as transformações

correspondentes, duas amostras retiradas do pó analisado foram tratadas termicamente a 1123K por 10 minutos e a 1373 K por 30 minutos e caracterizadas por DRX. Os padrões de DRX resultantes da caracterização estão mostrados na Figura 5.13.

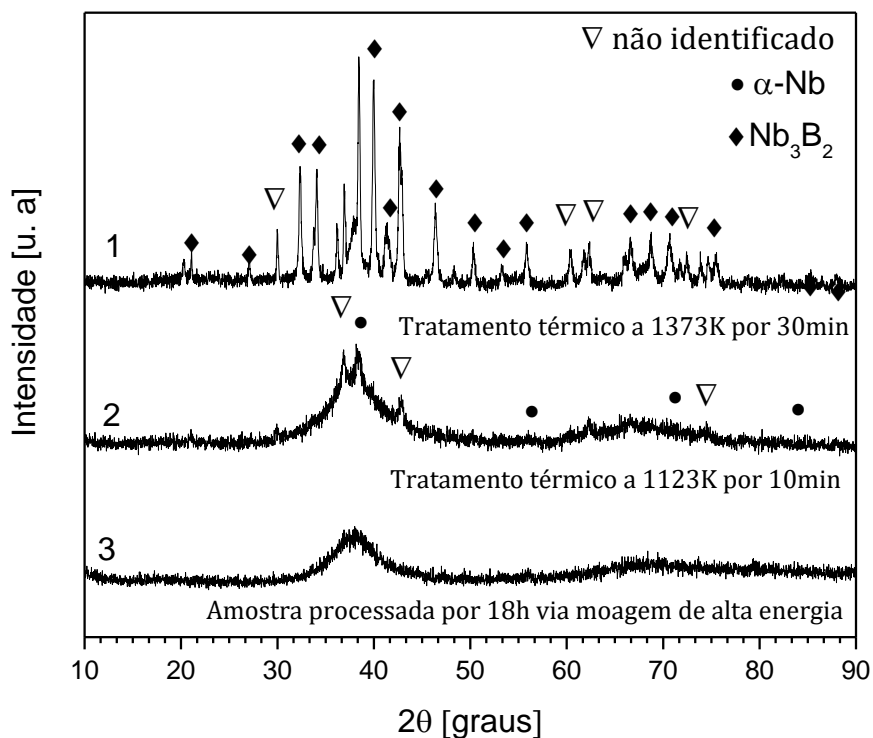


Figura 5.13 – Padrões de DRX da liga amorfa Nb-16at%B após tratamento térmico em isoterma por 30 minutos a 1373K (1), por 10 minutos a 1123K (2) e amostra como preparada por moagem de alta energia (3)

Os padrões de DRX da Figura 5.13, foram indexados e mostram uma evolução das fases presentes de forma que, após o tratamento 2, ainda há um halo similar ao correspondente à amostra antes do tratamento, somado a um espectro que indica presença de BCC-Nb. O padrão de DRX correspondente ao tratamento 1 mostra que a amostra foi cristalizada formando majoritariamente o boreto Nb_3B_2 e uma pequena fração de α -Nb. É possível observar alguns picos não identificados pelo banco de dados para compostos de Nb e B,

provavelmente de resquícios de quartzo proveniente das ampolas que foram utilizados como porta-amostra para enclausurar as amostras em vácuo.

Com estes resultados, pode-se concluir que, provavelmente, as difrações apresentadas na Figura 5.9 são correspondentes à presença de uma pequena fração de BCC-Nb remanescente na amostra inicial (moída por 18h). Estes cristalitos podem ter funcionado como núcleos cristalinos pré-existentes que crescem durante o tratamento 2. Em seguida, no tratamento 1, a fração amorfa remanescente é cristalizada em Nb₃B₂ e o sistema se estabiliza em um pequena fração de BCC-Nb e Nb₃B₂, como esperado, Figura 5.5.

A partir de informações da massa molar e massa da amostra ($MM = \sim 79,76 [g/mol]$), coeficiente de calibração do equipamento de DSC ($K = 124 [\mu V \cdot s \cdot J^{-1}]$), área do pico de cristalização ($A = 147,44 [\mu V \cdot K]$), mostrado na Figura 5.12, e da taxa de aquecimento ($\dot{T} = 10 [K/min]$), por análise dimensional, deriva-se o valor da entalpia de cristalização da amostra, a saber: $\Delta H^{Crist} = 10,35 [kJ/mol]$, como indicado na equação (5.15):

Tabela 5.7 Dados para cálculo da análise dimensional para derivar o valor da entalpia de cristalização

Parâmetro	Símbolo e valor
Constante de calibração:	$K = 124 \left[\frac{\mu V \cdot s}{J} \right]$
Valor absoluto da área aferida:	$A = 147.44 [\mu V \cdot K]$
Massa da amostra:	$m = 54.9 [mg]$
Massa Molar da liga Fe ₈₄ B ₁₆ :	$MM = 79.76 \left[\frac{g}{mol} \right]$
Taxa de aquecimento	$\dot{T} = 0.167 \left[\frac{K}{s} \right]$

O valor do fluxo de calor analisado é indicado para 1mg de amostra, então pela análise dimensional da entalpia de cristalização, tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta H^{cryst} &= \frac{147.44}{54.9 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{\mu V \cdot K}{g} \right] \cdot \frac{1}{124} \left[\frac{J}{\mu V \cdot s} \right] \cdot \frac{1}{0.167} \left[\frac{s}{K} \right] \cdot 79.76 \left[\frac{g}{mol} \right] \\ &= 10344.02 \frac{J}{mol} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Algumas comparações das propriedades termodinâmicas da liga Nb-16at%B entre cálculos a partir da nova descrição do líquido feita neste trabalho e pelo descrição de Yoshitomi *et al.* estão mostrados na Figura 5.14, Figura 5.15 e Figura 5.16.

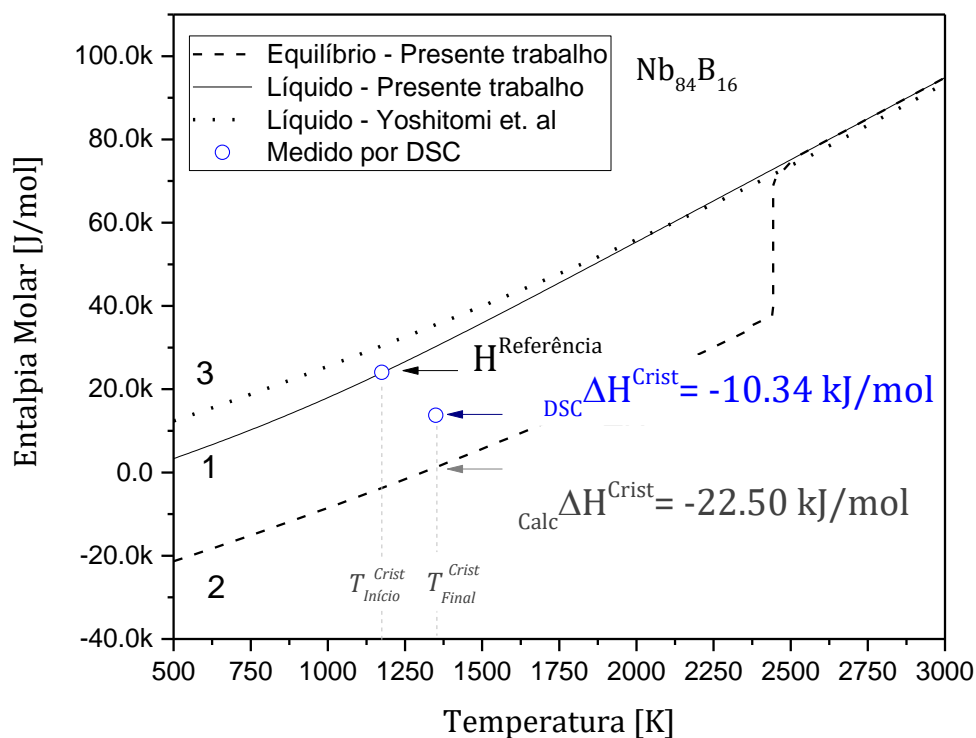


Figura 5.14 – Entalpia molar da liga Nb-16at%B do sistema (2) e do líquido (1) calculado a para da nova descrição deste trabalho e (3) do liquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi *et al.* A variação de entalpia na

cristalização foi calculada a partir da entalpia do líquido super-resfriado no início da cristalização. De forma análoga, a entalpia de cristalização medida por DSC é indicada a partir da mesma entalpia de referência.

A Figura 5.14 mostra o resultado do presente trabalho em relação tanto da aquisição experimental por DSC e calculada a partir do novo modelo termodinâmico proposto. A medida da entalpia de cristalização foi obtida pela integração da curva de c_p experimental sobre a região de transformação indicada na Figura 5.12, em que o valor encontrado da área, A , está indicado na tabela Tabela 5.7. Pela característica exotérmica da transformação de cristalização, a entalpia do estado inicial amorfo na temperatura inicial de cristalização, 1225K, foi tido como referência, a partir do qual, subtraiu-se a entalpia de cristalização medida e calculada, como mostra a equação (5.15). Dessa forma, indica-se o valor final da entalpia ao estado de equilíbrio na temperatura final de transformação, 1350K, como mostra a Figura 5.14.

Ainda na Figura 5.14, a fase líquida super-resfriada é representada pela linha contínua, calculada a partir da nova descrição e a pontilhada, partir de Yoshitomi *et al.* A linha tracejada representa a entalpia da mistura de equilíbrio do sistema, em que, abaixo de T_l , as fases Nb₃B₂ e BCC-Nb são estáveis. Analogamente, a variação de entalpia foi calculada a partir do banco de dados de Yoshitomi *et al.* [4] e a partir do novo modelo proposto no presente trabalho, resultando, ou seja, a entalpia do líquido super-resfriado na temperatura de início de cristalização, 1225K mostrada na Figura 5.12, foi tido como referência em a partir da qual calcula-se a diferença entre a entalpia do estado de equilíbrio, linha tracejada. A partir deste procedimento, encontra-se os seguintes valores para o novo modelo deste trabalho e para o modelo usado em Yoshitomi *et al.* [4], respectivamente.

$${}_{Calc-2ST}\Delta H^{Crist} = -22,50 [kJ/mol] \quad \text{e} \quad {}_{Calc}\Delta H^{Crist} = -29,3 [kJ/mol],$$

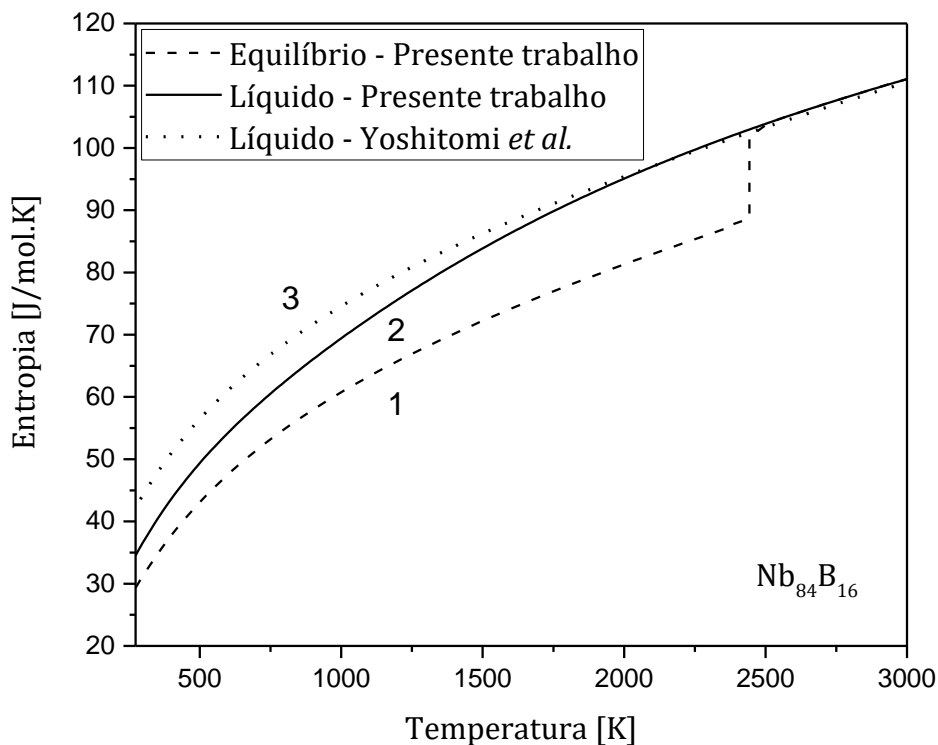


Figura 5.15 – Entropia molar da liga Nb-16at%B do sistema (1) e do líquido (2) calculado a para da nova descrição deste trabalho e (3) do liquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi *et al* [4].

A nova apuração das propriedades do líquido binário Nb-B mostra que a diferença de entalpia e entropia entre o estado cristalino de equilíbrio e o estado amorfo é menor que o predito por Yoshitomi *et al.* [4], Figura 5.14, mostrando que a nova descrição do líquido se aproxima mais do valor medido. Esta variação do valor da entalpia de cristalização medida experimentalmente e calculada com o novo modelo pode estar relacionada ao fato de que a liga cristalizada deve ter partido de um estado semicristalino, em que a entalpia aferida refira à cristalização de uma fração amorfa. De fato, as análises de TEM mostram difrações correspondentes a fases cristalinas remanescentes na amostra. Estes cristalitos remanescentes devem ser correspondentes à fase BCC-Nb supersaturadas em B, como sugerido pelo padrão de DRX da Figura 5.6. Além

disso, como visto no termograma de DSC da Figura 5.12 e no difratograma feito nas amostras após tratamento térmico, Figura 5.13, existe uma transformação que ocorre antes do pico de cristalização propriamente dito. Esta transformação deve estar relacionada ao crescimento dos cristalitos de BCC-Nb e, portanto, a variação de entalpia referente a este processo também deve ser levada em conta. Entretanto, a variação exotérmica correspondente ao processo de crescimento destes cristais ocorre concomitantemente ao halo exotérmico de relaxação estrutural dos átomos, tornando-a de difícil aferição.

Pode-se citar ainda uma menor entalpia de cristalização caso o processo ocorra em etapas por uma sequência de transformações, com formações de cristais metaestáveis mais energéticos até a estabilização; neste caso a entalpia aferida seria menor. Como a análise de DSC não foi feita até a fusão do material, apenas até 1400K, pode ser que existam transformações adicionais em mais altas temperaturas e que até então não foram analisadas, ver por exemplo a Figura 5.27, em que existem picos de transformação mesmo após o primeiro.

Além dos resultados sobre a entalpia de cristalização, na presente análise, não há uma temperatura isentrópica T_{I_s} , na qual a diferença de entropia dos dois estados vai a zero, o que evita o paradoxo de Kauzmann. De fato, como pode ser visto na Figura 5.15, a entropia do estado amorfo continua bem maior que a do estado cristalino mesmo em temperatura ambiente.

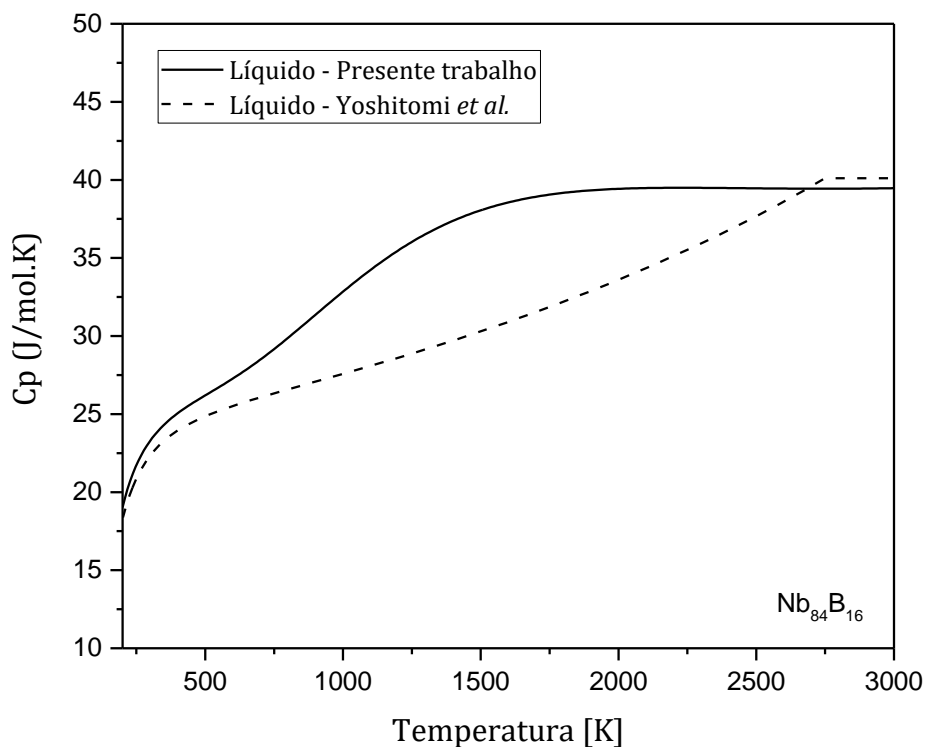


Figura 5.16 – Capacidade calorífica do líquido da liga Nb-16at% B em função da temperatura calculado a partir da nova descrição (linha contínua) e do banco de dados de Yoshitomi *et al.* (linha pontilhada)

5.5 Descrição do líquido super-resfriado do sistema Fe-Nb

O diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb consiste nas fases terminais α , γ e δ e dois compostos intermetálicos, Fe₂Nb (fase Laves) e FeNb (fase Mu). A fase Fe₂Nb possui estrutura tipo-Laves C14 quando a fase FeNb possui estrutura cristalina tipo-W₆Fe₇. Informações sobre as transformações invariantes destes intermetálicos e suas faixas de homogeneidade no sistema Fe-Nb ainda é discutido. A fase Fe₂Nb reage com o líquido e com a fase FeNb, entretanto, o comportamento da fusão desta fase não foi determinado. Apesar

de algumas controvérsias sobre as reações invariantes entre estes compostos intermetálicos e o líquido, para a análise dos parâmetros das fases cristalinas do sistema Fe-Nb, Yoshitomi *et al.* [4] aceitaram as informações reportadas por Paul e Swartzendruber [45] e Toffolon e Servant [46]. A título comparativo, os valores das reações invariantes reportadas que envolvem o líquido estão listados na Tabela 5.9.

De forma análoga ao discutido na seção 5.4, para o sistema Fe-Nb, partiu-se da descrição do estado sólido descrito por Yoshitomi *et al.* [4]. A descrição do líquido do sistema, foi substituída de forma que: os líquidos dos sistemas unários Fe e Nb foram substituídos pela descrição de Ågren [8] e pela nova descrição proposta neste trabalho, respectivamente. A variação da diferença de energia de Gibbs dos estados hipotéticos constituintes do estado amorfo devido à interação elementos foi descrita como puramente mecânica, $\Delta G_{FeNb}^d = 0$.

Os parâmetros de interação da energia de Gibbs do estado hipotético amorfo-sólido, G_m^{sol} , de primeira ordem, ${}^0L_{FeNb}^{Liq}$, foi considerado como constituído do termo independente da temperatura e do termo dependente em primeira ordem. O parâmetro de segunda ordem, ${}^1L_{FeNb}^{Liq}$, foi parametrizado apenas com o termo independente da temperatura. As equações (5.15), (5.16) e (5.17) (5.14) mostram os termos e coeficientes empregados na parametrização da energia de Gibbs da fase amorfa do sistema Fe-Nb.

$${}^0L_{FeNb}^{Liq} = V_1^{FeNb} + V_2^{FeNb}T \quad (5.15)$$

$${}^1L_{FeNb}^{Liq} = V_3^{FeNb} \quad (5.16)$$

$$\Delta G_{FeNb}^d = 0 \quad (5.17)$$

O resultado da determinação dos valores dos coeficientes ajustáveis V_1^{FeNb} , V_2^{FeNb} e V_3^{FeNb} , mostrados na equações (5.15) e (5.16), está mostrado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultado do ajuste dos parâmetros de interação no líquido do sistema Fe-Nb

Coefficiente	Valor otimizado	Unidade
V_1^{NbB}	-37756	[Jmol ⁻¹]
V_2^{NbB}	3.8	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]
V_3^{NbB}	-38.2056816	[Jmol ⁻¹]

Tabela 5.9 – Comparação entre pontos invariantes experimentais do sistema Fe-Nb (reações com o líquido) e os dados calculados

Reação	Calculado [K]; [at%Nb]		Experimental [K]; [at%Nb]	
	Novo Banco de Dados	Banco de dados de Yoshitomi <i>et al.</i> [4]	Valores Reportados	Referência
$\delta\text{-Fe} \rightarrow \text{L}$	1815.5; 0	1811; 0	1811; 0	[45]
$\delta\text{-Fe} + \text{Laves} \rightarrow \text{L}$	1660; 9.72	1660; 10.09	1646, 12.1	[45]
$\text{Laves} \rightarrow \text{L}$	1904; 34.3	1905; 34.4	1900±20; -	[46]
$\text{Mu} \rightarrow \text{Laves} + \text{L}$	1793.45; 48.45	1791.3; 48.44	1793; 48.3	[46]
$\text{Mu} + \alpha\text{-Nb} \rightarrow \text{L}$	1754.3; 61.1	1757.9; 59.3	1673-1773; 59-62	[46]
$\alpha\text{-Nb} \rightarrow \text{L}$	2748; 100	2750; 100	1748; 100	[37]

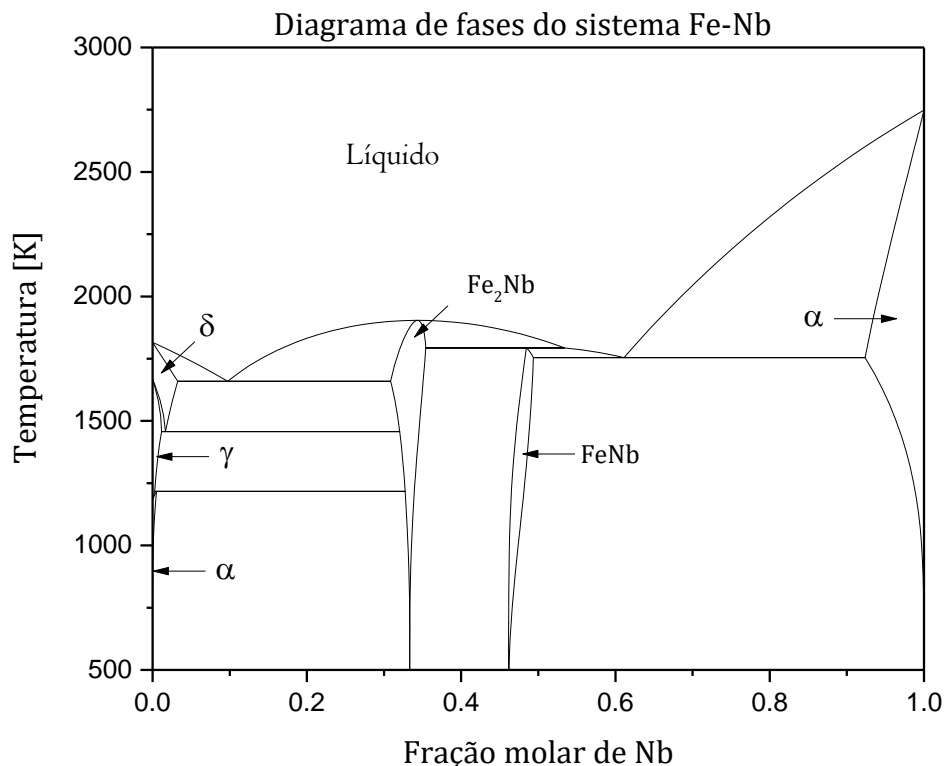


Figura 5.17 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb calculado com o novo banco de dados, com o modelo de dois estados aplicado ao líquido

A Tabela 5.9 mostra o bom acordo entre dados experimentais e calculados por Yoshitomi *et al.* [4]. Os valores calculados pela nova descrição deste trabalho implica praticamente nos mesmo valores encontrados por Yoshitomi e o novo diagrama de fases do sistema Fe-Nb calculado, mostrado na Figura 5.17, resulta em praticamente no mesmo diagrama calculado por Yoshitomi. Dessa forma, a nova descrição do líquido do sistema Fe-Nb pode ser utilizada para cálculo de fases em equilíbrio e, devido às características físicas da descrição do novo modelo, espera-se melhores resultados se o intuito é de calcular propriedades que envolvam o estado amorfo em baixas temperaturas.

A fim de compreender melhor a diferença preditiva da metaestabilidade do sistema Fe-Nb entre os modelos, o diagrama metaestável do sistema Fe-Nb

bem como suas curvas T_0 foram calculadas utilizando as descrições do líquido de Yoshitomi *et al.* bem como com a nova descrição deste trabalho. O resultado dos cálculos está apresentado na Figura 5.18. Para tanto, parte-se do pressuposto que a cinética para a formação dos compostos intermetálicos é suprimida, e então, estas fases são tidas como suspensas durante o cálculo de equilíbrio.

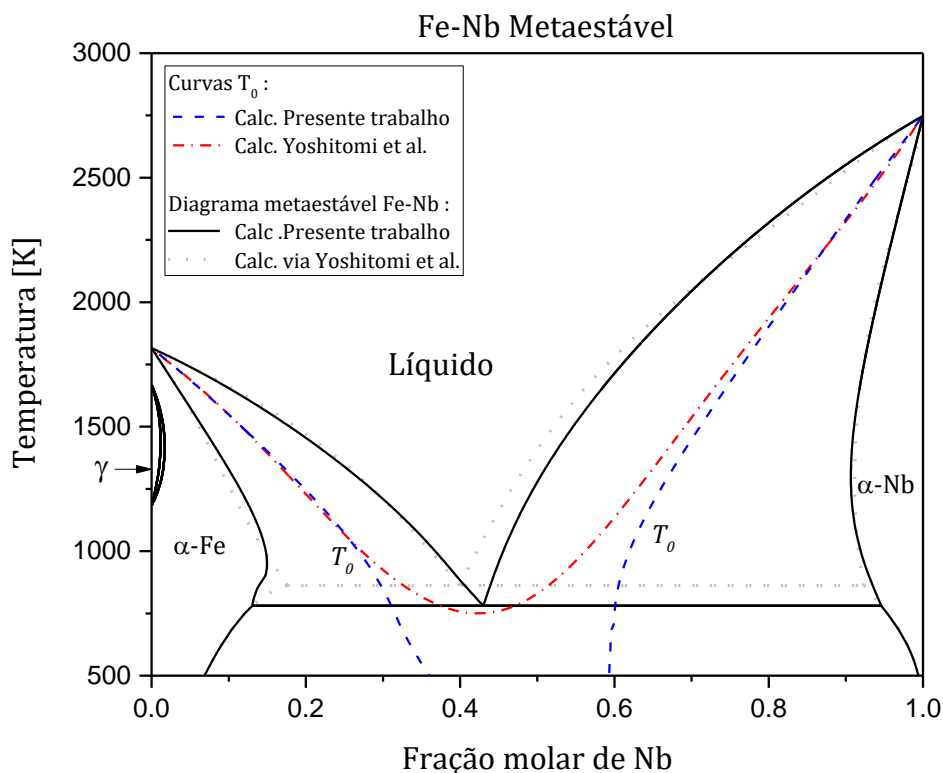


Figura 5.18 - Cálculo do diagrama metaestável do system Fe-Nb e suas curvas T_0 . Linha pontilhada, cálculo do diagrama a partir da descrição de Yoshitomi *et al.*, linha contínua, cálculo do diagrama a partir da nova descrição. Linha traço-ponto, curvas T_0 a partir de Yoshitomi *et al.*; curva tracejada, curvas T_0 a partir da nova descrição

Pode-se inferir do diagrama metaestável calculado a partir da nova descrição, Figura 5.18, uma maior faixa composicional em que o líquido pode ser estável, principalmente para temperaturas menores que 1000K. Além disso,

a partir do novo cálculo, observa-se uma redução da temperatura de reação eutética entre o líquido e a fase BCC-Nb e BCC-Fe.

5.6 Descrição do líquido super-resfriado do sistema Fe-B

Analogamente aos outros binários do sistema Fe-Nb-B, para a descrição do sistema Fe-B, partiu-se das fases cristalinas definidas por Yoshitomi *et al.* [4], ver seção 5.2.

As descrições dos líquidos de dois estados dos unários Fe e B de Ågren [8] foram aceitas e adotadas. Mais uma vez, assumiu-se mistura mecânica para a descrição da diferença de energia de Gibbs dos estados hipotéticos constituintes do estado amorfo, $\Delta G_{FeB}^d = 0$.

Os parâmetros de interação da energia de Gibbs do estado hipotético amorfo-sólido, G_m^{sol} , de primeira ordem, ${}^0L_{FeB}^{Liq}$, foi considerado como constituído do termo independente da temperatura e do termo dependente em primeira ordem. O parâmetro de segunda e terceira ordem, ${}^1L_{FeB}^{Liq}$ e ${}^2L_{FeB}^{Liq}$, foram parametrizados apenas com o termo independente da temperatura.

As equações (5.18), (5.19), (5.20) e (5.21) mostram os termos e coeficientes empregados na parametrização da energia de Gibbs da fase amorfa do sistema Fe-B.

$${}^0L_{FeB}^{Liq} = V_1^{FeB} + V_2^{FeB}T \quad (5.18)$$

$${}^1L_{FeB}^{Liq} = V_3^{FeB} \quad (5.19)$$

$${}^2L_{FeB}^{Liq} = V_4^{FeB} \quad (5.20)$$

$$\Delta G_{FeB}^d = 0 \quad (5.21)$$

O resultado da determinação dos valores dos coeficientes ajustáveis V_1^{FeB} , V_2^{FeB} , V_3^{FeB} e V_4^{FeB} mostrados na equações (5.18), (5.19) e (5.20) está mostrado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Resultado do ajuste dos parâmetros de interação no líquido do sistema Fe-B

Coeficiente	Valor otimizado	Unidade
V_1^{FeB}	-140000	$[Jmol^{-1}]$
V_2^{FeB}	+20.08	$[Jmol^{-1}K^{-1}]$
V_3^{FeB}	+11015.9047	$[Jmol^{-1}]$
V_4^{FeB}	+36970.7849	$[Jmol^{-1}]$

A Tabela 5.11 e a Figura 5.19 mostram resultados dos cálculos de fases em equilíbrio para o sistema Fe-B.

Tabela 5.11 – Comparação entre pontos invariantes experimentais do sistema Fe-B (Reações com o líquido) e os dados calculados

Reação	Calculado [K]; [at%B]		Experimental [K]; [at%B]	
	Novo Banco de Dados	Banco de dados de Yoshitomi <i>et al.</i> [4]	Valores Reportados	Referência
$\delta\text{-Fe} \rightarrow \text{L}$	1815.5; 0	1811; 0	1811; 0	[47]
$\delta\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{L}$	1432.5; 16.65	1435; 16.6	1447, ~17	[47]
$\text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{FeB} + \text{L}$	1659.1; 33.3	1668; 33.3	1662; 33.3	[47]
$\text{FeB} \rightarrow \text{L}$	1927.5; 50	1936.5; 50	1923; 50	[47]
$\text{FeB} + \beta\text{B} \rightarrow \text{L}$	1750.5; 64.75	1730.1; 65.4	1773; 64	[47]
$\beta\text{B} \rightarrow \text{L}$	2350; 100	2348.75; 100	2365; 100	[47]

A Tabela 5.11 mostra o bom acordo entre dados experimentais e calculados por Yoshitomi *et al.* [4]. Os valores calculados pela nova descrição deste trabalho implicam praticamente nos mesmos valores encontrados por Yoshitomi *et al.* [4] e o novo diagrama de fases do sistema Fe-B calculado, mostrado na Figura 5.19, resulta em praticamente no mesmo diagrama calculado por Yoshitomi *et al.* [4]. Dessa forma, a nova descrição do líquido do sistema Fe-Nb pode ser utilizada para cálculo de fases em equilíbrio e, devido às características físicas da descrição do novo modelo, espera-se melhores resultados se o intuito é de calcular propriedades que envolvam líquido super-resfriado.

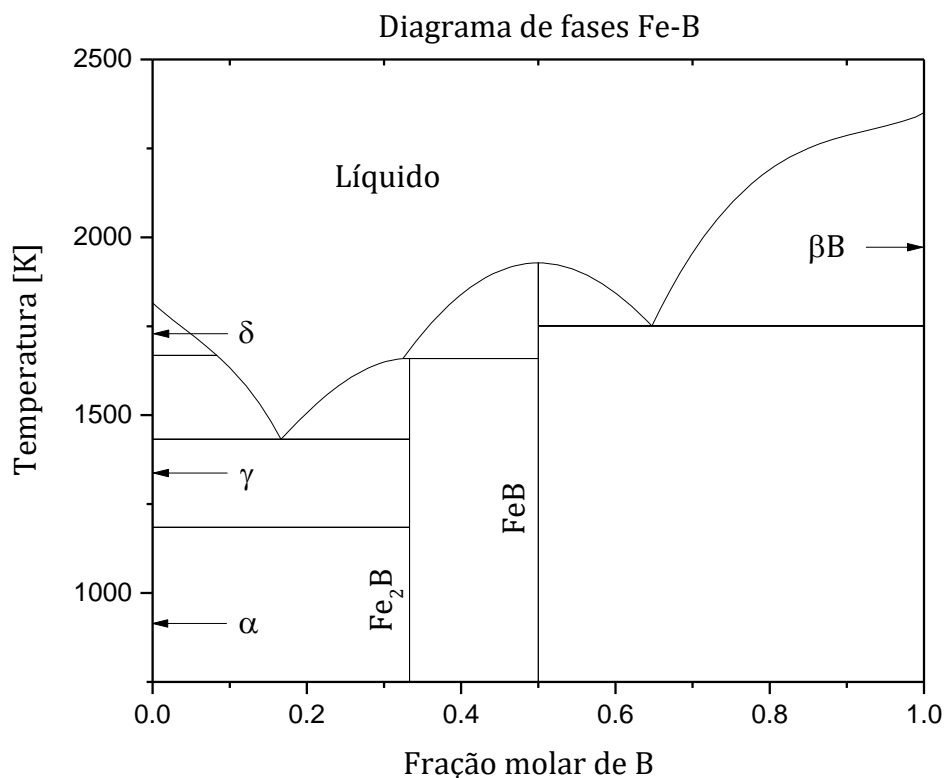


Figura 5.19 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-B calculado com o novo banco de dados, incluso o modelo de dois estados aplicado ao líquido

O modelo da fase amorfa do sistema Fe-B foi previamente analisado por Palumbo *et al.* [26]. Os autores, com o objetivo de investigar a metaestabilidade do sistema, partem da consideração de que a transição vítrea é uma transformação de segunda ordem e, portanto, suas variações de energia de Gibbs, entalpia e entropia devem ser nulas em T_g . Medindo e estimando os valores da variação da capacidade calorífica do líquido e do sistema cristalino estável, os autores analisam e ajustam os parâmetros da fase amorfa. Para o cálculo de metaestabilidade, esta nova fase é utilizada. A fim de comparar este modelo ao utilizado neste trabalho, a Figura 5.20 mostra cálculos feitos a partir do novo diagrama e a partir das descrições do SGTE e de Palumbo *et al.*

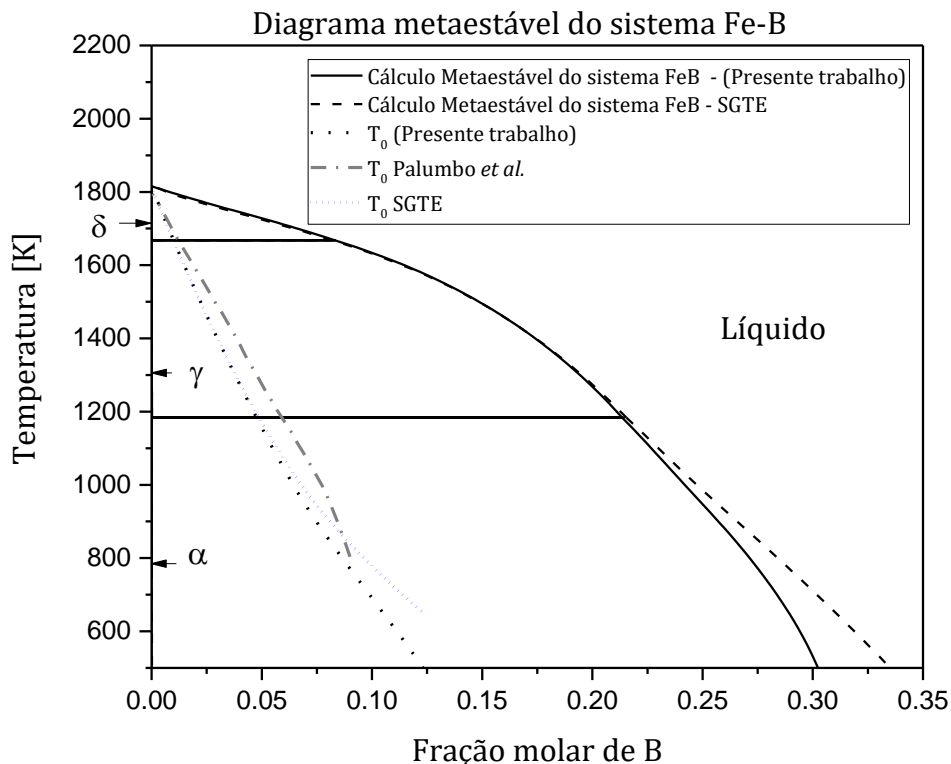


Figura 5.20– Diagrama metaestável do sistema Fe-B calculado com o novo banco de dados (linhas contínuas), com o banco de dados SGTE (linha tracejada) e curvas T_0 calculadas a partir da nova descrição deste trabalho, pela descrição de Palumbo *et al.* [26] e pela descrição do SGTE

Ao comparar os resultados mostrados na Figura 5.20, observa-se que a curva T_0 calculada pela nova descrição mostra que a amorfização do sistema Fe-B pode ser feita em um campo composicional maior que as previamente descritas e que a mais altas temperaturas, a curva converge para a descrição do SGTE, e para mais baixas temperaturas, se aproxima da descrição de Palumbo *et al.* [26], mostrando a capacidade do novo modelo em descrever o sistema para altas e baixas temperaturas. A Figura 5.21 mostra o resultado da capacidade calorífica calculada pela descrição SGTE, de Palumbo *et al.* [26] e pela nova descrição deste trabalho.

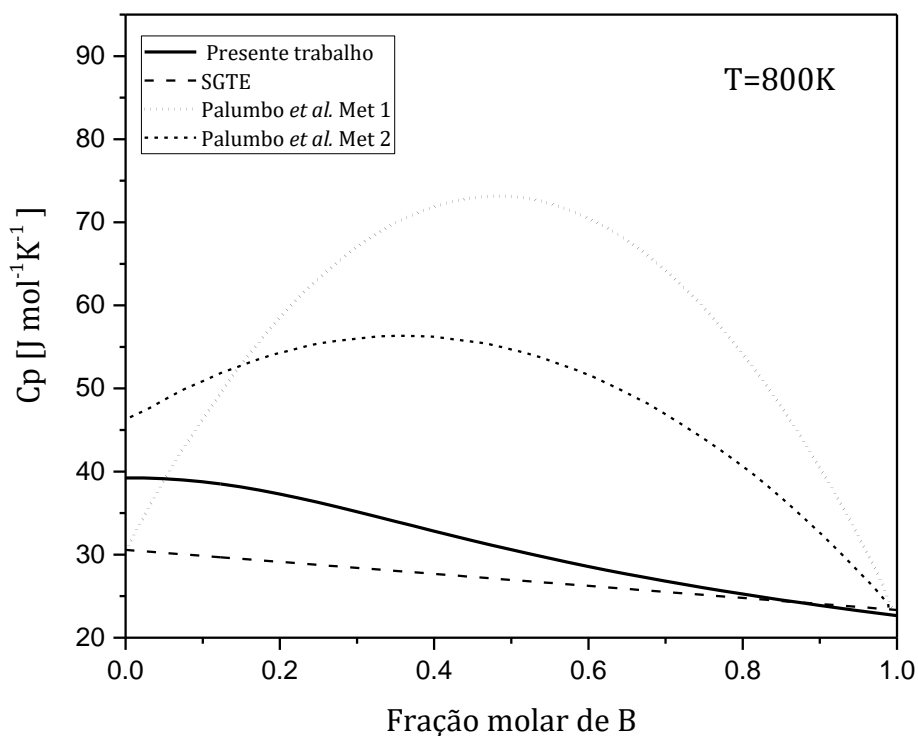


Figura 5.21 – C_p molar da fase líquida/amorfa calculado a partir do novo banco de dados (linha contínua), pela descrição do SGTE (linha tracejada), e pelas descrições de Palumbo *et al.* [26] (linhas pontilhadas e tracejadas curtas) a 800K

Com a nova descrição a variação de C_p não é tão pronunciada quando ao reportado por Palumbo *et al.* em suas ambas descrições, e permite uma variação diferente da proporcionalidade composicional, como em SGTE. Para que se possa melhor avaliar os cálculos do C_p da fase amorfa em função da composição, medidas experimentais são encorajadas em futuros trabalhos.

5.7 Descrição do líquido super-resfriado do sistema Fe-Nb-B

Para modelar os parâmetros de interação ternários do estado amorfo, parâmetros de interação de primeira ordem de Muggianu, equação (3.12), foram aplicados. Os valores dos parâmetros de interação ternários propostos por Yoshitomi *et al.* [4] foram aceitos em vista do bom acordo dos resultados calculados e pela escassez de dados experimentais.

Li *et al.* [48] reportaram levantamentos experimentais para a liga Fe-Nb-B-Y. Os autores concluem neste trabalho que a adição de Y na liga ternária tem efeito de reduzir a temperatura liquidus na ordem de 148K derivando dessa forma que a T_l da liga $Fe_{72}Nb_4B_{24}$ [at%] deve estar em torno de 1479K. A Tabela 5.12 apresenta os valores de temperatura liquidus experimental [48] e calculada com a descrição de Yoshitomi *et al.* e com a nova descrição.

Tabela 5.12 – Comparação entre a temperatura liquidus da liga $Fe_{0.72}Nb_{0.04}B_{0.24}$ derivada experimentalmente e calculada com a partir da nova descrição do estado amorfo e por Yoshitomi *et al.*

Reação	Calculado [K]		Experimental [K]	
	Novo Banco de Dados	Banco de dados de Yoshitomi <i>et al.</i> [4]	Valor Reportado	Referência
Temperatura liquidus (T_l) da liga $Fe_{0.72}Nb_{0.04}B_{0.24}$	1513.2	1514.1	1497	[48]

A Figura 5.22, Figura 5.23 e Figura 5.24 mostram isotermas dos diagrama ternário de equilíbrio de fases calculados para 1473K, 1673K e 1873K, respectivamente.

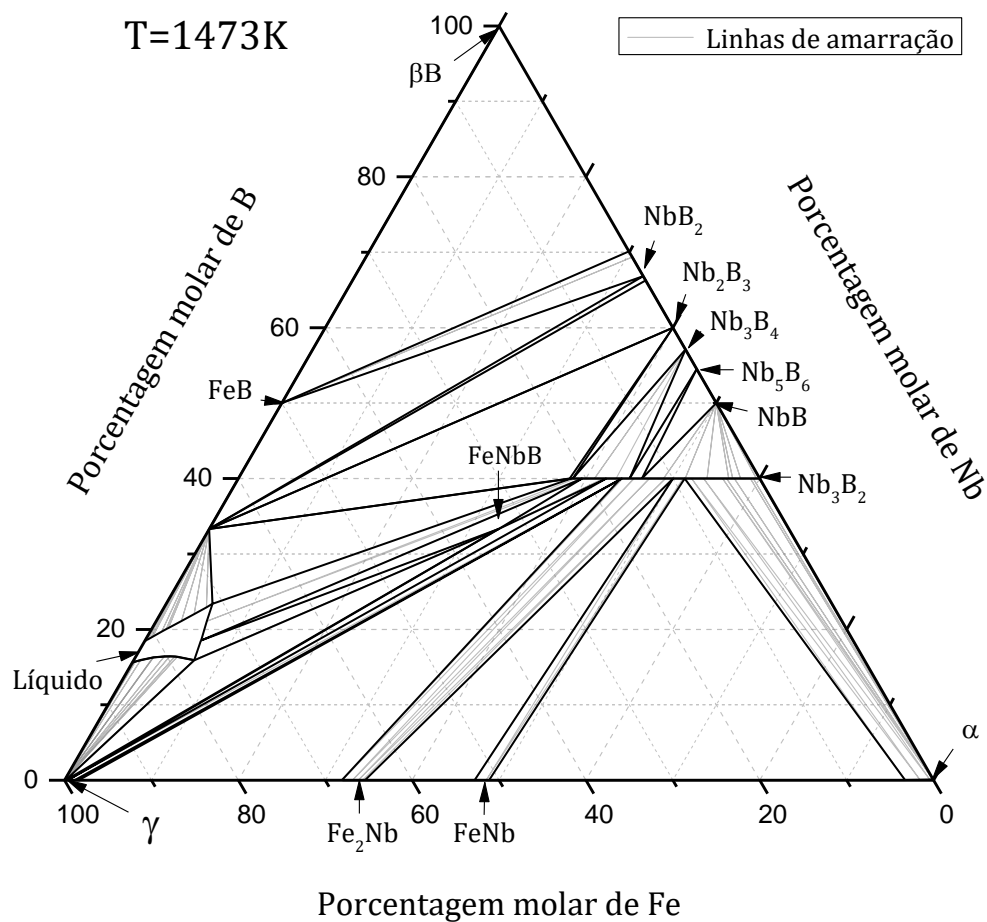


Figura 5.22 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb-B a 1473K calculado com o novo banco de dados

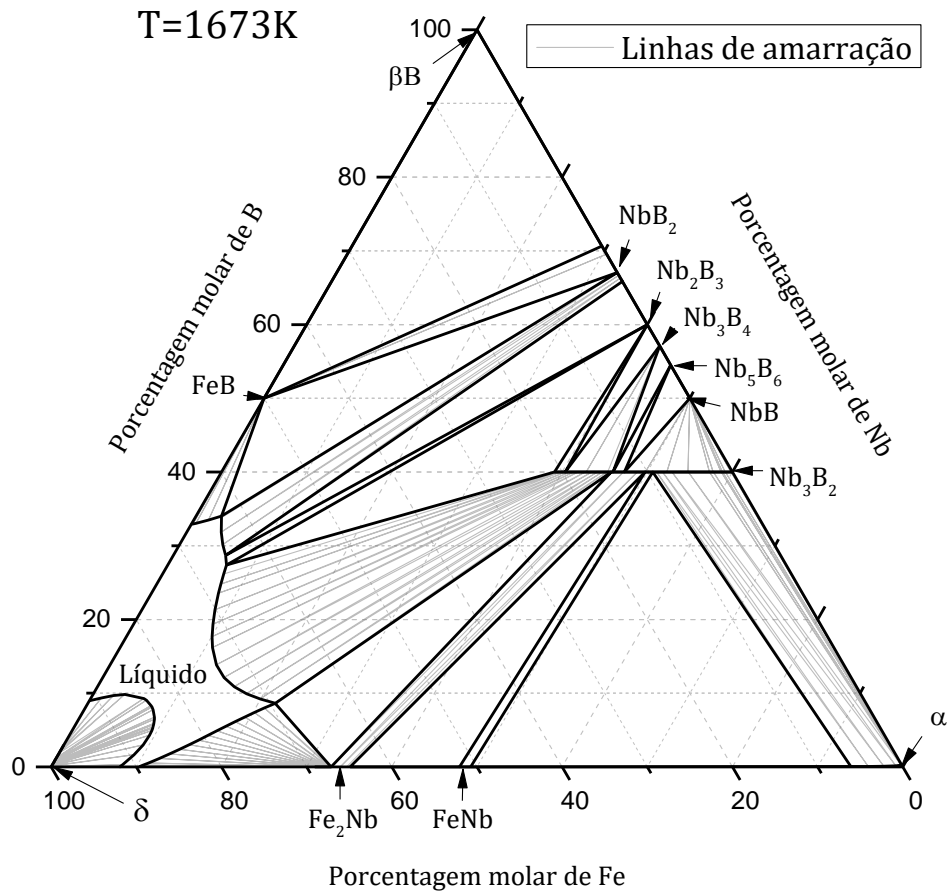


Figura 5.23 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb-B a 1673K calculado com o novo banco de dados

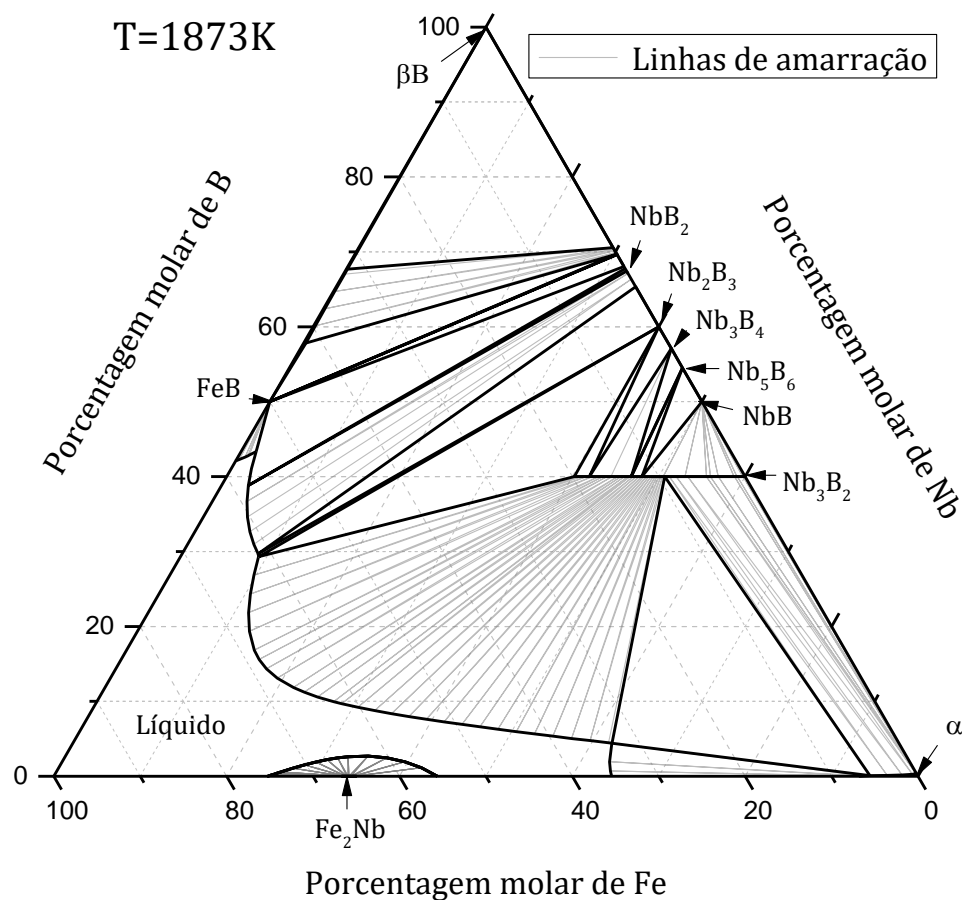


Figura 5.24 – Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Nb-B a 1873K calculado com o novo banco de dados

Os novos diagramas de fases ternário mostrados na Figura 5.22, Figura 5.23 e Figura 5.24 resultam em campos de estabilidade de fases praticamente idênticos aos reportados por Yoshitomi *et al.* [4]. Estes resultados mostram mais uma vez que a nova descrição do líquido pelo modelo de dois estados não afeta os cálculos de estabilidade do sistema. A Figura 5.26 apresenta o novo cálculo da a projeção da superfície *liquidus* (S_l) do sistema Fe-Nb-B.

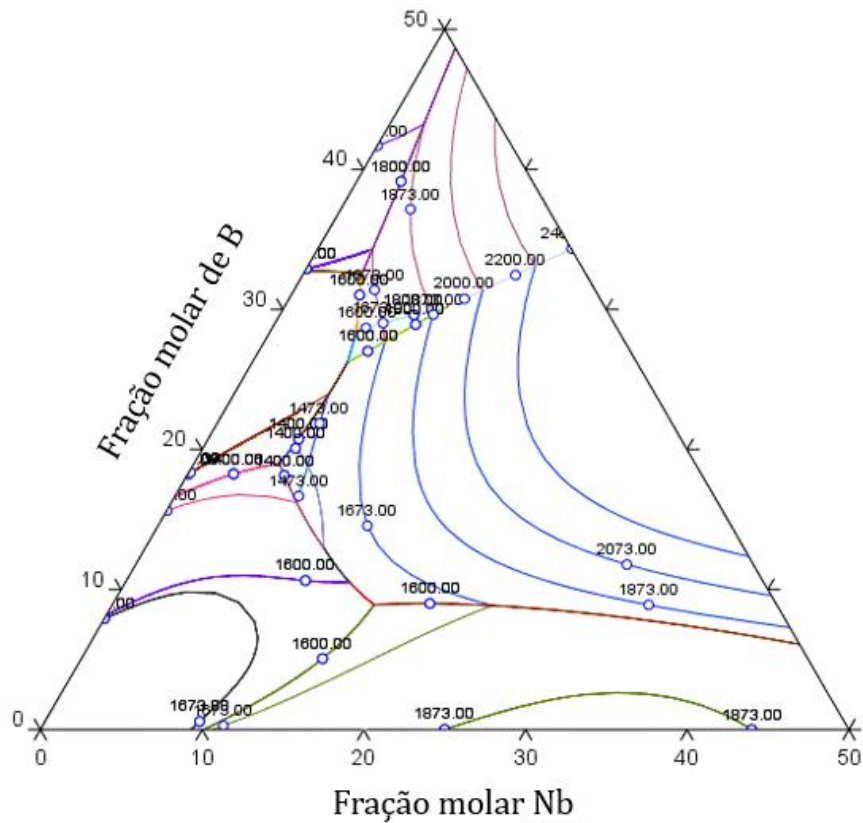


Figura 5.25 – Projeção *liquidus* do sistema Fe-Nb-B calculado a partir da descrição de Yoshitomi *et al.* Valores de temperatura mostrados sobre as curvas estão em Kelvin

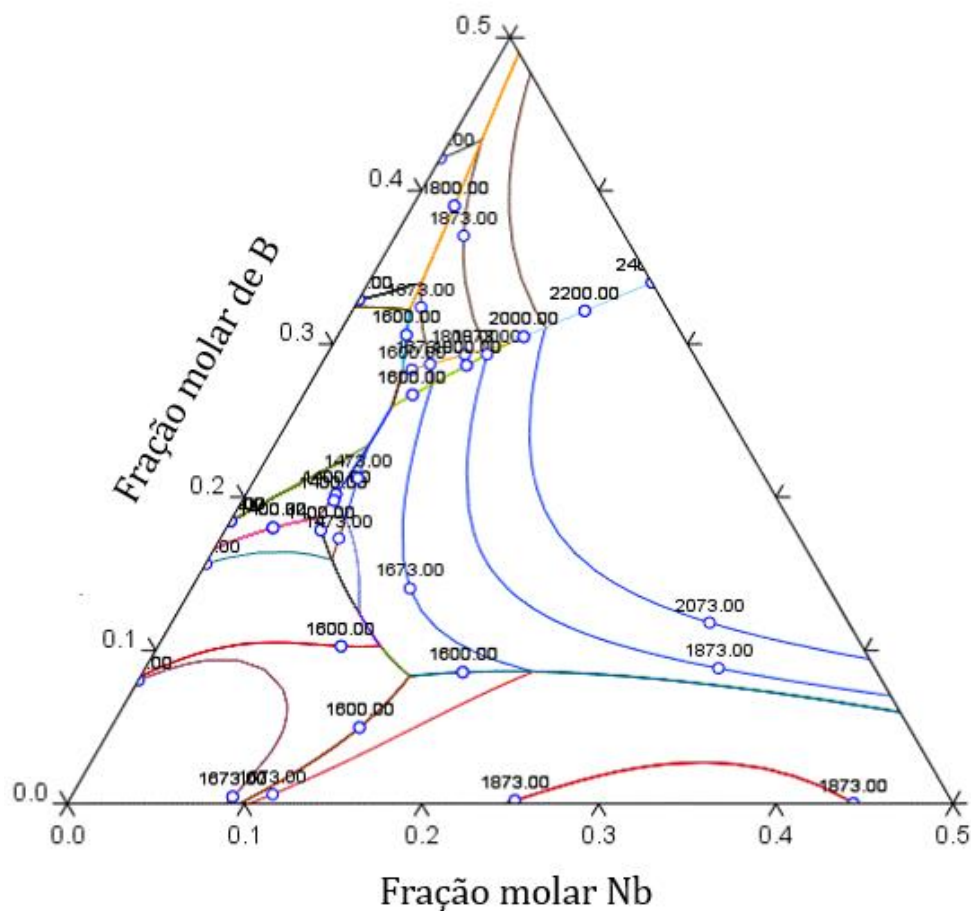


Figura 5.26 – Projeção *liquidus* do sistema Fe-Nb-B calculado com o modelo dois estados aplicado. Valores de temperatura mostrados sobre as curvas estão em Kelvin

O resultado mostrado na Figura 5.26 reproduz a projeção da superfície *liquidus* praticamente idêntica à reportada em [4], Figura 5.25. Mais uma vez, o novo modelo para o líquido é consistente ao calcular propriedades de estabilidade do sistema Fe-Nb-B em todo o campo composicional.

A fim de identificar e comparar a capacidade preditiva da nova descrição do líquido deste trabalho com a descrição de Yoshitomi *et al.* A extração das entalpias de transformação de fases a partir de ligas ternárias amorfas do sistema Fe-Nb-B, $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ e $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$, foram feitas a partir das curvas de DSC reportadas por Torrens-Serra *et al.* [49]. Para tanto, digitalizou-se as curvas de DSC reportadas e, a integral matemática absoluta foi calculada sob as áreas

dos picos de transformação. Os resultados destas extrações e da digitalização das curvas estão mostrados na Figura 5.27.

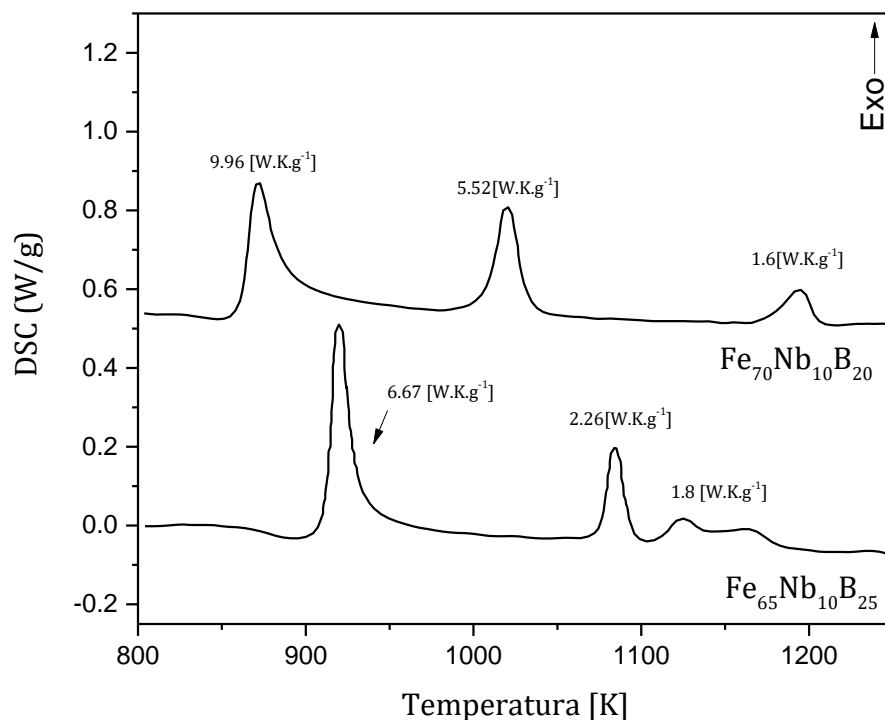


Figura 5.27 – Termogramas de DSC das ligas $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ e $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$ reportados por Torrens-Serra *et al.* [49]

Pela análise dimensional, levando em consideração a massa molar da liga $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$, 50.54 g/mol , e $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$, 48.29 g/mol , obtêm-se os valores de entalpia de cristalização das ligas: $\sim 3014.24 \text{ J/mol}$ e $\sim 1928.70 \text{ J/mol}$, respectivamente. Considerando uma transformação parcial em série do estado amorfo para o cristalino final, isto é, levando em conta todas as energias de transformações observadas, obtém-se os seguintes valores $\sim 5169 \text{ J/mol}$ e $\sim 3102.69 \text{ J/mol}$, respectivamente.

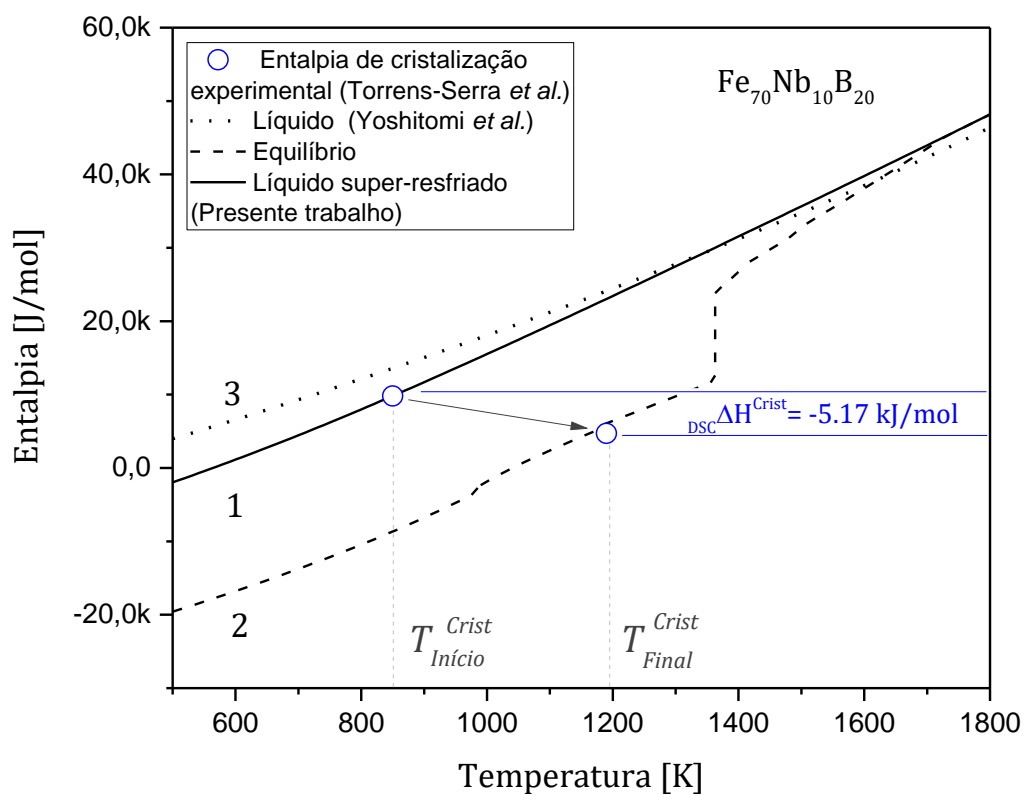


Figura 5.28 – Entalpia molar em função da temperatura calculada para a liga $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$. Curva 1, amorfo metaestável a partir da nova descrição; curva 2, estado cristalino estável; curva 3, líquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi *et al.* Dados experimentais, linha tracejada e círculos, extraídos de Torrens-Serra *et al.*)

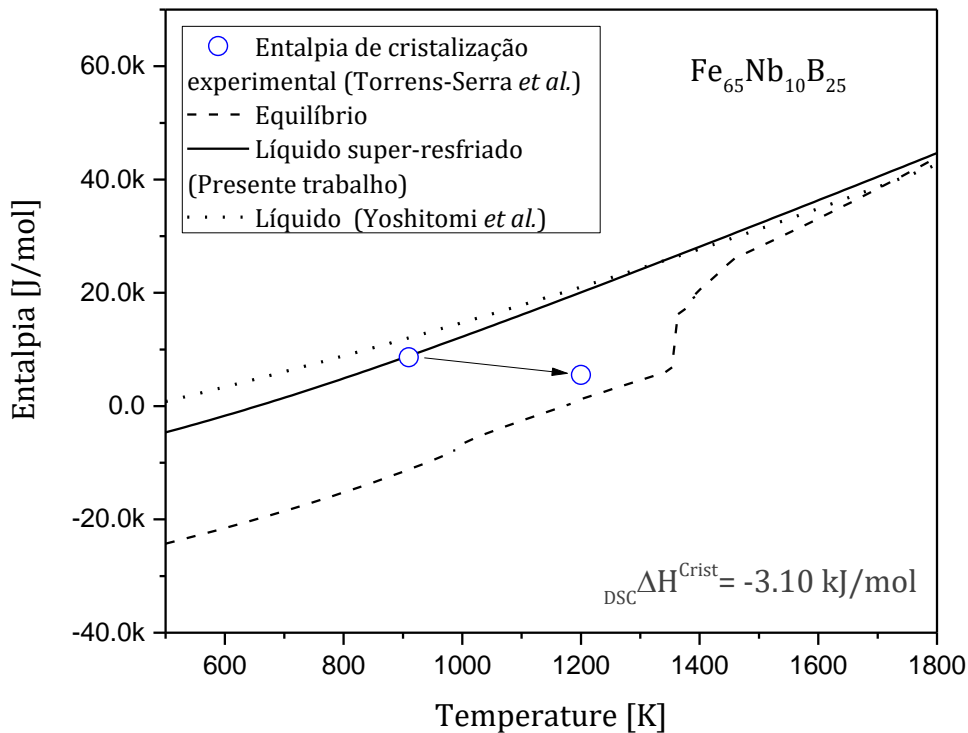


Figura 5.29 – Entalpia molar em função da temperatura calculada para a liga $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$. Curva 1, amorfo metaestável a partir da nova descrição; curva 2, estado cristalino estável; curva 3, líquido calculado usando o banco de dados de Yoshitomi *et al.* Dados experimentais, linha tracejada e círculos, extraídos de Torrens-Serra *et al.*)

Analogamente ao feito na seção 5.4.1, os resultados de DSC (círculos) obtidos pela integração da curva de c_p experimental, sobre a região de transformações, foram traçados a partir da consideração do estado amorfo, como estado de inicial, e o estado cristalino estável, como estado final. Dessa forma, o valor calculado da entalpia do estado inicial amorfo na temperatura inicial de cristalização (860K e 910K, para as ligas com 70at%Fe e 65at%Fe, respectivamente) foram tidas como referência, a partir do qual, subtraiu-se a entalpia de cristalização derivada experimentalmente. O estado de equilíbrio final foi relacionando ao estado após as transformações exotérmicas.

Dessa forma, o valor obtido após a subtração foi indicada na temperatura final de transformação, conforme os termogramas de DSC da Figura 5.27, a saber: 1150K e 1200K, respectivamente.

Esta forma de expressar a entalpia de cristalização no gráfico de entalpia dos estados amorfo e cristalino-estável, tem como pressuposto que o primeiro pico de cristalização, Figura 5.27, não corresponde à passagem direta do estado amorfo para o estado estável do sistema, isto é, considera-se que existem transformações intermediárias metaestáveis em série a partir do estado amorfo até o estado de equilíbrio. Esta suposição para verificar a validade dos cálculos é consistente já que a variação de entalpia é uma função termodinâmica de estado, isto é, variação de entalpia apenas depende do estado inicial e final do sistema, independe dos caminhos de transformações para se atingir o estado final.

Para uma melhor verificação desta suposição, tratamentos térmicos em temperaturas correspondentes ao intervalo de transformação devem ser feitos e o resultado das transformações caracterizadas estruturalmente por DRX, TEM, SEM e etc. As informações qualitativas e quantitativas das frações molares das fases que surgem após cada transformação provenientes destas caracterizações devem servir como indicativo de novas fases metaestáveis faltantes na descrição do sistema Fe-Nb-B, caso novas fases sejam encontradas, e então, as informações quantitativas devem ser entradas como condições iniciais para os cálculos da entalpia do sistema de forma a calcular uma nova curva de entalpia em função da temperatura para estes novos estados metaestáveis eventualmente encontrados.

Observa-se pela Figura 5.28 e Figura 5.29, um bom acordo entre a aferição da entalpia de cristalização da liga $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ quando consideramos a variação entalpia durante toda a transformação, e um bom acordo para os dados da liga $Fe_{65}Nb_{10}B_{25}$. O cálculo utilizando o novo modelo concorda com o valor experimental. Como esperado, o cálculo mostra uma força motriz para cristalização menos pronunciada em relação à extrapolação por

proporcionalidade, ou seja, pela extrapolação com variação linear da força motriz em relação à temperatura.

A fim de melhor interpretar e comparar a influência do novo modelo do líquido em baixas temperaturas, as curvas T_0 foram calculadas a partir de ambos os modelos. A Figura 5.31 e Figura 5.30 mostram estes resultados.

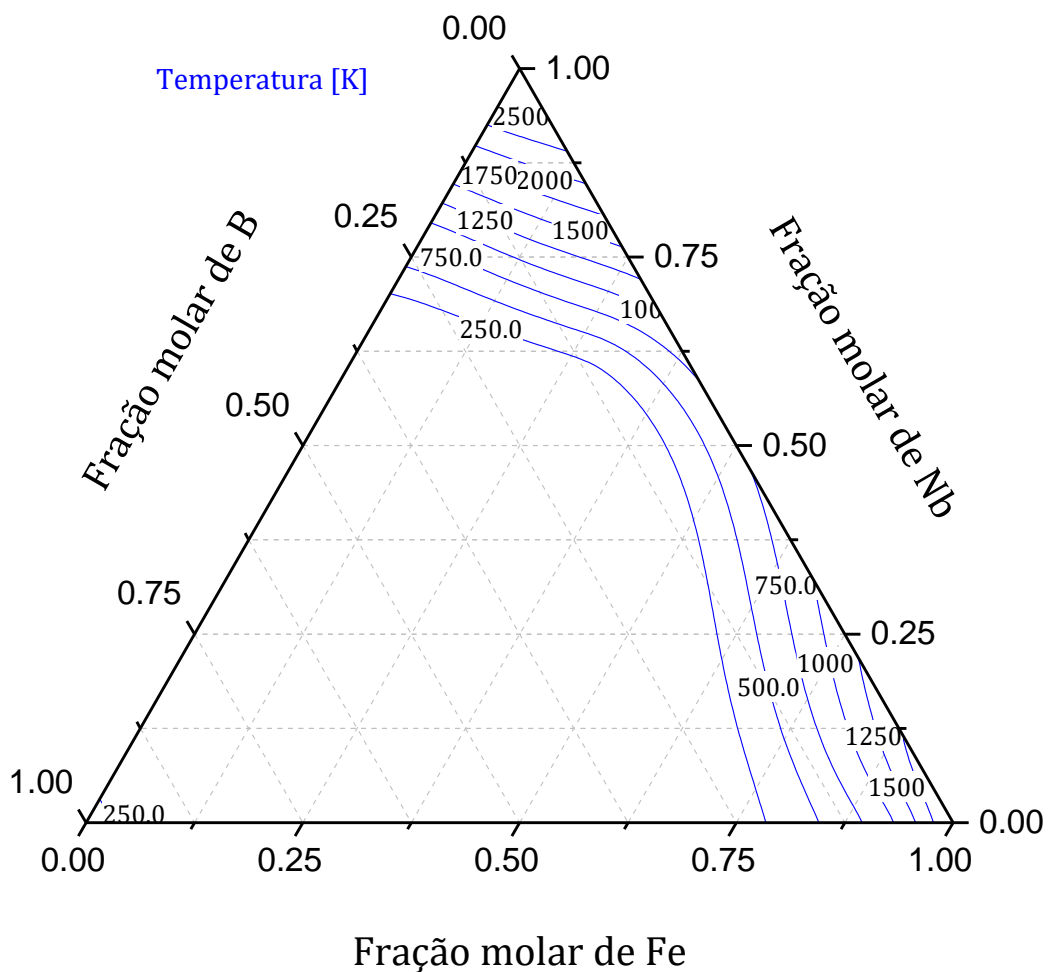


Figura 5.30 – Curvas T_0 entre as fases BCC e líquido do sistema Fe-Nb-B calculadas com a descrição de Yoshitomi *et al.* [4] . Os valores de temperatura estão mostrados em K

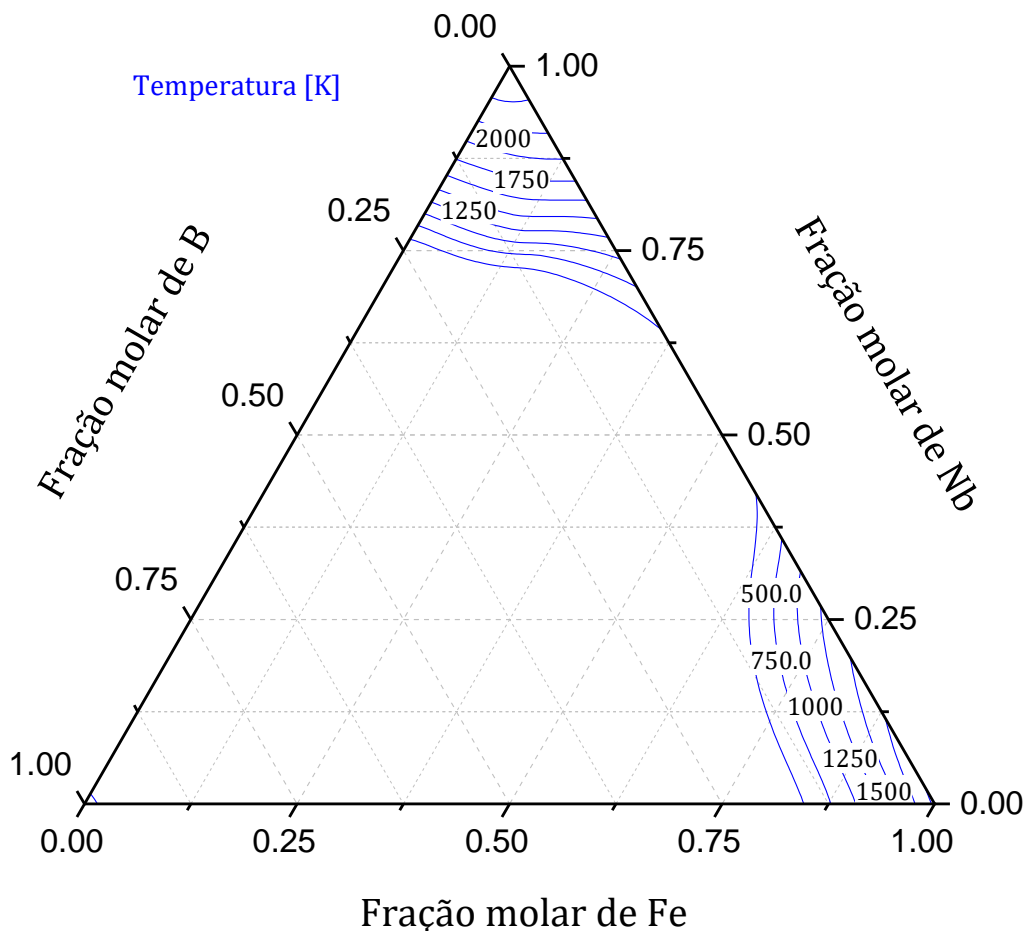


Figura 5.31 – Curvas T_0 entre as fases BCC e líquido do sistema Fe-Nb-B calculadas com o modelo dois estados aplicado. Os valores de temperatura estão mostrados em K

A projeção das curvas T_0 no espectro composicional calculados com ambas as descrições para o líquido mostram a diferença entre os modelos. O cálculo utilizando o novo modelo mostra uma maior dependência da variação entre as energias de Gibbs do líquido e do BCC em função da temperatura. Para uma dada composição, pode-se inferir que a estabilidade do estado amorfo em relação ao cristal cúbico de corpo centrado é maior quando calculado a partir do novo modelo.

A Figura 5.32 mostra os dados experimentais das composições de ligas do sistema Fe-Nb-B, reportados na literatura por Brennhaugen *et al.* [50],

Stoklosa *et al.* [51], Yao *et al.* [52], Stoica *et al.* [53] e Torrens-Serra *et al.* [49], indicando informações sobre as estruturas resultantes da tentativa de amorfização destas ligas (cristalina, amorfa e parcialmente amorfa).

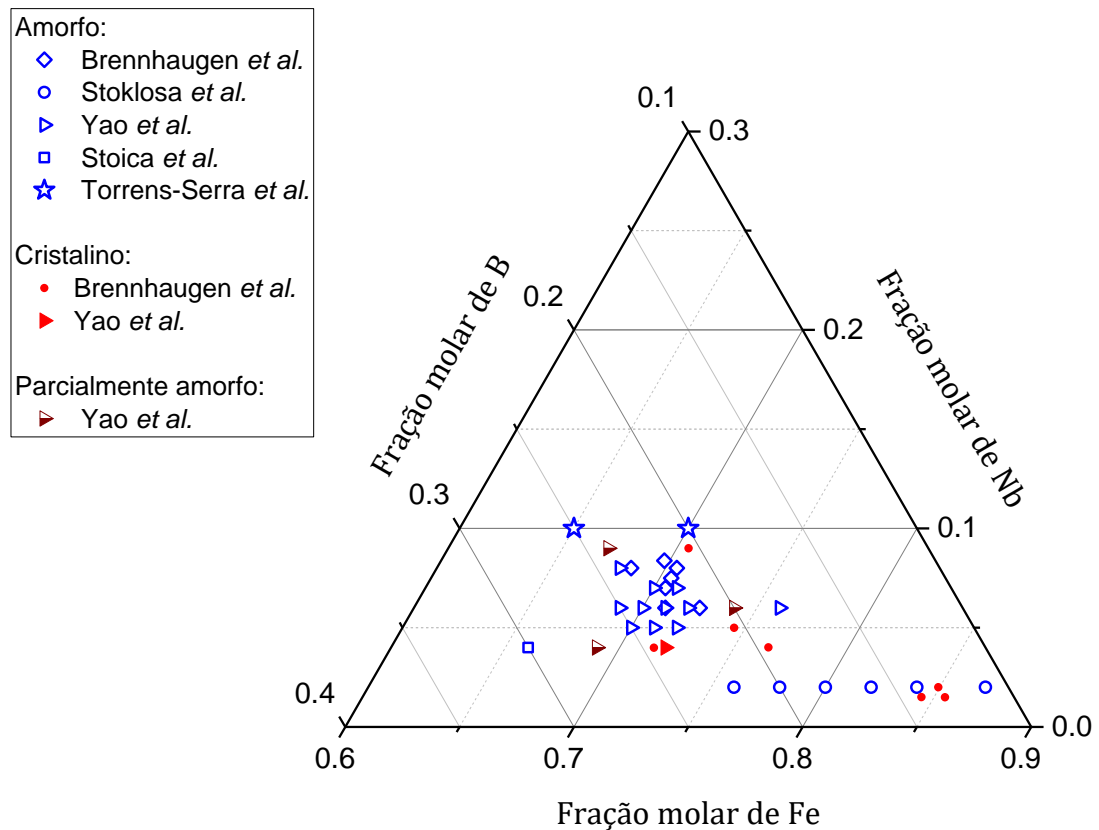


Figura 5.32 – Pontos experimentais das composições de ligas do sistema Fe-Nb-B processadas por técnicas de amorfização, identificadas quanto a estrutura obtida após tentativa de amorfização: amorfa, cristalina e parcialmente amorfa

As composições das ligas do sistema Fe-Nb-B reportadas na literatura possuem composições próximas umas das outras devido a características magnéticas desejáveis que são encontradas em ligas de composição da região específica do espectro mostrado na Figura 5.32. A fim de melhor visualizar a diferença preditiva das temperaturas T_0 entre os modelos e confronta-los com

os dados experimentais, contrapôs-se as informações da Figura 5.30, Figura 5.31 e Figura 5.32.

A Figura 5.33 mostra as curvas T_0 obtidas a partir da descrição do líquido de Yoshitomi *et al.* e a partir da descrição deste trabalho superpostas às informações mostradas na Figura 5.32.

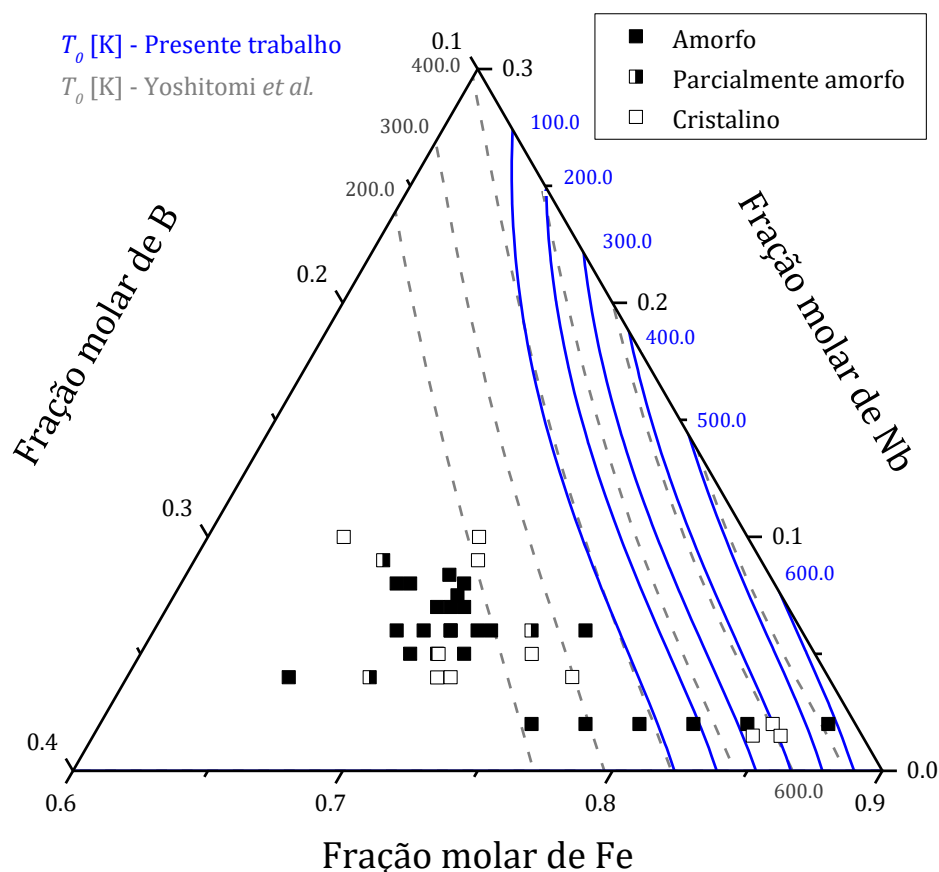


Figura 5.33 – Superposição das curvas T_0 , obtidas a partir de Yoshitomi *et al.* e da nova descrição deste trabalho, bem como dados experimentais sobre a estrutura obtida após processamento de amorfização para diferentes composições de ligas do Sistema Fe-Nb-B reportadas na literatura

Observa-se a partir da Figura 5.33, que as curvas T_0 obtidas a partir da nova descrição mostram uma maior região sob a curva T_0 para uma dada temperatura, indicando uma maior facilidade de amorfização para uma região maior do espectro composicional.

Devido à falta de maiores dados de amorfização de ligas nas outras regiões do espectro composicional, a análise da eficácia da nova descrição do líquido em relação à descrição de Yoshitomi *et al.* não é praticável. Encoraja-se o levantamento de novos dados de amorfização do sistema Fe-Nb-B em regiões em que os resultados calculados com ambas descrições são diferentes e limitantes a fim de comparar as diferenças de preditividade entre a antiga e nova descrição.

Um outro método para identificar as possíveis regiões em que a amorfização é facilitada é o de identificar quais regiões do sistema o líquido é mais estável. Geralmente, estas regiões são encontradas a partir da observação de pontos eutéticos do sistema, correspondente às regiões em que a presença do líquido em menores temperaturas é permitida. Estas regiões não só apenas facilitam o processo de amorfização, já que a variação de temperatura durante o processo seria mínima, mas também por representar a região na qual o líquido é mais estável em relação às outras fases. Neste contexto, o cálculo da energia de Gibbs do líquido do sistema Fe-Nb-B pode revelar as regiões em que esta fase possui menor energia e, portanto, pode indicar regiões mais favoráveis para a amorfização do sistema.

Para melhor visualizar as diferenças entre as energias de Gibbs do líquido calculadas a partir da nova descrição e a partir da descrição de Yoshitomi *et al.*, calculou-se as superfícies de Gibbs a partir de ambas descrições. A Figura 5.34 mostra ambas projeções das energias de Gibbs da fase líquida no espectro composicional calculadas para a temperatura de 500K. As mesmas superfícies de energia de Gibbs da Figura 5.34 estão mostradas na Figura 5.35 em forma tridimensional para diferentes ângulos de visão.

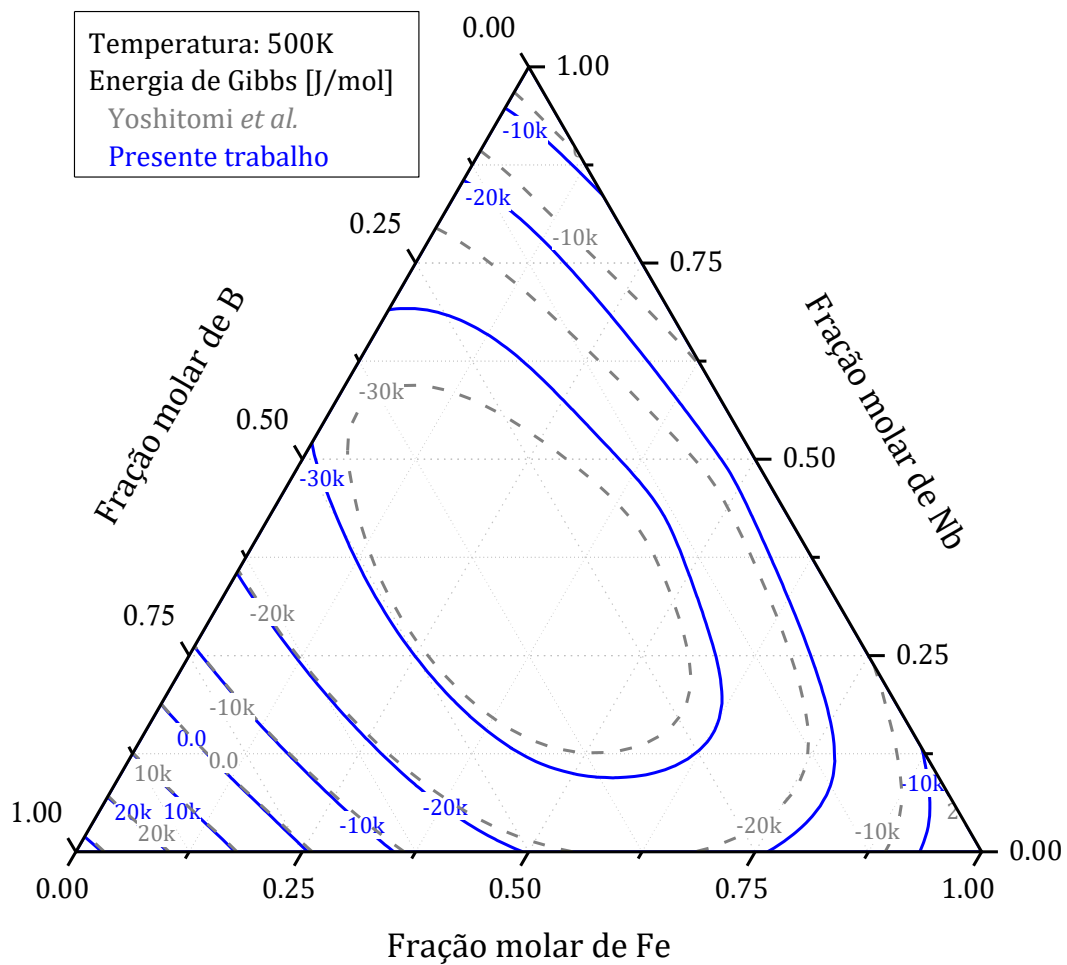


Figura 5.34 – Superposição das projeções das energias de Gibbs do líquido descrito por Yoshitomi et al. e descrita neste trabalho

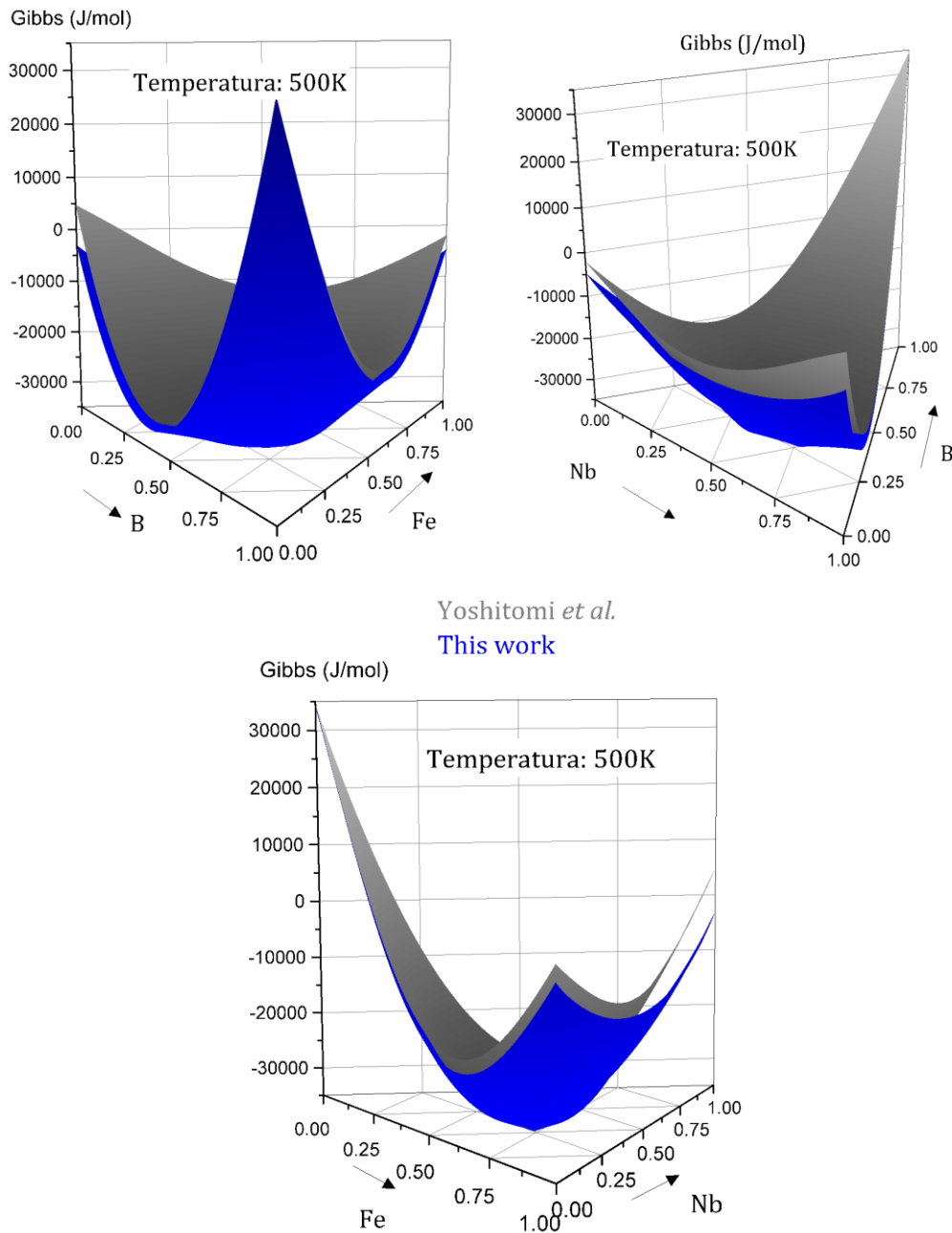


Figura 5.35 - Superposição das energias de Gibbs do líquido descrito por Yoshitomi et al. e descrita neste trabalho em diferentes ângulos de visão

Infere-se pela Figura 5.34, Figura 5.35, Figura 5.30 e Figura 5.31 que a maior diferença entre a descrição dos líquidos entre os modelos se concentra na variação da energia de Gibbs do líquido para composições próximas ao binário Fe-Nb. Nestas regiões, a energia de Gibbs calculada a partir da nova descrição

decrece mais rapidamente em função da temperatura. Para regiões próximas ao unário B, a energia de Gibbs parece não ser tão dependente com a temperatura. Por outro lado, o formato da superfície de Gibbs do líquido não apresenta maiores variações, isto é, apesar de uma maior variação com a temperatura, a variação de energia em função da composição parece seguir o mesmo padrão para todo o espectro composicional, mesmo para temperaturas bem abaixo da estabilidade do líquido.

Conclui-se também que a energia de Gibbs do líquido para ambas descrições devem ser coincidentes para temperaturas de estabilização do líquido, isto porque, caso contrário, o excelente acordo entre ambas descrições ao calcular os diagramas de fases ternário mostrados na Figura 5.22, Figura 5.23 e Figura 5.24, não seria possível.

Em relação às tendências de precipitação, como indicado por Lele, Dubey e Ramachandrarao [54], a extrapolação da força motriz para cristalização proporcional ao super-resfriamento não é adequada devido principalmente a mudanças estruturais do líquido no resfriamento, em que a entropia do líquido decresce mais rapidamente que a da fase cristalina estável, revelando um acréscimo abrupto da capacidade calorífica.

Como discutido anteriormente, a nova descrição do líquido do sistema Fe-Nb-B deste trabalho permite resultados mais consistentes quando se calcula propriedades termodinâmicas do estado amorfo em baixas temperaturas. Este resultado é interessante e muito importante quando se objetiva simular as transformações de fase a partir da matriz amorfa, isto porque, um dos parâmetros de grande influência nos cálculos de precipitação é força motriz para a precipitação, ou seja, a variação da energia de Gibbs entre a matriz e a fase a ser precipitada.

O programa computacional Thermo-Calc possibilita a simulação de transformações de fases e difusão em seus sub-módulos: DICTRA e PRISMA. Nestes módulos, para que se possibilite cálculos cinéticos de difusão e precipitação, a descrição termodinâmica das fases envolvidas nas

transformações deve ser entrada em forma de banco de dados (como feitos neste trabalho).

A partir destes bancos de dados de mobilidade atômica na matriz, acoplados aos bancos de dados termodinâmicos das fases em transformação, o programa é capaz de simular as transformações de fases a partir de um estado inicial, ao estado de estabilidade termodinâmica. Para tanto, encoraja-se em futuros trabalhos a descrição da mobilidade atômica na fase amorfa do sistema. Se possível, confrontá-los com simulações a partir da descrição do líquido de Yoshitomi *et al* [4].

6 CONCLUSÕES

O modelo de dois estados foi empregado para descrever o estado amorfo do sistema Fe-Nb-B. A partir do novo modelo proposto por Ågren [7], o ajuste dos parâmetros de interação binários e ternários foi realizado. Os graus de liberdade para ajuste dos coeficientes foram sempre menores ou iguais a zero, evitando sobreajuste, ou seja, utilizou-se mais informações experimentais que coeficientes a serem ajustados. Pôde-se ainda reduzir o número de coeficientes nos ajustes de alguns parâmetros de interação ressaltando a maior confiabilidade do novo modelo, principalmente para extrapolações para sistemas de mais alta ordem.

Pela primeira vez, a extrapolação do modelo do líquido de dois estados para um sistema ternário foi feita. Em vista dos excelentes acordos de novos cálculos utilizando os parâmetros de interação ternários previamente reportados, adotou-se estes parâmetros sem a necessidade de maiores ajustes.

Os cálculos de equilíbrio com o novo modelo reproduzem resultados praticamente idênticos aos previamente reportados na literatura. Entretanto, no tocante aos cálculos de metaestabilidade envolvendo o estado amorfo do sistema, o novo banco de dados, que inclui o modelo de dois estados para descrição do estado amorfo, mostra maior concordância física e os novos resultados calculados convergem para o que é teoricamente e experimentalmente esperados.

Além disso, observa-se uma variação da energia de Gibbs do líquido para mais baixas temperaturas. Esta variação se correlaciona com uma diferença da descrição das propriedades de força motriz para transformações de fases envolvendo o estado amorfo em baixas temperaturas, o qual pode ser crítico para bons cálculos de simulação de precipitação de fases em matiz amorfa.

A comparação entre cálculos de T_0 indicam uma maior estabilidade do estado amorfo, indicando que a estabilidade entre a fase amorfa e a fase BCC-Nb pode acontecer para maiores faixas de composição do sistema Fe-Nb-B.

Por fim, pela excelente convergência entre os cálculos de entalpia de cristalização a partir do novo modelo e de dados experimentais presentes na literatura, pode-se adotar o modelo para prever a cristalinidade de uma liga metálica amorfa ou semicristalina do sistema Fe-Nb-B.

7 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Sugere-se para futuros trabalhos:

- Explorar novos cálculos de metaestabilidade no sistema Fe-Nb-B utilizando o novo banco de dados de forma a verificar os limites e contribuições do novo modelo.
- A aplicação do modelo do líquido de dois estados aos demais elementos de interesse no ramo de recobrimentos por ligas amorfas: Cr, Mo, Ni, Co e a análise termodinâmica das interações entre os sistemas de forma combinatória desde os sistemas unários até sistemas ternários.
- Análise experimental das propriedades termodinâmicas dos líquidos binários e ternários, incluindo a capacidade calorífica e entalpia de cristalização, a fim de aprofundar a verificação dos cálculos utilizando o novo modelo.
- Análise de mobilidade difusional dos átomos na fase amorfa do sistema Fe-Nb-B, experimentações e cálculos da cinética de transformação de ligas amorfas do sistema utilizando o novo banco de dados como base para os cálculos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZEPON, G. et al. Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process. **Materials and Design**, 83, 214–223, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.020>>.
- [2] GUO Y,G. Y. KOGA, A. MOREIRA JORGE JR., S. SAVOIE, R. SCHULZ, C.S. KIMINAMI, C. BOLFARINI, W.J.B. Microstructural investigation of Fe-Cr-Nb-B amorphous nanocrystalline coating producedby HVOF. **Materials and Design**, 111, 608–615, 2016.
- [3] DE OLIVEIRA, M.. et al. Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe–M–B (M□Zr, Nb) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 273, 1–3, 282–288, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093\(00\)00174-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3093(00)00174-5)>.
- [4] YAMADA, K.; OHTANI, H.; HASEBE, M. Thermodynamic analysis of the Fe-Nb-B ternary system. **High Temperature Materials and Processes**, 27, 4, 269–283, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/HTMP.2008.27.4.269>>.
- [5] GUO, Y. et al. Experimental and thermodynamic investigation of the microstructural evolution of a boron-rich Fe-Cr-Nb-B alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 713, 119–124, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.153>>.
- [6] DINSDALE, A.T. SGTE data for elements. **Calphad**, 15, 4, 317–425, 1991.
- [7] AGREN, J. et al. Workshop on THERMODYNAMIC MODELS AND DATA FOR PURE ELEMENTS AND OTHER ENDMEMBERS OF SOLUTIONS : GROUP 2 : Extrapolation Of The Heat Capacity In Liquid And Amorphous Phases. **Calphad**, 19, 4, 449–480, 1998.
- [8] TOLOCHKO, O.; AGREN, J. Thermodynamic Properties of Supercooled Fe-B Liquids-A Theoretical and Experimental Study. **Journal of Phase**

- Equilibria**, 21, 1, 19–24, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1361/105497100770340372>>.
- [9] BERGER, J E, R. SCHULZ , S. SAVOIE, J. GALLEGRO, C. S. KIMINAMI, C. BOLFARINI, W.J.B. Wear and corrosion properties of HVOF coatings from Superduplex alloys modified with addition of boron. **Surface and Coatings Technology**, 309, 911–919, 2017.
- [10] KOGA, G.Y. et al. Characterization and corrosion resistance of boron-containing-austenitic stainless steels produced by rapid solidification techniques. **Materials**, 11, 11, 1–16, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma11112189>>.
- [11] ZEPON, G. et al. Microstructure and wear resistance of spray-formed supermartensitic stainless steel. **Materials Research**, 16, 3, 642–646, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392013005000026>>.
- [12] BOTTA, W.J. et al. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 586, S105–S110, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.130>>.
- [13] KOGA, G.Y. et al. Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings. **Surface and Coatings Technology**, 254, 238–243, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.022>>.
- [14] GARGARELLA, P. et al. Formation of Fe-based glassy matrix composite coatings by laser processing. **Surface and Coatings Technology**, 240, 336–343, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.049>>.
- [15] BORREGO, J.M. et al. Relationship between mechanical amorphization and boron integration during processing of FeNbB alloys. **Intermetallics**, 49, 98–105, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2014.01.018>>.
- [16] BORGES, L.A. et al. New data on phase equilibria in the Nb-rich region of

- the Nb-B system. **Journal of Phase Equilibria**, 24, 2, 140–146, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1361/105497103770330758>>.
- [17] TURNBULL, D.; SCHWARZ, R.B.; NASH, P. The Use of Thermodynamic Models in the Prediction of the Glass-Forming Range of Binary Alloys. **Journal of Materials Research**, 2, 4, 456–460, 1987.
- [18] BORMANN, R.; GÄRTNER, F.; ZÖLTZER, K. Application of the CALPHAD method for the prediction of amorphous phase formation. **Journal of The Less-Common Metals**, 145, C, 19–29, 1988. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90258-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(88)90258-5)>.
- [19] BORMANN, R.; ZÖLTZER, K. Determination of the thermodynamic functions and calculation of phase diagrams for metastable phases. **Physica Status Solidi (a)**, 131, 2, 691–705, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2211310238>>.
- [20] BORMANN, R. Thermodynamics of undercooled liquids and its application to amorphous phase formation. **Materials Science and Engineering A**, 178, 1–2, 55–60, 1994. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90518-5](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)90518-5)>.
- [21] GÄRTNER, F.; BORMANN, R. THERMODYNAMICS OF STABLE AND METASTABLE PHASES IN THE Ni-Zr AND THE Co-Zr SYSTEM AND THEIR APPLICATION TO AMORPHOUS PHASE FORMATION. **Le Journal de Physique Colloques**, 51, C4, C4-95-C4-99, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1990411>>.
- [22] LIU, Y.Q.; SHAO, G.; HOMEWOOD, K.P. Prediction of amorphous phase stability in the metal-silicon systems. **Journal of Applied Physics**, 90, 2, 724–727, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1381002>>.
- [23] INDEN, G. Determination of chemical and magnetic interchange energies in BCC alloys. **Z. Metallkunde**, 66, 577–582, 1975.
- [24] INDEN, G. The role of magnetism in the calculation of phase diagrams. **Physica B+C**, 103, 1, 82–100, 1981. Disponível em:

- <[http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)91004-4](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(81)91004-4)>.
- [25] HILLERT, M.; JARL, M. A Model for Alloying Effects in Ferromagnetic Metals. **Calphad**, 2, 3, 227–238, 1978.
- [26] PALUMBO, M. et al. Thermodynamic Analysis of Glass Formation in Fe-B System. **CALPHAD**, 25, 4, 625–637, 2001.
- [27] PALUMBO, M.; BATTEZZATI, L. Thermodynamics and kinetics of metallic amorphous phases in the framework of the CALPHAD approach. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 32, 2, 295–314, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2007.12.002>>.
- [28] BARICCO, M.; PALUMBO, M. Phase diagrams and glass formation in metallic systems. **Advanced Engineering Materials**, 9, 6, 454–467, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.200700045>>.
- [29] BECKER, C.A. et al. Thermodynamic modelling of liquids: CALPHAD approaches and contributions from statistical physics. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, 251, 1, 33–52, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201350149>>.
- [30] ÅGREN, J. Thermodynamics of Supercooled Liquids and their Glass Transition. **Physics and Chemistry of Liquids**, 18, February 2013, 123–139, 1988. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00319100701344644>>.
- [31] CHEN, Q.; SUNDMAN, B. Modeling of thermodynamic properties for Bcc, Fcc, liquid, and amorphous iron. **Journal of Phase Equilibria**, 22, 6, 631–644, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1361/105497101770332442>>.
- [32] JÖNSSON, B.; ÅGREN, J. Thermodynamic and Kinetic Aspects of Crystallization of Supercooled Ag-Cu Liquids. **Journal of the Less-Common Metals**, 145, 153–166, 1988.
- [33] SUNDMAN B., FRIES S.G., LUKAS H.L. **Computational**

- Thermodynamics**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007.
- [34] KUSOFFSKY, A.; DUPIN, N.; SUNDMAN, B. On the compound energy formalism applied to fcc ordering. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 25, 4, 549–565, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00007-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00007-X)>.
- [35] MATS, H. **Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations**. Cambridge, UK: 1998.
- [36] SUNDMAN, B.; JANSSON, B.; JAN-OLOF, A. The Thermo-Calc Databank System. **CALPHAD**, 9, 2, 153–190, 1985. Disponível em: <[http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0364-5916\(85\)90021-5](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0364-5916(85)90021-5)>.
- [37] THURNAY, K. Thermal Properties of Transition Metals. **Scientific Report, Forschungszentrum Karlsruhe**, Karlsruhe, 126, 1998.
- [38] KAUZMANN, W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. **Chemical Reviews**, 2, 43, 219–256, 1948. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr60135a002>>.
- [39] RUDY, E.; BRUKL, S.W.C.E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part 2. TERNARY SYSTEMS. **Report AFML TR-65-2**, XVII, 732, 1969.
- [40] PEÇANHA, R.M. et al. Thermodynamic modeling of the Nb-B system. **Intermetallics**, 15, 8, 999–1005, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.054>>.
- [41] BORGES, L.A. Estudo Experimental do Sistema Nb-B Eng . Luiz Antônio Borges Júnior Estudo Experimental do Sistema Nb-B. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Faculdade de Engenharia Química de Lorena**, 65, 2001.
- [42] PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. 1992. v. 2.
- [43] PEREPEZKO, J.H.; BOETTINGER, W.J. Use of Metastable Phase

- Diagrams in Rapid Solidification. **MRS Proceedings**, 19, 223–240, 1982. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/proc-19-223>>.
- [44] MASSALSKI, T.B.; WOYCHIK, C.G.; MURRAY, J.L. RELATIONSHIPS BETWEEN PHASE DIAGRAMS, THE T_0 AND T_n TEMPERATURES, COOLING RATES AND GLASS FORMING ABILITY. **MRS symposium Proceedings**, 19, 241–247, 1983.
- [45] PAUL, E.; SWARTZENDRUBER, L.J. The Fe-Nb (Iron-Niobium) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, 7, 3, 248–249, 1986.
- [46] SERVANT, C.; TOFFOLON, C. Thermodynamic Assessment of the Fe-Nb System. **Calphad**, 24, 2, 97–112, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11669-004-0113-x>>.
- [47] LIAO, P. K.; SPEAR, K. E. B-Fe (Boron-Iron). In: OKAMOTO, H. (Org.). **Phase Diagrams of Binary Iron Alloys**. 9^a ed. OH, USA: ASM International, 1993. p. 41–47.
- [48] LI, S. et al. Collected Abstracts of the Autumn Meeting of The Japan Institute of Metals. **Japan Institute of Metals**, Sendai, 292, 2007.
- [49] TORRENS-SERRA, J. et al. STUDY OF CRYSTALLIZATION PROCESS OF Fe. **Reviews on Advanced Materials Science**, 18, 5, 464–468, 2008. Disponível em: <http://www.ipme.nw.ru/e-journals/RAMS/no_51808/torrens.pdf>.
- [50] AUNE, R.E. et al. Predictive modeling of glass forming ability in the Fe-Nb-B system using the CALPHAD approach. **Journal of Alloys and Compounds**, 707, 120–125, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.049>>.
- [51] STOKŁOSA, Z. et al. Influence of boron content on crystallization and magnetic properties of ternary FeNbB amorphous alloys. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, 207, 2, 452–456, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200925356>>.
- [52] YAO, J.H. et al. The influence of Nb and Zr on glass-formation ability in the

- ternary Fe-Nb-B and Fe-Zr-B and quaternary Fe-(Nb,Zr)-B alloy systems. **Journal of Materials Research**, 23, 2, 392–401, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2008.0055>>.
- [53] STOICA, M. et al. New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content. **Philosophical Magazine Letters**, 86, 4, 267–275, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/09500830600696344>>.
- [54] SHRIKANT, L.; K. S., D.; RAMACHANDRARAO, P. On The Temperature Dependence Of Free Energy of Crystallisation. **Current Science**, 54, 19, 994–995, 1985.

APÊNDICE A

Fornece-se nesta seção os documentos .TCM e .POP para análise dos coeficientes dos parâmetros analisados neste trabalho. Os símbolos “@” e “\$” indicam que as linhas são meramente comentários.

- **Nb-B SETUP file**

@ @ ASSESSOR: EBERT D. M. ALVARES

@ @ UFSCar - FEDERAL UNIVERSITY of SAO CARLOS

@ @

@ @ EXPERIMENTAL FILE TO ASSESSMENT AND IMPROVEMENT

@ @ OF THE UNDERCOOLED LIQUID OF THE NB-B SYSTEM

set-echo

set_log NBB2ST,,,

GO G

ENTER-ELEMENT NB B VA

AMEND-ELEMENT-DATA VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 2

AMEND-ELEMENT-DATA NB BCC_A2 9.2906E+01 5.2200E+03 3.6270E+01 2

AMEND-ELEMENT-DATA B BETA_RHOMBO_B 1.0811E+01 1.2220E+03 5.9000E+00 2

ENTER-SYM FUNCTION GHSENB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)

+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y

-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GIDNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)

+2.03475E-04*T**2+93399*T**(-1); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GHSERBB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
 -.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100 Y
 -16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-08*T**3
 +1748270*T**(-1); 2348 Y
 -36667.582+231.336244*T-31.5957527*T*LN(T)-.00159488*T**2
 +1.34719E-07*T**3+11205883*T**(-1); 3000 Y
 -21530.653+222.396264*T-31.4*T*LN(T); 6000 N !

ENTER-SYM FUNCTION GIDB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
 -.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100 Y
 -16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-08*T**3
 +1748270*T**(-1); 6000 N !

ENTER-SYM FUNCTION GBCC 298.15 +43514-12.217*T+GHSERBB; 6000 N

@@ ENTER-SYM FUNCTION GSOL 298.15 GHSERNB+V1; 6000 N

@@ ENTER-SYM FUNCTION GLIQ 298.15 GSOL+V2-R*T; 6000 N

@@ ENTER-SYM FUNCTION DGNB 298.15 V2-R*T; 6000 N

ENTER-PHASE LIQUID L 1 NB B; N N

@@- NEW 2ST NIOBIUM DESCRIPTION:

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,NB;0) 298.15

GIDNB+1.69930529E+04-1.94145245E-03*T**2; 6000 N

ENTER-PARAMETER GD(LIQUID,NB;0) 298.15 30040+7.65796064E+03-R*T; 6000 N

@@- J.AGREN 2ST BORON DESCRIPTION:

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,B;0) 298.15

+GIDB+47528.9-1.91*T*LN(T)+0.0019*T**2-R*T; 6000 N

ENTER-PARAMETER GD(LIQUID,B;0) 298.15 50200-R*T; 6000 N

@@- INTERACTION PARAMETERS of Nb-B in LIQUID

ENTER-PARAMETER L(LIQUID,NB,B;0) 298.15 $V1+V2*T$; 6000 N

ENTER-PARAMETER L(LIQUID,NB,B;1) 298.15 $V3+V4*T$; 6000 N

ENTER-PARAMETER L(LIQUID,NB,B;2) 298.15 $V5$; 6000 N

ENTER-PHASE BCC_A2,, 2 1 3 NB B; VA; N N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,B:VA;0) 298.15 +GBBCC; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,B,NB:VA;0) 298.15 $-85000+28.48*T$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,B,NB:VA;1) 298.15 -5000 ; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,B,NB:VA;2) 298.15 -68000 ; 6000 N

ENTER-PHASE BETA_RHOMBO_B,, 1 B; N N

ENTER-PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B;0) 298.15 +GHSERBB; 6000 N

ENTER-PHASE NB1B2,, 2 .333 .667 NB VA; B VA; N N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,NB:B;0) 298.15 $-72700+5.5208822*T$

$-1.1*T*LN(T)+9E-04*T**2+.333*GHSERNB+.667*GHSERBB$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,VA:B;0) 298.15 $+49578.11+12.000549*T$

$+.667*GHSERBB$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,NB:VA;0) 298.15 $+19693.62+14.037817*T$

$+.333*GHSERNB$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,VA:VA;0) 298.15 $+20000$; 6000 N REF0 !

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,NB,VA:B;0) 298.15 $-79000-4.99*T$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,NB,VA:B;1) 298.15 $-8.5244632-2.3764576*T$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,NB:B,VA;0) 298.15 $-89000-1.02*T$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,NB:B,VA;1) 298.15 $+46064.74-.82062113*T$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,VA:B,VA;0) 298.15 $+19578.481$; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(NB1B2,NB,VA:VA;0) 298.15 $+28357.374$; 6000 N

ENTER-PHASE NB1B1,, 2 .5 .5 NB; B; N N

ENTER-PARAMETER G(NB1B1,NB:B;0) 298.15 $-78710-11.01485*T$

$+1.7*T*LN(T)-9.8E-05*T**2+.5*GHSERNB+.5*GHSERBB$; 6000 N

ENTER-PHASE NB3B4,, 2 .429 .571 NB; B; N N

ENTER-PARAMETER G(NB3B4,NB:B;0) 298.15 -78780-14.76*T+2*T*LN(T)
+.429*GHSERNB+.571*GHSERBB; 6000 N

ENTER-PHASE NB5B6,, 2 .455 .545 NB; B; N N

ENTER-PARAMETER G(NB5B6,NB:B;0) 298.15 -78740-14.4*T+2*T*LN(T)
+.455*GHSERNB+.545*GHSERBB; 6000 N

ENTER-PHASE NB2B3,, 2 .4 .6 NB; B; N N

ENTER-PARAMETER G(NB2B3,NB:B;0) 298.15 -76320-15.8*T+2*T*LN(T)
+.4*GHSERNB+.6*GHSERBB; 6000 N

ENTER-PHASE NB3B2,, 2 .6 .4 NB; B; N N

ENTER-PARAMETER G(NB3B2,NB:B;0) 298.15 -64430-12.819923*T
+2.02*T*LN(T)-3E-04*T**2+.6*GHSERNB+.4*GHSERBB; 6000 N

ENTER-PHASE F_NB1B2,, 2 .333 .667 NB; B; N N

ENTER-PARAMETER G(F_NB1B2,NB:B;0) 298.15 -72700+5.5208822*T
-1.1*T*LN(T)+9E-04*T**2+.333*GHSERNB+.667*GHSERBB; 6000 N

- **Nb-B - POP file**

```

$ ASSESSOR: EBERT D. M. ALVARES
$ UFSCar - FEDERAL UNIVERSITY of SAO CARLOS
$ 2018-2019
$ EXPERIMENTAL FILE TO ASSESS
$ THE UNDERCOOLED LIQUID PHASE OF THE NB-B SYSTEM
$-----
$$-----
$$- Eq. to assess Liquid parameters
$$-----

ENTER_SYM CONSTANT P0=101325
ENTER_SYM FUNCTION TC=T-273.15;

$$--(Eutectic Reaction Nb-16at%B)
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2 NB1B1=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=2438:10
EXPERIMENT X(B)=0.155:0.005
EXPERIMENT X(BCC_A2,B)=0.01:0.005
EXPERIMENT X(LIQUID,B)=0.16:0.005
LABEL AENB
SET_ALL_START_VALUES 2438 Y
COMMENT REF10

$$$$--(Congruent melting of NbB)-
CREATE_NEW_EQUIL 20, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID NB1B1=FIX 1
SET_CONDITION P=P0 X(LIQUID,NB)-X(NB1B1,NB)=0

```

EXPERIMENT T=3178:13
EXPERIMENT X(LIQUID,NB)=0.5:5E-3
EXPERIMENT X(NB)=0.5:5E-3
SET_ALL_START 3178 Y
COMMENT REF5

\$\$--(Eutectic Reaction)

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 30,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID NB1B1 NB5B6=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=3177:10
EXPERIMENT X(LIQ,B)=0.507:0.005
LABEL AINIV
SET_ALL_START_VALUES 3177 Y
COMMENT REF0

\$\$--(Peritectic Reaction)

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 40,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID NB3B4 NB5B6=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=3179.5:10
EXPERIMENT X(B)=0.545:0.005
LABEL APERI
SET_ALL_START_VALUES 3179 Y
COMMENT REF0

\$\$--(Peritectic Reaction)

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 45,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID NB3B4 NB1B2=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=3192.5:10
EXPERIMENT X(B)=0.57:0.005
LABEL APERI

SET_ALL_START_VALUES 3192 Y

COMMENT REF0

\$\$--(Congruent melting of NbB2)

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 50, 1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

CHANGE_STATUS PHASE NB1B2=FIX 1

SET_CONDITION P=P0

SET_CONDITION X(LIQUID,NB)-X(NB1B2,NB)=0

EXPERIMENT T=3320:15

EXPERIMENT X(B)=.6667:0.01

EXPERIMENT X(NB1B2,B)=0.61:0.01

SET_ALL_START 3320 Y

LABEL ACIII

COMMENT REF5

\$\$--(B-rich Eutectic Reaction)

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 60,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID BETA_RHOMBO_B NB1B2=FIX 1

SET_CONDITION P=P0

EXPERIMENT T=2270:10

EXPERIMENT X(B)=0.95:0.01

EXPERIMENT X(LIQUID,B)=0.95:0.01

LABEL AEB

SET_ALL_START_VALUES 2270 Y

COMMENT REF5

SAVE_WORKSPACES

- **Fe-Nb SETUP file**

@@ ASSESSOR: EBERT D. M. ALVARES

@@ UFSCar - FEDERAL UNIVERSITY of SAO CARLOS

@@

@@ EXPERIMENTAL FILE TO ASSESSMENT AND IMPROVEMENT

@@ OF THE UNDERCOOLED LIQUID PHASE OF THE FE-NB SYSTEM

set-echo

set_log NBF2ST,,,,

GO G

ENTER-ELEMENT NB FE VA

AMEND-ELEMENT-DATA VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 2

AMEND-ELEMENT-DATA NB BCC_A2 9.2906E+01 5.2200E+03 3.6270E+01 2

AMEND-ELEMENT-DATA FE BCC_A2 5.5847E+01 4.4890E+03 2.7280E+01 2

ENTER-SYM FUNCTION GHSENB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)

+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y

-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GIDNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)

+2.03475E-04*T**2+93399*T**(-1); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GNB FCC 298.15 +4980.647+143.745475*T-26.4711*T*LN(T)

+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y

-24169.3+273.420843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GHSE RFE 298.15 +1225.7+124.134*T

-23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1811 Y

-25383.581+299.31255*T-46*T*LN(T)+2.29603E+31*T**(-9); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GFEFCC 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2
 +GHSERFE; 1811 Y
 -1713.815+.94001*T+GHSERFE+4.9251E+30*T**(-9); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GIDFEFCC 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2
 +GHSERFE; 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GIDFEBCC 298.15 +1225.7+124.134*T
 -23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GB 298.15 +7*GFEFCC+2*GHSERFE+4*GHSERNB; 6000 N
 ENTER-SYM FUNCTION GC 298.15 +GNBFCC+6*GHSERNB+6*GFEFCC-305500+81.653*T
 -26.78*T+57408; 6000 N !
 ENTER-SYM FUNCTION GA 298.15 +7*GFEFCC+6*GHSERNB-305500+81.653*T; 6000
 N
 ENTER-SYM FUNCTION UN_ASS 298.15 +0; 300 N

ENTER-PHASE LIQUID L 1 NB FE; N N

@@- NEW 2ST NIOBIUM DESCRIPTION:

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,NB;0) 298.15
 GIDNB+1.69930529E+04-1.94145245E-03*T**2; 6000 N

ENTER-PARAMETER GD(LIQUID,NB;0) 298.15 30040+7.65796064E+03-R*T; 6000 N

@@- J.AGREN 2ST IRON DESCRIPTION:

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,FE;0) 298.15

+GIDFEFCC+6579.16+1.75*T*LN(T)-0.0013*T**2-R*T; 6000 N

ENTER-PARAMETER GD(LIQUID,FE;0) 298.15 13800-R*T; 6000 N

@@- INTERACTION PARAMETERS of Nb-Fe in LIQUID

ENTER-PARAMETER L(LIQUID,NB,FE;0) 298.15 -48231.518+11.2225*T; 6000 N

ENTER-PARAMETER L(LIQUID,FE,NB;1) 298.15 -9786.6216+5.1445*T; 6000 N

ENTER-PARAMETER L(LIQUID,FE,NB;2) 298.15 +29181.806-14.6036*T; 6000 N

ENTER-PHASE BCC_A2,, 2 1 3 NB FE; VA; N N

AMEND_PHASE_DESCRIPTION BCC_A2 MAGNETIC -1 .4

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSEARNB; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +GHSEARFE; 6000 N

ENTER-PARAMETER TC(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +1043; 6000 N

ENTER-PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +2.22; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;0) 298.15 +16016.944+.00995*T; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;1) 298.15 -9737.8048+1.911*T; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;2) 298.15 -8392.8109-.0213*T; 6000 N

ENTER-PHASE FCC_A1,, 2 1 1 NB FE; VA; N N

AMEND_PHASE_DESCRIPTION FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01

ENTER-PARAMETER G(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 +GFEFCC; 6000 N

ENTER-PARAMETER TC(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -201; 6000 N

ENTER-PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -2.1; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(FCC_A1,NB:VA;0) 298.15 +GNBFCC; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(FCC_A1,FE,NB:VA;0) 298.15 +2651.9737-8.0597*T; 6000 N

ENTER-PHASE LAVES_PHASE,, 3 2 4 6 FE VA; FE NB; FE; N N
ENTER-PARAMETER G(LAVES_PHASE,FE:FE:FE;0) 298.15 +69869
+8*GFEFCC+4*GHSEFE; 6000 N
ENTER-PARAMETER G(LAVES_PHASE,VA:FE:FE;0) 298.15 +60724
+6*GFEFCC+4*GHSEFE; 6000 N
ENTER-PARAMETER G(LAVES_PHASE,FE:NB:FE;0) 298.15 -300000
+79*T+8*GFEFCC+4*GHSENB; 6000 N
ENTER-PARAMETER G(LAVES_PHASE,VA:NB:FE;0) 298.15 -150000+25*T
+6*GFEFCC+4*GHSENB; 6000 N
ENTER-PARAMETER G(LAVES_PHASE,FE:FE,NB:FE;0) 298.15 +80000+10*T; 6000 N

ENTER-PHASE MU_PHASE,, 4 1 2 6 4 FE NB; FE NB; FE; NB; N N
ENTER-PARAMETER G(MU_PHASE,FE:FE:FE:NB;0) 298.15 +GB; 6000 N
ENTER-PARAMETER G(MU_PHASE,NB:FE:FE:NB;0) 298.15 +GB+GC-GA; 6000 N
ENTER-PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:FE:NB;0) 298.15 +GA; 6000 N
ENTER-PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:FE:NB;0) 298.15 +GC; 6000 N

- **Fe-Nb - POP file**

```

$ ASSESSOR: EBERT D. M. ALVARES

$ UFSCar - FEDERAL UNIVERSITY of SAO CARLOS

$ 2018-2019

$ EXPERIMENTAL FILE TO ASSESS

$ THE UNDERCOOLED LIQUID PHASE OF THE FE-NB SYSTEM

$-----
$$-----
$$- Eq. to assess Liquid parameters
$$-----

ENTER_SYM CONSTANT P0=101325
ENTER_SYM FUNCTION TC=T-273.15;

$$--(Fe-Rich Eutectic Reaction )
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2 LAVES_PHASE=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=1653:10
EXPERIMENT X(NB)=0.10:0.005
EXPERIMENT X(LIQUID,NB)=0.10:0.005
LABEL AENB
SET_ALL_START_VALUES 1653 Y

$$$$--(Congruent melting of LAVES_PHASE)-
CREATE_NEW_EQUIL 20, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID LAVES_PHASE=FIX 1
SET_CONDITION P=P0 X(LIQUID,NB)-X(LAVES_PHASE,NB)=0
EXPERIMENT T=1905:10
EXPERIMENT X(NB)=0.345:5E-3
SET_ALL_START 1905 F

```

\$\$--(Peritectic Reaction MU-LAVES)- PS: ok

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 30,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID MU_PHASE LAVES_PHASE=FIX 1

SET_CONDITION P=P0

EXPERIMENT T=1791:10

EXPERIMENT X(NB)=0.485:0.005

LABEL APERI

SET_ALL_START_VALUES 1791 Y

\$\$--(Nb-Rich Eutectic Reaction)

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 40,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2 MU_PHASE=FIX 1

SET_CONDITION P=P0

EXPERIMENT T=1756:10

EXPERIMENT X(NB)=0.59:0.01

LABEL AENB

SET_ALL_START_VALUES 1756 Y

SAVE_WORKSPACES

- **Fe-B SETUP file**

@@ ASSESSOR: EBERT D. M. ALVARES

@@ UFSCar - FEDERAL UNIVERSITY of SAO CARLOS

@@

@@ EXPERIMENTAL FILE TO ASSESSMENT AND IMPROVEMENT

@@ OF THE UNDERCOOLED LIQUID PHASE OF THE FE-B SYSTEM

set-echo

set_log FEB2ST,,,,

GO G

ENTER-ELEMENT FE B VA

AMEND-ELEMENT-DATA VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 2

AMEND-ELEMENT-DATA FE BCC_A2 5.5847E+01 4.4890E+03 2.7280E+01 2

AMEND-ELEMENT-DATA B BETA_RHOMBO_B 1.0811E+01 1.2220E+03 5.9000E+00 2

ENTER-SYM FUNCTION GHSERFE 298.15 +1225.7+124.134*T

-23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1811 Y

-25383.581+299.31255*T-46*T*LN(T)+2.29603E+31*T**(-9); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GFEFCC 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2

+GHSERFE; 1811 Y

-1713.815+.94001*T+GHSERFE+4.9251E+30*T**(-9); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GIDFEFCC 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2

+GHSERFE; 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GIDFEBCC 298.15 +1225.7+124.134*T

-23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GHSERBB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
 -.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100 Y
 -16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-08*T**3
 +1748270*T**(-1); 2348 Y
 -36667.582+231.336244*T-31.5957527*T*LN(T)-.00159488*T**2
 +1.34719E-07*T**3+11205883*T**(-1); 3000 Y
 -21530.653+222.396264*T-31.4*T*LN(T); 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GBBCC 298.15 +43514-12.217*T+GHSERBB; 6000 N

ENTER-SYM FUNCTION GIDB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
 -.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100 Y
 -16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-08*T**3
 +1748270*T**(-1); 6000 N

ENTER-PHASE LIQUID L 1 FE B; N N

@@- J.AGREN 2ST IRON DESCRIPTION:

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,FE;0) 298.15
 +GIDFEFCC+6579.16+1.75*T*LN(T)-0.0013*T**2-R*T; 6000 N
 ENTER-PARAMETER GD(LIQUID,FE;0) 298.15 13800-R*T; 6000 N

@@- J.AGREN 2ST BORON DESCRIPTION:

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,B;0) 298.15
 +GIDB+47528.9-1.91*T*LN(T)+0.0019*T**2-R*T; 6000 N
 ENTER-PARAMETER GD(LIQUID,B;0) 298.15 50200-R*T; 6000 N

@@- INTERACTION PARAMETERS of Fe-B in LIQUID (SGTE-n funcionou)

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,B,FE;0) 298.15

-140000+2.00799533E+01*T; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,B,FE;1) 298.15 1.10159047E+04; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(LIQUID,B,FE;2) 298.15 3.69707849E+04; 6000 N

ENTER-PHASE BCC_A2,, 2 1 3 FE B; VA; N N

AMEND_PHASE_DESCRIPTION BCC_A2 MAGNETIC -1 .4

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +GHSEFE; 6000 N

ENTER-PARAMETER TC(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +1043; 6000 N

ENTER-PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +2.22; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,B:VA;0) 298.15 +GBBCC; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(BCC_A2,B,FE:VA;0) 298.15 -63789+55.341*T; 6000 N

ENTER-PHASE BETA_RHOMBO_B,, 1 B; N N

ENTER-PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B;0) 298.15 +GHSEBB; 6000 N

ENTER-PHASE FCC_A1,, 2 1 1 FE B; VA; N N

AMEND_PHASE_DESCRIPTION FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01

ENTER-PARAMETER G(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 +GFEECC; 6000 N

ENTER-PARAMETER TC(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -201; 6000 N

ENTER-PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -2.1; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(FCC_A1,B:VA;0) 298.15 +43514-12.217*T+GHSEBB; 6000 N

ENTER-PARAMETER G(FCC_A1,B,FE:VA;0) 298.15 -70178+55.47*T; 6000 N

ENTER-PHASE FEB,, 2 .5 .5 FE; B; N N

AMEND_PHASE_DESCRIPTION FEB MAGNETIC -3.0 2.80000E-01

ENTER-PARAMETER G(FEB,FE:B;0) 298.15 -36709+3.25*T+.5*GHSEFE
+.5*GHSEBB; 6000 N

ENTER-PARAMETER TC(FEB,FE:B;0) 298.15 +600; 6000 N

ENTER-PARAMETER BMAGN(FEB,FE:B;0) 298.15 +1.03; 6000 N

ENTER-PHASE M2B,, 2 .667 .333 FE; B; N N

AMEND_PHASE_DESCRIPTION M2B MAGNETIC -3.0 2.80000E-01

ENTER-PARAMETER G(M2B,FE:B;0) 298.15 -28980+2.47*T+.667*GHSEFFE
+.333*GHSEFBB; 6000 N

ENTER-PARAMETER TC(M2B,FE:B;0) 298.15 +1018; 6000 N

ENTER-PARAMETER BMAGN(M2B,FE:B;0) 298.15 +1.91; 6000 N

ENTER-PHASE NB3B2,, 2 .6 .4 FE; B; N N

ENTER-PARAMETER G(NB3B2,FE:B;0) 298.15 -22800+6.3*T+.6*GHSEFFE
+.4*GHSEFBB; 6000 N

- **Fe-B - POP file**

\$ ASSESSOR: EBERT D. M. ALVARES
 \$ UFSCar - FEDERAL UNIVERSITY of SAO CARLOS
 \$ 2018-2019
 \$ EXPERIMENTAL FILE TO ASSESS
 \$ THE UNDERCOOLED LIQUID PHASE OF THE FE-B SYSTEM
 \$-----

\$\$-----
 \$\$- Eq. to assess Liquid parameters
 \$\$-----

ENTER_SYM CONSTANT P0=101325
 ENTER_SYM FUNCTION TC=T-273.15;

\$\$--(Fe-Rich Eutectic Reaction)
 \$\$--Criou eq. dessa forma até chegar perto
 \$\$-- depois tirou a T da cond e fixou o Liq
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=ENT 0
 CHANGE_STATUS PHASE M2B FCC_A1=FIX 1
 SET_CONDITION P=P0 T=1435:10
 EXPERIMENT X(B)=0.16:0.005
 EXPERIMENT T=1435:10
 EXPERIMENT X(LIQUID,B)=0.16:0.005
 EXPERIMENT DGM(LIQ)>0:1e-4
 LABEL AENB
 SET_ALL_START_VALUES N; Y; FE; FE;

```
$$--(Peritectic Reaction M2B)
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 20,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID M2B FEB=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=1668:10
EXPERIMENT X(B)=0.333:0.005
LABEL APERI
SET_ALL_START_VALUES 1668 Y
```

```
$$$$--(Congruent melting of FEB)-
CREATE_NEW_EQUIL 30, 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID FEB=FIX 1
SET_CONDITION P=P0 X(LIQUID,B)-X(FEB,B)=0
EXPERIMENT T=1935:10
EXPERIMENT X(B)=0.50:5E-3
SET_ALL_START 1935 F
```

```
$$--(B-Rich Eutectic Reaction )
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 40,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE FEB BETA=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=1730:10
EXPERIMENT X(B)=0.65:0.005
EXPERIMENT X(LIQUID,B)=0.65:0.005
LABEL AENB
SET_ALL_START_VALUES 1730 Y
```

```
SAVE_WORKSPACES
```


ANEXO A

Fornece-se aqui o arquivo .tdb da nova descrição do sistema Fe-Nb-B contendo a nova modelagem do estado amorfo. A base de dados apresentada é legível pelo sistema Thermo-Calc e outros sistemas com pouca ou nenhuma alteração

- **Novo banco de dados termodinâmicos do sistema Fe-Nb-B**

\$ Database file written 2019

\$ Ebert Daniel M. Alvares (Master Thesis)

\$ New Thermodynamic description of the Fe-Nb-B system

\$ including the undercooled liquid phase

```

ELEMENT /- ELECTRON_GAS      0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM           0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT B BETA_RHOMBO_B     1.0811E+01 1.2220E+03 5.9000E+00!
ELEMENT FE BCC_A2           5.5847E+01 4.4890E+03 2.7280E+01!
ELEMENT NB BCC_A2           9.2906E+01 5.2200E+03 3.6270E+01!

```

```

FUNCTION GHSERFE 298.15 +1225.7+124.134*T-23.5143*T*LN(T)-.00439752*T**2
-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 6000 N !

```

```

FUNCTION GFEFCC 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2
+GHSERFE#; 1811 Y
-1713.815+.94001*T+GHSERFE#+4.9251E+30*T**(-9); 6000 N !

```

```

FUNCTION GIDFEFCC 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2
+GHSERFE#; 6000 N !

```

```

FUNCTION GHSERNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)

```

```

+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y
-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GIDNB 298.15 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)
+2.03475E-04*T**2+93399*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GNBFC 298.15 +4980.647+143.745475*T-26.4711*T*LN(T)
+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1); 2750 Y
-24169.3+273.420843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHSERBB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
-.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100 Y
-16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-08*T**3
+1748270*T**(-1); 2348 Y
-36667.582+231.336244*T-31.5957527*T*LN(T)-.00159488*T**2
+1.34719E-07*T**3+11205883*T**(-1); 3000 Y
-21530.653+222.396264*T-31.4*T*LN(T); 6000 N !
FUNCTION GIDB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
-.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100 Y
-16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-08*T**3
+1748270*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GBBCC 298.15 +43514-12.217*T+GHSERBB#; 6000 N !
FUNCTION GB 298.15 +7*GFEFCC#+2*GHSERFE#+4*GHSEARNB#; 6000 N !
FUNCTION GC 298.15 +GNBFC#+6*GHSEARNB#+6*GFEFCC#-305500+81.653*T
-26.78*T+57408; 6000 N !
FUNCTION GA 298.15 +7*GFEFCC#+6*GHSEARNB#-305500+81.653*T; 6000 N !
FUNCTION UN_ASS 298.15 +0.0; 300 N !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

TYPE_DEFINITION & GES A_P_D LIQUID MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
PHASE LIQUID:L %& 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID:L :B,FE,NB : !

```


PARAMETER G(LIQUID,B;0) 298.15 +GIDB#+47528.9-1.91*T*LN(T)
 +.0019*T**2-R#*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER GD(LIQUID,B;0) 298.15 +50200-R#*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,FE;0) 298.15 +GIDFEFCC#+6579.16
 +1.75*T*LN(T)-.0013*T**2-R#*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER GD(LIQUID,FE;0) 298.15 +13800-R#*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER TC(LIQUID,FE;0) 298.15 +520; 6000 N REF0 !
 PARAMETER BMAGN(LIQUID,FE;0) 298.15 +2.22; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,NB;0) 298.15 +GIDNB#+16993.0529
 -.00194145245*T**2; 6000 N REF0 !
 PARAMETER GD(LIQUID,NB;0) 298.15 +30040+7657.96064-R#*T;
 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,NB;0) 298.15 -168126.076+.282355827*T;
 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,NB;1) 298.15 +16047.664-28.1453039*T;
 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,NB;2) 298.15 +4623.4339; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,FE;0) 298.15 -140000+20.0799533*T; 6000
 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,FE;1) 298.15 +11015.9047; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,FE;2) 298.15 +36970.7849; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,FE,NB;0) 298.15 +.1; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,FE,NB;1) 298.15 -300000; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,B,FE,NB;2) 298.15 +.1; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,NB;0) 298.15 -37756+3.8*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,FE,NB;1) 298.15 -38.2056816; 6000 N REF0 !

TYPE_DEFINITION ' GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !

PHASE BCC_A2 %' 2 1 3 !

CONSTITUENT BCC_A2 :B,FE,NB : VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,B:VA;0) 298.15 +GBBCC#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +1043; 6000 N REF0 !
 PARAMETER BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +2.22; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +GHSEFFE#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSERNB#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,B,NB:VA;0) 298.15 -85000+28.48*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,B,NB:VA;1) 298.15 -5000; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,B,NB:VA;2) 298.15 -68000; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,B,FE:VA;0) 298.15 -63789+55.341*T; 6000 N
 REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;0) 298.15 +16016.944+.00995*T; 6000 N
 REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;1) 298.15 -9737.8048+1.911*T; 6000 N
 REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,NB:VA;2) 298.15 -8392.8109-.0213*T; 6000 N
 REF0 !

PHASE BETA_RHOMBO_B % 1 1.0 !

CONSTITUENT BETA_RHOMBO_B :B : !

PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B;0) 298.15 +GHSEBBB#; 6000 N REF0 !

TYPE_DEFINITION (GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !

PHASE FCC_A1 %(2 1 1 !

CONSTITUENT FCC_A1 :B,FE,NB : VA : !

PARAMETER G(FCC_A1,B:VA;0) 298.15 +43514-12.217*T+GHSEBBB#;
 6000 N REF0 !
 PARAMETER TC(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -201; 6000 N REF0 !
 PARAMETER BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -2.1; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 +GFEFCC#; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(FCC_A1,NB:VA;0) 298.15 +GNBFCC#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(FCC_A1,B,FE:VA;0) 298.15 -70178+55.47*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,NB:VA;0) 298.15 +2651.9737-8.0597*T; 6000 N
 REF0 !

PHASE FE1NB1B1 % 3 .333 .333 .333 !
 CONSTITUENT FE1NB1B1 :FE : NB : B : !

PARAMETER G(FE1NB1B1,FE:NB:B;0) 298.15 -52500-2*T+.333*GHSEFFE#
 +.333*GHSEFNB#+.333*GHSEFBB#; 6000 N REF0 !

PHASE FE3NB3B4 % 3 .3 .3 .4 !
 CONSTITUENT FE3NB3B4 :FE : NB : B : !

PARAMETER G(FE3NB3B4,FE:NB:B;0) 298.15 -58000+T+.3*GHSEFFE#
 +.3*GHSEFNB#+.4*GHSEFBB#; 6000 N REF0 !

TYPE_DEFINITION) GES A_P_D FEB MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
 PHASE FEB %) 2 .5 .5 !
 CONSTITUENT FEB :FE : B : !

PARAMETER TC(FEB,FE:B;0) 298.15 +600; 6000 N REF0 !
 PARAMETER BMAGN(FEB,FE:B;0) 298.15 +1.03; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(FEB,FE:B;0) 298.15 -36709+3.25*T+.5*GHSEFFE#
 +.5*GHSEFBB#; 6000 N REF0 !

PHASE LAVES_PHASE % 3 2 4 6 !
 CONSTITUENT LAVES_PHASE :FE,VA : FE,NB : FE : !

PARAMETER G(LAVES_PHASE,FE:FE:FE;0) 298.15 +69869+8*GFEFCC#+4*GHSEFFE#;
6000 N REF0 !

PARAMETER G(LAVES_PHASE,VA:FE:FE;0) 298.15 +60724+6*GFEFCC#+4*GHSEFFE#;
6000 N REF0 !

PARAMETER G(LAVES_PHASE,FE:NB:FE;0) 298.15 -300000+79*T+8*GFEFCC#
+4*GHSEFFNB#; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(LAVES_PHASE,VA:NB:FE;0) 298.15 -150000+25*T+6*GFEFCC#
+4*GHSEFFNB#; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(LAVES_PHASE,FE:FE,NB:FE;0) 298.15 +80000+10*T; 6000 N REF0 !

TYPE_DEFINITION * GES A_P_D M2B MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !

PHASE M2B %* 2.667 .333 !

CONSTITUENT M2B :FE : B : !

PARAMETER G(M2B,FE:B;0) 298.15 -28980+2.47*T+.667*GHSEFFE#
+.333*GHSEFFBB#; 6000 N REF0 !

PARAMETER TC(M2B,FE:B;0) 298.15 +1018; 6000 N REF0 !

PARAMETER BMAGN(M2B,FE:B;0) 298.15 +1.91; 6000 N REF0 !

PHASE M3B2 % 2.6 .4 !

CONSTITUENT M3B2 :FE,NB : B : !

PARAMETER G(M3B2,FE:B;0) 298.15 -22800+6.3*T+.6*GHSEFFE#
+.4*GHSEFFBB#; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(M3B2,NB:B;0) 298.15 -64430-12.819923*T
+2.02*T*LN(T)-3E-04*T**2+.6*GHSEFFNB#+.4*GHSEFFBB#; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(M3B2,FE,NB:B;0) 298.15 -39500-6.8*T; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(M3B2,FE,NB:B;1) 298.15 +17000+31*T; 6000 N REF0 !

PHASE MU_PHASE % 4 1 2 6 4 !

CONSTITUENT MU_PHASE :FE,NB : FE,NB : FE : NB : !

PARAMETER G(MU_PHASE,FE:FE:FE:NB;0) 298.15 +GB#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,NB:FE:FE:NB;0) 298.15 +GB#+GC#-GA#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:NB:FE:NB;0) 298.15 +GA#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(MU_PHASE,NB:NB:FE:NB;0) 298.15 +GC#; 6000 N REF0 !

PHASE NB1B1 % 2.5 .5 !

CONSTITUENT NB1B1 :NB : B : !

PARAMETER G(NB1B1,NB:B;0) 298.15 -78710-11.01485*T
 +1.7*T*LN(T)-9.8E-05*T**2+.5*GHSERNB#+.5*GHSERBB#; 6000 N REF0 !

PHASE NB1B2 % 2.333 .667 !

CONSTITUENT NB1B2 :NB,VA : B,VA : !

PARAMETER G(NB1B2,NB:B;0) 298.15 -72700+5.5208822*T
 -1.1*T*LN(T)+9E-04*T**2+.333*GHSERNB#+.667*GHSERBB#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,VA:B;0) 298.15 +49578.11+12.000549*T
 +.667*GHSERBB#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,NB:VA;0) 298.15 +19693.62+14.037817*T
 +.333*GHSERNB#; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,VA:VA;0) 298.15 +20000; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,NB,VA:B;0) 298.15 -79000-4.99*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,NB,VA:B;1) 298.15 -8.5244632-2.3764576*T;
 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,NB:B,VA;0) 298.15 -89000-1.02*T; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,NB:B,VA;1) 298.15 +46064.74-.82062113*T; 6000
 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,VA:B,VA;0) 298.15 +19578.481; 6000 N REF0 !
 PARAMETER G(NB1B2,NB,VA:VA;0) 298.15 +28357.374; 6000 N REF0 !

PHASE NB2B3 % 2 .4 .6 !

CONSTITUENT NB2B3 :NB : B : !

PARAMETER G(NB2B3,NB:B;0) 298.15 -76320-15.8*T+2*T*LN(T)
+.4*GHSERNB#+.6*GHSERBB#; 6000 N REF0 !

PHASE NB3B4 % 2 .429 .571 !

CONSTITUENT NB3B4 :NB : B : !

PARAMETER G(NB3B4,NB:B;0) 298.15 -78780-14.76*T+2*T*LN(T)
+.429*GHSERNB#+.571*GHSERBB#; 6000 N REF0 !

PHASE NB5B6 % 2 .455 .545 !

CONSTITUENT NB5B6 :NB : B : !

PARAMETER G(NB5B6,NB:B;0) 298.15 -78740-14.4*T+2*T*LN(T)
+.455*GHSERNB#+.545*GHSERBB#; 6000 N REF0 !

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

!