

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

DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA VIA CALPHAD  
DO LÍQUIDO SUPER-RESFRIADO NO SISTEMA  
MO-NB-B COM O MODELO DE 2-ESTADOS

Thiago Takamura Yanaguissava

São Carlos - SP

2021



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

DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA VIA CALPHAD  
DO LÍQUIDO SUPER-RESFRIADO NO SISTEMA  
MO-NB-B COM O MODELO DE 2-ESTADOS

Thiago Takamura Yanaguissava

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: 134386/2019-1

São Carlos - SP

2021





**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**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Takamura Yanaguissava, realizada em 12/08/2021.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Witor Wolf (UFMG)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **DEDICATÓRIA**

À minha eterna esposa e ao meu primogênito

Dedico também aos amigos David, William, Jhonatan e Mateus por terem sustentado um afeto familiar, de compreensão e sem julgamentos em momentos tão desesperadores. Além disso, quero expressar minha admiração pelos professores Botta e Costa e Silva por toda a paciência e sabedoria durante este período difícil que o mundo e especificamente o Brasil passou.

## **VITAE**

Bacharel especialidade Polímeros (2019) em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar no Brasil, Master de Engenharia especialidade Materiais pela UGA na França (2018).



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos professores Botta e Costa e Silva, à Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM - UFSCar).

Agradeço ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 134386/2019-1.

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



*“A theory is more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended its range of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made on me. It is the only physical theory of universal content, which I am convinced, that within the framework of applicability of its basic concepts will never be overthrown.”*

*Albert Einstein*



## RESUMO

No presente trabalho, utilizaremos o software Thermo-Calc™ para modelar com o método CALPHAD, o líquido super-resfriado (LSR) que leva a formação de materiais vítreos metálicos. Esta pesquisa visa aprimorar a base de dados para cálculos termodinâmicos de LSRs no estudo computacional de materiais, especificamente de alguns subsistemas do sistema Fe-Mo-Cr-Nb-B, visto que sua aplicação como revestimento de vidro metálico combina de forma excepcional dureza, resistência à corrosão e resistência ao desgaste. Desse modo, dando continuidade ao trabalho de nosso grupo que modelou com os mesmos métodos e modelos o sistema Fe-Nb-B, descreveremos o molibdênio líquido através do modelo fenomenológico de 2-estados assim como os líquidos binários Mo-Nb e Mo-B.

**Palavras-chave:** CALPHAD; Mo-Nb-B; modelo de 2-estados; vidros metálicos; termodinâmica dos líquidos.



## ABSTRACT

### **CALPHAD Description of the Super-cooled Liquid from the Mo-Nb-B System with the 2-State Model**

In the present work, we will use the Thermo-Calc<sup>TM</sup> software to model with the CALPHAD method the super-cooled liquid (SCL) that leads to the formation of metallic vitreous materials. This research aims to improve the database for thermodynamic calculations of SCLs in the computational study of materials, specifically some subsystems of the Fe-Mo-Cr-Nb-B system, since its application as a metallic glass coating combines exceptionally hardness, corrosion resistance and wear resistance. Thus, continuing the work of our group that modeled the Fe-Nb-B system with the same methods and models, we will describe the liquid molybdenum through the 2-state phenomenological model as well as the binary liquids Mo-Nb and Mo-B.

**Keywords:** CALPHAD; Mo-Nb-B; 2-state model; metallic glass; thermodynamic of liquids



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	xi
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	1
1.1. Termodinâmica .....	4
1.2. Método CALPHAD .....	9
1.3. Simulação <i>ab initio</i> .....	14
1.4. Sólidos Amorfos.....	18
1.5. Dinâmica Molecular .....	22
1.6. Modelo de 2 Estados .....	24
2 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	31
2.1. Justificativa para o Sistema Fe-Nb-B-Mo.....	31
3 OBJETIVOS .....	35
4 EMBASAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....	37
4.1. Boro .....	39
4.2. Molibdênio.....	44
4.3. Líquidos Modelados em 2-Estados.....	47
4.3.1. Ferro-boro.....	47
4.3.2. Níóbio .....	50
4.3.3. Nb-B e Fe-Nb.....	51
4.4. Descrições do Sistema Quaternário .....	52
4.4.1. Sistemas Binários .....	52
4.4.1.1. Mo-B.....	52
4.4.1.2. Fe-Mo .....	53

4.4.1.3. Mo-Nb.....	54
4.4.2. Sistemas Ternários.....	54
4.4.2.1. Fe-Nb-B.....	54
4.4.2.2. Fe-Mo-Nb.....	56
4.4.2.3. B-Mo-Nb.....	57
4.4.2.4. B-Fe-Mo.....	61
5 MODELAMENTOS E DESCRIÇÕES.....	65
5.1. Modelamento do Mo líquido em 2-Estados.....	65
5.2. Modelamento dos líquidos binários com o Mo 2-st.....	69
5.2.1. Mo-Nb.....	69
5.2.2. Mo-B.....	73
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
6.1. Modelamento do Mo líquido em 2-Estados.....	77
6.2. Modelamento dos líquidos binários com Mo 2-st.....	80
6.2.1. Mo-Nb.....	80
6.2.2. Mo-B.....	82
6.3. Análise do ternário Mo-Nb-B com o líquido 2-st.....	86
6.4. Comentários finais.....	93
6.4.1. Sobre o sistema Fe-Mo-Nb-B.....	93
6.4.2. Sobre o modelo de 2-estados.....	94
7 CONCLUSÕES.....	95
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
ANEXO I.....	107

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Descrições termodinâmicas dos líquidos unários do Fe e do B (em J/mol) [16].</i>	49
<i>Tabela 2: Descrições dos parâmetros de interação para o líquido Fe-B (em J/mol) [21].</i>	49
<i>Tabela 3: Descrição termodinâmica do Nb líquido (em J/mol) [23].</i>	50
<i>Tabela 4: Descrições dos parâmetros de interação dos líquidos binários Nb-B e Fe-Nb (em J/mol) [26].</i>	51
<i>Tabela 5: Reações invariantes do sistema Mo-B calculados por Yang e Chang [55] e, em parênteses, os dados experimentais de Rudy [58].</i>	53
<i>Tabela 6: Reações invariantes do sistema Fe-Mo calculados por Rajkumar [56].</i>	54
<i>Tabela 7: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Yoshitomi [43].</i>	55
<i>Tabela 8: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Zou [54].</i>	56
<i>Tabela 9: Reações invariantes do sistema Fe-Mo-Nb calculadas por Zou [54].</i>	57
<i>Tabela 10: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Yamada [11].</i>	58
<i>Tabela 11: Reações invariantes do sistema Fe-Mo-Nb obtidas por Yamada [11].</i>	59
<i>Tabela 12: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Yang [52].</i>	61
<i>Tabela 13: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Takahashi [53].</i>	63
<i>Tabela 14: Reações invariantes do sistema Fe-Mo-B calculadas por Yang et al. [52] na coluna da direita e por Takahashi [53] na coluna da esquerda.</i>	64
<i>Tabela 15: Nova descrição termodinâmica do Mo líquido (em J/mol).</i>	68
<i>Tabela 16: Desvio padrão relativo entre dados embutidos e dados calculados na descrição ajustada via método CALPHAD.</i>	68
<i>Tabela 17: pontos experimentais obtidos da Figura 6 separados por referência bibliográfica. Dados de temperatura em Kelvin. Temperaturas com asterisco denotam dados utilizados com peso no ajuste da nova descrição. ...</i>	71
<i>Tabela 18: Nova descrição do líquido binário Mo-Nb</i>	72
<i>Tabela 19: Descrição do líquido binário Mo-B ajustada por Yamada [11] e Yang [55].</i>	73
<i>Tabela 20: Nova descrição do líquido binário Mo-B</i>	75



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma que representa o núcleo do método CALPHAD [9].	14
Figura 2: O diagrama de temperatura-volume específico para um líquido precursor de vidro [4].	20
Figura 3: Sinal do radiômetro de 0,8 $\mu\text{m}$ durante o resfriamento livre de uma gota de boro líquido [48].	42
Figura 4: Isotherma do sistema Mo-Nb-B a 1673K com pontos trifásicos, bifásicos e monofásicos caracterizados por difração de raios-X por Kuz'ma [62].	60
Figura 5: Curvas de comportamento entre 2 parâmetros de ajuste, A e B, diferenças entálpicas dos estados de Ågren descritas pela Equação 1-23 a partir de $T_m$ (em laranja) e pela Equação 1-26 a partir de $\Delta H_f$ (em azul) no plano B, $A \in R^2$ para o molibdênio.	65
Figura 6: Temperaturas liquidus e solidus para diferentes composições do sistema Nb-Mo obtidos por Kocherzhinskij e Vasilenko [60] e Rudy [61]. A linha sólida é a descrição de Xiong para o sistema [58].	70
Figura 7: Diagrama de fases do binário Mo-Nb calculada com a nova descrição.	72
Figura 8: Comparação de diagramas com descrições de líquido diferentes. Em azul, líquidos do SGTE com parâmetros binários ajustados por Yamada [11]. Em Laranja, líquidos modelados em 2-estados, boro de Ågren e molibdênio do presente trabalho, com os mesmos parâmetros binários ajustados por Yamada.	74
Figura 9: Comparação de diagramas com descrições de líquido diferentes. Em azul, líquidos do SGTE com parâmetros binários ajustados por Yamada [11]. Em Laranja, líquidos modelados em 2-estados, boro de Ågren e molibdênio do presente trabalho, com os parâmetros binários de Yamada modificados.	75
Figura 10: Comportamento térmico da $C_p Mo$ da nova descrição do líquido em 2-estados (em laranja), do líquido (em cinza claro) e do sólido BCC (em cinza escuro) do banco SGTE [22], e o líquido estudado via QMD por Minakov [50] (em amarelo).	77
Figura 11: Gráfico da entropia molar em função da temperatura do novo líquido modelado em 2-estados, do líquido e do sólido do banco de dados SGTE [22].	78
Figura 12: Gráfico da entalpia molar em função da temperatura do novo líquido modelado em 2-estados, do líquido e do sólido do banco de dados SGTE [22].	79

Figura 13: Gráfico da energia livre de Gibbs molar em função da temperatura do novo líquido modelado em 2-estados, do líquido e do sólido do SGTE [22].	79
Figura 14: Comportamentos à 2800K da entalpia molar em função da fração molar de Mo do líquido 2-st, do líquido e do sólido de Yamada [11].	81
Figura 15: Comportamentos à 2800K da entropia molar em função da fração molar de Mo do líquido 2-st, do líquido e do sólido de Yamada [11].	81
Figura 16: Comportamentos à 2800K da energia de Gibbs molar em função da fração molar de Mo do líquido 2-st, do líquido e do sólido de Yamada [11].	82
Figura 17: Comportamentos à 2300K da entalpia molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].	83
Figura 18: Comportamentos à 2300K da entropia molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].	83
Figura 19: Comportamentos à 2300K da energia de Gibbs molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].	84
Figura 20: Sobreposição de dois diagramas metaestáveis do sistema Mo-B, um calculado com o líquido modelado pelo SGTE [6] e o outro com o novo modelo de líquido.	85
Figura 21: Comportamentos à 600K da entalpia molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].	86
Figura 22: Isoterma do diagrama de fases ternário Mo-Nb-B à 1673K calculada com o novo banco de dados sobreposta aos dados obtidos por Kuz'ma [62].	87
Figura 23: Isotermas do diagrama de fases Mo-Nb-B à 2273K na região rica em boro sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja).	88
Figura 24: Isotermas do diagrama de fases Mo-Nb-B à 2673K sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja).	89
Figura 25: Isotermas do diagrama de fases Mo-Nb-B à 2773K sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja).	90
Figura 26: Projeções da liquidus do sistema Mo-Nb-B sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja). Ambas calculadas sem o parâmetro de interação ternária do líquido $LiqLMo, Nb, Bi = 0$ kJ/mol.	91

Figura 27: Projeções da liquidus do sistema Mo-Nb-B sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja). Ambas calculadas com parâmetro de interação ternaria do líquido proposta por Yamada [11],  $LiqLMo, Nb, Bi = -150$  kJ/mol. .... 92



# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Grande parte do objetivo da ciência dos materiais é compreender a matéria para melhorar os materiais existentes e projetar novos materiais. No campo de crescente importância da ciência computacional dos materiais, nossa meta é atingir esse objetivo por modelagem e simulação.

O genoma humano nos forneceu uma poderosa caixa de ferramentas com uma imensa capacidade de acelerar o desenvolvimento das ciências da vida. A ideia do genoma dos materiais é um esforço para desenvolver uma caixa de ferramentas que pode acelerar o desenvolvimento de novos materiais ou o aprimoramento de materiais. Essa caixa de ferramentas pode conter qualquer número de componentes, mas, por inspiração do genoma humano, houve um esforço especial para tornar as informações básicas mais facilmente disponíveis para os envolvidos no desenvolvimento de materiais. A informação termodinâmica é um exemplo e pode ser usada para prever a estrutura interna de um material a partir de sua composição química e seu histórico térmico. Uma quantidade imensa dessas informações já está disponível para os estados clássicos sólido e gasoso, ainda assim elas precisam ser avaliadas, compiladas e disponibilizadas por meio de bases de dados e softwares que possam lidar com aplicações e cálculos complexos. O objetivo da abordagem do CALPHAD tem sido contribuir para o desenvolvimento de tais ferramentas [1]. A termodinâmica dos estados líquidos e viscoelásticos ainda não possuem uma teoria completamente desenvolvida e de comum acordo pela academia.

Espera-se que algum dia o genoma dos materiais evolua de um grande banco de dados para um algoritmo de simulação que opere eficientemente a partir de modelamentos feitos sobre a matéria e suas reações, conciliando, com imprecisão inerente, as estruturas atômicas com as propriedades macroscópicas da matéria, dela observaremos e obteremos dados de estruturas em equilíbrio, em meta-equilíbrio ou congeladas apenas escolhendo a composição e o histórico

de condições externas. Aos leitores mais familiarizados com métodos de simulação de materiais, me refiro à uma plataforma que integre *ab initio*, descrições termodinâmicas (CALPHAD) e parâmetros cinéticos (mobilidade, relaxação). A aproximação é inevitável neste cálculo, não só pela ausência de modelos atomísticos mais precisos e abrangentes, mas também pela impossibilidade em se computar todas interações quânticas que ocorrem dentro de qualquer sólido macroscópico, ou mesmo microscópico se este não for idealmente cristalino. Mas é fato que da superposição de diversos estados quânticos, em algum tempo apenas um estado mesoscópico se formará, com uma estrutura específica, com propriedades específicas e assim, a partir de pequenos campos homogêneos de propriedades em meta-equilíbrio, idealmente, será possível prever propriedades macroscópicas da matéria condensada (sólido, líquido e viscoelástico).

Permeando as teorias utilizadas neste trabalho, buscaremos nesta primeira seção resumir parte do amplo campo da ciência computacional dos materiais, de modo a esclarecer superficialmente alguns dos muitos métodos e modelos utilizados neste campo que ainda está longe de gerar um algoritmo holístico idealizado no parágrafo anterior, mas que vem computando cada vez melhores compreensões e previsões sobre a termodinâmica da matéria condensada. De qualquer forma, os procedimentos básicos da ciência computacional dos materiais serão os mesmos e podem ser listados da seguinte forma [2]:

- Defina o que calcular;
- Crie um modelo que represente o sistema real corretamente;
- Selecione as regras relevantes (mecânica clássica, mecânica quântica, teorias, algoritmos, etc.);
- Selecione um código/módulo/programa/pacote para fazer o trabalho para o sistema;
- Execute a simulação ou o modelo, analise os resultados e refine a execução em condições melhor definidas;

- Produza dados e compare-os com os dados relatados por outros estudos e experiências relevantes.

Em resumo, estaremos descrevendo um fenômeno real no universo virtual de nossa simulação de maneira simplificada e bem controlada. Entre essas etapas, a última não deve ser subestimada. A relevância dos resultados da simulação é derivada de situações um tanto idealizadas e, portanto, deve ser examinada criticamente usando dados experimentais.

Hoje, podemos simular pequenos condensados de matéria com uma enorme quantidade de informações físicas para predição sobre tal limitado e complexo universo. Vale ressaltar que toda simulação é limitada, isto é, possui condições sobre o que ela descreve, perante a resolução em que faremos os cálculos e sobre o poder computacional necessário para simulá-la, de modo que nosso campo de estudos vem sendo ampliado no último meio século concomitante ao avanço tecnológico dos microprocessadores, peça central no poder computacional das máquinas.

O que simular ou como descrever nosso objeto/interação, é a pergunta inicial de qualquer simulação e nos deparamos com um problema fundamental da ciência: nossos modelos explicam somente alguns fenômenos da natureza dentro de certas condições e dentro de algumas escalas limitadas, e não tudo ao mesmo tempo, ou seja, os modelos se tornam inconsistentes para fora de suas condições. Portanto, parte fundamental da ciência computacional dos materiais é, a partir de um objeto/interação numa dada escala, definir quais modelos teóricos que descrevem tais objetos/interações numa dada extensão de escala, temperatura e pressão, numa dada atmosfera e gravidade, ou seja, as condições de experimentação e simulação e a partir de então, ajustando modelos com dados experimentais, avaliar finalmente o poder preditivo da simulação.

Dentre as teorias e métodos de cálculo e simulação que abordaremos a seguir está a descrição da estabilidade da matéria a partir da teoria termodinâmica para o cálculo de diagramas de fases como é feito no método

CALPHAD. Também abordaremos de forma sucinta o campo que estuda o universo na escala atômica e subatômica, a mecânica quântica cujo modelo atômico de Schrödinger é base para dois métodos computacionais de simulação: o *ab initio* ou método em primeiros princípios para sólidos cristalinos e o QMD, simulação de dinâmica molecular quântica para líquidos, visto que ambas simulações hoje contribuem para atualizar modelos de descrições termodinâmicas. Por fim apresentaremos o modelo que utilizaremos para atualizar a descrição do líquido nas bases de dados termodinâmicas.

### 1.1. Termodinâmica

A termodinâmica é o campo das ciências naturais que estuda a estabilidade energética das formas da matéria e se é possível a transformação entre elas, sendo matéria, em seu sentido mais amplo, tudo aquilo que é formado por átomos. A energia interna de um sólido pode ser modelada a partir de suas partículas, suas interações e suas configurações. Entretanto a termodinâmica descreve um sistema através da perspectiva oposta, isto é, a partir de fenômenos macroscópicos, ou mais especificamente a partir da lei da conservação de energia.

Um sistema termodinâmico é definido como um conjunto de matéria e radiação confinada num espaço por paredes de permeabilidade definida e que a separam de seus arredores. Dessa forma, um sistema colocado dentro de um novo conjunto de arredores se transformará espontaneamente até exaurir sua capacidade de transformação. O estado final e de descanso do sistema estará em equilíbrio consigo mesmo e com seus arredores [3].

A primeira lei da termodinâmica, ou lei da conservação de energia, afirma que a energia total do universo, ou de um sistema isolado, não pode se alterar para qualquer processo que nele ocorra. Assim, um sistema que performa uma

quantidade de trabalho,  $\delta W$ , sobre seus arredores e recebe uma quantidade de calor,  $\delta Q$ , é definido como tendo sofrido uma mudança de energia interna,  $dU$ . Portanto, a Equação 1-1 descreve a primeira lei da termodinâmica.

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-1 \end{array}$$

Note a diferença de notação nas derivadas para funções de estado ( $d$ ), propriedades do sistema cujo valor depende da atual condição do sistema e não de como o sistema chegou àquela condição, e para variáveis de processo ( $\delta$ ), quantidades que possuem significado apenas para sistemas em mudança, seus valores para um processo dependem explicitamente do caminho, i.e., a sequência específica de estados atravessados [3].

A Equação 1-2 define trabalho a partir da variação de volume,  $V$ , frente a uma pressão externa,  $P_{ext}$  :

$$W = - \int_{V_0}^V P_{ext} \cdot dV \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-2 \end{array}$$

A termodinâmica define capacidade calorífica,  $C$ , de um sistema como a capacidade com que o sistema varia a temperatura através de um fluxo de calor, desse modo, a Equação 1-3 descreve a capacidade calorífica como:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-3 \end{array}$$

Considerando um sistema adiabático, é interessante definirmos uma segunda função de estado, a entalpia,  $H$ , definida pela Equação 1-4 como:

$$H \equiv U + PV \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-4 \end{array}$$

derivando em função da temperatura e substituindo com a 1ª lei e com a definição de trabalho obtemos a Equação 1-5:

$$\frac{dH}{dT} = \left( \frac{\delta Q}{dT} - P \frac{dV}{dT} \right) + P \frac{dV}{dT} - V \frac{dP}{dT}$$

*Equação*  
1-5

isto é, a capacidade calorífica adiabática é definida pela Equação 1-6 como:

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

*Equação*  
1-6

De modo que, enquanto a variação de energia interna é mais fácil de ser calculada, a variação de entalpia é uma quantidade termodinâmica de fácil medição através da calorimetria diferencial de varredura (DSC, *differential scanning calorimetry*) onde a partir de fluxo de calor e de pressão constantes, se observa quanto o sistema absorve ou cria calor, tal capacidade integrada em função da temperatura é a variação de Entalpia do processo.

Uma terceira função de estado é definida no teorema de Carnot-Clausius, ou segunda lei da termodinâmica, como entropia,  $S$ , e ela é dada pela Equação 1-7:

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

*Equação*  
1-7

onde um processo reversível é definido como um processo de sucessivos estados de equilíbrio, ou seja, interações diferenciáveis com seus arredores (processos externos) cujos componentes dissipativos tendem a zero e conseqüentemente a força motriz para transformações também tende a zero. Processos reais são irreversíveis e, portanto, espontâneos. Assim, a segunda lei afirma que qualquer mudança de estado adiabática e reversível não altera a entropia do processo, além disso, qualquer processo adiabático e irreversível sempre aumenta a entropia do sistema. Em outras palavras, o aumento de entropia mede o grau de irreversibilidade do processo.

Mais de um século após Carnot e Clausius, Plank, a partir da termodinâmica estatística, correlacionou o conceito de entropia como o número

de microestados possíveis num dado macroestado. Portanto, a segunda afirmação desta 2ª lei pode ser fenomenologicamente compreendida pela direção de transformação do sistema, ou seja, a máxima entropia de um sistema, ou o número máximo de microestados dentro um macroestado, caracteriza o estado de equilíbrio do sistema. Em outras palavras, a segunda lei afirma que a natureza tem uma direção própria e natural de mudança no tempo.

Assim, a variação de entropia de um sistema pode ser escrita com a soma da variação de entropia criada por um processo interno ( $dS_{IP}$ ) que é sempre positiva se tal processo for espontâneo.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + dS_{IP} \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-8 \end{array}$$

Combinando com a primeira lei, obtemos:

$$TdS = dU + PdV + TdS_{IP} \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-9 \end{array}$$

e reescrevendo, temos:

$$\begin{aligned} -TdS_{IP} &= dU + PdV \pm VdP - TdS \pm SdT \\ &= d(U + PV - ST) - VdP + SdT \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-10 \end{array}$$

Aqui podemos definir a última função de estado utilizada nesta tese. A quantidade chamada energia livre de Gibbs,  $G \equiv H - ST$ , é atrelada à energia do sistema (com relação à formação, vibração e configuração) e à espontaneidade de transformação da mesma quando comparada a outra forma de sistema.

Introduzindo a nova função de estado na segunda parte da Equação 1-10, obtemos:

$$dG = VdP - SdT - TdS_{IP} < VdP - SdT \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-11 \end{array}$$

onde podemos observar que a variação de energia livre à pressão e temperatura constantes é sempre negativa se o processo interno for espontâneo. Portanto, um sistema fora do equilíbrio e com condições cinéticas favoráveis para um mecanismo de transformação sempre tende a reduzir sua energia livre para se metaestabilizar ou se estabilizar num mínimo local ou global de energia, respectivamente.

Dada uma variável interna,  $\chi$ , o equilíbrio é obtido minimizando  $G$  com  $P$  e  $T$  constantes.  $\chi$  representa a extensão de um processo interno a um sistema mantido sob pressão e temperatura constantes. Diferente de variáveis externas que podem ser controladas de fora, uma variável interna pode mudar espontaneamente até mesmo num sistema completamente isolado. Começando em  $\chi = 0$  a energia livre de Gibbs decresce enquanto o processo ocorre até  $\chi_{eq}$  onde, então, a energia não consegue mais ser reduzida. Se o sistema inicialmente se encontra em  $\chi > \chi_{eq}$ , então o processo ocorre espontaneamente na direção oposta [4]. Assim, podemos definir a grandeza força motriz,  $D$ , que reflete a variação da energia livre com a variação da extensão de um processo interno e irreversível sob pressão e temperaturas constantes.

$$D = - \left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T} = T \frac{dS_{IP}}{d\chi} \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-12 \end{array}$$

reescrevendo a Equação 1-11 com a força motriz, obtemos:

$$dG = VdP - SdT - Dd\chi \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-13 \end{array}$$

Observe que em dois casos não haverá processos espontâneos: primeiro, quando o processo for reversível e, portanto, com sucessivos estados de equilíbrio infinitamente lentos com  $D = 0$ ; e segundo, quando  $d\chi = 0$  onde o processo estará congelado, i.e., a temperatura é baixa o suficiente para que a taxa do processo interno seja praticamente nula.

Por fim, a partir do conhecimento termodinâmico de uma fase pode-se obter importantes propriedades constitucionais deste material em questão como capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmica, compressibilidade isotérmica, temperaturas de transformações, calores latentes, entre outras. E a partir do conhecimento de duas fases pode-se prever, caso existam, em quais condições termodinâmicas a transformação de uma em outra é espontânea. Entretanto, somente a espontaneidade energética não consolida uma transformação, visto que o tempo é um fator limitante e que rege os mecanismos de transformação. Tais estudos pertencem ao campo da cinética de transformações que utiliza a termodinâmica ou as forças motrizes como referência, ou seja, para onde um sistema tende a progredir visando reduzir sua energia livre de Gibbs.

As condições cinéticas são fatores determinantes na formação de fases metaestáveis, elas são condições de desfavorecimento nas mobilidades atômicas que levam o sistema a um mínimo de energia livre local, sendo o caminho para um mínimo local mais “rápido” do que para o mínimo global. A metaestabilidade pode ser de natureza composicional (soluções supersaturadas), estrutural (compostos intermetálicos, líquidos super-resfriados, fases amorfas) ou morfológica e topológica (nanocristais, dispersão interfásica).

## **1.2. Método CALPHAD**

O conhecimento termodinâmico de um sistema é estritamente necessário no desenvolvimento de materiais assim como em qualquer análise de transformações que um material pode passar. Dentre as informações termodinâmicas mais importantes estão os diagramas de fases que por muito tempo foram obtidas de forma laboriosa através de inúmeras análises térmicas e caracterizações estruturais para cada composição do sistema, trabalho que

crece exponencialmente com o aumento de elementos ou componentes do sistema estudado.

Hoje, o conhecimento termodinâmico de uma fase pura ou estequiométrica se resume ao seu modelamento energético, uma descrição matemática do comportamento de sua energia livre de Gibbs em função da temperatura e da pressão. A partir de uma única descrição se obtém todas propriedades termodinâmicas da fase em qualquer temperatura ou pressão dentro do espectro abrangido pelo modelo. E a partir das descrições de duas ou mais fases pode se verificar a existência e as condições de equilíbrio entre si, ou seja, as condições termodinâmicas para que uma se transforme na outra. Portanto, um banco de dados com as descrições energéticas de cada fase estável que um sistema pode apresentar, podemos calcular qualquer diagrama de fases ou propriedades deste sistema.

Assim, em primeiro momento, o método computacional de cálculo de diagramas de fase (CALPHAD, *Calculation of Phase Diagrams*) é um código que faz os cálculos de propriedades baseado nas descrições energéticas de cada fase presente no banco de dados que está sendo utilizado. O método foi estabelecido por Kaufman e Bernstein [5] em 1970 na publicação de seu livro, fornecendo as características gerais do método, incluindo a listagem de programas de computador para o cálculo de sistemas binários e ternários.

Kaufman definiu o conceito de estabilidade de rede (*lattice stability*), que equaciona uma energia de Gibbs de formação para todas possíveis estruturas cristalinas de um elemento A, mesmo para estruturas que não são estáveis para aquele elemento puro.

$$G_A^\alpha - G_A^\beta = a + bT$$

Equação

1-14

Tal propriedade possui relevância visto que muitos elementos podem se dissolver em estruturas onde não são estáveis quando puros. Por exemplo,

cromo puro nunca é estável em estrutura FCC, mas para o cálculo de ligas multicomponentes, como pode ocorrer na dissolução de Cr em Fe-FCC, Ni-FCC ou Pt-FCC, é necessário que um elemento tenha a mesma estabilidade de rede quando dissolvido em cada fase em todos estes sistemas binários.

Em alguns casos Kaufman pode estimar a temperatura de fusão de uma estrutura instável extrapolando a curvas liquidus e solidus de diagramas binários até o membro terminal puro. Assim, junto com uma entropia de fusão estimada, Kaufman organizou o primeiro banco de dados de descrições energéticas para alguns sistemas unários.

Finalizando um desenvolvimento de quase 10 anos em 1991, Dinsdale organizou a segunda geração do banco de dados de descrições energéticas para sistemas unários e suas fases condensadas que foi bem estabelecida, revisada e compilada pelo grupo SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) [6]. A maioria dos valores de estabilidade da rede de Kaufman foram mantidos. A segunda geração incluiu também dados de capacidade calorífica na descrição de elementos puros. As capacidades caloríficas não são tão importantes para calcular diagramas de fase visto que eles são calculados a partir da diferença de energia de Gibbs entre as fases, que geralmente são lineares com a temperatura, mas uma exceção importante é o Fe, onde a transição magnética em BCC cria uma grande diferença não linear na capacidade calorífica para as estruturas FCC, HCp e BCC. A inclusão de dados de capacidade calorífica tornou os bancos de dados CALPHAD úteis para muitas outras aplicações em modelagem de processos, simulações de transformações de fase, conversão de energia, etc.

Assim, outro componente essencial na descrição energética de uma fase é a contribuição magnética caso algum elemento tenha momento magnético [7].

O método CALPHAD calcula a energia de uma solução sólida substitucional a partir do modelo de solução ideal, composto pelas descrições energéticas de suas fases puras (na mesma estrutura cristalina, i.e., estabilidade

de rede) e pela contribuição entrópica da mistura ideal (derivada da termodinâmica estatística). Contudo, o modelo ideal não reflete a realidade física das soluções pois não considera as interações entre cada elemento e suas contribuições energéticas, tal componente da descrição de solução sólida substitucional é chamado de energia livre de Excesso,  ${}^E G_m^\Phi$ . Assim podemos descrever a energia de uma solução sólida substitucional entre átomos A e B de uma fase  $\Phi$ , como:

$$G_m^{\Phi,A,B} = x_A G_m^{\Phi,A} + x_B G_m^{\Phi,B} + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + {}^E G_m^\Phi \quad \text{Equação 1-15}$$

A energia livre de excesso de uma fase  $\Phi$  é calculado através do polinômio de Redlich-Kister em função dos parâmetros de interação  ${}^k L^\Phi$  e das concentrações de cada elemento,  $x$ , em cada subrede do modelo de subredes que descreve a fase. A Equação 1-16 descreve o polinômio de Redlich-Kister para a energia livre de excesso [8]. Dessa forma, o cálculo energético destas soluções sólidas necessita da descrição de algumas fases que não necessariamente existem nas condições ambientes, por exemplo boro puro BCC visto que esta é a forma que ele toma quando soluto numa solução sólida substitucional com o molibdênio BCC ou nióbio BCC. Assim, caso exista uma solução sólida substitucional, também estará descrito nas bases de dados os parâmetros de interação entre os possíveis elementos intercambiáveis numa mesma subrede.

$${}^E G_m^\Phi = x_A x_B \sum_{k=0}^n {}^k L^\Phi (x_A - x_B)^k \quad \text{Equação 1-16}$$

A principal função para a qual a ferramenta CALPHAD foi criada está em ajustar os parâmetros de interação,  ${}^k L^\Phi$ . A este processo, por falta de tradução, chamaremos de assessment, processo de ajuste ou simplesmente, “otimização”. O assessment, a partir do método CALPHAD, ajusta em função da temperatura qualquer equação de um banco de dados, seja ela parâmetro de interação ou

descrição energética de uma fase, através da análise regressiva do modelo apresentado com dados termodinâmicos experimentais. Desse modo, ao se adicionar um elemento ao sistema, as descrições de fases e interações do sistema original permanecem intactas enquanto se adiciona as descrições das novas fases, dos novos parâmetros de interação entre o novo elemento e o sistema original e dos novos parâmetros de interação entre os elementos do sistema original e as novas fases. O método CALPHAD economiza tempo e experimentos principalmente na obtenção das propriedades termodinâmicas de sistemas com muitos componentes.

Vale destacar que muito se denota na literatura sobre o processo crítico do assessment, pois uma vez ajustado os parâmetros, é necessária uma análise crítica das propriedades termodinâmicas com a nova descrição comparadas aos dados experimentais embutidos ou não no ajuste. Isso se deve ao fato que durante a análise regressiva para obtenção dos parâmetros, diversos mínimos de erros são possíveis, isto é, estipulado um erro global mínimo, diversas soluções são possíveis. A análise crítica perpassa uma série de processos de ajuste e reajuste de um ou mais parâmetros até a chegada de uma descrição que contemple razoavelmente os dados experimentais. A Figura 1 representa esquematicamente como funciona o método CALPHAD.

Thermo-Calc™ é um software comercial de abrangente utilização na indústria e na academia para cálculos e assessments via método CALPHAD. A empresa também vende as bases de dados de sistemas complexos como para ligas ferrosas, ligas de alta entropia, entre outras. Entretanto, apesar de referenciadas as pesquisas e os artigos utilizadas para construção de cada base de dados, não é possível acessar a base de dados privada, ou seja, não é possível ler ou editar as descrições energéticas da base de dados. Todas bases de dados do Thermo-Calc™ utilizam as descrições energéticas de sistemas unários do grupo SGTE [6], de modo que tais descrições são as fundações das bases de dados que descrevem sistemas mais complexos. O Thermo-Calc™

também possibilita o ajuste de descrições e modelos (assessment) através do submódulo *Parrot* em seu algoritmo.

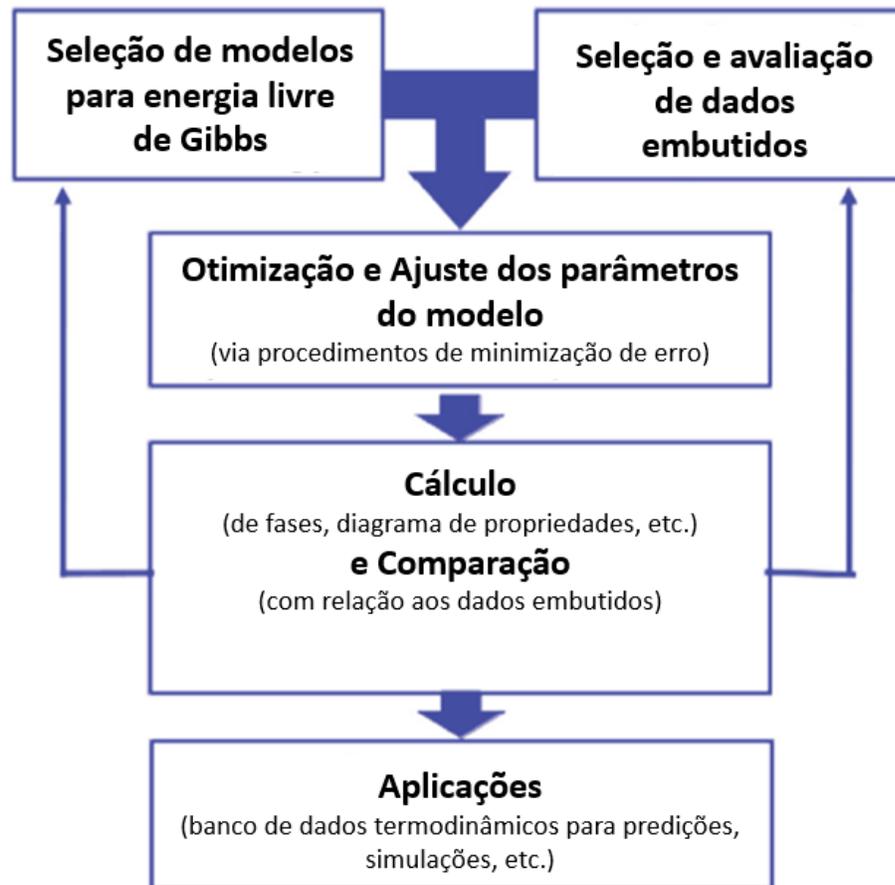


Figura 1: Fluxograma que representa o núcleo do método CALPHAD [9].

### 1.3. Simulação *ab initio*

A simulação quântica *ab initio*, ou cálculos com primeiros princípios, para química do estado sólido é uma técnica de simulação que se estrutura a partir da teoria do funcional de densidade (DFT, *density functional theory*) para obter quaisquer propriedades puramente energéticas de um sólido a partir de sua estrutura, das constantes fundamentais e de modelos de comportamento de

elétrons, de íons e de suas interações, ou seja, partindo apenas de cálculos teóricos dos primeiros princípios da atomística.

O problema que a DFT analisa ou busca resolver é o estado fundamental do sistema (*ground-state*), ou seja, aquele que minimiza o funcional de energia do sistema. A aproximação de Born-Oppenheimer, considera que os íons (núcleos) não se movimentam na mesma escala temporal que os elétrons e que estas partículas podem ser desacopladas matematicamente por um produto. De modo que ao se calcular o estado fundamental dos elétrons se obtém através desta aproximação o estado fundamental dos íons e conseqüentemente, a distância interatômica e a energia interna do sistema.

Todo o campo da teoria do funcional da densidade se apoia em dois teoremas matemáticos fundamentais provados por Kohn e Hohenberg e na derivação de um conjunto de equações por Kohn e Sham em meados da década de 1960. O primeiro teorema, provado por Hohenberg e Kohn, é: *A energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade de elétron*. Infelizmente, embora o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn prove rigorosamente que existe um funcional da densidade do elétron que pode ser usado para resolver a equação de Schrödinger, o teorema não diz nada sobre como o funcional é realmente descrito. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn define uma propriedade importante do funcional: *a densidade de elétron que minimiza a energia do funcional geral é a densidade real de elétron correspondente à solução completa da equação de Schrödinger*. Se a “verdadeira” forma do funcional fosse conhecida, então poderíamos variar a densidade de elétron até que a energia do funcional fosse minimizada, resultando assim na densidade correspondente à solução. Este princípio variacional é usado na prática com formas aproximadas do funcional [10].

Assim como o operador hamiltoniano deve representar os potenciais no sistema que atuam sobre e a partir de uma função de onda, o funcional total de energia deve representar para uma densidade de elétrons, a energia total do

sistema. Logo, existem termos já conhecidos para este funcional total: as energias cinéticas dos elétrons, suas energias de interação com o campo elétrico fixo dos íons e suas energias de repulsão entre si. Contudo, precisamos também de um termo que denote todas as interações da mecânica quântica entre os elétrons, tal termo, denominado funcional de correlação e cambio  $E_{xc}[\{\psi_i\}]$  (*exchange-correlation functionals*), não é conhecido e precisa ser aproximado. As duas aproximações mais simples para o funcional XC são por aproximação através da densidade local de elétrons (LDA, *local density approximation*) ou por aproximação de gradiente generalizado (GGA, *generalized gradient approximation*) que se utiliza dos gradientes de densidade de elétrons.

Outro método de aproximação revolucionário do final da década de 70 foi a criação dos pseudopotenciais (PP) que aproximam num potencial único os elétrons que não fazem parte da camada de valência do átomo, reduzindo drasticamente o número de elétrons que precisam ser computados na simulação. Como esperado, cada elemento possui um pseudopotencial único que atualmente é tabelado num banco de dados geralmente comercial, por exemplo do software VASP<sup>TM</sup> (*Vienna ab initio Simulation Package*).

As simulações *ab initio* continuaram a se desenvolver nas décadas seguintes com a introdução do método da onda plana linearizada e aumentada (LAPW, *linearized augmented plane wave*) que depois evoluiu para o método em potencial total (*Full-potential LAPW*). Neste método, elétrons ligados aos núcleos e elétrons de valência na região intersticial são separados por uma esfera. Metaforicamente, é como se fossem passas num pudim de passas. A função de onda dos elétrons ligados ao núcleo é expressa pelo produto da função harmônica esférica e da função radial. Já a função de onda dos elétrons de valência é desenvolvida por uma onda plana, de modo que ambas as funções são conectadas continuamente nas interfaces do “pudim de passas”. Utilizando este método é necessário definir um índice de precisão do cálculo conhecido pelo produto adimensional de  $R \cdot k_{max}$ , em que  $R$  é o menor raio do “pudim de passas”

e  $k_{max}$  é o vetor de onda de corte do conjunto de base de onda plana, juntos eles correspondem a uma energia de corte que define a separação entre os elétrons de valência e os elétrons ligados aos núcleos [11].

As simulações *ab initio* vêm sendo desenvolvida desde os anos 70, quando a química quântica molecular e as simulações em mecânica quântica de sólidos ainda caminhavam de forma separada. Décadas de desenvolvimento em novos modelos, em aproximações sofisticadas, em eficiência de algoritmos, somadas à evolução da capacidade computacional, foram necessárias para que tal simulação chegasse ao patamar atual de boa coerência com dados experimentais. Ainda assim, vale ressaltar que os cálculos da DFT não são soluções exatas da equação completa de Schrödinger visto que o funcional exato para o qual o teorema de Hohenberg-Kohn se aplica não é conhecido e, portanto, existe uma incerteza intrínseca entre as energias calculadas pela DFT e as verdadeiras energias do estado fundamental da equação de Schrödinger. Em muitas situações, não há uma maneira direta de estimar a magnitude dessa incerteza além de comparações cuidadosas com medições experimentais [10].

Dito isso, muitos grupos de pesquisa vêm trabalhando com uma integração dos resultados obtidos por simulações *ab initio* e o método CALPHAD utilizando cálculos de entalpias de formação à zero kelvin, que hoje são muito consistentes, para o modelamento termodinâmico destas fases. Tal integração vem se mostrando muito útil no cálculo de estruturas com solução sólida ou estruturas metaestáveis, por exemplo, em membros terminais de fases intermetálicas como será abordado em algumas referências da seção 4.4.

#### 1.4. Sólidos Amorfos

A forma, ou fase, mais estável de um material sólido, geralmente, é uma estrutura cristalina, porém, o resfriamento abrupto de um líquido dificulta a mobilidade atômica para a formação de tais estruturas termodinamicamente estáveis, assim o líquido não passa por uma transformação de fase na temperatura de solidificação, e denominamos tal fase viscoelástica e metaestável como líquido super-resfriado (LSR) que pode ou formar um sólido amorfo ou se cristalizar. Tal sólido amorfo possui a estrutura do líquido, porém com os átomos “congelados”, ou seja, ele é homogêneo, não possui uma estrutura com simetria translacional e são denominados comumente de vidros ou materiais vítreos.

Os sólidos amorfos são termodinamicamente fora do equilíbrio, porém, com a mobilidade atômica impossibilitada, os átomos ficam congelados nesta estrutura amorfa. A força motriz para uma transformação espontânea existe, no entanto, a temperatura é baixa o suficiente para reduzir a zero, em tempos experimentais, a taxa do processo interno. Dessa forma, dada uma energia térmica mínima que possibilite a mobilidade atômica, todos sólidos amorfos relaxam, caminhando em direção à estrutura de LSR (equilíbrio interno, fase metaestável) e, depois, possivelmente à cristalização [12].

A classe mais famosa destes materiais são os vidros à base de silicatos, primeiramente datados entre 2500 A.C. a 4000 A.C., já os metais vítreos foram reportados a partir de 1960, sendo necessárias taxas de resfriamento ainda mais abruptas ( $10^5$  a  $10^{12}$  K/s) quando comparadas às cerâmicas ( $10^0$  a  $10^6$  K/s). Altas taxas de resfriamento podem ser obtidas por técnicas como fusão a laser e *melt spinning*. Além disso, métodos de processamento alternativos estão se tornando cada vez mais disponíveis para produzir vidros metálicos, como: (i) fusão sem recipiente, na qual um campo acústico ou eletrostático mantém uma certa quantidade de fundido flutuando na atmosfera, livre de contato com paredes de

cadinhos ou impurezas sólidas que, de outro modo, poderiam desencadear a cristalização; (ii) métodos de alta energia, como moagem de alta energia, em que esferas duras são violentamente chocadas contra uma mistura de pó que é sinterizada sem cristalizar; (iii) amorfização de cristais por partículas de alta energia ou pela aplicação lenta de altas pressões a temperaturas abaixo da liquidus, entre outros métodos [13].

Sabe-se que propriedades termodinâmicas de materiais vítreos, como volume específico ou entropia configuracional, dependem do histórico térmico. Os sólidos amorfos possuem uma faixa de temperaturas chamada região de transição vítrea, que delimitam o estado vítreo, estrutura amorfa congelada, do estado de líquido super-resfriado, tal transição é verificada pelo aumento de várias ordens de grandeza na viscosidade do material, de forma que a temperatura de transição, chamada temperatura fictícia, varia com, além das condições termodinâmicas, a taxa de resfriamento do líquido [12]. A Figura 2 ilustra um comportamento padrão na formação de vidros através da variação de uma propriedade termodinâmica (volume específico, entropia ou  $C_p$ ) do LSR com o resfriamento em duas taxas diferentes, formando um vidro mais denso na temperatura fictícia 1 ( $T_{f,1}$ ) com uma taxa de resfriamento mais lenta e formando um vidro menos denso na temperatura fictícia 2 ( $T_{f,2}$ ) com uma taxa de resfriamento mais rápida.

Existe um debate de longa data na academia sobre a existência de uma real transição termodinâmica por trás da formação de vidros, i.e., durante a transição vítrea na temperatura fictícia, visto que tais dependências cinéticas nas propriedades dos vidros parecem impossibilitar uma descrição de estabilidade termodinâmica para o sólido amorfo. Vale repetir que vidros não são materiais internamente em equilíbrio termodinâmico.

Entretanto, a proposta discutida no presente trabalho modela o precursor dos sólidos amorfos, o líquido super-resfriado, fase metaestável que se resfria num processo reversível, em equilíbrio, e que idealmente nunca passa por uma

transição vítrea, talvez atingindo o estado de amorfo ideal, um estado hipotético da matéria que com o avanço das simulações computacionais voltou na última década a ser debatido pela comunidade científica.

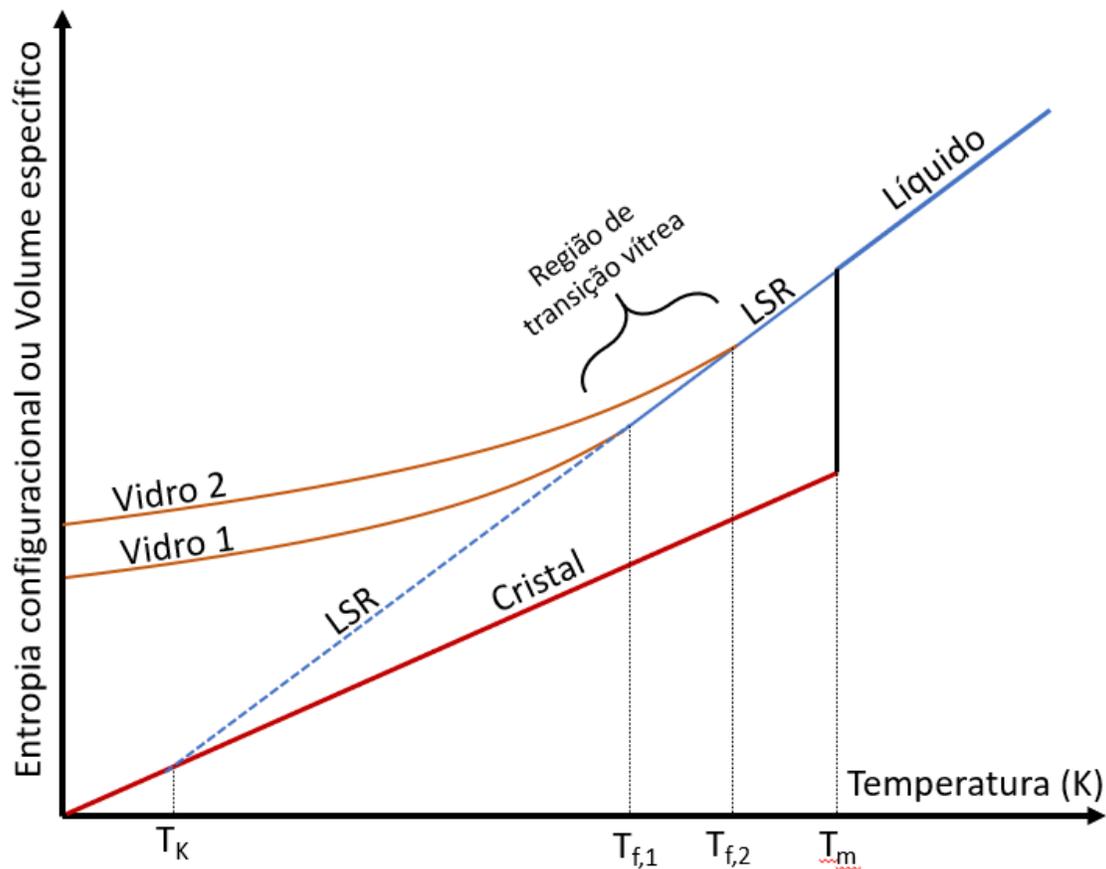


Figura 2: O diagrama de temperatura-volume específico para um líquido precursor de vidro [4]

Kauzmann apontou sobre o problema que se o LSR pudesse ser resfriado a temperaturas muito baixas e a cristalização fosse evitada, um paradoxo ocorreria quando a entropia do LSR se tornasse menor que a do estado cristalino padrão, visto que a estrutura cristalina corresponde ao mínimo global de energia no espaço configuracional. No entanto, como ilustrado na Figura 2, em sistemas reais ocorre uma transição vítrea a temperaturas acima da

temperatura de Kauzmann ( $T_K$ ) e o paradoxo nunca é atingido. Na Figura 2, o LSR é representado pela curva em azul abaixo da  $T_m$ , a parte pontilhada representa a extrapolação do LSR para configurações ainda mais estáveis até que, segundo alguns autores [14], um amorfo ideal poderia ser formado frente a uma transição vítrea ideal na temperatura de Kauzmann ou próxima a ela. Royall et al. fez uma extensa revisão dos avanços tanto experimentais quanto computacionais na compreensão de tal estado hipotético, ressaltando de forma inconclusiva a dificuldade de se medir as dinâmicas em materiais neste estado ultra super-resfriado [14].

Um bom modelamento do líquido super-resfriado permite localizar nos diagramas de fase regiões onde a amorfização é favorecida, visto que as regiões de baixa temperatura *liquidus* são indicativos de uma boa habilidade de formação de vidros (*GFA, glass formation ability*) [15]. Além disso, uma boa descrição do líquido permite o cálculo da força motriz para sua transformação em fases (descritas) estáveis ou metaestáveis, o que poderia predizer a nucleação destas fases durante um tratamento térmico do sólido amorfo.

Vale destacar que devido ao caráter não direcional da ligação metálica, a transformação do LSR metálicos em estruturas cristalinas ou quase-cristalinas é muito mais espontânea quando comparadas às cerâmicas, o que explica a necessidade de maiores taxas de resfriamento para formação de metais vítreos. Outra consequência direta da necessidade de altas taxas de resfriamento para formação de metais vítreos é a limitação no tamanho das amostras produzidas, sendo sua forma mais comum, os filmes finos obtidos por deposição ou fitas de algumas dezenas de microns obtidos por solidificação rápida. A forma em bulk, hoje, chega a alguns centímetros. Os metais vítreos são altamente instáveis, passando por processos secundários de relaxamento estrutural que ocorrem em temperaturas consideravelmente abaixo do intervalo de transição vítrea [16].

## 1.5. Dinâmica Molecular

A fim de analisar os movimentos atômicos do LSR para a formação de um vidro ou de um amorfo ideal, algumas pesquisas recentes recorreram às simulações de dinâmica molecular (MD, *molecular dynamics*). MD é uma técnica computacional que determina os movimentos das partículas de qualquer sistema, sabendo-se o potencial de interação entre as partículas e as equações de movimento. Nas simulações de dinâmica molecular clássica, nenhum efeito quântico é considerado e, assim, o sistema é descrito usando as equações da mecânica clássica de Newton que envolvem equações diferenciais relativamente fáceis para descrever as interações átomo-átomo. O problema é que temos que gerar empiricamente o potencial de interação entre as moléculas, ou em nosso caso, átomos, uma vez que as origens dos potenciais (núcleos e elétrons) são completamente excluídas nesse método. Pela mesma razão, propriedades eletrônicas e magnéticas não podem ser obtidas. Uma vez que o potencial é conhecido e as posições e velocidades iniciais são dadas, as evoluções temporais dos átomos podem ser reveladas de maneira bastante direta [p. 12; [2]]. A integração de simulações ab initio e MD já existe e é comumente conhecida como Dinâmica Molecular Quântica (QMD, *quantum molecular dynamics*), porém exige uma capacidade computacional maior e conseqüentemente se simulam menos partículas que a MD clássica.

A hipótese mais aceita e verificada através de simulações de dinâmica molecular formalizada por Hu et al., diz que durante o resfriamento fora do equilíbrio de um líquido super-resfriado, surgem configurações atômicas de simetria local pentagonal (*five-fold simetry*) que devido sua incompatibilidade de simetria translacional necessária para cristalização acabam agindo como inibidores de cristalização do material. Portanto, o processo de vitrificação pode ser descrito como uma competição de simetrias pentagonais e simetrias cristalinas, de modo que simetrias pentagonais, frequentes na vitrificação,

refletem o fundamento da evolução estrutural para o congelamento estrutural de sistemas vítreos [17].

Heterogeneidade dinâmica (DH, *dynamical heterogeneities*) é um fenômeno observado nas simulações de MD durante o resfriamento de um líquido abaixo de sua  $T_m$ . As DH representam diferentes mobilidades atômicas em diferentes regiões do LSR, ou seja, regiões de mobilidade mais “rápidas” ou mais “lentas” quando comparadas ao movimento browniano. Desse modo, tais estruturas de ordenamento local de simetria icosaedral, pentagonal ou mesmo germes de núcleos cristalinos, são localizadas em regiões de baixa propensão ao movimento atômico, as chamadas de regiões “lentas” da DH [18].

Parisi e Sciortino reportaram que através de deposição física de vapor (PVD, *physical vapor deposition*) em altas temperaturas pode-se produzir vidros ultra-estáveis que se aproximam de um sólido amorfo ideal, isto é, que não passa por transição vítrea devido a uma hipotética taxa de resfriamento infinitamente lenta [19]. Contudo, o resfriamento lento de um líquido leva à sua cristalização e mesmo quando mais rápidos que a taxa crítica de resfriamento, a formação de configurações descritas pela DH impede os átomos de se deslocarem para configurações amorfas de menor energia e maior estabilidade. O método experimental descrito por Parisi, e corroborado por MD, deposita as partículas em alta temperatura numa superfície livre, com energias de ligação muito menores comparadas ao *bulk*, de modo que elas não ficam confinadas e podem “rolar” na superfície quase sem custo energético. Tal favorecimento de mobilidade, que se propaga até algumas camadas abaixo da superfície livre, permite que os átomos alcancem configurações energeticamente mais estáveis antes de vitrificarem, enquanto isso mais partículas são depositadas no topo.

Outra classe de materiais cuja formação pode ser melhor compreendida e prevista a partir de uma boa descrição termodinâmica do LSR são as ligas amorfas-nanocristalinas. Sua primeira rota de fabricação foi a partir do sólido amorfo, de modo que um tratamento térmico do metal vítreo propicia mobilidade

atômica suficiente para que ele relaxe e nucleie cristais. Puosi et al. analisaram através de simulações de MD a cinética de tais nucleações em LSR metálicos e concluiu que para a liga  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  o mecanismo de nucleação é heterogêneo, no qual as regiões “lentas” da DH, principalmente as com alto grau de simetria local icosaedral, agem como precursores da nucleação [18]. Propriedades e outras rotas de fabricação desta particular e nova classe de materiais metálicos são descritas e discutidas no artigo de revisão de Li et al. [20].

### 1.6. Modelo de 2 Estados

As bases de dados, ou seja, as descrições energéticas e os parâmetros de interação, refletem equações ajustadas a partir de experimentos com a matéria em seu estado termodinamicamente estável, descrevendo com confiabilidade regiões próximas a estabilidade, porém não necessariamente precisos quando extrapolados para regiões de metaestabilidade. Por esse motivo, extrapolar cálculos do líquido para temperaturas abaixo da fusão ( $T_m$ ) utilizando modelos clássicos a fim de prever propriedades do LSR metaestável, 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 é necessário um modelo que integre as funções termodinâmicas do LSR embasado em seu comportamento físico e fenomenológico [21].

Os primeiros modelos para a fase líquida via método CALPHAD eram expressões, como a de Meyer-Kelley, dependentes da temperatura, enquanto outras mais recentes também incluíam a contribuição da capacidade calorífica. Estes modelos aprimoram a descrição do líquido nas faixas de temperaturas em que seu valor é bem estabelecido (líquido acima da  $T_m$ ), mas podem apresentar resultados menos satisfatórios para extrapolações abaixo da  $T_m$ , resultando geralmente em dois problemas práticos: estabilidade artificial de fases e o

paradoxo de Kauzmann. Quando as propriedades termodinâmicas são extrapoladas além da faixa de estabilidade do líquido e do sólido cristalino, a fase sólida pode se tornar estável a temperaturas muito acima do ponto de fusão, enquanto que a fase líquida pode se tornar estável em temperaturas abaixo do ponto de fusão, de modo que a extrapolação modela uma estabilidade artificial de fases. O segundo problema, é o paradoxo apontado por Kauzmann, mencionando anteriormente.

Dinsdale et al. [6], sugeriram uma correção artificial 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  $T_m$ . Este método assegura que as curvas de energia de Gibbs se interceptam apenas uma vez, no ponto de fusão, e evita os problemas descritos anteriormente. Entretanto, os resultados dos cálculos para a capacidade calorífica acabam se tornando descontínuos e artificiais não condizendo com a realidade observada. Desse modo a segunda e atual geração de banco de dados para unários do SGTE [22] extrapola as capacidades caloríficas do líquido abaixo de  $T_m$  para que ela se aproxime de  $C_p^{crys}$  com  $\Delta C_p \left(\frac{T}{T_m}\right)^{-9}$  e do sólido acima de  $T_m$  para que ela se aproxime de  $C_p^{liq}$  com  $\Delta C_p \left(\frac{T}{T_m}\right)^7$ . A Figura 10, que será discutida na apresentação dos resultados, ilustra tal comportamento para o caso do molibdênio onde pode-se observar a descontinuidade de ambas curvas em  $T_m$ , tal extrapolação do SGTE de  $C_p^{liq}$  a abaixo de  $T_m$  é problemática como um modelamento do LSR.

Desse modo, Ågren sugeriu um modelo fenomenologicamente coerente para representar as propriedades termodinâmicas do líquido que possibilita a extrapolação para o LSR até baixas temperaturas. O modelo de 2-estados (2-st), proposto por Ågren, se baseia na hipótese fenomenológica de que os átomos presentes no LSR podem estar ou num estado termodinâmico próximo ao estado sólido, isto é, somente com grau de liberdade vibracional (átomo tipo-sólido), ou

próximo ao líquido, com graus de liberdade vibracional e translacional (átomo tipo-líquido). Assim, na medida que resfriamos o líquido abaixo de sua  $T_m$ , a fração de átomos com este pseudoestado sólido aumenta, porém sempre em equilíbrio com a fração líquida, que diminui, de forma que suas propriedades físicas gradualmente tendem às propriedades dos sólidos [23].

O modelo de 2-estados descreve a energia livre de Gibbs do líquido 2st,  $G_m^L$ , a partir das energias molares de Gibbs para os casos idealizados de átomos tipo-líquido e átomos tipo-sólido,  ${}^0G_m^{liq}$  e  ${}^0G_m^{sol}$  respectivamente. Hipoteticamente,  ${}^0G_m^{liq}$  descreve uma situação onde todos átomos se encontram em translação livre, já  ${}^0G_m^{sol}$ , descreve uma configuração congelada do estado tipo-líquido, isto é, um sólido amorfo. Assim, assumida uma transição gradual em equilíbrio interno e em função da temperatura, uma fração  $\chi$  de átomos estará no estado tipo-líquido e outra  $1 - \chi$  estará no estado tipo-sólido, de modo que no modelo de soluções ideais, a energia de Gibbs de mistura destes dois estados que descreve o líquido 2-st é dada por:

$$G_m^L = {}^0G_m^{sol} + \chi \Delta G_m^d + RT[(1 - \chi) \ln(1 - \chi) + \chi \ln \chi] \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-17 \end{array}$$

onde  $\Delta G_m^d$  é parâmetro ajustado no modelamento e definido como a diferença de energia livre entre os 2-estados idealizados do modelo:

$$\Delta G_m^d = {}^0G_m^{liq} - {}^0G_m^{sol} \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-18 \end{array}$$

$G_m^{sol}$  também é ajustado no modelamento com base na energia livre molar do cristal no estado padrão.

A variável  $\chi$  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  $\frac{\partial G_m^L}{\partial \chi} = 0$ , da Equação 1-17 obtém-se o valor de equilíbrio de  $\chi_{eq}$ :

$$\chi_{eq} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right)} \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-19 \end{array}$$

Substituindo o  $\chi_{eq}$  de volta na Equação 1-17 obteremos a descrição da energia livre do líquido 2st em equilíbrio interno:

$$G_m^L = {}^0G_m^{sol} - RT \ln \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_m^d}{RT}\right) \right] \quad \begin{array}{l} \text{Equação} \\ 1-20 \end{array}$$

Portanto, descritas as quantidades  ${}^0G_m^{sol}$  a partir de  ${}^0G_m^{crystal}$  e  $\Delta G_m^d$ , que não precisa de base visto que já descreve uma diferença energética, obtemos a descrição energética do líquido neste modelo fenomenológico e conseqüentemente todas outras propriedades termodinâmicas diferenciáveis da energia livre de Gibbs (entropia, entalpia, capacidades caloríficas, etc.).

Em baixas temperaturas, pode-se assumir que a capacidade calorífica e a entropia do estado amorfo possuem comportamentos térmicos iguais à do estado cristalino, o que justifica ajustar a energia do amorfo hipotético  ${}^0G_m^{sol}$  com base em  $G_m^{crystal}$ , ou ainda melhor, com base em  $G_m^{Id}$  um estado teoricamente idealizado como um sólido amorfo ideal, i.e., o sólido amorfo de configuração mais densa e estável possível. Tal estado pode ser descrito com  $G_m^{crystal}$  eliminando a parte válida para temperaturas acima da temperatura de fusão do cristal e desconsiderando os termos que representem efeitos de vibração anarmônica, i.e., o termo  $T^2$  e termos de maiores ordens. Segundo Sundman, tal representação pode ser justificada pelo fato de que apenas interações interatômicas fracas de longo alcance existem no amorfo ideal [24].

Segundo Tallon et al. [25] ao simular via MD a sublimação de líquidos, usa-se um sistema de Células de Ocupação Única (SO, *single occupancy*) onde cada átomo está confinado a uma célula centralizada em uma rede de fundo. No limite da densidade nula o estado termodinâmico do sistema celular difere de um

gás apenas por uma diferença entrópica. Essa diferença entrópica, chamada de entropia Comunal, vale exatamente  $R$ , a constante dos gases, e que virtualmente também representa a diferença entrópica entre os estados idealizados tipo-sólido e tipo-líquido de Ågren.

Suponha agora a descrição mais simples para os parâmetros que precisamos ajustar: 1) A diferença de energia entre os estado tipo-líquido e o estado tipo-sólido é dada somente por um valor entálpico constante e a contribuição entrópica comunal  $R$ ; 2) A energia livre do estado idealizado tipo-sólido é dada pela energia do estado cristalino estável somada a uma contribuição entálpica constante. Assim, escrevemos:

$${}^0G_m^{sol} = G_m^{cristal} + A$$

*Equação*

1-21

$$\Delta G_m = B - RT$$

*Equação*

1-22

Observe que na temperatura de fusão  $T_m$  temos que  $G_m^L = G_m^{cristal}$ , substituindo nesta condição a Equação 1-21 na Equação 1-20 obtemos a seguinte relação com o dado experimental  $T_m$ :

$$A = RT_m \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{B - RT_m}{RT_m} \right) \right]$$

*Equação*

1-23

Note também que o dado experimental entalpia de fusão na temperatura de fusão  $\Delta H_M = H_m^L - H_m^{cristal}$  pode ser calculada de acordo com o modelo apresentado pela diferença dos termos puramente energéticos das energias livres descritas, i.e., os termos que não dependem da temperatura:

$$H_m^L = {}^0H_m^{sol} + \chi_{eq}B$$

*Equação*

1-24

$${}^0H_m^{sol} = H_m^{crystal} + A$$

*Equação*  
1-25

Somando ambas equações na definição de entalpia de fusão, temos que:

$$\Delta H_f = A + \chi_{eq}B$$

*Equação*  
1-26

Logo, nesta descrição mais simples possível temos somente duas variáveis a serem ajustadas pelas duas equações provenientes de dois dados experimentais ( $T_m$  na Equação 1-23 e  $\Delta H_m$  na Equação 1-26). Algebricamente, são duas equações distintas em função de duas incógnitas, assim, para que tal simples descrição seja suficiente para o sistema, a resolução do sistema de equações precisa ter soluções reais. Becker et al. [26], em revisão sobre a termodinâmica de líquidos, modelou em 2-estados alguns metais puros e mostrou que a descrição mais simples não é suficiente para elementos com entropia molar de fusão maior que  $10 J/mol.K$ , como é o caso do Molibdênio modelado neste trabalho na seção 5.1. Becker também aponta que a qualidade da descrição do líquido está fortemente ligada à qualidade da descrição dos átomos tipo-sólido. Portanto, aproximações como usar a descrição mais simples ou lastrear a energia dos átomos tipo-sólido na fase cristalina devem ser usadas apenas se dados para a avaliação dos parâmetros não estiverem disponíveis [26]a. Vale ressaltar que as descrições cristalinas do banco SGTE não foram desenvolvidas para temperaturas abaixo de 298K [27]. Assim, frente a necessidade de mais variáveis de ajuste para descrever os parâmetros ajustáveis, que torna resolução analítica muito árdua, o método CALPHAD foi criado exatamente para ajustar qualquer quantia de variáveis de ajuste desde que exista uma quantia, idealmente, maior ou igual de dados experimentais diferentes e relevantes ao sistema em questão. Idealmente, pois o método CALPHAD analisa a convergência da soma dos quadrados das diferenças entre o valor calculado pelas variáveis numa dada iteração e os dados experimentais

embutidos no ajuste, de modo que se o número de variáveis é maior que o número de dados, a solução pode ser um mínimo local de convergência do algoritmo e não a solução de mínimo global, i.e., que mais condiz à descrição.

O modelo de 2-estados estendido às soluções utiliza o formalismo de solução regular, como descrito pelas Equação 1-27 e Equação 1-28 para uma solução arbitrária entre os elementos A e B, sendo  $L_{AB}^{sol}$  descrito pelo polinômio de Redlich-Kister, presente na Equação 1-16, a partir de  $k$  parâmetros de interação,  ${}^k L_{AB}^{sol}$  [16].

$${}^0 G_{AB}^{sol} = x_A^L {}^0 G_A^{sol} + x_B^L {}^0 G_B^{sol} + x_A^L x_B^L L_{AB}^{sol}$$

Equação

1-27

$$\Delta G_d^{AB} = x_A^L \Delta G_d^A + x_B^L \Delta G_d^B + x_A^L x_B^L {}^E \Delta G_d^{AB}$$

Equação

1-28

Onde  ${}^E \Delta G_d^{AB}$  pode ser expressa usando o polinômio de Redlich-Kister similar aos parâmetros de interação, apesar de ser geralmente igualada a zero, supondo uma mistura mecânica das variações energia entre os estados hipotéticos de Ågren [28] [16].

O modelo de 2-estados não descreve exatamente a física do mecanismo de heterogeneidades dinâmicas que leva ao congelamento da estrutura amorfa discutidas na seção 1.5. Entretanto, o comportamento geral ao se resfriar um LSR é uma gradual mudança para um estado tipo-sólido e as DH podem ser associadas ao modelo como átomos “presos” (nas configurações de simetria local) versus átomos “livres”, assim, o modelo fenomenológico de dois estados, atualmente, é o mais recomendado para descrever a energia livre de Gibbs de líquidos. Dentre os sistemas que foram descritos conforme o método CALPHAD utilizando este modelo estão: o Ga, Au, Cu, Sn, SiO<sub>2</sub>, Ag-Cu e mais recentemente o Fe-B e o sistema Fe-Nb-B, sendo este último, modelado por nosso grupo de pesquisa [28].

## 2 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

No presente projeto, modelaremos via método CALPHAD, com o software Thermo-Calc™, o líquido super-resfriado (metaestável) que leva a formação de metais vítreos (instável e “congelado”), especificamente, descreveremos o molibdênio líquido através do modelo de 2-estados assim como o líquido binário Mo-Nb e Mo-B, visando a adição do elemento ao sistema Fe-Nb-B já modelado por nosso grupo [28], gerando, assim, uma base de dados com uma nova descrição para a fase líquida do sistema Mo-Nb-B mais pertinente para o cálculo de propriedades de LSR, principalmente em grandes super-resfriamentos.

Visto que o LSR é fase precursora dos materiais vítreos, uma melhor descrição termodinâmica desta fase permite analisar os vales de menores temperaturas liquidus do sistema estável, ou metaestável com a supressão de algumas fases de cristalização lenta do cálculo, podendo assim indicar regiões composicionais de melhor GFA. Além disso, a nova descrição permite um cálculo mais preciso da força motriz para cristalização em tratamentos térmicos do sólido amorfo quando comparados aos modelos atuais que descrevem termodinamicamente os líquidos. Neste quesito, vale destacar que frequentemente fases metaestáveis são cristalizadas a partir do vidro ao invés de fases termodinamicamente estáveis.

### 2.1. Justificativa para o Sistema Fe-Nb-B-Mo

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 de alta dureza. 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 [29].

Os vidros metálicos à base de ferro são interessantes por apresentarem propriedades físico-químicas diferentes das ligas cristalinas convencionais, por exemplo, sólidos amorfos apresentam alta resistência à corrosão atribuído ao fato de serem quimicamente mais homogêneos e por não apresentarem defeitos cristalográficos como contornos de grãos, discordâncias e contornos de fases e, logo, são menos suscetíveis ao ataque [30].

Nosso grupo vem trabalhando com ligas amorfas à base de ferro por um longo tempo, inicialmente com interesse em propriedades de corrosão [31] [32] [33] e, mais recentemente, com o desenvolvimento de sistemas resistentes à corrosão e ao desgaste para aplicações em revestimentos [34] [35] [36] [30] [29] [37] [38] [39] [40]

A adição de molibdênio ao sistema apresenta um efeito positivo na GFA de ligas ferrosas. Burkov et al. compararam os sólidos amorfos obtidos a partir de deposição por eletrospark, a composição  $\text{Fe}_{41}\text{Cr}_8\text{Ni}_8\text{M}_8\text{Co}_8\text{C}_{16}\text{B}_{11}$  (sem molibdênio) apresentou 16% a menos de fase amorfa comparada à composição  $\text{Fe}_{33}\text{Cr}_8\text{Ni}_8\text{W}_8\text{Mo}_8\text{Co}_8\text{C}_{16}\text{B}_{11}$  [41]. Além da GFA, segundo Burkov, a adição do molibdênio reduz a resistência ao desgaste. As mesmas tendências foram obtidas por Zhu et al. ao experimentarem com  $(\text{Fe}_{71.2}\text{B}_{24}\text{Y}_{4.8})_{96}\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$  at.%) [42] e por Jiao et al. ao experimentarem com  $\text{Fe}_{76-x}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.0}\text{P}_{8.7}\text{Mo}_x$  ( $x=0, 1, 3, 5$  at.%) [43], que também relataram um aumento na tensão de fratura e melhoras nas propriedades magnéticas.

Coimbrão et al. analisaram as fases cristalinas formadas em diferentes temperaturas de tratamento térmico a partir do sólido amorfo  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  e concluiu a seguinte sequência de cristalização: [fase-Chi +  $\text{M}_{23}\text{B}_6$ ]  $\rightarrow$  [fase-Chi +  $\text{M}_{23}\text{B}_6$  +  $\alpha\text{Fe}$ ]  $\rightarrow$  [ $\alpha\text{Fe}$  + MB +  $\text{M}_2\text{B}$ -tetragonal +  $\text{M}_2\text{B}$ -ortorrômbico +  $\text{M}_3\text{B}_2$  +  $\text{MB}_2$

+  $M_{23}B_6$ ], onde M denota uma solução sólida entre Cr, Mo, Nb e Fe descrevendo desta maneira compostos com faixa de homogeneidade [44]. Dentre as fases sequenciadas na cristalização a fase Chi ( $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ) e fase  $M_{23}B_6$  são compostos metaestáveis. Dessa forma, supõe-se que para sólidos amorfos do sistema Fe-Mo-Nb-B, um dos primeiros compostos a serem cristalizados num tratamento térmico também será a fase  $M_{23}B_6$ , de modo que se obtida uma descrição termodinâmica dela será possível calcular a força motriz para sua cristalização a partir do LSR em uma temperatura de tratamento térmico específica. Logo, a nova descrição do líquido pode prever em quais composições e temperaturas de tratamento térmico as forças motrizes para a cristalização de uma fase específica são maiores.

Apesar das promissoras propriedades que os vidros metálicos apresentam, vale ressaltar que sua produção é custosa e de baixo rendimento, o que também justifica a necessidade da ciência computacional de materiais para simular as propriedades desta classe de materiais antes de sua produção, ou, antes disso, analisar a possibilidade de formação destes materiais. Além disso, os vidros metálicos são ligas multicomponentes e fortemente afetados pela composição, o que significa que a otimização de uma microestrutura (em função da composição) requer inúmeros experimentos através de tentativa e erro, que podem ser reduzidas se houver auxílio de ferramentas computacionais.



### 3 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho no campo da ciência computacional dos materiais está em desenvolver uma melhor descrição termodinâmica do líquido no sistema ternário Mo-Nb-B através de processos de ajuste (assessment) do método CALPHAD com o modelo de 2-estados proposto por Ågren [16].

Visando a continuidade do projeto iniciado por Alvares [28] com a mesma atualização de descrições só que para o sistema Fe-Nb-B, faremos também uma análise crítica do sistema Fe-Mo-Nb-B resultando numa indicação das base de descrições de fases estáveis consistentes entre si para continuação do projeto de atualização de descrições termodinâmicas dos líquidos deste sistema.



## 4 EMBASAMENTO BIBLIOGRÁFICO

O embasamento bibliográfico feito nesta seção funciona como base de dados para o modelamento proposto no presente trabalho teórico-computacional e para subsequentes modelamentos até a compilação do sistema completo desejado com o novo modelo de líquido.

O trabalho de descrever termodinamicamente as fases estáveis de um sistema pode ser metaforicamente comparado a uma pirâmide de ponta cabeça, visto que o trabalho começa com as fases puras que são as bases da descrição multicomponente, depois dos unários se descrevem as misturas binárias, ou seja, os parâmetros de interação entre dois elementos diferentes que se dissolvem numa mesma subrede desta fase e por fim os parâmetros de interação ternárias, i.e., os parâmetros de interação entre três elementos diferentes que se dissolvem numa mesma subrede. É de comum acordo que parâmetros de interação entre quatro ou mais elementos numa mesma subrede são negligenciáveis, i.e., eles contribuem energeticamente pouco com a descrição final da mistura quando comparado às magnitudes dos parâmetros binários e ternários.

Assim, esta seção é dividida em quatro partes, as duas primeiras compilam a atual compreensão sobre o boro e o molibdênio e apresentam estudos experimentais e computacionais sobre seus líquidos puros em altas temperaturas. Nestas seções iniciais, pretendemos avaliar os dados disponíveis sobre o comportamento dos líquidos puros assim como evidenciar a dificuldade de obtenção de tais comportamentos. Um modelo de comportamento energético do Mo foi utilizado para posterior comparação com a nova descrição termodinâmica do líquido.

A terceira parte apresenta os líquidos unários e binários do sistema Fe-Nb-B que já foram descritos segundo o modelo de 2-estados via método CALPHAD [28].

Por fim, apresentamos uma análise bibliográfica crítica sobre os subsistemas binários e ternários do sistema Fe-Mo-Nb-B já analisados e cujas fases estáveis já foram descritas termodinamicamente, ou seja, uma série de transições em código Thermo-Calc™ foram feitas a partir das quais diagramas, cálculos e gráficos foram conferidos com e entre as publicações. Parte crucial de uma compilação de descrições está na análise de compatibilidade no modelo de subredes utilizadas para descrever todas as fases conhecidas deste sistema nos bancos de dados, desse modo, modelos de subredes de diferentes grupos de pesquisa foram apresentados na última seção, assim como as reações invariantes com o líquido que poderão ser utilizados como dados embutidos em futuros processos de ajuste.

O trabalho iniciado por Ågren [16] com uma nova descrição para o líquido Fe-B que abrange a região de LSR foi continuada por nosso grupo no intuito de desenvolver descrições termodinâmicas do sistema amorfizável Fe-Mo-Nb-Cr-B, liga multicomponente de interesse para aplicações de revestimentos com metais amorfos. A adição de um novo elemento ao sistema inicial de  $n$  elementos, introduz  $n$  novos líquidos binários e  $n - 1$  novos líquidos ternários a serem descritos para o novo sistema, isso assumindo que interações quaternárias ou de ordem maior são desprezíveis. A cada adição, se faz necessário um assessment crítico para validação da consistência da nova descrição do líquido. Alvares [28], a partir do trabalho de Ågren [16] e com base na descrição de fases de Yoshitomi [45], descreveu o LSR do sistema Fe-Nb-B. A presente análise dos trabalhos discutidos na última seção, pretende indicar um conjunto de base de dados que quando compilados represente o sistema Fe-Mo-Nb-B de forma consistente.

#### 4.1. Boro

Boro e boretos ricos em boro têm inúmeras aplicações tecnológicas, particularmente quando um material duro e leve é necessário. Sólidos ricos em boro são caracterizados por uma série de estruturas cristalinas incomuns associadas a suas ligações incomuns no estado sólido. Eles variam de metais supercondutores a isolantes e podem ter condutividade térmica muito alta ou muito baixa. Esta grande gama de propriedades deriva do caráter incomum da ligação covalente no boro puro e das modificações da ligação quando outros elementos são adicionados à rede de boro.

As fases cristalinas do boro estão entre as estruturas mais complexas relatadas para um elemento puro. Mais de 50 modificações cristalinas de boro puro já foram propostas. Hoje, é aceito que a maioria destes são estabilizadas por pequenas quantidades de impurezas, e apenas as formas  $\alpha$ - e  $\beta$ -romboédrica, e possivelmente a tetragonal, são consideradas como boro puro. As formas amorfas de boro também foram estudadas, e um estudo recente de difração de nêutrons relatou que a estrutura de curto alcance se assemelha à do cristal  $\beta$ -romboédrico ( $B_{105}$ ). A fase  $\beta$ -romboédrica, obtida na cristalização na  $T_m$ , é considerada o estado termodinamicamente estável em todas as temperaturas abaixo do ponto de fusão. A fase  $\alpha$ -romboédrica ( $B_{12}$ ) se transforma para a fase  $\beta$  acima de cerca de 1200 °C.

As estruturas cristalinas do boro e dos boretos ricos em boro são dominadas pela unidade icosaédrica regular  $B_{12}$ . Na forma  $\alpha$ -romboédrica, os icosaedros são conectados por meio de uma combinação de ligações de dois centros e três centros, de modo que a coordenação média de seis dos átomos de boro em cada icosaedro é de seis e a dos outros seis átomos é de sete, dando uma coordenação média de 6,5. Aproximadamente 1/3 das ligações são direcionadas para fora dos eixos de simetria pseudo pentagonais e participam da

ligação intericosaédrica, enquanto o restante participa da ligação intraicosaédrica. Na estrutura  $\beta$ -romboédrica, os icosaedros são circundados por pirâmides pentagonais, produzindo uma célula unitária de 105 átomos com um número de coordenação médio de 6,6. Quando elementos metálicos são adicionados ao boro puro, eles são incorporados à rede intericosaédrica, sendo os próprios icosaedros raramente quebrados em compostos metálicos ricos em boro [46].

Vast et al. [47] realizaram simulações de QMD para o boro sólido e líquido. Eles usaram uma célula de 48 átomos e empregaram dois pseudopotenciais diferentes para avaliar as propriedades estruturais e a dinâmica do líquido. Seus resultados para o líquido em 2600 K deram picos em  $g(r)$  em 1,71 e 3,18 Å com uma coordenação média de cerca de 6. A estrutura exibiu uma ampla distribuição de ângulo de ligação com picos em 56° e 108° correspondentes aos ângulos intraicosaédricos: os correspondentes picos para o cristal ocorrem em 60° e 108°. Os ângulos de ligação correspondentes às ligações intericosaédricas estavam visivelmente ausentes. Eles concluíram que os icosaedros e arranjos piramidais pentagonais de átomos de boro são destruídos na fusão e o boro líquido assume uma estrutura aberta com coordenação hexagonal.

Krishnan et al. [46] mediram o fator de estrutura  $g(r)$  para o boro líquido na faixa de temperatura de 2000–2600K, estendendo-se tanto para o estado líquido normal quanto para o super-resfriado. O comprimento da ligação e o número de coordenação da primeira camada de coordenação são semelhantes aos relatados para as formas sólidas cristalinas e amorfas, mas a segunda e a terceira camadas de coordenação são mais amplas e deslocadas para distâncias maiores. O estudo de Krishnan foi inconclusivo quanto à existência ou não de pirâmides pentagonais ou icosaedros no líquido. Os resultados dos autores foram coerentes com as simulações QMD de Vast e ambos autores propuseram uma

transição semicondutor-metal além de uma expansão volumétrica na fusão, porém ambas afirmações foram refutadas alguns anos depois por Millot et al.

Millot et al. [48] obtiveram propriedades termofísicas do boro líquido e sólido utilizando técnicas de levitação aerodinâmica que permitem o diagnóstico de alta temperatura sem poluição até 3200K, visto que existem poucas medições experimentais com boro líquido, devido ao boro ser extremamente reativo com qualquer recipiente, mesmo no estado sólido em alta temperatura. Assim, os autores mantiveram a gota de boro de aproximadamente 3mm de diâmetro levitando sobre um fluxo de argônio e 10% de hidrogênio. Uma câmera de alta velocidade foi utilizada para avaliar 256 tons de cinza a homogeneidade de temperatura da gota e também para obter as características geométricas da gota. Dois radiômetros em diferentes frequências foram utilizados para medir a radiação vinda da gota. A tensão de saída dos dois radiômetros durante uma sequência de resfriamento é representada pela Figura 3 que possui uma forma característica das curvas de resfriamento livre. Segundo Millot, é difícil, a partir desta forma, determinar o ponto de fusão do boro. Eles observaram que a subida do ponto B para o ponto C dura aproximadamente 15 ms (um tempo muito longo em comparação com a recalescência de líquidos super-resfriados), e corresponde a uma mudança de fase na superfície do líquido, que começa em vários pontos em tempos diferentes sem relações simples entre eles, de modo que o ponto mais baixo do aumento acentuado em B está relacionado à emissividade do boro líquido na fusão e o ponto mais alto em C corresponde à emissividade de uma fina camada de boro sólido à mesma temperatura. O que acontece depois entre C e D é outro fenômeno relacionado à solidificação na temperatura de fusão, onde foi observada uma importante mudança microestrutural da superfície durante a cristalização da gota. Após o resfriamento, sua superfície observada por SEM parece uma paisagem montanhosa mostrando atividade vulcânica ocasionalmente. Esta mudança na morfologia da superfície está acontecendo entre os pontos C e D da Figura 3, explicando as

pequenas oscilações da gota giratória que aparece perto do ponto D. Outra característica é a quebra da gota sólida durante o resfriamento, o que é indicativo de tensões dentro dela. Essas observações são indicações claras de que a expansão do volume durante a solidificação é positiva ou, em outras palavras, que a densidade do líquido é maior do que a do sólido.

Sung et al. [49] analisaram por uma técnica similar o silício líquido e também obtiveram um gráfico do sinal de tensão do radiômetro por tempo durante o resfriamento similar à Figura 3 até o ponto C, após este estágio a curva se mantém num patamar por alguns segundos antes de voltar a decrescer, coerente com a cristalização do silício. Diferente de Millot, Sung supõe que a subida do ponto B para o C indica uma recalescência do líquido super-resfriado e que, portanto, a solidificação se inicia no ponto C ao invés de em B. Logo, Sung obtém uma razão entre a capacidade calorífica a pressão constante e a emissividade hemisférica total  $C_p(T)/\varepsilon_T(T)$  do líquido até 370K abaixo da temperatura de fusão (1687K), conseguindo por fim equacionar  $C_p(T)$  e  $\varepsilon_T(T)$  do silício líquido abrangendo uma grande região de LSR.

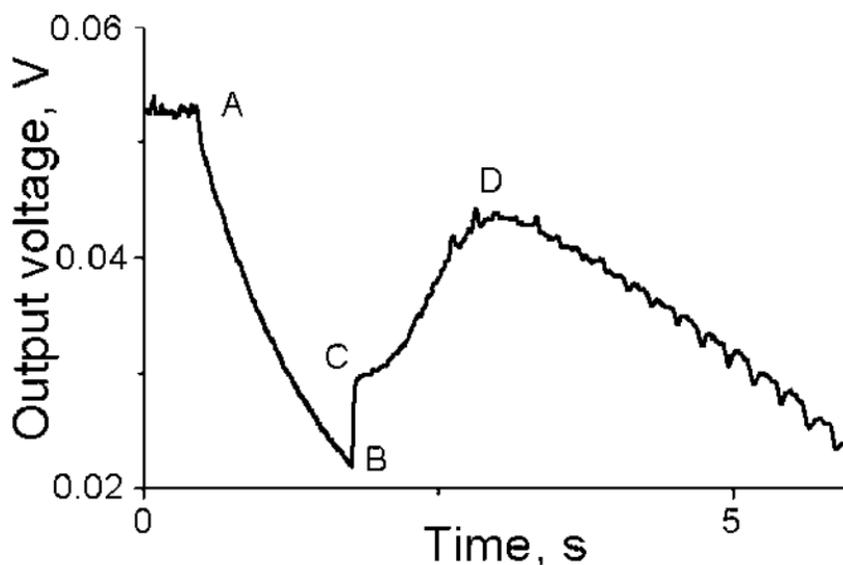


Figura 3: Sinal do radiômetro de  $0,8 \mu\text{m}$  durante o resfriamento livre de uma gota de boro líquido [48].

O autor da presente dissertação concorda com a suposição de Millot de que a solidificação se inicia no ponto B da Figura 3 formando uma fina película sólida na superfície da gota, mas discorda que tal ponto represente o ponto de fusão do boro  $\beta$ -romboédrico. Como reportado por Millot, a aparência do sólido no ponto C é lisa, sendo submetida após tal ponto a processos de cristalização e expansão volumétrica. Assim questionamos se a variação de emissividade entre os pontos B e C poderia representar uma transição vítrea na superfície da gota. Nessa hipótese, o ponto C representaria a emissividade de uma fina camada de boro vítreo.

Lembrando que a fundação da descrição termodinâmica de líquidos multicomponentes está na descrição dos líquidos unários e que neste trabalho estamos extrapolando com um modelo fenomenológico o comportamento do líquido em sua região de estabilidade para a região de LSR, assim, toda informação termodinâmica dos elementos puros (e também das misturas) na região de líquido estável ou LSR são úteis ao assessment. A discussão proposta por esta secção inconclusiva ressalta a complexidade em se experimentar, mensurar e simular propriedades termofísicas do boro líquido. A discussão também chama atenção ao método de análise dinâmica por levitação, em que após definição sobre os estados da superfície da gota nos pontos B e C da Figura 3, o método resulta numa relação de  $C_p(T)/\varepsilon_T(T)$  que, com dados independentes sobre os estados B e C, podem ser equacionadas ambas propriedades de forma independentes.

Deixaremos de recomendação tal técnica para futuros trabalhos de análise de ligas formadoras de vidro com alta  $T_m$  ou muito reativas quando quentes, afim de obter uma curva experimental de capacidade calorífica adiabática em sua região de líquido estável e, possivelmente, de LSR.

## 4.2. Molibdênio

Os metais refratários são de grande importância devido às suas propriedades únicas e desejáveis como alta resistência mecânica, alto ponto de fusão, alta resistência ao calor e à corrosão e boa condutividade elétrica. O molibdênio é um metal refratário que desempenha um papel importante na metalurgia, sendo empregado para endurecer ligas utilizadas pelas indústrias aeroespacial e nuclear.

A principal dificuldade para o estudo experimental do molibdênio no estado líquido é sua alta temperatura de fusão (2896K). A longa duração da exposição de um espécime a temperaturas mais altas é limitada devido à crescente influência dos processos associados, como reações químicas, contaminação, transferência de calor, evaporação, perda de resistência mecânica, isolamento elétrico, etc. Assim, podemos citar duas técnicas principais que superam alguns desses problemas e estendem o limite superior de temperatura para medições termofísicas. A primeira, abordada anteriormente, é a técnica de levitação, limitada até cerca de 3000K devido às perdas de calor por radiação. Além disso, o método pode ser sensível ao ambiente químico e podem ocorrer problemas de estabilidade e deformação da forma da gota levitada.

A segunda técnica é o aquecimento por pulso resistivo rápido, no qual uma amostra (fio, tiras, etc.) é uniformemente autoaquecida por corrente elétrica por um curto período de tempo pelo efeito Joule. Esta abordagem minimiza os efeitos das reações térmicas e químicas com o meio circundante e permite atingir faixas de temperatura muito mais altas. Essa técnica de aquecimento dinâmico pode ser classificada de acordo com várias durações de aquecimento do experimento e/ou taxas de aquecimento: milissegundo, microssegundo e submicrossegundo (“experimentos de explosão de fio”). As principais vantagens de usar experimentos de curta duração é evitar que uma haste de metal entre em

colapso mesmo após sua fusão (a temperatura pode subir até 10.000K e até mais para sistemas de resolução de submicrosegundos) e reduzir as perdas de calor. No entanto, o pulso mais curto pode levar à perda do equilíbrio termodinâmico e aquecimento não uniforme devido ao efeito pelicular. A quantidade de dados termofísicos que podem ser obtidos usando este método é impressionante e inclui entalpia de fusão, calor específico a pressão constante, coeficiente de expansão térmica, velocidade do som, compressibilidade, propriedades de transporte (elétricas, térmicas, condutividade, difusividade, viscosidade), dados críticos para a transição líquido-gás (em alguns casos), etc.

O molibdênio foi estudado extensivamente usando a técnica de levitação e ainda mais amplamente pelo método de aquecimento por pulso. No entanto, suas propriedades termofísicas nas proximidades da fusão, especialmente na fase líquida, ainda não são claras, devido a fortes contradições nos resultados das medições. Por exemplo, a densidade do molibdênio fundido varia de 9,00 a 9,35 g/cm<sup>3</sup> em experimentos dinâmicos. A inclinação da curva de expansão térmica também é conflitante (de -0,44 a -0,75 g/cm<sup>3</sup>K). Assim, a seleção de dados experimentais é uma questão principal para a construção de uma equação confiável de estado do molibdênio no domínio de baixa densidade e pressão moderada.

Por outro lado, a descrição teórica do molibdênio no estado sólido também é muito desafiadora. Como muitos dos metais de transição, ele tem uma estrutura eletrônica complexa que leva a uma variedade de efeitos físicos incomuns, como um sinal positivo do coeficiente de Seebeck e Hall próximo às condições ambiente, comportamento anômalo de autodifusão próximo ao ponto de fusão, estabilização dinâmica da estrutura cristalina em alta temperatura por efeitos anarmônicos, etc. Este fato torna virtualmente impossível criar um modelo analítico adequado das propriedades termofísicas do molibdênio quente expandido.

De modo que, recentemente a única abordagem teórica disponível que pode fornecer informações sobre as propriedades termofísicas de uma substância na região da fusão e tem poder preditivo suficiente é a simulação *ab initio* e a QMD

Minakov et al. [50] abordaram tal questão através de simulações *ab initio* e QMD. Os autores mostraram que o molibdênio ainda é um dos metais mais complexos para o estudo experimental e teórico, suas propriedades termofísicas nas proximidades da fusão são altamente ambíguas devido a fortes contradições nos dados experimentais disponíveis. No entanto, eles demonstraram que alguns dados experimentais podem ser descritos com precisão pela abordagem QMD. Na fase sólida, os resultados dos cálculos com primeiros princípios concordam perfeitamente com as medições de densidade do Mo pela técnica de levitação eletrostática, enquanto para o Mo líquido, excelente concordância é alcançada com as medições pela técnica de aquecimento por pulsos de microssegundos. Por fim os autores equacionaram em função da temperatura a entalpia do sólido e do líquido em suas respectivas regiões de estabilidade, obtendo assim uma boa concordância entre a capacidade calorífica adiabática calculada do Mo sólido e líquido próximo à fusão e os dados experimentais. A equação entálpica da fase líquida (para temperaturas entre 2896K e 6200K) proposta por Minakov é descrita segundo a Equação 4-1. Utilizamos esta equação como comparativo na escolha de parâmetros de ajuste do molibdênio líquido no modelo de 2-estados.

$$\Delta H(T) = 31,03034 + 27,04765 \cdot 10^{-3}T + 2,07981 \cdot 10^{-6}T^2$$

*Equação*  
4-1

Sung et al. [51] também analisaram o molibdênio pela levitação eletrostática. Múltiplos ciclos de derretimento - super-resfriamento - recalescência - resfriamento das amostras foram repetidos de forma reproduzível, entretanto não foram derivados de tais estudos os equacionamentos de capacidade calorífica adiabática do Mo líquido. É interessante citar que a amostra de Mo processada por levitação eletrostática

mostrou uma estrutura dendrítica puramente térmica e uniforme ao longo de toda a superfície, sem quaisquer contornos de grão aparentes, implicando que a nucleação heterogênea deve ter sido suprimida devido à condição sem recipiente do processo. O padrão de Laue de reflexão também revelou uma qualidade homogênea da amostra de Mo processada por levitação eletrostática, i.e., um monocristal.

Assim, segundo nossa hipótese sobre o comportamento da Figura 3 de que o ponto B represente o LSR e o ponto C um sólido amorfo, podemos concluir, a partir do fato que a variação de emissividade entre os pontos B e C para o Mo é menor que a do boro, que o Mo sofre um menor super-resfriamento, indicando uma GFA menor que a do boro e que nenhum sólido amorfo foi formado.

### **4.3. Líquidos Modelados em 2-Estados**

O workshop de Ringberg de 1995 possuiu como principal pauta um novo modelamento termodinâmico para o líquido que demonstrasse melhor precisão em grandes super-resfriamentos. O problema visava corrigir as inconsistências na capacidade calorífica, na entropia e no calor latente de cristalização de LSR apresentados pela aproximação utilizada nas bases de dados do SGTE [16]. A partir deste workshop foi recomendado o modelo de 2-estados proposto por Ågren e discutido na seção 1.6.

Discutiremos nesta seção os sistemas de líquidos já descritos pelo modelo de 2-estados e que serão utilizados no presente trabalho.

#### **4.3.1. Ferro-boro**

Ågren analisou as propriedades do binário Fe-B e obteve uma descrição de seu líquido com o modelo de 2-estados e comparou os resultados com dados

experimentais de baixa temperatura e de uma composição dentro do espectro de formação de vidros, por exemplo, a diferença de entalpia entre o LSR e o estado cristalino estável ou a capacidade calorífica do líquido obtido por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o Fe-B vítreo. Os resultados do modelo apresentaram boa concordância com os experimentos [16].

Ågren descreveu e ajustou os líquidos unários do Fe e do B utilizando 3 termos que foram otimizados nas descrições para a energia do sólido amorfo, a Equação 4-2 mostra a descrição para o caso do ferro, sendo o caso do boro, análogo. Para a descrição da diferença de energia livre entre tipo-líquido e tipo-sólido, Ågren considerou que tal transformação é equivalente a entalpia de fusão do cristal estável ( $\Delta H_f$ ) com uma entropia comunal subtraída, como mostra a Equação 4-3, de modo que não foi otimizado nenhum parâmetro da descrição de  $\Delta G_d$ .

Os dados experimentais utilizados em cada um destes 2 assessments foram a  $T_m$ , o  $\Delta H_f$  e a capacidade calorífica do líquido próximo a temperatura de fusão,  $C_p^{liq}(T_m)$ . Foram utilizadas mais de uma  $C_p^{liq}$ , em temperaturas próximas à fusão, para otimizar os parâmetros do ferro, entretanto, para o boro, apenas os 3 dados principais eram conhecidos para a otimização [16].

$${}^0G_m^{sol}(Fe) = {}^0G_{Fe}^{fcc} + A + BT \ln T + DT^2 - RT \quad \text{Equação 4-2}$$

$$\Delta G_d = \Delta H_f - RT \quad \text{Equação 4-3}$$

A Tabela 1 mostra as descrições otimizadas pelo método CALPHAD, já com os parâmetros do modelo de 2-estados otimizadas.

*Tabela 1: Descrições termodinâmicas dos líquidos unários do Fe e do B (em J/mol) [16].*

Fe	${}^0G_m^{sol}(Fe) = {}^0G_m^{fcc,Fe} + 6579.16 + 1.75T \ln T - 0.0013T^2 - RT$
	$\Delta G_d(Fe) = 13800 - RT$
B	${}^0G_m^{sol}(B) = {}^0G_B^{beta} + 47528.9 - 1.91T \ln T + 0.0019T^2 - RT$
	$\Delta G_d(B) = 50200 - RT$

Neste trabalho, utilizaremos as descrições dos líquidos unários do Fe e do B propostos por Ågren e para o binário Fe-B, utilizaremos a otimização feita por Alvares [21] que otimizou 3 parâmetros de interação do polinômio de Redlich-Kister, sendo o parâmetro de primeira ordem linearmente dependente da temperatura e os de segunda e terceira ordem constantes. Alvares assumiu uma mistura mecânica para a descrição da diferença de energia dos estados hipotéticos, isto é,  $\Delta G_d^{FeB} = 0$ . Quanto aos dados experimentais para a otimização, foram utilizadas as temperaturas e composições das fusões congruentes e peritéticas reportadas por Yoshitomi et al. [45]. Os parâmetros de interação otimizados estão apresentados na *Tabela 2*.

*Tabela 2: Descrições dos parâmetros de interação para o líquido Fe-B (em J/mol) [21].*

${}^0L_{FeB}^{Liq} = -140000 + 20.1T$
${}^1L_{FeB}^{Liq} = 11016$
${}^2L_{FeB}^{Liq} = 36971$

### 4.3.2. Nióbio

Alvares modelou o líquido unário do Nb se baseando nas descrições de Becker et al. [26] para o modelo de 2-estados. Os dados experimentais utilizados na otimização foram:  $T_m$ ,  $\Delta H_f^{Nb}$  e  ${}^{Nb}C_p^{liq}(T_m)$  publicados na base de dados SSUB6 do SGTE [22]. A descrição do líquido unário de Nb pelo modelo de 2-estados e ajustado por Alvares é apresentada na Tabela 3.

$$G_m^{sol}(Nb) = {}^0G_{Nb}^{bcc} + A + DT^2 \quad \text{Equação 4-4}$$

$$\Delta G_d^{Nb} = \Delta H_f^{Nb} + B - RT \quad \text{Equação 4-5}$$

Tabela 3: Descrição termodinâmica do Nb líquido (em J/mol) [23].

$G_m^{sol}(Nb) = {}^0G_{Nb}^{bcc} + 16826 - 0.001977T^2$
$\Delta G_d^{Nb} = 30040 + 8862.3 - RT$

Becker et al. [26] utilizam no modelo de 2-estados uma descrição com estas mesmas variáveis de ajuste para o ouro líquido, entretanto, assumindo que o amorfo ideal possui mesma vibração harmônica que o cristal padrão (FCC), Becker descreve  $G_m^{sol}(Au)$  a partir da energia livre derivada do modelo de Einstein (em função da temperatura de Einstein do ouro FCC) ao invés de ter como base a descrição do  $G_m^{FCC}(Au)$  sem os termos anarmônicos, como fez Alvares com o  $G_m^{BCC}(Nb)$ . Assim, pode-se dizer que Alvares propôs uma descrição própria para o modelo de 2-estados. O modelo de Einstein é dada pela Equação 4-6, onde  $\Theta^{Ein}$  é a temperatura de Einstein.

$$G^{Ein} = 3RT \ln \left( 1 + \exp \frac{-\Theta^{Ein}}{T} \right) \quad \text{Equação 4-6}$$

### 4.3.3. Nb-B e Fe-Nb

Alvares também otimizou os parâmetros de interação dos líquidos binários do Fe-Nb e do Nb-B para o modelo de 2-estados através do método CALPHAD. Novamente, a parametrização das funções de energia de Gibbs de mistura da fase amorfa foi feita assumindo característica de mistura mecânica entre os estados hipotéticos ideais que constituem o estado amorfo, isto é,  $\Delta G_d^{FeNb} = 0$  e  $\Delta G_d^{NbB} = 0$ .

Os dados utilizados no processo de ajuste do Nb-B foram as temperaturas e composições de todas reações eutéticas, peritéticas e fusões congruentes do sistema, obtidas a partir da base de dados de Yoshitomi et al. [45], com exceção da reação  $BCC-Nb + NbB \leftrightarrow L$ , na qual se utilizou a publicação de Borges et al. [52]. Os parâmetros de primeira e segunda ordem foram descritos como linearmente dependentes da temperatura e o de terceira ordem constante. Os parâmetros otimizados são apresentados na *Tabela 4*.

Os dados utilizados no processo de ajuste do Fe-Nb também foram as temperaturas e composições das reações que envolvem a fase líquida, obtidas a partir da descrição Yoshitomi [45]. Para este caso, foi otimizado apenas dois parâmetros de interação, o de primeira ordem com dependência linear da temperatura e o de segunda ordem, constante. Os parâmetros otimizados são apresentados na segunda parte da *Tabela 4*.

*Tabela 4: Descrições dos parâmetros de interação dos líquidos binários Nb-B e Fe-Nb (em J/mol) [28].*

Nb-B	${}^0L_{NbB}^{Liq} = -168126 + 0.28T$
	${}^1L_{NbB}^{Liq} = 16048 - 28.1T$
	${}^2L_{NbB}^{Liq} = 4623.4$

Fe-Nb	${}^0L_{\text{FeNb}}^{\text{Liq}} = -37756 + 3.8T$
	${}^1L_{\text{FeNb}}^{\text{Liq}} = -38.2$

#### 4.4. Descrições do Sistema Quaternário

Dentro do levantamento de base de dados feito, citaremos 5 publicações que descrevem termodinamicamente subsistemas ternários do sistema Fe-Mo-Nb-B. O sistema Fe-Nb-B foi descrito por Yoshitomi et al. [45], B-Fe-Mo por Yang et al. [53] e por Takahashi et al. [54], Fe-Mo-Nb por Zou et al. [55] e Mo-Nb-B por Yamada et al. [11]. Como esperado, existem divergências entre as referências dos 6 sistemas binários utilizados. No intuito de manter coerência e continuidade ao trabalho do nosso grupo de pesquisa, utilizaremos os dados obtidos por Yoshitomi para todos sistemas que não envolvem o componente molibdênio, visto que a pesquisa de Yoshitomi foi base para o trabalho de Alvares.

Para os demais sistemas binários, apresentaremos o sistema Mo-B proposto por Yang e Chang. [56] (utilizado por Yang [53]), o sistema Fe-Mo proposto por Rajkumar et al. [57] (utilizado por Yang [53] e Zou [55]) e o sistema Mo-Nb proposto por Xiong et al. [58] (utilizado por Zou [55]).

##### 4.4.1. Sistemas Binários

###### 4.4.1.1. Mo-B

O equilíbrio de fases do sistema Mo-B foi recentemente reavaliado (*reassessed*) por Yang e Chang durante o cálculo termodinâmico do sistema Mo-Si-B [56] com base nos experimentos de Rudy et al. para o sistema Mo-B [59]. Nesta descrição de fases, 5 compostos intermetálicos foram considerados

estáveis no sistema:  $\text{MoB}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ ,  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{MoB}$  e  $\text{Mo}_2\text{B}$ , dentre estes, somente  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  e  $\text{MoB}_2$  possuem uma faixa de homogeneidade. A transformação alotrópica entre  $\alpha$ - $\text{MoB}$  e  $\beta$ - $\text{MoB}$  foi ignorada e a fase  $\text{MoB}$  é tratada como única nesta descrição. As reações invariantes estão descritas na *Tabela 5*.

Yamada et al. [11] e Takahashi et al. [54] também estudaram o sistema Mo-B através de simulações *ab initio* para compilação de descrições termodinâmicas dos sistemas Mo-Nb-B e Fe-Mo-B que serão apresentados nas seções 4.4.2.3 e 4.4.2.4, respectivamente.

*Tabela 5: Reações invariantes do sistema Mo-B calculados por Yang e Chang [56] e, em parênteses, os dados experimentais de Rudy [59].*

Reação	Temperatura (K)	Composição (at.%B)
$\text{L} \rightarrow \alpha\text{Mo} + \text{Mo}_2\text{B}$	2449 (2448±6)	21 (23)
$\text{L} + \text{MoB} \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}$	2551 (2553±12)	33
$\text{L} \rightarrow \text{MoB}$	2873 (2873±8)	50
$\text{L} + \text{MoB} \rightarrow \text{MoB}_2$	2648 (2648±15)	63
$\text{L} + \text{MoB}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_5$	2413 (2413±15)	69
$\text{L} \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_5 + \beta\text{B}$	2193 (2193±25)	90 (94)

#### 4.4.1.2. Fe-Mo

Rajkumar e Kumar descreveram termodinamicamente o sistema Fe-Mo acoplando experimentos e cálculos com primeiros princípios como dados para o assessment. Os autores se utilizaram da simulação *ab initio* para o cálculo das entalpias de formação das fases intermetálicas  $\sigma$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  e R, assim como a energia de formação dos membros terminais metaestáveis dos modelos de subrede das fases intermetálicas. Os cálculos foram feitos com VASP™ que utiliza o método

FLAPW e o funcional XC por um tipo de GGA. A energia de corte utilizada foi de 500eV [57]. As reações invariantes que envolvem a fase líquida estão descritas na *Tabela 6*.

*Tabela 6: Reações invariantes do sistema Fe-Mo calculados por Rajkumar [57].*

Reação	Temperatura (K)	Composição (at.%Mo)
$L + \alpha\text{Mo} \rightarrow \sigma$	1885	54.0
$L + \sigma \rightarrow R$	1760	36.1
$L + R \rightarrow \alpha\text{Fe}$	1721	23.2

#### 4.4.1.3. Mo-Nb

Xiong et al. [58] fizeram otimizações termodinâmicas no sistema Mo-Nb para descrever o sistema Mo-Nb-Ta. As otimizações se procederam a partir dos dados experimentais. O sistema Mo-Nb forma uma solução sólida completa na estrutura BCC e, portanto, não possui reações invariantes além das temperaturas de fusão de seus elementos puros.

Utilizaremos os mesmos dados experimentais de Kocherzhinskij e Vasilenko [60] e de Rudy [61] para uma nova otimização termodinâmica deste sistema com o modelo de 2-estados para descrição do líquido.

#### 4.4.2. Sistemas Ternários

##### 4.4.2.1. Fe-Nb-B

A descrição termodinâmica do sistema Fe-Nb-B ainda não está disponível nos bancos de dados comerciais, entretanto, este sistema teve suas propriedades termodinâmicas e microestruturais estudadas por Yoshitomi et al. A partir de cálculos com 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 aos 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 *ab initio* e os dados experimentais da literatura [45].

Visando dar continuidade e concordância à pesquisa de nosso grupo, iniciada por Alvares [28], recomendamos a utilização das descrições de Yoshitomi para todas as fases que não possuam molibdênio, assim como seu parâmetro ternário de interação de primeira ordem da fase líquida:  ${}^k L_{BFeMo}^{liq} = -300000$  J/mol. Dentre as fases descritas, os compostos binários Fe<sub>2</sub>B, FeB, NbB, Nb<sub>5</sub>B<sub>6</sub>, Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> e Nb<sub>2</sub>B<sub>3</sub> e os ternários FeNbB e Fe<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> são considerados compostos estequiométricos. Além das fases com solução (líquido, BCC e FCC), apenas 3 compostos são descritos com modelos de 2 subredes para contemplar suas faixas de homogeneidade, os modelos utilizados estão descritos na *Tabela 7*.

*Tabela 7: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Yoshitomi [45].*

Fase	Modelo de Subrede
NbB <sub>2</sub>	$(Nb_{y_{Nb}^{(1)}}, Va_{y_{Va}^{(1)}})_1 (B_{y_B^{(2)}}, Va_{y_{Va}^{(2)}})_2$
Fe <sub>2</sub> Nb (Laves C14)	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Va_{y_{Va}^{(1)}})_2 (Fe_{y_{Fe}^{(2)}}, Nb_{y_{Nb}^{(2)}})_4 (Fe_{y_{Fe}^{(3)}=1})_6$
(Fe,Nb) <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Nb_{y_{Nb}^{(1)}})_3 (B_{y_B^{(2)}=1})_2$

#### 4.4.2.2. Fe-Mo-Nb

A partir de análises com DR-X, SEM-EDS e DTA para determinação das reações invariantes, Zou et al. descreveram termodinamicamente o sistema Fe-Mo-Nb e fizeram a projeção da superfície liquidus do sistema. Os autores relataram 6 campos de fase na superfície de projeção liquidus:  $\alpha$ Fe,  $Fe_2(Mo,Nb)$ ,  $\sigma$ ,  $\mu$ , R e BCC(Mo,Nb) [55]. Zou utiliza um modelo de subrede diferente de Yoshitomi para a descrição da fase Laves C14. Os modelos de subredes utilizados estão descritos na *Tabela 8*. As reações invariantes que envolvem a fase líquida são apresentadas na *Tabela 9* contemplando as temperaturas e composições calculadas pela descrição do sistema via método CALPHAD.

*Tabela 8: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Zou [55].*

Fase	Modelo de Subrede
R	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}=1})_{32} (Mo_{y_{Mo}^{(2)}=1})_{18} (Fe_{y_{Fe}^{(3)}}, Mo_{y_{Mo}^{(3)}})_3$
$Fe_2(Mo,Nb)$ (Laves C14)	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}}, Nb_{y_{Nb}^{(1)}})_2 (Fe_{y_{Fe}^{(2)}}, Mo_{y_{Mo}^{(2)}}, Nb_{y_{Nb}^{(2)}})_1$
$\sigma$	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_{10} (Fe_{y_{Fe}^{(2)}}, Mo_{y_{Mo}^{(2)}})_{20}$
$\mu$	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}}, Nb_{y_{Nb}^{(1)}})_1 (Mo_{y_{Mo}^{(2)}}, Nb_{y_{Nb}^{(2)}})_4$ $(Fe_{y_{Fe}^{(3)}}, Mo_{y_{Mo}^{(3)}}, Nb_{y_{Nb}^{(3)}})_2 (Fe_{y_{Fe}^{(4)}}, Mo_{y_{Mo}^{(4)}}, Nb_{y_{Nb}^{(4)}})_6$

Tabela 9: Reações invariantes do sistema Fe-Mo-Nb calculadas por Zou [55].

Reação	Temp. (K)	at.%Fe	at.%Mo	at.%Nb
$L + \text{BCC}(\text{Mo}, \text{Nb}) \rightarrow \sigma + \mu$	1790	60.68	34.85	4.47
$L + \sigma \rightarrow R + \mu$	1749	70.26	28.94	0.80
$L + R \rightarrow \alpha\text{Fe} + \mu$	1709	76.09	23.22	0.70
$L + \mu \rightarrow \alpha\text{Fe} + \text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$	1662	79.71	15.43	4.86

#### 4.4.2.3. B-Mo-Nb

Yamada et al. utilizaram o método *ab initio* FLAPW para obter a energia de formação dos boretos a zero Kelvin. Neste estudo, Yamada usou como raio das esferas do “pudim de passas” 2,0 au (0,106 nm) para Mo e Nb e 1,6 au (0,085 nm) para B, onde os diâmetros atômicos não se sobrepõem na célula unitária. O valor de  $R.k_{max}$  foi definido como 9,0, o que corresponde a uma energia de corte de cerca de 20 Ry (270 eV). Além disso, um método GGA foi usado como funcional XC. Dessa forma, através da análise do estado fundamental, foram calculadas as entalpias de formação dos compostos com faixa de homogeneidade  $(\text{Mo}, \text{Nb})\text{B}_2$ ,  $(\text{Mo}, \text{Nb})_3\text{B}_4$ ,  $(\text{Mo}, \text{Nb})\text{B}$  e  $(\text{Mo}, \text{Nb})_2\text{B}$  [11].

É importante ressaltar a impossibilidade de distribuir aleatoriamente elementos ou vacâncias em solução sólida na construção de uma estrutura cristalina para o cálculo em primeiros princípios, para tanto, se ordena regularmente os solutos ou as vacâncias em estruturas maiores que contemplem a estrutura original do sólido matricial, ou solvente. Portanto, diferentes grupos espaciais que descrevem uma supercélula, por exemplo de  $(\text{Mo}, \text{Nb})\text{B}$ , representam diferentes composições de Nb e Mo na faixa de homogeneidade apresentada entre os compostos MoB e NbB.

Yamada et al. também desconsideraram em sua descrição a transformação alotrópica do MoB. Os compostos MoB<sub>4</sub>, Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Nb<sub>5</sub>B<sub>6</sub>, Nb<sub>2</sub>B<sub>3</sub> são considerados estequiométricos assim como o composto Mo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> cujo grupo espacial P4/mbm foi otimizado com cálculos *ab initio* e a entalpia de formação à zero kelvin foi calculada em -39.1 kJ/ mol, exibindo, portanto, uma estabilidade termodinâmica. Os resultados de energia de formação para o composto não estequiométrico MoB<sub>2</sub> apresentam um ponto de inflexão na composição estequiométrica (66.6 at.%B) sugerindo que esta fase possui a tendência de se separar em duas fases. Além do mais, a estrutura cristalina na composição de 75 at.%B pertence ao mesmo grupo espacial  $R\bar{3}m$  do composto Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, de modo que sua entalpia de formação foi determinada por *ab initio* (-35.0 kJ/mol) e experimentalmente (-40.6 kJ/mol). Portanto, Yamada et al. determinaram os parâmetros termodinâmicos assumindo que o equilíbrio entre MoB<sub>2</sub> e Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> é um equilíbrio de separação de duas fases de um mesmo boreto de estrutura tipo-HCp [11]. Os modelos de subredes utilizados para os compostos com faixa de homogeneidade estão descritos na Tabela 10.

*Tabela 10: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Yamada [11].*

Fase	Modelo de Subrede
(Mo,Nb)B <sub>2</sub>	$\left( Mo_{y_{Mo}^{(1)}}, Nb_{y_{Nb}^{(1)}}, Va_{y_{Va}^{(1)}} \right)_1 \left( B_{y_B^{(2)}}, Va_{y_{Va}^{(2)}} \right)_2$
(Mo,Nb) <sub>x</sub> B <sub>y</sub>	$\left( Mo_{y_{Mo}^{(1)}}, Nb_{y_{Nb}^{(1)}} \right)_x \left( B_{y_B^{(2)}=1} \right)_y$

Após otimizarem, via CALPHAD, os parâmetros que descrevem a termodinâmica do sistema, os autores calcularam 2 projeções da superfície liquidus do sistema, visto que não existem propriedades termodinâmicas desta fase ternária na literatura. Portanto, para uma primeira projeção, assumiram

como nula os parâmetros de interação do líquido ternário ( ${}^{Liq}L_{Mo,Nb,B}^i$ ), e para comparação, assumiram na segunda projeção um parâmetro de -150000 J/mol. Analisando ambas projeções, conclui-se que a influência dos parâmetros de interação não é muito grande, porém o suficiente para variar as temperaturas e composições das reações invariantes. As reações invariantes ternárias para ambos parâmetros estão descritas na Tabela 11.

*Tabela 11: Reações invariantes do sistema Fe-Mo-Nb obtidas por Yamada [11].*

Reação	${}^{Liq}L_{Mo,Nb,B}^i$	Temp. (K)	at.%Mo	at.%Nb	at.%B
L + (Mo,Nb) <sub>2</sub> B → BCC(Mo,Nb) + (Mo,Nb) <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	0 J/mol	2573	69.9	15.5	14.6
	-150 kJ/mol	2407	63.0	17.4	19.6
L + (Mo,Nb)B → (Mo,Nb) <sub>2</sub> B + (Mo,Nb) <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	0 J/mol	2698	62.3	5.2	32.5
	-150 kJ/mol	2572	57.6	9.5	32.9
L + (Mo,Nb)B → (Mo,Nb)B <sub>2</sub> #2 + (Mo,Nb) <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	0 J/mol	2987	26.1	12.8	61.1
	-150 kJ/mol	2809	27.5	13.8	58.7
L + (Mo,Nb)B <sub>2</sub> #2 → (Mo,Nb)B <sub>2</sub> #1 + (Mo,Nb) <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	0 J/mol	2922	22.2	11.7	66.1
	-150 kJ/mol	2766	23.6	12.5	63.9

No campo experimental, Kuz'ma et al. [62] examinaram por difração de raios-X as estruturas cristalinas em equilíbrio no sistema Mo-Nb-B à 1400°C utilizando o método de difração de pó. Os pós de alta pureza foram misturados e prensados em compactos, que foram então fundidos em forno a arco sob atmosfera de argônio. O tratamento térmico foi realizado a 1400 °C sob vácuo de 0,01 N/m<sup>2</sup> com um recozimento de 50 horas. Os espécimes em que o equilíbrio não pôde ser alcançado como resultado deste tratamento foram recozidos mais

uma vez por mais 50 h. Após o recozimento, as amostras foram resfriadas no próprio forno (taxa de resfriamento  $\sim 800^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Estudos de difração de raios-X foram realizados em câmeras RKD de 57,3 mm de diâmetro e radiação de cromo.

Segundo o autor, nenhum composto ternário foi formado no sistema Nb-Mo-B, o que se deve ao fato dos metais pertencerem a grupos vizinhos no sistema periódico. Todos boretos de nióbio dissolvem grandes quantidades de molibdênio:  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  dissolve até 40%at.Mo;  $\text{NbB}$  até 40%at.Mo;  $\text{Nb}_3\text{B}_4$  até 30%at.Mo e  $\text{NbB}_2$  até 24%at.Mo. Já as solubilidades de nióbio em boretos de molibdênio são menores: até 10%at.Nb no  $\text{Mo}_2\text{B}$  e até 5%at.Nb no  $\alpha\text{-MoB}$  [62]. Por fim, dos estudos de difração de raios X em diferentes composições o autor diagramou os campos de fases da isoterma (1673K), representada na Figura 4.

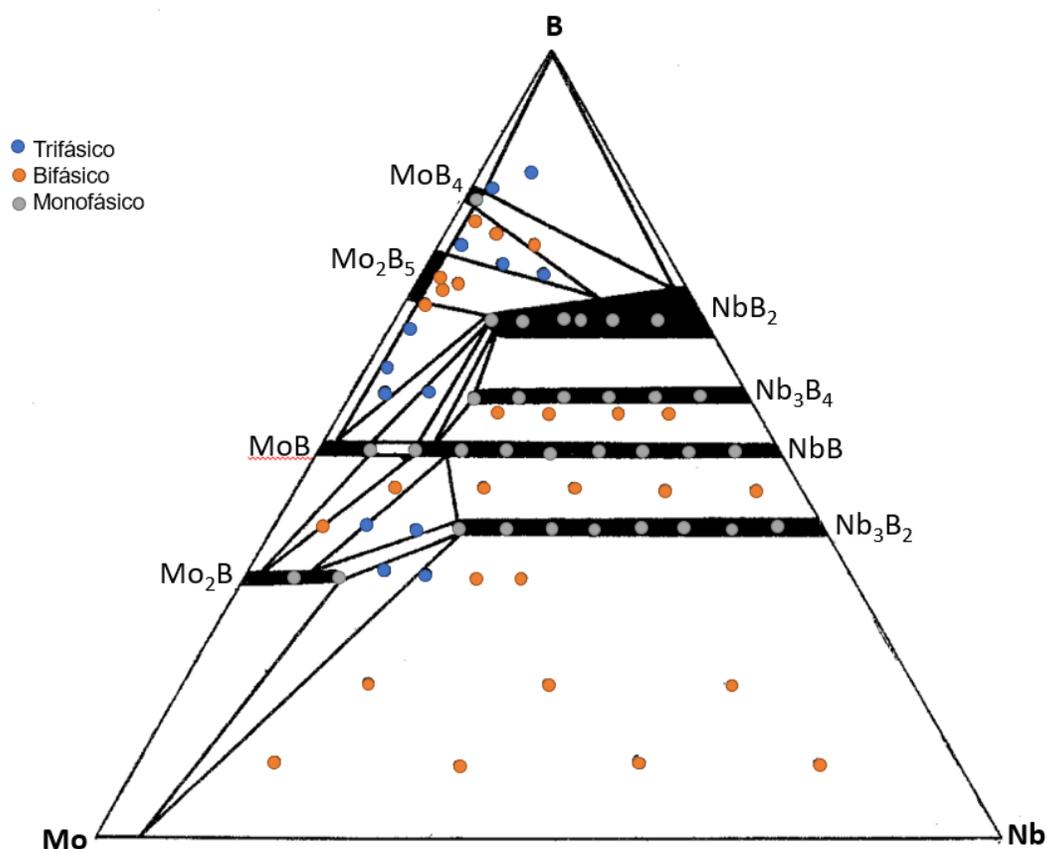


Figura 4: Isoterma do sistema Mo-Nb-B a 1673K com pontos trifásicos, bifásicos e monofásicos caracterizados por difração de raios-X por Kuz'ma [62].

#### 4.4.2.4. B-Fe-Mo

A partir de análises com DR-X, EPMA, SEM-EDS e DTA para determinação das reações invariantes, Yang et al. descreveram termodinamicamente o sistema Fe-B-Mo e fizeram a projeção da superfície liquidus do sistema. Os autores utilizaram os mesmos modelos de subrede que Zou et al. apresentados na *Tabela 8* para as fases R, Fe<sub>2</sub>Mo (Laves C14), σ e μ.

As fases MoB<sub>2</sub> e Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> foram descritas com modelos diferentes aos de Yamada et al., como mostra a *Tabela 12* junto com outros compostos com faixa de homogeneidade. As fases T<sub>1</sub> (Fe<sub>14</sub>MoB<sub>5</sub>), T<sub>2</sub> (Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>) e MoB<sub>4</sub> foram as únicas a serem descritas como compostos estequiométricos [53]. As reações invariantes que envolvem a fase líquida são apresentadas na *Tabela 14* contemplando as temperaturas e composições calculadas pela descrição do sistema via método CALPHAD.

*Tabela 12: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Yang [53].*

Fase	Modelo de Subrede
T <sub>4</sub>	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_2 (Mo_{y_{Mo}^{(2)}=1})_1 (B_{y_B^{(3)}=1})_4$
T <sub>1</sub>	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}=1})_{0.7} (Mo_{y_{Mo}^{(2)}=1})_{0.05} (B_{y_B^{(3)}=1})_{0.25}$
T <sub>2</sub>	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}=1})_{0.2} (Mo_{y_{Mo}^{(2)}=1})_{0.4} (B_{y_B^{(3)}=1})_{0.4}$
(Fe,Mo)B	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_1 (B_{y_B^{(2)}=1})_1$
(Fe,Mo) <sub>2</sub> B	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_2 (B_{y_B^{(2)}=1})_1$
MoB <sub>2</sub>	$(Mo_{y_{Mo}^{(1)}=1})_1 (B_{y_B^{(2)}}, Va_{y_{Va}^{(2)}})_2$
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	$(Mo_{y_{Mo}^{(1)}}, Fe_{y_{Fe}^{(1)}})_2 (B_{y_B^{(2)}=1})_5$

Numa publicação recente, Takahashi et al. [54] analisaram também o sistema Fe-Mo-B a fim de compilar uma descrição termodinâmica auxiliada por cálculos *ab initio* de algumas estruturas cristalinas.

O grupo por fim estudou e comparou resultados com a segregação de Mo e B nos contornos de grão. Como resultado do estudo do comportamento de segregação de Mo e B no contorno de grão através de campo magnético, verificou-se que a quantidade de segregação de B diminui com a diminuição da temperatura. Os autores assumiram que tal comportamento se deve ao aumento na quantidade de solução sólida de B nas fases de boreto precipitadas na fase matricial, como a fase  $Fe_2B$  e a fase  $T_2$ . Takahashi utilizou modelos de subredes coerentes com Yoshitomi e Yamada, apesar de descrições quanto ao binário Mo-B terem discrepâncias tanto no equacionamento quanto no acordo sobre a estabilidade da fase  $Mo_2B_5$ . Os modelos utilizados por Takahashi estão apresentados na Tabela 13 e as reações invariantes resultantes de sua descrição na Tabela 14.

Diferente de Yang, Takahashi considera a existência da fase  $T_3$ , uma estrutura do tipo CrB, que é do mesmo tipo do MoB, mas como a informação sobre a posição atômica é desconhecida, é impossível avaliar propriedades termodinâmicas a partir de cálculos *ab initio*. Portanto, neste estudo, eles consideraram a fase como o composto estequiométrico de  $FeMo_8B_{11}$  e avaliaram sua energia livre de formação a partir de valores experimentais de equilíbrio de fase. As fases  $T_2$  e  $T_4$  foram analisadas por cálculo *ab initio*, as curvas de energia livre de CE-CVM mostraram tendência de ordenamento perto da composição de  $FeMo_2B_2$  e  $Fe_2MoB_4$ , respectivamente. O efeito da ordenação é descrito usando o modelo Split-CEF (*Split Compound Energy Formalism*), que usa um método que adiciona o efeito da ordenação à energia de uma configuração atômica completamente desordenada. Logo as descrições de Takahashi para estas duas fases se diferenciam por serem apresentadas cada uma com 2 modelos de subredes diferentes, uma ordenada e outra desordenada.

Tabela 13: Modelos de subredes para compostos com faixa de homogeneidade utilizados por Takahashi [54].

Fase	Modelo de Subrede
Fe <sub>2</sub> Mo (Laves C14)	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Va_{y_{Va}^{(1)}})_2 (Fe_{y_{Fe}^{(2)}}, Mo_{y_{Mo}^{(2)}})_4 (Fe_{y_{Fe}^{(3)}=1})_6$
μ	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_1 (Fe_{y_{Fe}^{(2)}}, Mo_{y_{Mo}^{(2)}})_2 (Fe_{y_{Fe}^{(3)}})_6 (Mo_{y_{Mo}^{(4)}})_4$
R	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}=1})_{27} (Mo_{y_{Mo}^{(2)}=1})_{14} (Fe_{y_{Fe}^{(3)}}, Mo_{y_{Mo}^{(3)}})_{12}$
T <sub>4</sub>	Ordenado: $(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_2 (Mo_{y_{Mo}^{(2)}=1})_1 (B_{y_B^{(3)}=1})_4$
	Desordenado: $(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_{0.4286} (B_{y_B^{(2)}=1})_{0.5714}$
T <sub>1</sub>	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_{0.75} (B_{y_B^{(2)}=1})_{0.25}$
T <sub>3</sub>	$(Fe_{y_{Fe}^{(1)}=1})_{0.055} (Mo_{y_{Mo}^{(2)}=1})_{0.39} (B_{y_B^{(3)}=1})_{0.55}$
T <sub>2</sub>	Ordenado: $(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_{0.2} (Fe_{y_{Fe}^{(2)}}, Mo_{y_{Mo}^{(2)}})_{0.4} (B_{y_B^{(3)}=1})_{0.4}$
	Desordenado: $(Fe_{y_{Fe}^{(1)}}, Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_{0.6} (B_{y_B^{(2)}=1})_{0.4}$
MoB <sub>2-x</sub>	$(Mo_{y_{Mo}^{(1)}=1})_1 (B_{y_B^{(2)}}, Va_{y_{Va}^{(2)}})_2$
Mo <sub>2</sub> B <sub>4</sub>	$(Mo_{y_{Mo}^{(1)}})_1 (B_{y_B^{(2)}=1})_2$

Tabela 14: Reações invariantes do sistema Fe-Mo-B calculadas por Yang et al. [52] na coluna da direita e por Takahashi [53] na coluna da esquerda.

Reação	Temp. (K)		at.%Mo		at.%B	
$L + MoB \rightarrow T_4 + MoB_2$	-	2619.1	-	33.2	-	64.3
$L + MoB + MoB_2 \rightarrow T_4$	2606.9	-	34.2	-	62.4	-
$L + MoB_2 \rightarrow T_4 + Mo_2B_5$	2316.7	2398.0	22.5	19.6	63.8	77.9
$L + MoB \rightarrow T_2 + T_4$	--	2337.7	--	32.3	--	35.1
$L + MoB \rightarrow T_2 + Mo_2B$	--	2215.6	--	50.3	--	25.0
$L + T_4 + MoB \rightarrow T_3$	2486.5	--	29.7	--	58.8	--
$L + MoB \rightarrow T_3 + T_2$	1913.0	--	15.6	--	43.8	--
$L + T_3 \rightarrow T_2 + T_4$	1892.1	--	14.8	--	43.9	--
$L + Mo_2B_5 \rightarrow T_4 + \beta B$	1845.3	2135.4	5.1	8.6	68.7	80.2
$L + Mo_2B \rightarrow T_2 + \alpha Mo$	1674.3	1829.6	40.1	46.2	13.2	13.8
$L + T_4 \rightarrow \beta B + FeB$	-	1794.8	-	0.9	-	63.8
$L \rightarrow T_4 + \beta B + FeB$	1767.7	-	1.0	-	66.1	-
$L + T_4 \rightarrow T_2 + FeB$	1815.6	1735.7	11.9	6.1	42.5	34.2
$L + \alpha Fe \rightarrow T_2 + \sigma$	1664.9	1645.5	39.6	38.5	12.9	10.3
$L + R + \sigma \rightarrow \mu$	1643.6	1644.5	32.2	32.7	9.5	7.2
$L + \sigma \rightarrow \mu + T_2$	1630.9	1603.1	35.4	34.2	12.0	9.7
$L + FeB \rightarrow T_2 + Fe_2B$	1595.2	1593.4	6.6	4.6	28.8	27.9
$L + \mu \rightarrow R + T_2$	1574.2	1570.2	27.0	28.8	10.6	9.3
$L + \delta Fe \rightarrow T_2 + \gamma Fe$	1459.6	1514.5	7.2	8.1	15.5	14.3
$L \rightarrow R + T_2 + \delta Fe$	1536.8	1530.5	22.5	23.9	9.8	8.6
$L \rightarrow T_2 + \gamma Fe + Fe_2B$	1411.9	1410.9	5.11	3.7	17.0	17.8

## 5 MODELAMENTOS E DESCRIÇÕES

### 5.1. Modelamento do Mo líquido em 2-Estados

Antes de ajustar no CALPHAD nossos parâmetros ajustáveis do modelo de 2-estados é preciso decidir como descreveremos  ${}^0G_m^{sol}$  e  $\Delta G_m^d$  em variáveis ajustáveis. Primeiramente, sabendo que temos dados experimentais de  $\Delta H_{f,Mo} = 37500 \text{ J/mol}$  e  $T_m^{Mo} = 2896 \text{ K}$  do banco de dados SGTE, podemos testar analiticamente se a descrição mais simples proposta na seção 1.6 possui alguma solução real. Assim, no plano  $(B, A) \in \mathbb{R}^2$  de valores genéricos de  $A$  e  $B$  que representam, respectivamente, as diferenças entálpicas entre o estado cristal e tipo-sólido e entre tipo-sólido e tipo-líquido, a Figura 5 ilustra as curvas  $B = f(A)$  da Equação 1-23 obtida a partir de  $T_m$  (em laranja) e da Equação 1-26 obtida com  $\Delta H_f$  (em azul).

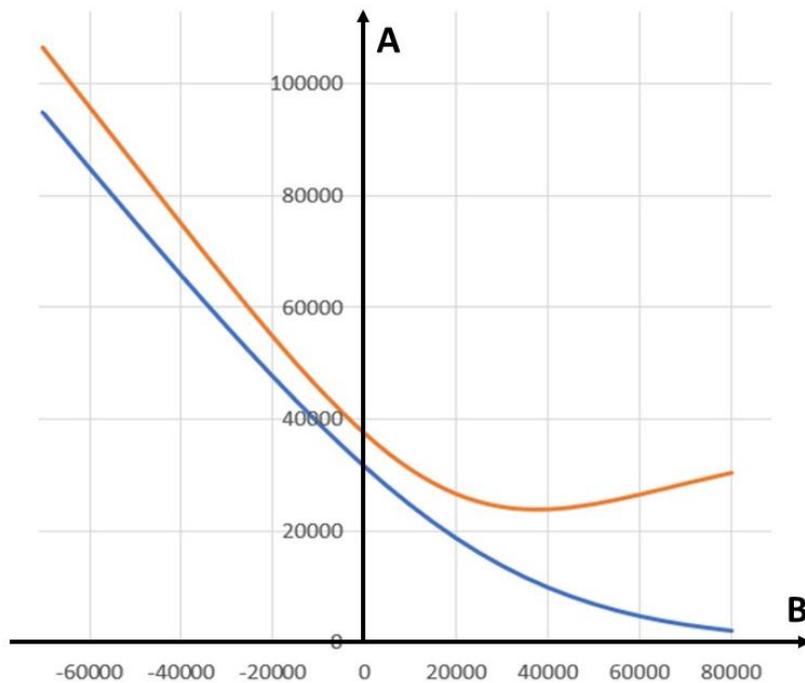


Figura 5: Curvas de comportamento entre 2 parâmetros de ajuste,  $A$  e  $B$ , diferenças entálpicas dos estados de Ágren descritas pela Equação 1-23 a partir de  $T_m$  (em laranja) e pela Equação 1-26 a partir de  $\Delta H_f$  (em azul) no plano  $(B, A) \in \mathbb{R}^2$  para o molibdênio.

Observa-se que as curvas, não se cruzam em nenhum ponto do plano  $(B, A) \in \mathbb{R}^2$  e, portanto, a descrição matemática mais simples do modelo de 2-estados não é suficiente para descrever o Mo líquido.

Portanto, para além da simples descrição do modelo apresentada na seção 1.6, a presente tese testou as descrições propostas por Alvares no modelamento do nióbio líquido, Equação 4-4 e Equação 4-5 [28]; por Ågren no ferro e no boro líquidos, Equação 4-2 e Equação 4-3 [16] e uma nova descrição baseada na descrição de Sundman para o ferro [24] (análoga à descrição de Alvares com relação à descrição de Becker para o ouro [26]) apresentada pelas seguintes equações:

$$G_m^{sol}(Mo) = {}^0G_{Mo}^{bcc} + A + DT^2$$

*Equação*

5-1

$$\Delta G_d^{Mo} = B - RT + CT \ln T$$

*Equação*

5-2

Vale ressaltar uma diferença entre essas descrições, Ågren utiliza na descrição de  $G_m^{sol}$  uma diferença de entropia comunal com relação ao estado de referência (amorfo ideal), diferença que é ausente na descrição de Alvares e na variação de Sundman. Assim, o presente trabalho, também testou as descrições de Alvares e Sundman modificados com a entropia comunal em  $G_m^{sol}$ .

Como estudado na seção 4.2, outros dados que podemos utilizar é a descrição entálpica via *ab initio* do Mo líquido de Minakov e também a capacidade calorífica adiabática do líquido na  $T_m$ . Vale ressaltar que na utilização do método CALPHAD, muitos dados de ajuste podem dificultar a convergência da solução frente a quantidade de mínimos quadrados com que o algoritmo precisa lidar. Dito isso, como Minakov publica diretamente a Equação 4-1, podemos utilizar a relação da Equação 1-6 para obter a capacidade calorífica em função da temperatura, propriedade de alto interesse no modelamento do LSR, a fim de comparar nossas possíveis descrições ajustadas num gráfico de  $C_p(T)$  ao lado

da curva de Minakov. Outro método também testado é obter pontos da descrição de Minakov e torná-los dados de ajuste, processo mais recomendado caso haja mais variáveis de ajuste do que dados para o ajuste.

Portanto, dentre mais de 20 processos de ajuste testados através do Thermo-Calc™ com diferentes descrições e diferentes dados de ajuste, foi escolhida a descrição com o menor desvio padrão relativo aos dados embutidos no ajuste, com a menor quantidade de variáveis de ajuste e sem inconsistências termodinâmicas ( $C_p^{liq}$  menor que  $C_p^{bcc}$  ou  $S_m^{liq}$  menor que  $S_m^{bcc}$  em temperaturas bem abaixo da  $T_m$ ). A descrição que melhor satisfaz tais condições foi a de Alvares modificada com a entropia comunal em  $G_m^{sol}$ , representada nas Equação 5-3 e Equação 5-4, utilizando 4 dados de ajuste separados em 2 equilíbrios termodinâmicos apresentados no Código 1. As variáveis resultantes da descrição ajustada estão apresentadas na Tabela 15 e o desvio padrão relativo entre dados embutidos e dados calculados na Tabela 16.

$$G_m^{sol}(Mo) = {}^0G_{Mo}^{bcc} + A + DT^2 - RT$$

*Equação*

5-3

$$\Delta G_d^{Mo} = \Delta H_f^{Mo} + B - RT$$

*Equação*

5-4

*Código 1: Descrição dos dados experimentais utilizados no ajuste de variáveis do modelo de 2-estados.*

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2=FIX 0
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT DHLF=37500:100
EXPERIMENT DGFM=0:1E-4
EXPERIMENT T=2896:10
```

```
CREATE_NEW_EQ 2 1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1
SET_CONDITION P=P0 T=2896
ENTER VARIABLE CPL=HM(LIQUID).T;
EXPERIMENT CPL=42.6:5%
```

*Tabela 15: Nova descrição termodinâmica do Mo líquido (em J/mol).*

$G_m^{sol}(Mo) = {}^0G_{Mo}^{bcc} + 33222.09 - 0.001067T^2 - RT$
$\Delta G_d^{Mo} = 37500 - 6512.61 - RT$

*Tabela 16: Desvio padrão relativo entre dados embutidos e dados calculados na descrição ajustada via método CALPHAD.*

Dados embutidos	Dados calculados	Desvio padrão relativo
$T_m = 2896$ K	2896 K	$1,9549 \cdot 10^{-2}$
$\Delta H_f = 37500$ J/mol	37502 J/mol	$1,9412 \cdot 10^{-2}$
$\Delta G_f = 0$ J/mol	$2,9104 \cdot 10^{-11}$ J/mol	$2,9104 \cdot 10^{-7}$
$C_p^{liq}(T_m) = 42.6$ J/K.mol	40.73 J/K.mol	-0,8785

## 5.2. Modelamento dos líquidos binários com o Mo 2-st

Como apresentado na seção 1.6, o modelo de 2-estados estendido às soluções utiliza o formalismo de solução regular, como descrito pelas Equação 1-27 e Equação 1-28 para uma solução arbitrária entre os elementos A e B, sendo  $L_{AB}^{sol}$  descrito pelo polinômio de Redlich-Kister, presente na Equação 1-16, a partir de  $k$  parâmetros de interação,  ${}^kL_{AB}^{sol}$  [16].

### 5.2.1. Mo-Nb

Para o caso do sistema molibdênio-nióbio, foi escolhido um simples equacionamento utilizando apenas 2 parâmetros de interação constantes para o polinômio de Redlich-Kister,  ${}^0L_{MoNb}^{sol}$  e  ${}^1L_{MoNb}^{sol}$ , a serem ajustados pelo método CALPHAD, e com  $\Delta G_d^{MoNb} = 0$ . Desse modo, a Equação 1-27 e a Equação 1-28 são descritas para nosso ajuste da seguinte forma com o polinômio aberto:

$${}^0G_{MoNb}^{sol} = x_{Mo}^L {}^0G_{Mo}^{sol} + x_{Nb}^L {}^0G_{Nb}^{sol} + x_{Mo}^L x_{Nb}^L {}^0L_{MoNb}^{sol} +$$

*Equação*

$$+ x_{Mo}^L x_{Nb}^L {}^1L_{MoNb}^{sol} (x_{Mo}^L - x_{Nb}^L)$$

5-5

$$\Delta G_{MoNb} = x_{Mo}^L \Delta G_d^{Mo} + x_{Nb}^L \Delta G_d^{Nb}$$

*Equação*

5-6

O binário Mo-Nb é um sistema isomorfo, isto é, completamente solúvel entre ambos elementos tanto na fase líquida quanto na única fase sólida, BCC. Assim, os dados experimentais embutidos no ajuste são pontos da única linha liquidus e da única linha solidus do diagrama de fases do sistema. As duas referências para este diagrama são de Kocherzhinskij e Vasilenko de 1981 [60] e Rudy de 1969 [61], seus dados estão apresentados na Figura 6 junto com a descrição de Xiong para o sistema [58].

Desse modo utilizamos o software livre Plot Digitalizer para obter da Figura 6 16 pontos medidos pela academia soviética (8 da liquidus e 8 da solidus) e 12 pontos medidos pela academia da força aérea americana (5 da solidus e 7 da liquidus). No código de dados embutidos para o assessment, utilizamos pesos 40% maiores nos dados experimentais que apresentaram consistência para ambas referências, i.e., pontos entre 0,18 e 0,30 at.%Mo. Os dados obtidos e utilizados para o ajuste estão apresentados na Tabela 17.

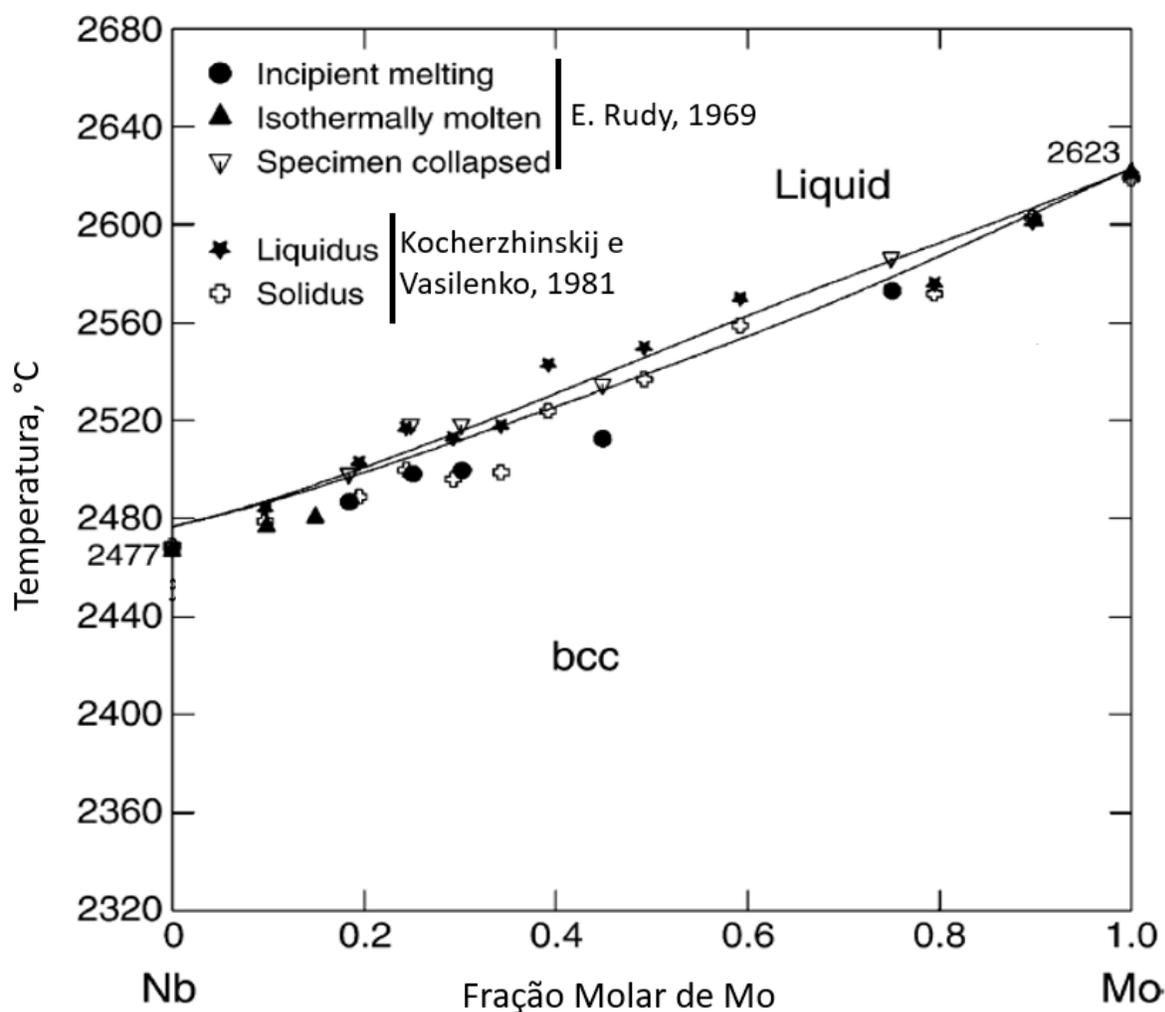


Figura 6: Temperaturas liquidus e solidus para diferentes composições do sistema Nb-Mo obtidos por Kocherzhinskij e Vasilenko [60] e Rudy [61]. A linha sólida é a descrição de Xiong para o sistema [58].

*Tabela 17: pontos experimentais obtidos da Figura 6 separados por referência bibliográfica. Dados de temperatura em Kelvin. Temperaturas com asterisco denotam dados utilizados com peso no ajuste da nova descrição.*

At.%Nb	Liquidus [60]	Solidus [60]	Liquidus [61]	Solidus [61]
0.25	-	-	2860.35	2846.53
0.4	2842.64	2832.37	-	-
0.5	2827.73	2812.59	-	-
0.55	-	-	2808.51	2786.11
0.6	2817.51	2797.86	-	-
0.65	2792.68	2777.74	-	-
0.7	2797.29*	2774.80*	2792.00*	2772.94*
0.75	2792.79*	2777.66*	2791.97*	2771.72*
0.8	2782.64*	2767.50*	-	-
0.82	-	-	2771.93*	2760.25*
0.85	-	-	-	2753.56
0.9	2763.41	2757.64	-	2749.97

Durante o processo de ajuste, foram testadas diversas possibilidades de equacionamentos, incluindo até 7 variáveis de ajuste. Foram testadas: dois parâmetros  $k$  do polinômio de Redlich-Kister cada um com termos constante e outro linearmente dependente da temperatura (4 variáveis); três parâmetros  $k$  constantes (3 variáveis); três parâmetros  $k$  com dependência térmica linear (6 variáveis); e também todas combinações já citadas com o raríssimo uso de  $\Delta G_d^{MoNb} \neq 0$ .

Dentre tais possibilidades com mais de duas variáveis de ajuste, aquelas que melhores calcularam os pontos experimentais embutidos e que apresentaram um espaçamento no centro do diagrama da ordem de dezenas de kelvin entre as linhas liquidus e solidus resultaram em parâmetros de interação

completamente irrealísticos, i.e., termos entálpicos da mistura da ordem de dezenas de mega joules por mol. Vale ressaltar aqui o estudo de Ferro sobre a confiabilidade de experimentos antigos em alta temperatura, possivelmente sujeitos a grandes erros experimentais [63], de modo que não descartamos a possibilidade do sistema Mo-Nb ser um sistema isomorfo estreito. Assim, dentre os equacionamentos resultantes com valores usais de entalpia de mistura (dezenas a centenas de quilojoules por mol), a presença de um termo linearmente dependente da temperatura no parâmetro  ${}^kL_{AB}^{sol}$  se mostrou irrelevante para a redução do desvio padrão relativo. Portanto, como já dito, escolhemos a descrição mais simples com apenas duas variáveis de ajuste. Os parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 18 e o diagrama de fases estáveis resultante deste novo modelo, na Figura 7.

Tabela 18: Nova descrição do líquido binário Mo-Nb

Mo-Nb	${}^0L_{MoNb}^{Liq} = -29950.09$
	${}^1L_{MoNb}^{Liq} = 5967.09$

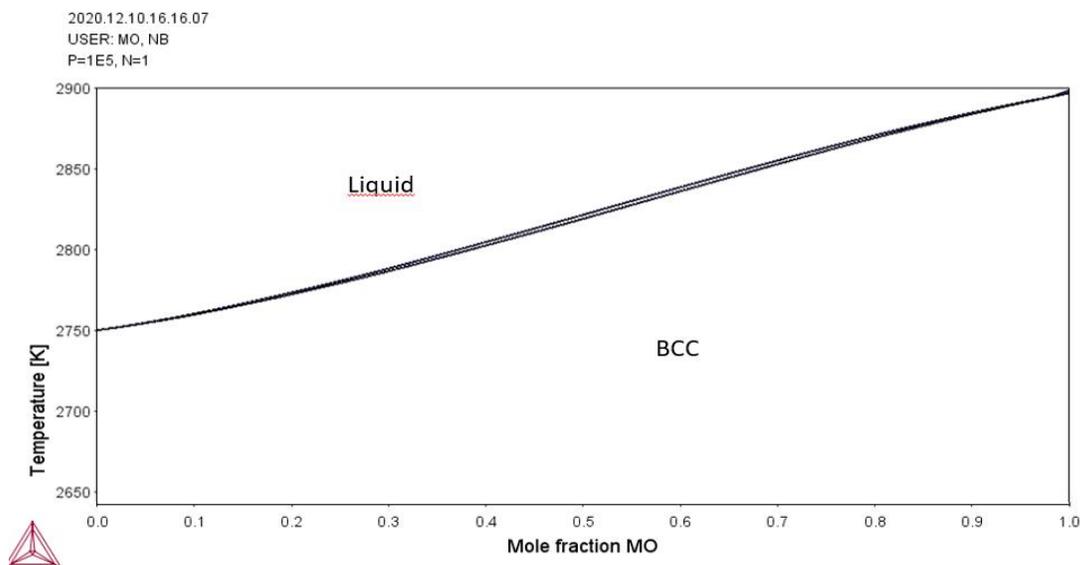


Figura 7: Diagrama de fases do binário Mo-Nb calculada com a nova descrição.

### 5.2.2. Mo-B

Para o caso do sistema molibdênio-boro, consideramos  $\Delta G_d^{MoB} = 0$ , seguindo a mesma coerência das descrições de binários no modelo de 2-estados, e assim, um assessment “manual” foi operado a partir dos parâmetros de interação ajustados por Yamada para este binário. Yamada utiliza 3 parâmetros no polinômio de Redlich-Kister,  ${}^0L_{MoB}^{sol}$ ,  ${}^1L_{MoB}^{sol}$ , e  ${}^2L_{MoB}^{sol}$ , assim como Yang [56], os resultados de seus ajustes para o líquido Mo-B estão descritos na Tabela 19.

Substituindo a descrição do SGTE para o boro e o molibdênio líquido pela nova descrição em 2-estados mas utilizando os parâmetros de interação do líquido binário otimizados por Yamada, observa-se que tais parâmetros aplicados ao novo modelamento calcula temperaturas eutéticas e de fusões congruentes um pouco mais altas comparadas à descrição original, cerca de algumas dezenas de kelvin como ilustrado na Figura 8. Assim, no intuito de abaixar tais temperaturas, foram testadas manualmente algumas alterações na descrição proposta por Yamada, especificamente reduzindo a componente térmica em  ${}^0L_{MoB}^{sol}$ .

Tabela 19: Descrição do líquido binário Mo-B ajustada por Yamada [11] e Yang [56]

Líquido	Yamada	Yang
Mo-B	${}^0L_{MoNb}^{Liq} = -120000 + 4.8 * T$	${}^0L_{MoNb}^{Liq} = -148828.2 + 10.9 * T$
	${}^1L_{MoNb}^{Liq} = -19000$	${}^1L_{MoNb}^{Liq} = -17793.3$
	${}^2L_{MoNb}^{Liq} = +14000$	${}^2L_{MoNb}^{Liq} = +21053.3$

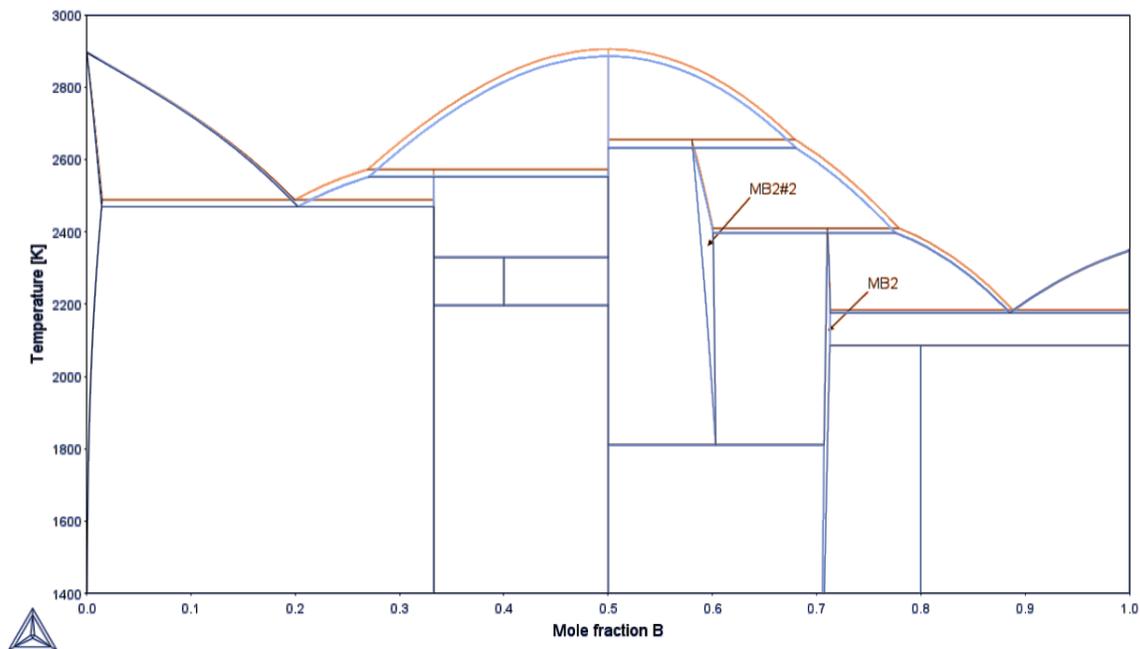


Figura 8: Comparação de diagramas com descrições de líquido diferentes. Em azul, líquidos do SGTE com parâmetros binários ajustados por Yamada [11]. Em Laranja, líquidos modelados em 2-estados, boro de Ågren e molibdênio do presente trabalho, com os mesmos parâmetros binários ajustados por Yamada.

Vale ressaltar que tal método não é uma técnica matematicamente rigorosa para convergência do polinômio com o menor desvio com relação aos dados experimentais do sistema. O submódulo *Parrot* do software Thermo-Calc possui um rigor computacional para encontrar um mínimo local de desvio padrão, porém, quando otimizando 4 ou mais variáveis de ajuste, os valores iniciais desses parâmetros são muito relevantes para que este mínimo encontrado seja o mínimo global de desvio. Dito isso, utilizamos o método manual, reduzindo e testando periodicamente a componente térmica de  ${}^0L_{MoB}^{sol}$ , obtivemos uma descrição com o modelo de 2-estados que calcula o diagrama binário Mo-B com baixo desvio comparado à descrição original de Yamada (com os líquidos do SGTE), ou seja, um mínimo local e aproximado foi obtido variando manualmente apenas uma das quatro variáveis de ajuste. O resultado dos novos parâmetros binários para o líquido Mo-B está descrito na Tabela 20. A Figura 9 ilustra a

comparação entre os diagramas calculados por Yamada e o novo modelo de 2-estados utilizando parâmetros de interação do líquido binário de Yamada modificado. Analisando os diagramas, observa-se um pequeno desvio na temperatura eutética do campo de solução sólida Mo-BCC e Mo<sub>2</sub>B, a nova descrição calcula tal equilíbrio algumas unidades de kelvin acima quando comparado à descrição do SGTE.

Tabela 20: Nova descrição do líquido binário Mo-B

Mo-B	${}^0L_{MoNb}^{Liq} = -120000 + 4.1 * T$
	${}^1L_{MoNb}^{Liq} = -19000$
	${}^2L_{MoNb}^{Liq} = +14000$

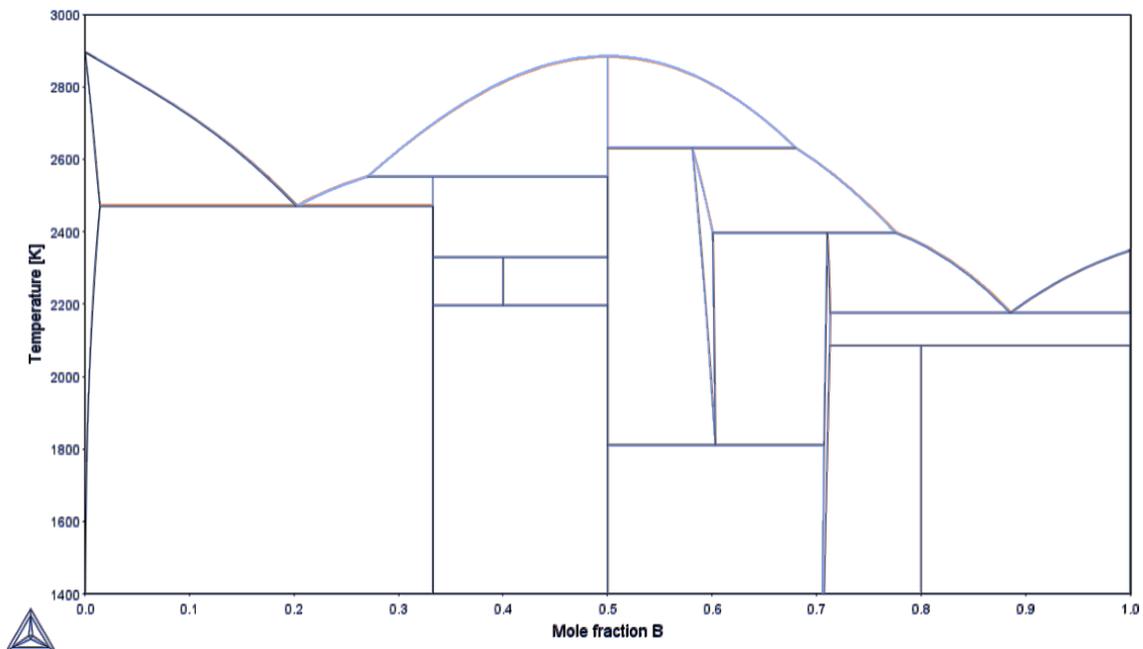


Figura 9: Comparação de diagramas com descrições de líquido diferentes. Em azul, líquidos do SGTE com parâmetros binários ajustados por Yamada [11]. Em Laranja, líquidos modelados em 2-estados, boro de Ågren e molibdênio do presente trabalho, com os parâmetros binários de Yamada modificados.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Modelamento do Mo líquido em 2-Estados

Analisando a Tabela 16, nota-se que o maior desvio padrão relativo está no valor calculado de  $C_p^{liq}$ , contudo, vale ressaltar que 40,7 J/K.mol é o valor recomendado por Minakov, coerente com outros experimentos que não foram embutidos neste ajuste [50].

A Figura 10 mostra o comportamento da capacidade calorífica adiabática da nova descrição do líquido em 2-estados, do líquido e do sólido BCC do banco SGTE, e também o comportamento linear do líquido estudado via QMD por Minakov, obtida derivando a Equação 4-1 com relação à temperatura.

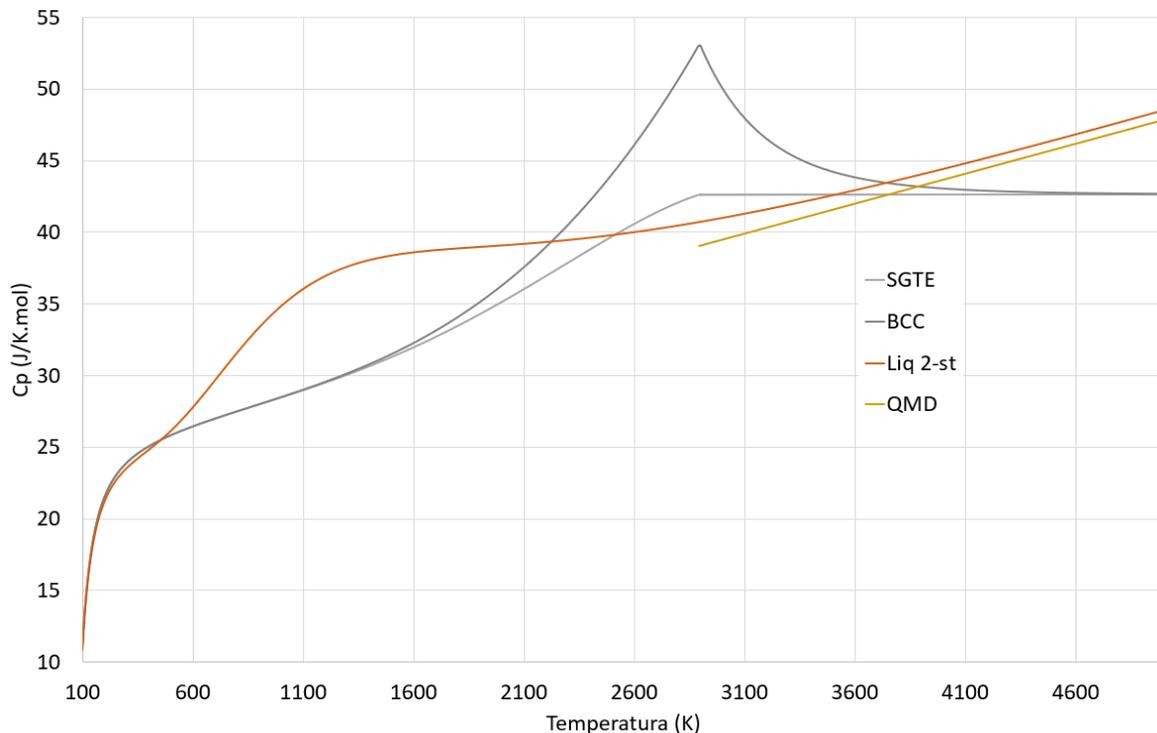


Figura 10: Comportamento térmico da  $C_p^{Mo}$  da nova descrição do líquido em 2-estados (em laranja), do líquido (em cinza claro) e do sólido BCC (em cinza escuro) do banco SGTE [22], e o líquido estudado via QMD por Minakov [50] (em amarelo).

A Figura 11 mostra o comportamento térmico da entropia do novo modelo que abaixo da  $T_m$  se aproxima da entropia do sólido estável, mas não o alcança, evitando o paradoxo de Kauzmann. A Figura 12 mostra o comportamento térmico da entalpia para estas mesmas fases e modelos. Vale notar que próximo à 5000 K tanto a entalpia quanto a entropia do novo modelo são levemente maiores que a do líquido SGTE.

A Figura 13 mostra o comportamento térmico da energia livre de Gibbs corroborando a ausência de qualquer estabilidade artificial de fases, i.e., a curva de energia livre do sólido e do líquido em 2-estados se cruzam apenas uma vez e necessariamente em  $T_m$ .

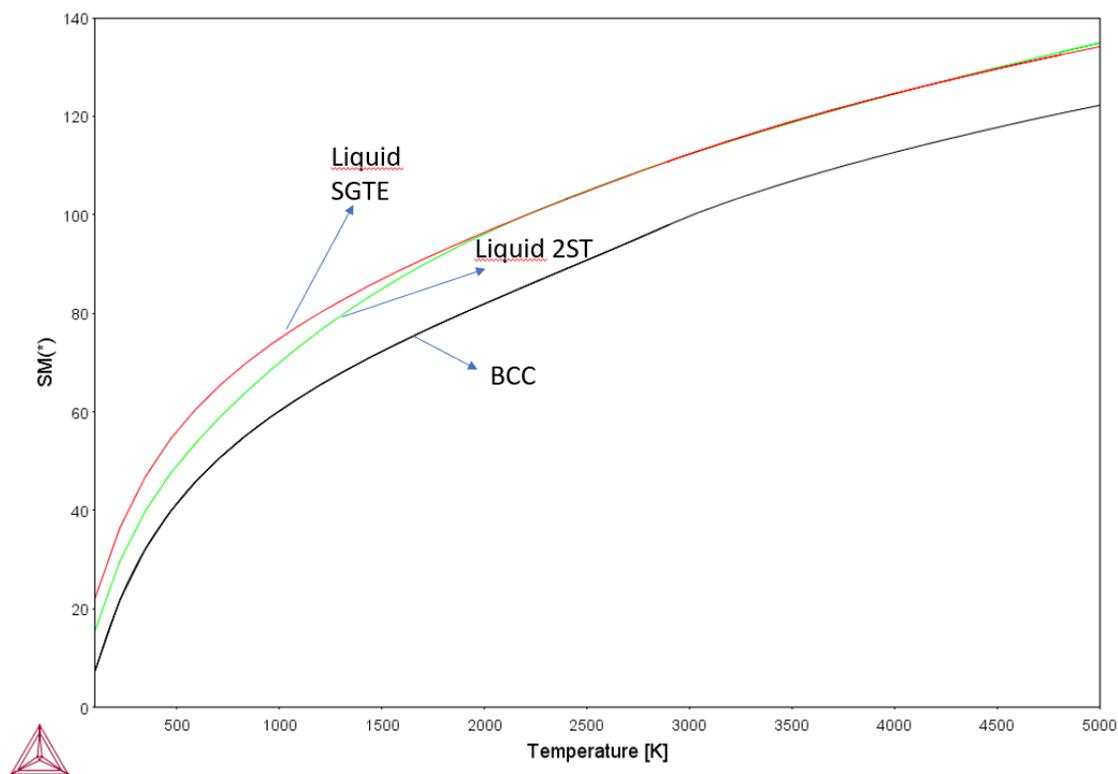


Figura 11: Gráfico da entropia molar em função da temperatura do novo líquido modelado em 2-estados, do líquido e do sólido do banco de dados SGTE [22].

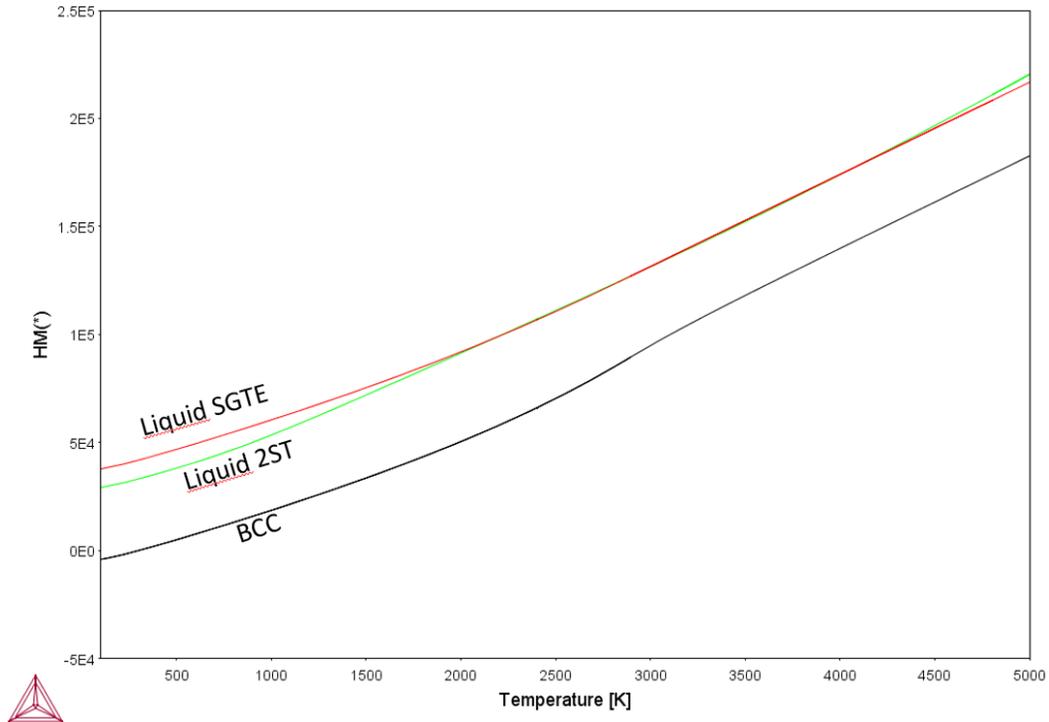


Figura 12: Gráfico da entalpia molar em função da temperatura do novo líquido modelado em 2-estados, do líquido e do sólido do banco de dados SGTE [22].

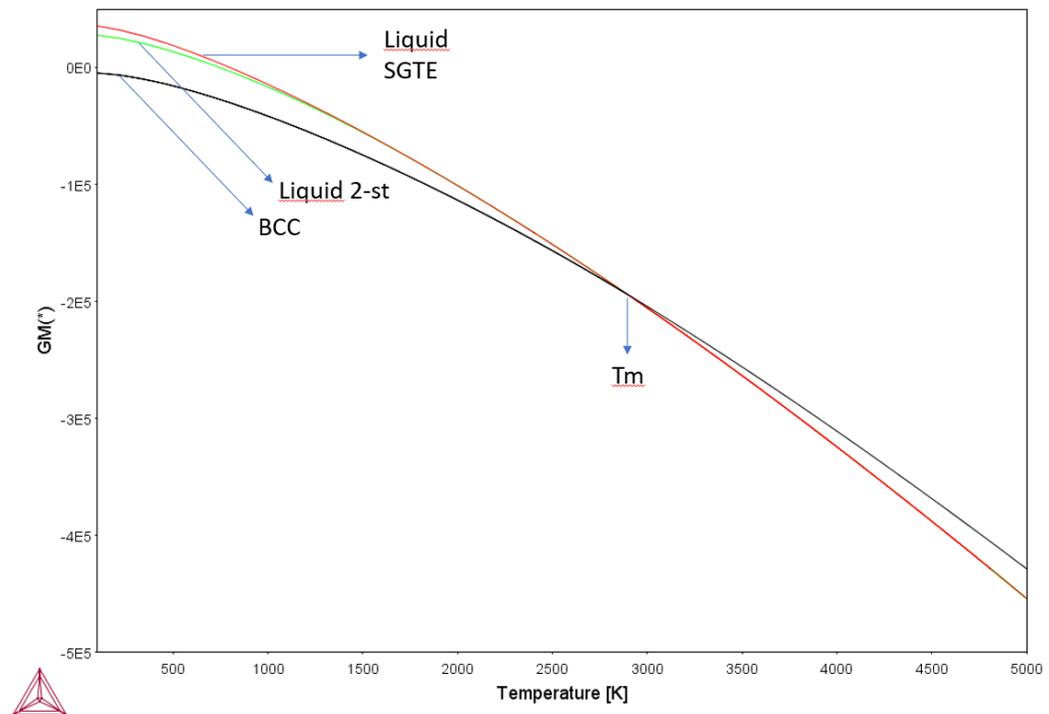


Figura 13: Gráfico da energia livre de Gibbs molar em função da temperatura do novo líquido modelado em 2-estados, do líquido e do sólido do SGTE [22].

## 6.2. Modelamento dos líquidos binários com Mo 2-st

No intuito de analisar as novas descrições para os líquidos do sistema ternário Mo-Nb-B, escrevemos um banco de dados com duas fases líquido, uma equacionada com o modelo antigo do SGTE, utilizada por Yamada, e outra equacionada pelo presente trabalho no modelo de 2-estados.

### 6.2.1. Mo-Nb

Para o sistema binário Mo-Nb, escolhemos a temperatura de 2800K que está entre as temperaturas de fusão das fases terminais para analisarmos os gráficos de energia das 3 fases em questão em função da composição do sistema. A Figura 14, Figura 15 e Figura 16 ilustram os comportamentos à 2800K da entalpia molar, entropia molar e energia de Gibbs molar, respectivamente.

Analisando tais comportamentos, podemos observar que o novo modelo prevê maiores energia interna e entropia para o líquido quando comparado ao modelo utilizado por Yamada, por fim, o resultado da relação  $G = H - ST$  na Figura 16 evidencia um líquido mais estável, com menor energia livre, no novo modelo. As disparidades energéticas entre os modelos de líquido se iniciam e aumentam conforme a composição do sistema se distancia de suas composições terminais, tendo um máximo em torno de 35at.%Mo.

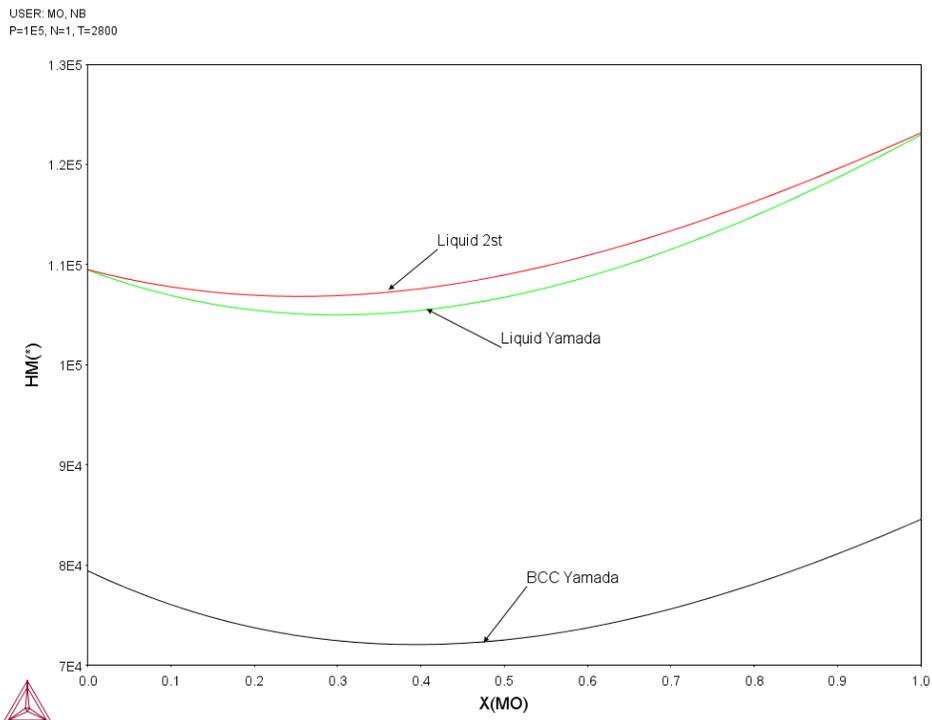


Figura 14: Comportamentos à 2800K da entalpia molar em função da fração molar de Mo do líquido 2-st, do líquido e do sólido de Yamada [11].

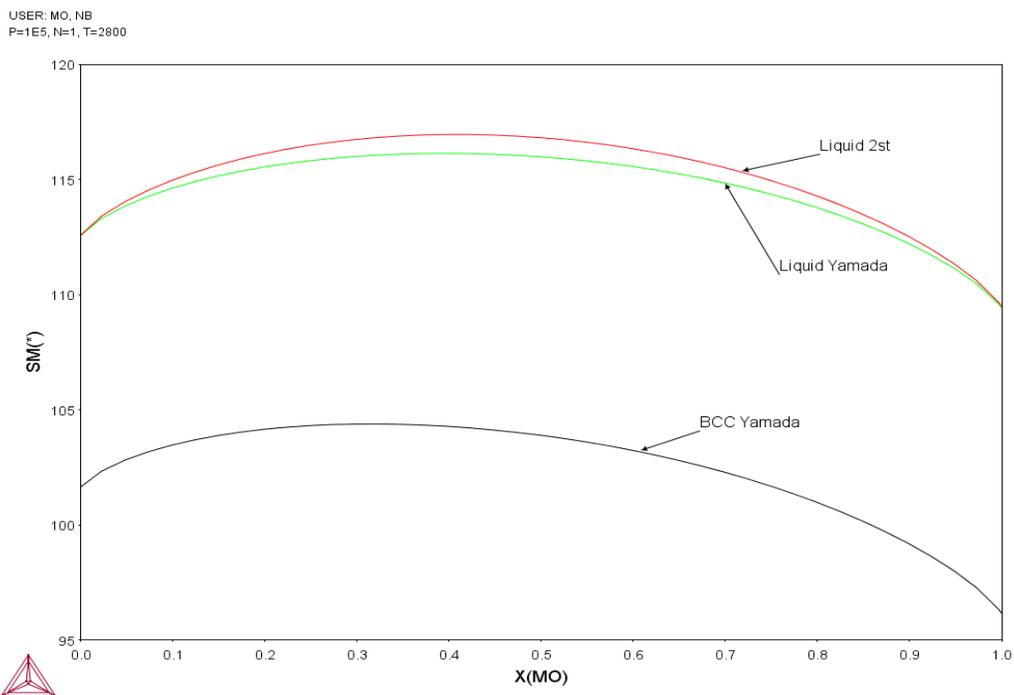


Figura 15: Comportamentos à 2800K da entropia molar em função da fração molar de Mo do líquido 2-st, do líquido e do sólido de Yamada [11].

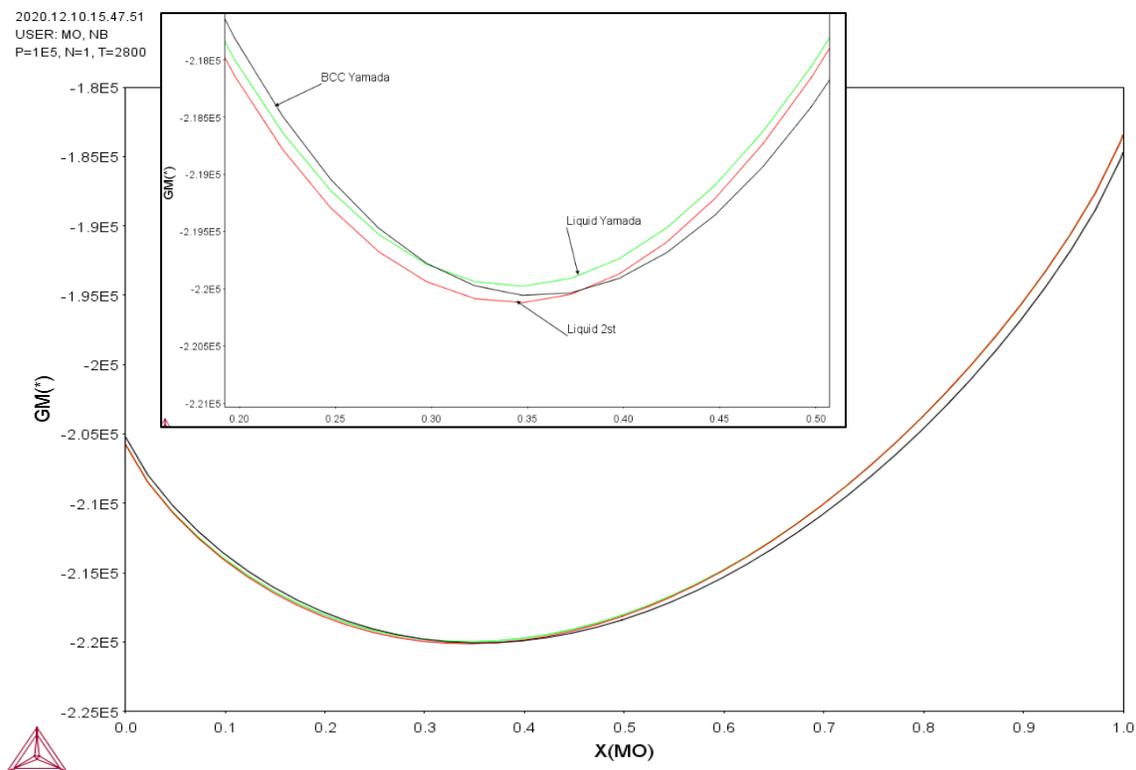


Figura 16: Comportamentos à 2800K da energia de Gibbs molar em função da fração molar de Mo do líquido 2-st, do líquido e do sólido de Yamada [11].

### 6.2.2. Mo-B

Para o sistema binário Mo-B, escolhemos a temperatura de 2300K acima do eutético entre  $MB_2\#2$  e  $\beta$ -boro, onde o líquido ainda possui uma faixa de estabilidade. Assim, observamos nos gráficos de entalpia molar (Figura 17), entropia molar (Figura 18) e energia de Gibbs molar (Figura 19) que para 2300K ou mais, o comportamento do líquido no modelo de 2-estados possui pouco ou nenhum desvio quando comparado ao modelo do SGTE.

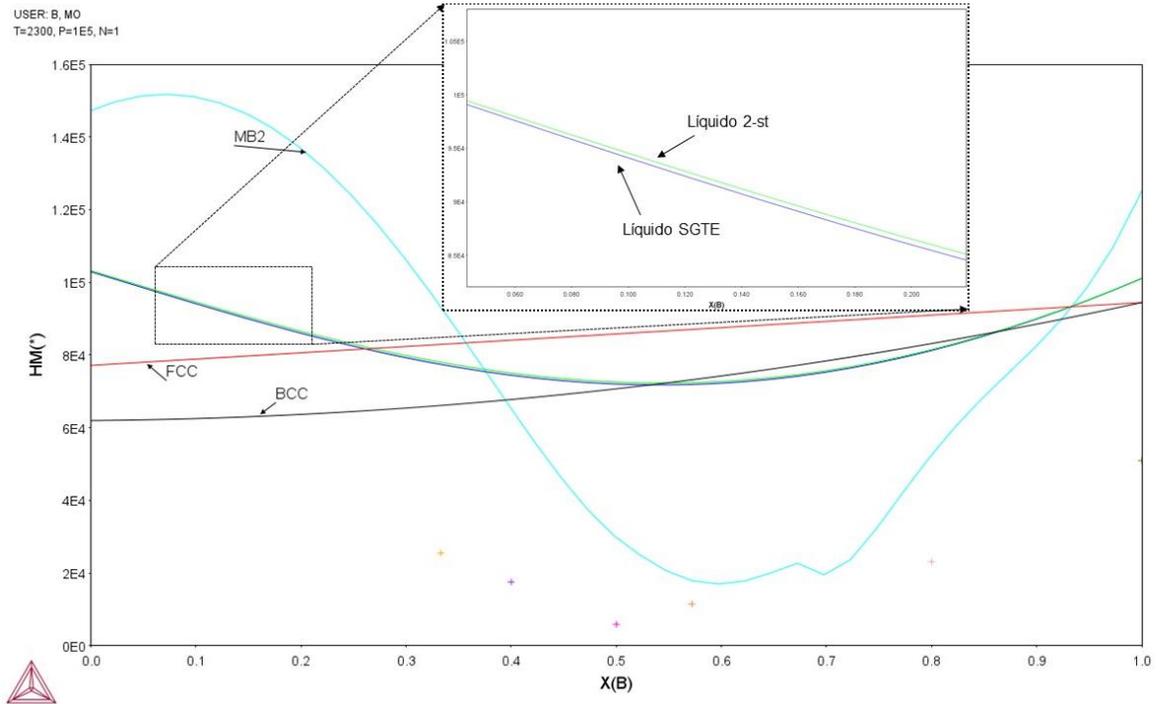


Figura 17: Comportamentos à 2300K da entalpia molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].

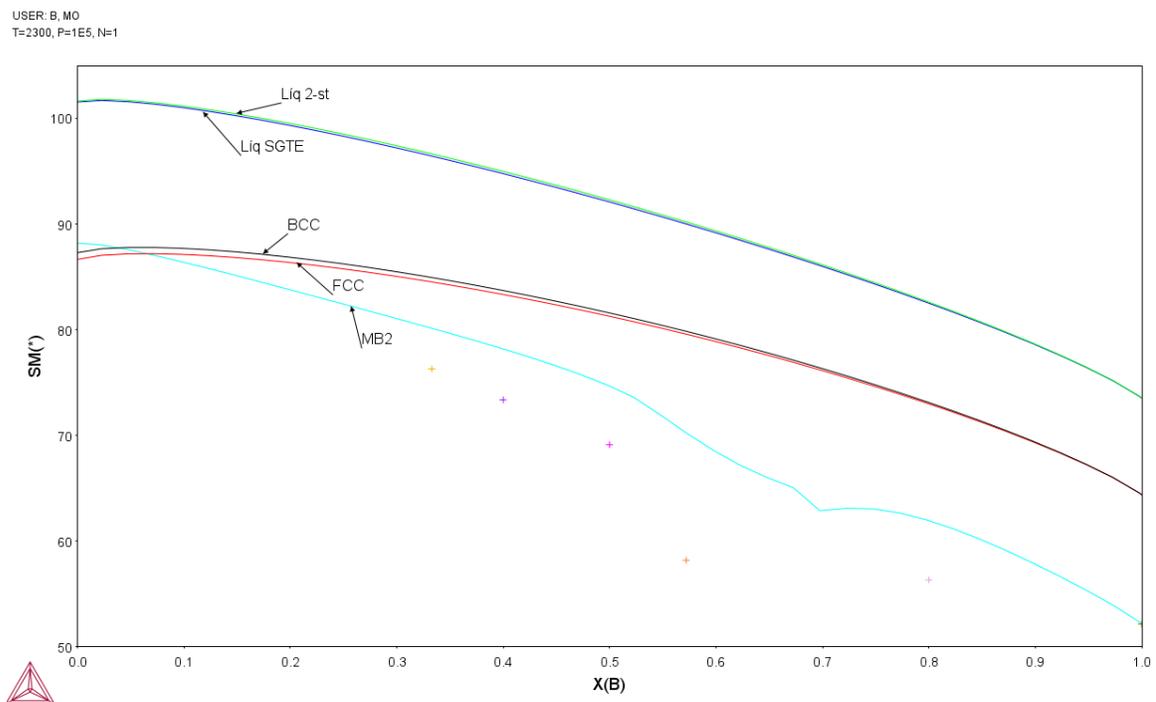


Figura 18: Comportamentos à 2300K da entropia molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].

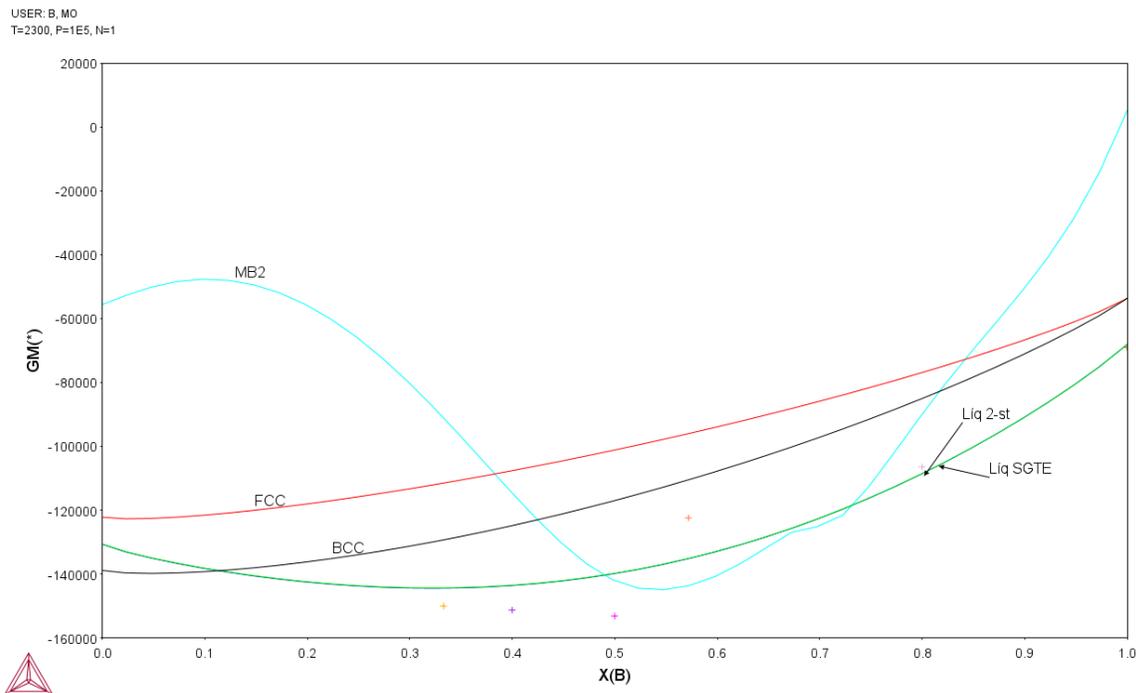


Figura 19: Comportamentos à 2300K da energia de Gibbs molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].

Desse modo, o modelo de Ågren não destoa da do SGTE ao descrever o líquido em sua região de estabilidade, mas deve apresentar diferenças ao ser extrapolado para a região de metaestabilidade, i.e., líquido abaixo da  $T_m$ . Afim de averiguar estas diferenças, calculamos um diagrama metaestável de fases para o sistema Mo-B, o que não era possível calcular para o sistema Mo-Nb visto que neste, apenas uma fase sólida é estável. Assim, suspendendo todas fases cristalinas que não fossem fases terminais, calculamos um diagrama metaestável cujo líquido idealmente não sofreu cristalização e passou para sua região de LSR.

Portanto, a Figura 20 mostra a sobreposição de dois diagramas metaestáveis calculados, cada um com um modelo de líquido diferente. Como esperado, as diferenças nas descrições se tornam notáveis abaixo de  $1500\text{ K}$ , dentre elas destacamos duas: o modelo de 2-estados calcula uma composição e uma temperatura eutética metaestável significativamente menores do que o

antigo modelo; e o modelo de 2-estados calcula uma faixa de solubilidade metaestável significativamente menor de B na rede BCC do Mo (de ~13at.% à ~750K no modelo do SGTE para ~9% à ~600K com o modelo 2-st).

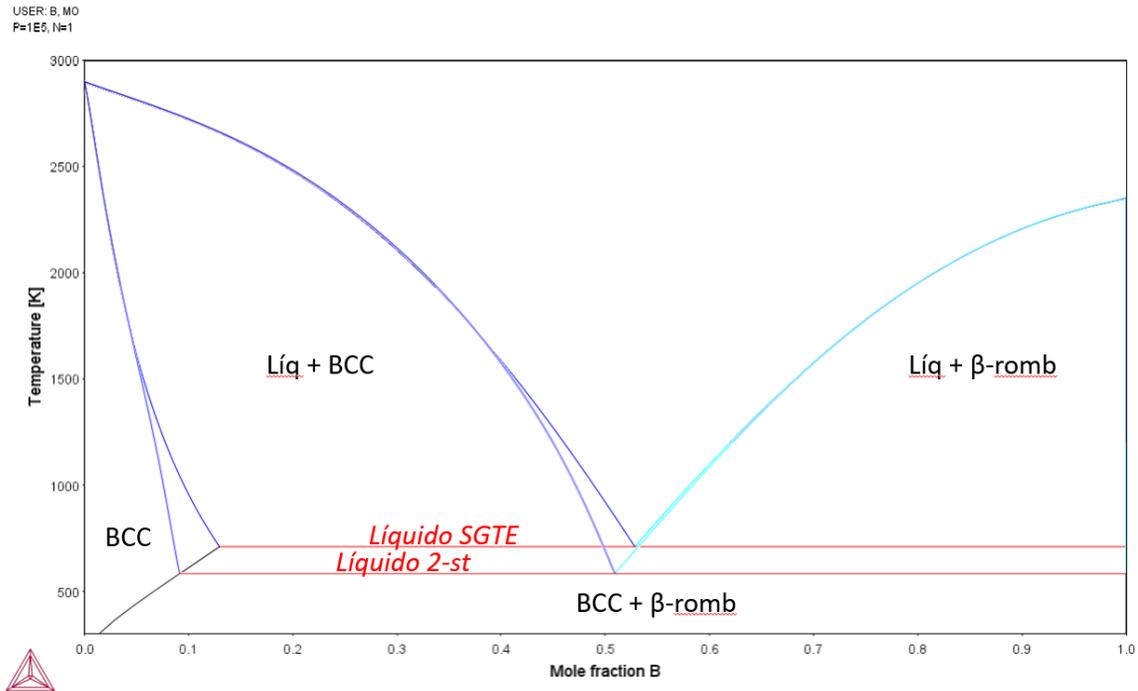


Figura 20: Sobreposição de dois diagramas metaestáveis do sistema Mo-B, um calculado com o líquido modelado pelo SGTE [6] e o outro com o novo modelo de líquido.

Outra forma de averiguar a diferença entre os modelos de Ågren e o do SGTE foi calcular e observar as curvas de ambos modelos de energia molar em função da concentração de boro para baixas temperaturas. Assim, em comparação à Figura 17 que à 2300K apresenta curvas de energia livre de Gibbs indissociáveis entre os líquidos de modelos diferentes, a Figura 21 com energias calculadas à 600K, apesar da fase líquida não ser estável nesta temperatura, podemos observar uma diferença energética de alguns quilojoules entre os modelos de Ågren e o modelo do SGTE que se torna mais significativa na medida que o sistema se aproxima do molibdênio puro.

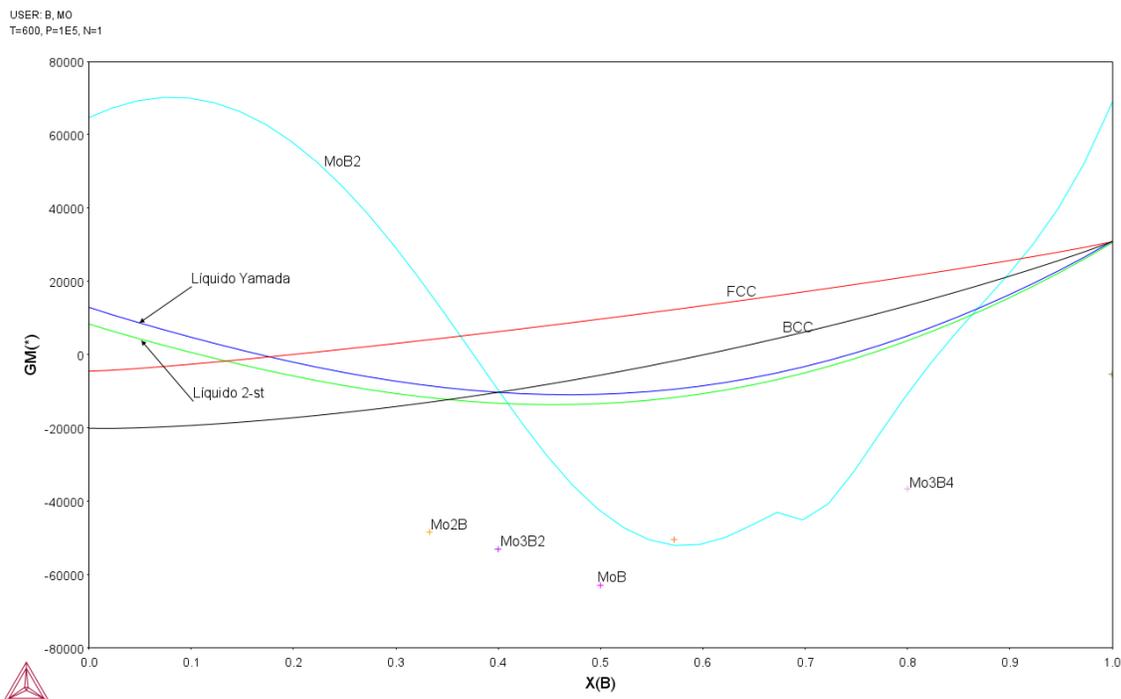


Figura 21: Comportamentos à 600K da entalpia molar em função da fração molar de B do líquido 2-st, e do líquido e das fases sólidas de Yamada [11].

### 6.3. Análise do ternário Mo-Nb-B com o líquido 2-st

Após analisarmos os resultados das novas descrições para os sistemas binários Mo-Nb e Mo-B, compilamos a descrição de fases estáveis de Yamada [11] para o sistema Mo-Nb-B com os novos líquidos modelados em 2-estados. O código completo do novo banco de dados está disponível no Anexo.

Abaixo da temperatura eutética de  $MB_2\#2$  e  $\beta$ -boro, foi conferido que as isotermas ternárias do modelo de 2-estados são idênticas às apresentadas por Yamada, visto que em temperaturas onde o líquido não é estável os bancos de dados são, de fato, idênticos. A Figura 22 mostra a isoterma à 1673K calculada com nosso banco sobreposta aos dados obtidos por Kuz'ma [62].

USER: B, MO, NB  
T=1673, P=1E5, N=1

### Kuz'ma et al.

- Trifásico
- Bifásico
- Monofásico

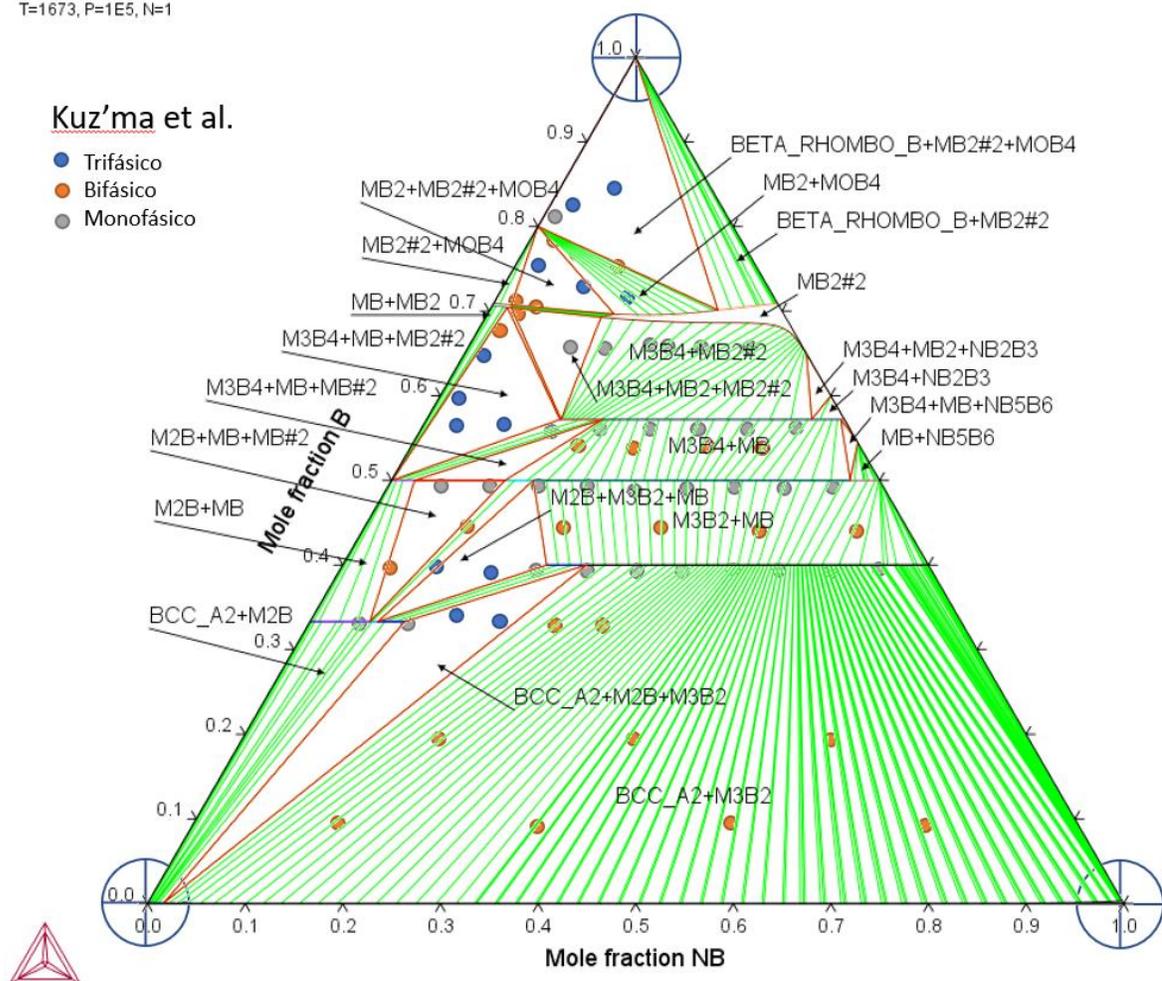


Figura 22: Isoterma do diagrama de fases ternário Mo-Nb-B à 1673K calculada com o novo banco de dados sobreposta aos dados obtidos por Kuz'ma [62].

Calculando diagramas isotérmicos em temperaturas onde o líquido é estável e ao compararmos os dois modelos de líquido observamos pequenas diferenças composicionais nos pontos críticos de regiões com a presença da fase líquida em equilíbrio. A Figura 23 indica que no canto rico em boro à 2273K a região monofásica de líquido será menor quando calculada com o modelo de 2-estados. Para temperaturas mais altas o desvio entre os modelos de líquido no canto rico em boro se torna praticamente nulo. Enquanto isso regiões com líquido com pouco boro apresentam pequenas diferenças composicionais como podemos observar nas Figura 24 e Figura 25, pode se dizer que o modelo 2-st

equilibra um líquido rico em Mo e Nb com um pouco menos de boro que o modelo do SGTE. Pequenas diferenças são também visíveis no cálculo da projeção liquidus que mostra um campo de  $M_3B_2$  um pouco maior para o modelo 2-st, a Figura 26 ilustra a projeção com parâmetro de interação do líquido ternário nulo e a Figura 27 com o parâmetro proposto por Yamada [11]. Vale ressaltar que todas estas diferenças composicionais das regiões com líquido entre ambos modelos não passam de algumas unidades percentuais atômicas.

USER: B, MO, NB  
T=2273, P=1E5, N=1

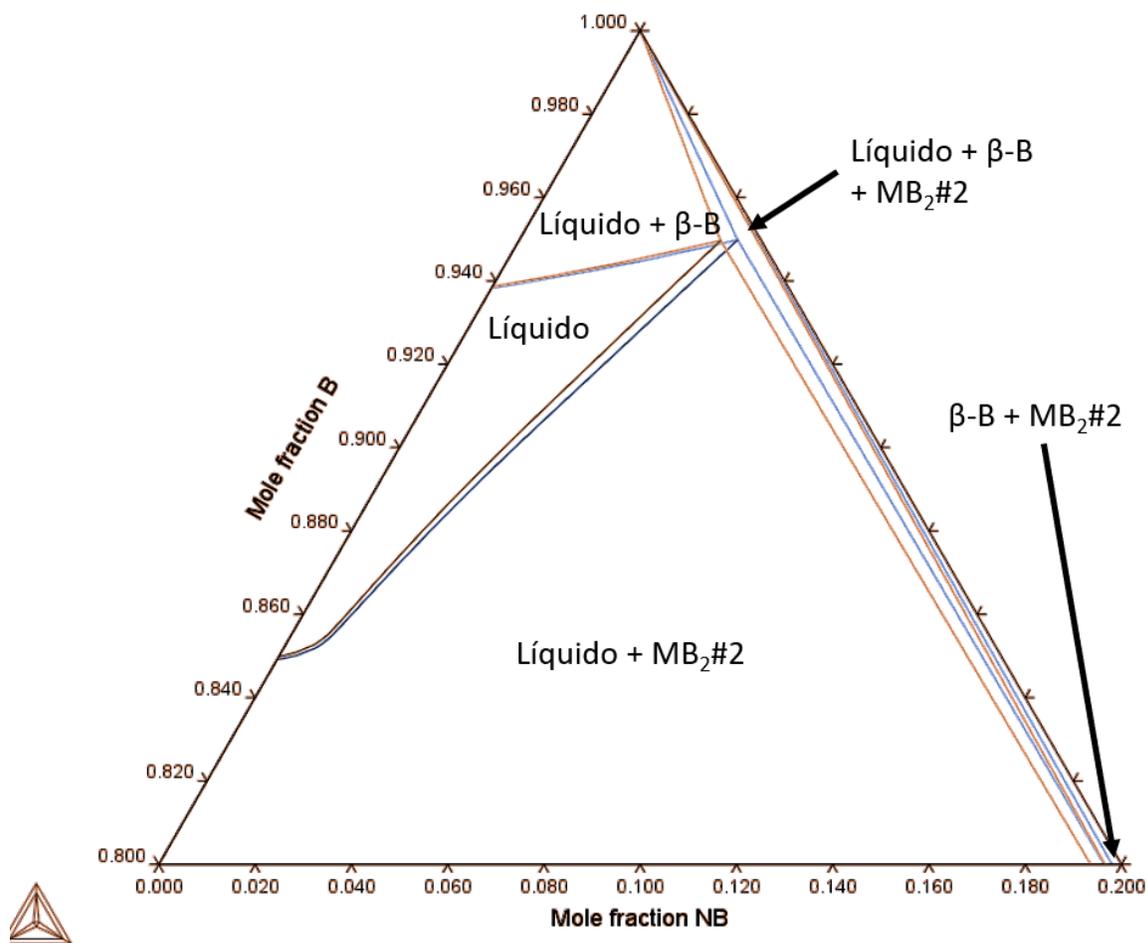


Figura 23: Isotermas do diagrama de fases Mo-Nb-B à 2273K na região rica em boro sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja).

USER: B, MO, NB  
 T=2673, P=1E5, N=1

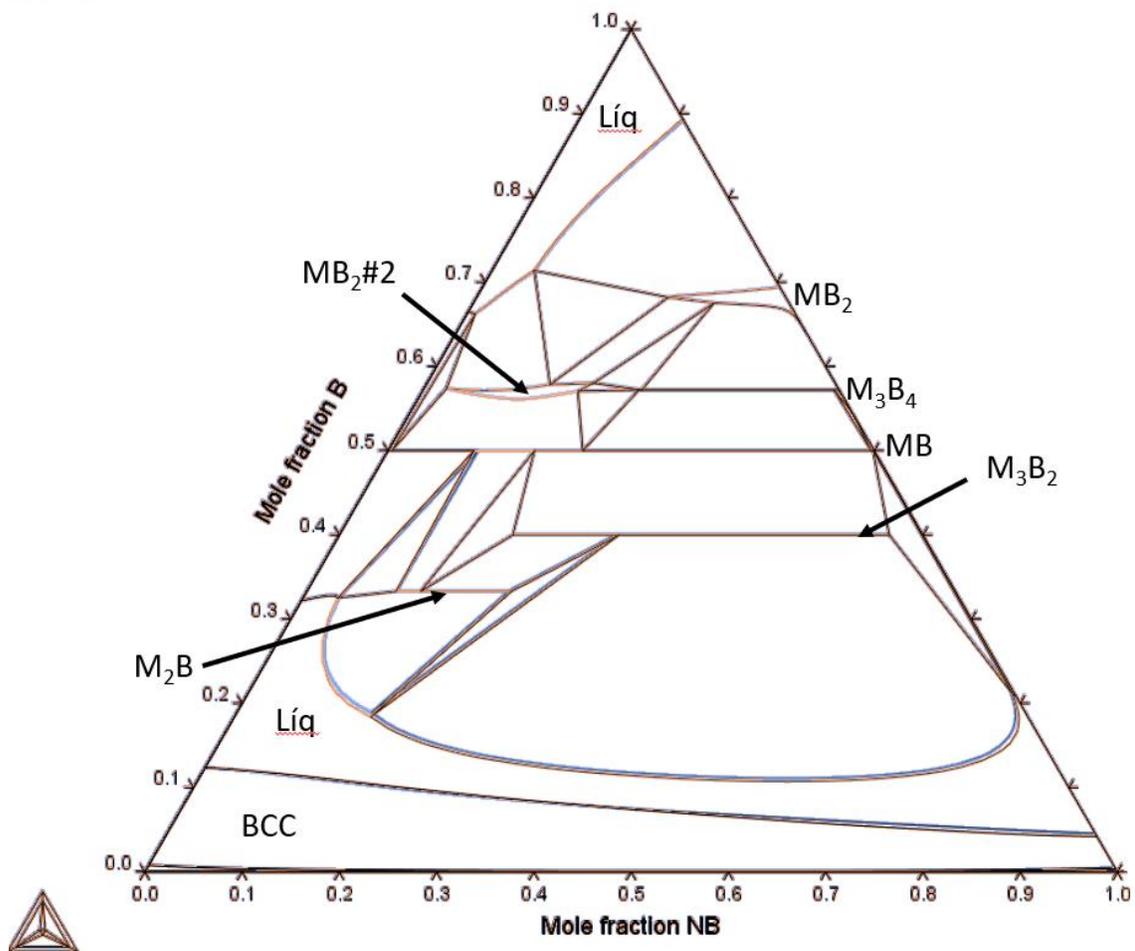


Figura 24: Isothermas do diagrama de fases Mo-Nb-B à 2673K sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja).

USER: B, MO, NB  
 T=2773, P=1E5, N=1

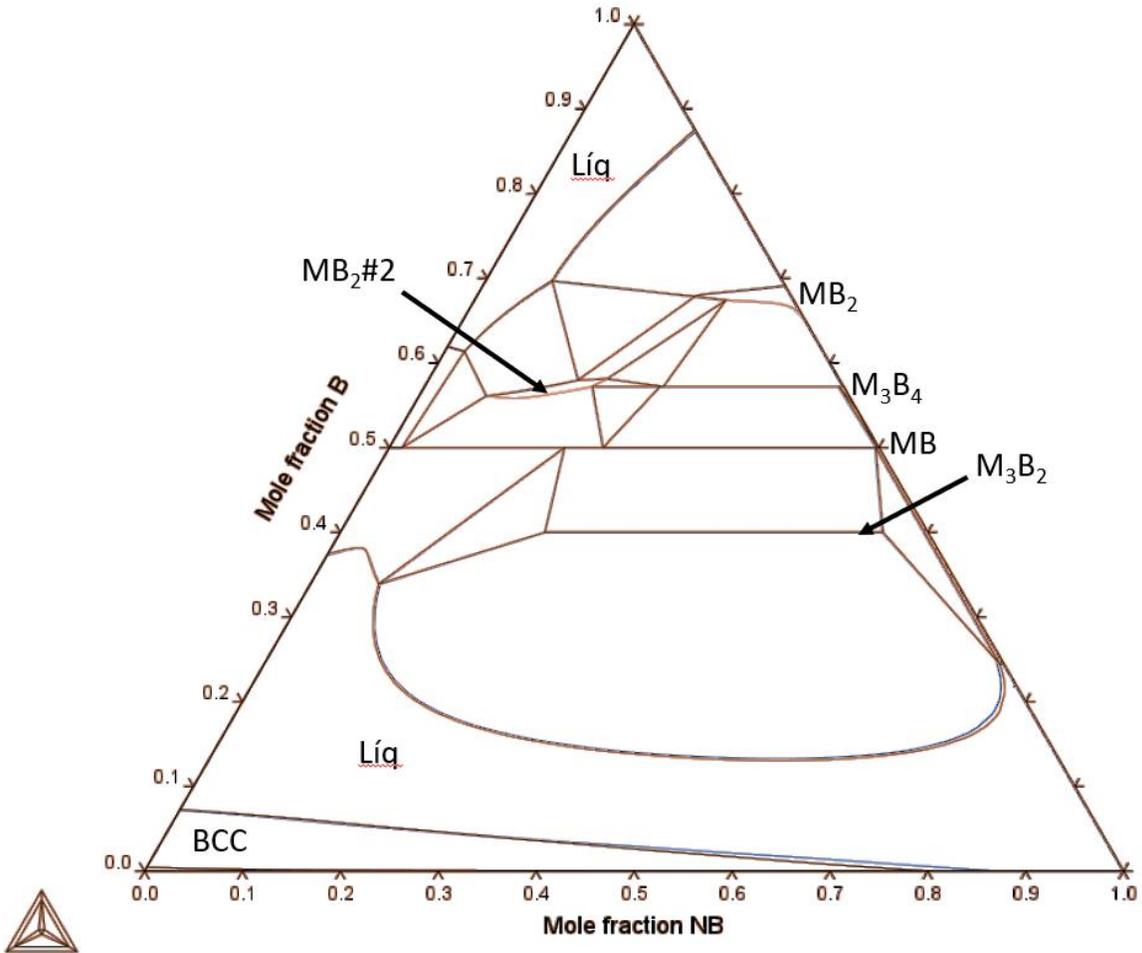


Figura 25: Isothermas do diagrama de fases Mo-Nb-B à 2773K sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja).

USER: B, MO, NB  
 P=1E5, N=1

$${}^{Liq}L_{Mo,Nb,B}^i = 0 \text{ kJ/mol}$$

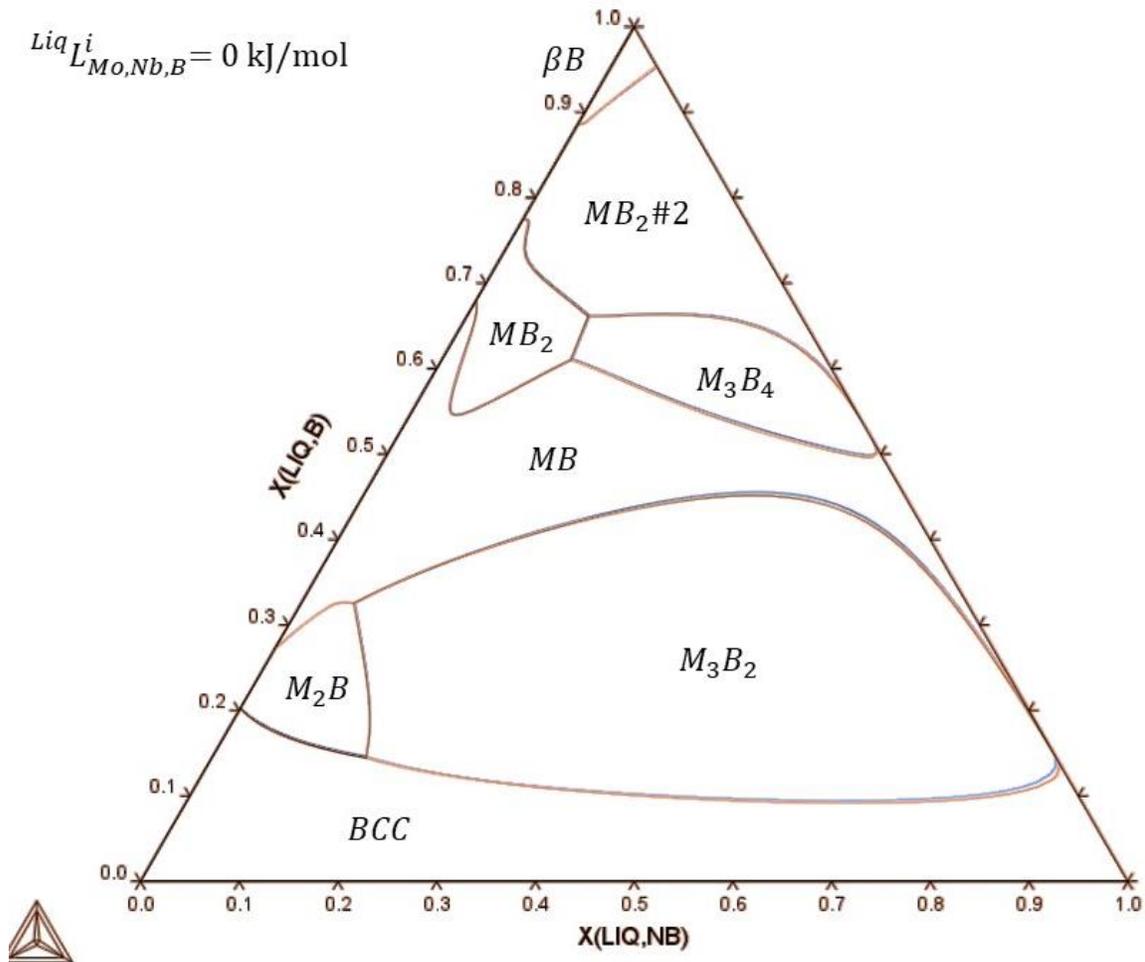


Figura 26: Projeções da liquidus do sistema Mo-Nb-B sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja). Ambas calculadas sem o parâmetro de interação ternária do líquido  ${}^{Liq}L_{Mo,Nb,B}^i = 0 \text{ kJ/mol}$ .

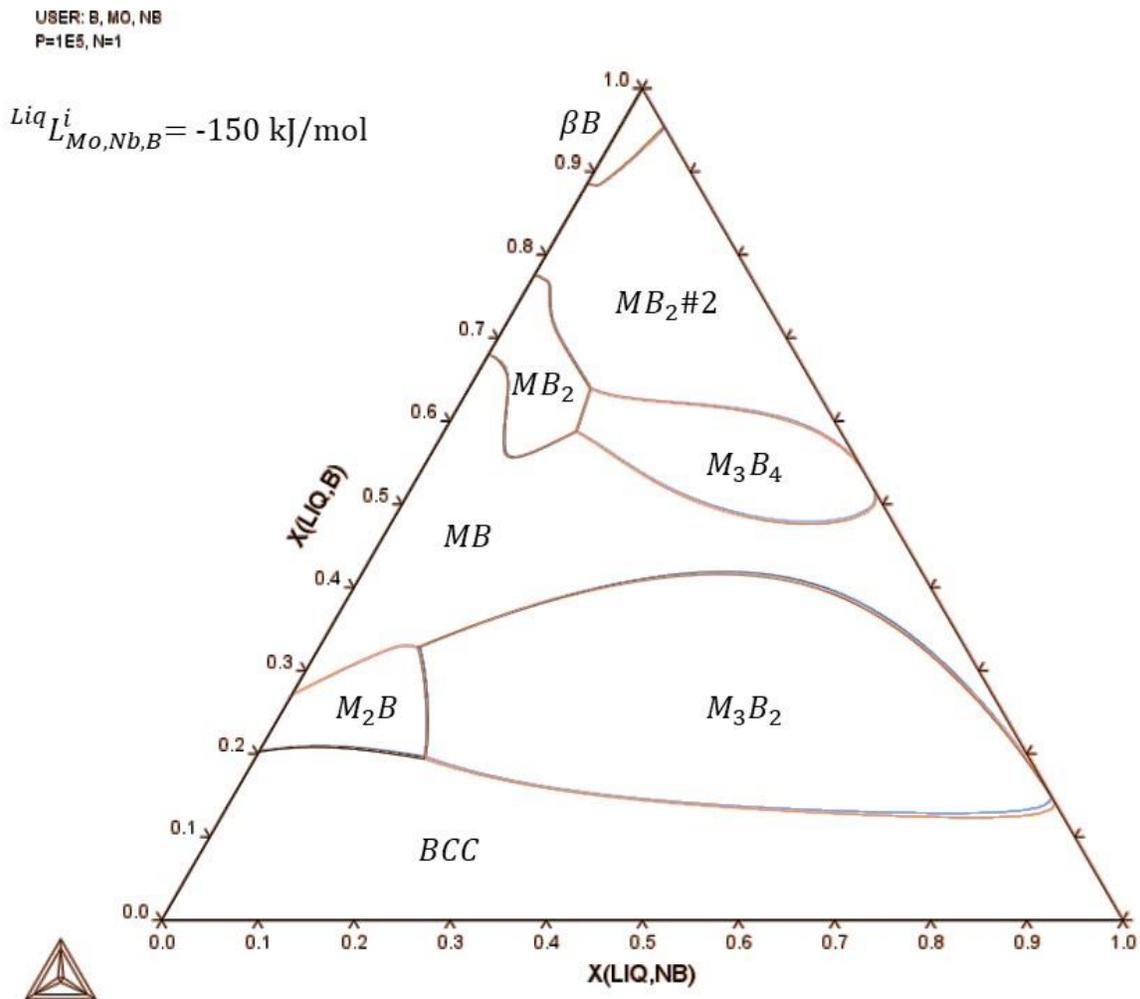


Figura 27: Projeções da liquidus do sistema Mo-Nb-B sobrepostas, uma calculada com o modelo de líquido do SGTE (azul) e a outra, com o modelo de 2-estados (laranja). Ambas calculadas com parâmetro de interação ternária do líquido proposta por Yamada [11],  $Liq L_{Mo,Nb,B}^i = -150 \text{ kJ/mol}$ .

## 6.4. Comentários finais

### 6.4.1. Sobre o sistema Fe-Mo-Nb-B

No intuito de finalizar a atualização do líquido no sistema quaternário Fe-Mo-Nb-B, o assessment do líquido binário Fe-Mo em 2-estados se faz necessário. Os assessments dos líquidos ternários também importam, Yamada aponta a necessidade de avaliar propriedades termofísicas do líquido ternário Mo-Nb-B cuja falta de dados experimentais impossibilita o ajuste do parâmetro de interação ternária do líquido. Dentre as técnicas estudadas a análise dinâmica de levitação eletrostática parece promissora ao conseguir medir a capacidade calorífica do líquido em sua região de estabilidade e possivelmente numa região de LSR até algumas centenas de Kelvins abaixo da  $T_m$ , entretanto dúvidas sobre o estado na superfície da gota podem alterar significativamente os resultados.

Após extensa análise das bases de dados já descritas para o sistema Fe-Mo-Nb-B, observamos uma inconsistência entre grupos de pesquisa no modelo de subredes utilizado para a descrição da fase Laves C14 no sistema Fe-Mo. Sendo impossível quaisquer tentativas de integração entre as descrições de Zou [55] e Yang [53] que utilizam o modelo de subredes proposto por Rajkumar e Kumar [57] e as descrições de Yamada [11] e Takahashi [54] que utilizam o modelo de subrede proposto por Yoshitomi [45] que toma em conta a entropia configuracional da fase a partir de estudos de difração. Porém vale ressaltar que no sistema Mo-B, Takahashi apresenta uma inconsistência com Yamada, visto que Yamada até agora foi o único a apresentar  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  como uma separação de fase do  $\text{MoB}_2$ . Portanto, considerando que o grupo japonês descreve um modelo de subredes com maior embasamento teórico e experimental, além de manter a consistência das bases atualizadas já produzidas a partir dos trabalhos de Yoshitomi e Yamada, recomendamos a descrição do sistema Fe-Mo de

Takahashi para a otimização do líquido binário Fe-Mo em 2-estados. Entretanto, frente as diferentes descrições que Takahashi utiliza nos binários Fe-B e Mo-B, ainda será necessário um reassessment das descrições de fases estáveis dos sistemas Fe-Mo-B e Fe-Mo-Nb para compilação do sistema Fe-Mo-Nb-B.

#### 6.4.2. Sobre o modelo de 2-estados

De comentário final, gostaríamos de chamar atenção à um recente desenvolvimento no modelo de 2-estados apresentada por Benigni [64] que modelou consistentemente a transição vítrea do  $B_2O_3$  acoplando o modelo de 2-estados com a lei de relaxação logarítmica de Adam-Gibbs (AGL). Resumidamente, o parâmetro de ordem interna de Ågren,  $\chi$ , é considerado um parâmetro que mede a extensão de um processo interno, ou seja, segundo a Equação 1-13,  $\chi$  nunca chega em zero com uma fração total de átomos tipo-sólido visto que tal parâmetro é congelado,  $d\chi = 0$ , antes de chegar em zero. Assim, Benigni utiliza a teoria de cinética de relaxação para obter o  $\chi$  em que ocorre a transição vítrea em função da taxa de resfriamento. Após uma otimização numérica dos parâmetros, o acoplamento das teorias representou bem o ciclo de histerese da capacidade calorífica detectada por DSC na faixa de transição vítrea durante os ciclos de resfriamento - reaquecimento em diversas taxas. O modelo também permite calcular a temperatura fictícia e a entropia residual à zero kelvin do vidro.

Uma diferença na descrição do modelo de 2-estados utilizado por Benigni e nosso grupo está na descrição de  ${}^0G_m^{sol}$ , que pela definição dos estados hipotéticos em metaequilíbrio deverá ter entropia nula à zero kelvin, assim, Benigni equaciona o estado tipo-sólido através do modelo de Einstein e desconsidera a polêmica em chamar tal estado de amorfo ideal, denominado o estado hipotético  ${}^0G_m^{sol}$  apenas de LSR em equilíbrio interno à zero kelvin.

## 7 CONCLUSÕES

A presente dissertação de mestrado, como parte de nosso grupo de pesquisa em vidros metálicos, continuou a desenvolver o projeto de atualização das descrições termodinâmicas de líquidos metálicos multicomponentes utilizando o modelo fenomenológico de 2-estados que extrapola de forma mais consistente o líquido na região de LSR, fase metaestável precursora de vidros metálicos.

Nosso grupo vem trabalhando com metais amorfos do sistema Fe-Cr-Nb-Mo-B na análise de sistemas resistentes à corrosão e ao desgaste para aplicações em revestimentos. Alvares [28] avaliou e remodelou as descrições termodinâmicas do líquido no subsistema Fe-Nb-B. Assim, dando continuidade à pesquisa de nosso grupo, o presente trabalho visou adicionar o molibdênio ao sistema estudado por Alvares.

Um levantamento e uma análise comparativa entre os bancos de dados de descrições termodinâmicas de fases estáveis do sistema Fe-Mo-Nb-B foi feita.

Por fim, um novo banco de dados para o sistema Mo-Nb-B foi obtido utilizando as descrições cristalinas de Yamada [11], os líquidos em 2-estados de Ågren para o boro [16], de Alvares para o nióbio e o Nb-B [28] e os desenvolvidos neste trabalho para o molibdênio, o Mo-B e o Mo-Nb.



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização da descrição do sistema Fe-Mo de Takahashi [54] para a otimização do líquido binário Fe-Mo em 2-estados;
- Reassessment das descrições de fases estáveis dos sistemas Fe-Mo-B e Fe-Mo-Nb com o mesmo modelo de subredes utilizado por Yamada [11] e Yoshitomi [45] para fases intermetálicas;
- Compilação das descrições de fases estáveis do sistema Fe-Mo-Nb-B;
- Assessment dos líquidos ternários Mo-Nb-B, Fe-Mo-B e Fe-Mo-Nb em 2-estados para conclusão do sistema Fe-Mo-Nb-B com líquido em 2-estados.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Ågren e M. Hillert, "Thermodynamic modelling of vacancies as a constituent," *Calphad*, vol. 67, 2019.
- [2] J. G. Lee, *Computational Materials Science, An Introduction*, Taylor & Francis, 2016.
- [3] R. DeHoff, *Thermodynamic in Materials Science*, 2006.
- [4] M. Hillert e M. Selleby, *Computadorized Thermodynamics for Material Scientists and Engineers*, Stockholm: [www.thermocalc.com/academia/teachers/](http://www.thermocalc.com/academia/teachers/), 2013.
- [5] L. Kaufman e H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals*, New York: Academic Press, 1970.
- [6] A. T. Dinsdale, "SGTE data for Pure Elements," *Calphad*, vol. 15, pp. 317-425, 1991.
- [7] M. Hillert e M. Jarl, "A model for alloying in ferromagnetic metals," *Calphad*, vol. 2, nº 3, pp. 227-238, 1978.
- [8] U. R. Kattner, "The CALPHAD method and its role in material and process development," *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 13, nº 1, pp. 3-15, 2016.
- [9] G. Cacciamani, "An Introduction to the CALPHAD method and the Compound Energy Formalism (CEF)," *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 13, nº 1, pp. 16-24, 2016.
- [10] R. Dovesi, B. Civalleri, R. Orlando, C. Roetti e V. R. Saunders, "Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry," em *Reviews in Computational Chemistry*, Wiley - VCH, 2005.
- [11] K. Yamada, H. Ohtani e M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Mo-Nb-B Ternary Phase Diagram," *Journal of Japan Institute of Metals*, vol. 73, nº 3, pp. 180-188, 2009.
- [12] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 1994, pp. 13-24.

- [13] E. D. Zanotto e F. A. B. Coutinho, "How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table?," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 347, p. 285–288, 2004.
- [14] C. Royall, F. Turci, S. Tatsumi, J. Russo e J. Robinson, "The race to the bottom: approaching the ideal glass?," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018.
- [15] D. D. Brennhaugen, H. Mao, D. V. Louzguine-Luzgin e L. Arnberg, "Brennhaugen Predictive modeling of glass forming ability in the Fe-Nb-B system using the CALPHAD approach," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 707, pp. 120-125, 2017.
- [16] O. Tolochko e J. Ågren, "Thermodynamic Properties of Supercooled Fe-B Liquids - A Theoretical and Experimental Study," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, p. Basic and Applied Research: Section I, 1998.
- [17] Y. Hu, F. Li, M. Li, H. Bai e W. Wang, "Five-fold symmetry as indicator of dynamic arrest in metallic glass-forming liquids," *Nature Communications*, 2015.
- [18] F. Puosi e A. Pasturel, "Nucleation kinetics in a supercooled metallic glass former," *Acta Materialia*, vol. 174, pp. 387-397, 2019.
- [19] G. Parisi e F. Sciortino, "Flying to the bottom," *Nature Materials*, 2013.
- [20] F. Li, T. Liu, J. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A. Wang e J. Wang, "Amorphous nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications," *Materials Today Advances*, vol. 4, 2019.
- [21] E. Alvares, Tese de Mestrado: Modelagem computacional e análise das propriedades termodinâmicas do líquido super-resfriado do sistema Fe-Nb-B, São Carlos: PPGCEM - UFSCar, 2019.
- [22] "SGTE SSUB6 Database," *TCAB Stockholm*, 2017.

- [23] J. Ågren, "Thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions," *Calphad*, vol. 19, nº 4, pp. 449-480, 1995.
- [24] Q. Chen e B. Sundman, "Modeling of Thermodynamic Properties for Bcc, Fcc, Liquid, and Amorphous Iron," *Basic and Applied Research: Section I*, 2000.
- [25] J. L. Tallon e M. J. Cotterill, "Molecular Dynamics Simulation of Liquids," em *Seventh A.I.P. Solid State Physics Meeting*, Wagga Wagga, 1983.
- [26] C. A. Becker, J. Agren, M. Baricco, Q. Chen, S. A. Deckerov, U. R. Kattner, J. H. Perepezko, G. R. Pottlacher e M. Selleby, "Thermodynamic modelling of liquids: CALPHAD approaches and contributions from statistical physics," *Physica Status Solid B*, vol. 1, pp. 33-52, 2014.
- [27] M. Palumbo, B. C. e. S. A. Burton, B. Fultz, B. Grabowski, G. Grimvall, B. Hallstedt, O. Hellman, B. Lindahl, A. Schneider, P. Turchi e W. Xiong, "Thermodynamic Modelling of Crystalline Unary Phases," *Physica Status Solidi B*, vol. 1, nº 251, pp. 14-32, 2014.
- [28] E. D. Alvares, W. Botta, J. Ågren e A. C. e. Silva, "An assessment of Fe-Nb-B melts using the two-state liquid model," *Calphad*, vol. 68, 2020.
- [29] Y. Guo, G. Y. Koga, A. M. J. Junior, S. Savoie, R. Svulz, C. Kiminami e W. B. C. Bolfarini, "Microstructural investigation of Fe-Cr-Nb-B amorphous nanocrystalline coating produced by HVOF.," *Materials and Design*, vol. 111, pp. 608-615, 2016.
- [30] W. Botta, J. Berger, C. Kiminami, V. Roche, R. Nogueira e C. Bolfarini, "Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, pp. S105-S110, 2014.
- [31] M. d. Oliveira, C. d. Sousa, W. J. B. F. e C. S. Kiminami, "Influence of nanocrystallization on corrosion resistance of Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub> amorphous alloy," *Materials Science Forum*, pp. 481-486, 1999.
- [32] C. de Souza, M. de Oliveira, J. May, W. J. Botta F., N. Mariano, S. Kuri e C. S. Kiminami, "Corrosion resistance of

amorphous and nanocrystalline Fe-M-B (M=Zr,Nb) alloys," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, pp. 282-288, 2000.

- [33] C. de Souza, C. Bolfarini, W. J. Botta, L. P. de Andrade Lima, M. de Oliveira e C. Kiminami, "Corrosion Resistance and Glass Forming Ability of Fe<sub>47</sub>Co<sub>7</sub>Cr<sub>15</sub>M<sub>9</sub>Si<sub>5</sub>B<sub>15</sub>Y<sub>2</sub> (M=Mo, Nb) Amorphous Alloys," *Materials Research* 16, pp. 1294-1298, 2013.
- [34] G. Koga, S. Savoie, A. R. Nascimento, R. Schulz, C. Bolfarini, C. Kiminami e W. Botta, "Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors," *Surface & Coatings Technology*, vol. 309, p. 938–944, 2017.
- [35] Y. Guo, A. M. Jorge Jr, C. Kiminami, C. Bolfarini e W. Botta, "On the ternary eutectic reaction in the Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub> quaternary alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 707, pp. 281-286, 2017.
- [36] Y. Guo, A. Moreira Jorge Jr., A. Costa e Silva, C. Kiminami, C. Bolfarini e W. Botta, "Experimental and thermodynamic investigation of the microstructural evolution of a boron rich Fe-Cr-Nb-B alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 713, pp. 119-124, 2017.
- [37] G. Koga, R. Nogueira, V. Roche, A. Yavari, A. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C. Kiminami e W. Botta, "Corrosion Properties of Fe-Cr-Nb-B", *Amorphous Alloys and Coatings*, *Surface & Coatings Technology*, vol. 254, pp. 238-243, 2014.
- [38] W. Botta, J. Berger, C. Kiminami, V. Roche, R. Nogueira e C. Bolfarini, "Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, p. S105–S110, 2014.
- [39] E. Sigolo, J. Soyama, G. Zepon, C. Kiminami, W. Botta e C. Bolfarini, "Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc," *Surface & Coatings Technology*, vol. 302, p. 255–264, 2016.
- [40] J. E. Berger, R. Schulz, S. Savoie, J. Gallego, C. Kiminami, C. Bolfarini e W. Botta, "Wear and corrosion properties of HVOF coatings from Superduplex alloys modified with addition of boron," *Surface & Coatings Technology*, vol. 309, p. 911–919, 2017.

- [41] A. Burkov e P. Chigrin, "Effect of tungsten, molybdenum, nickel and cobalt on the corrosion and wear performance of Fe-based metallic glass coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 351, pp. 68-77, 2018.
- [42] K. Zhu, W. Jiang, J. Wu e B. Zhang, "Effect of Mo on properties of the industrial Fe–B-alloy-derived Fe-based bulk metallic glasses," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 24, n° 8, p. 926, 2017.
- [43] Z. Jiao, H. Li, Y. Wu, J. Gao, S. Wang, S. Yi e Z. Lu, "Effects of Mo additions on the glass-forming ability and magnetic properties of bulk amorphous Fe-C-Si-B-P-Mo alloys," *Science China, Physics, Mechanics & Astronomy*, vol. 53, pp. 430-434, 2010.
- [44] D. Coimbra, "Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe<sub>68</sub>Cr<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>16</sub> alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 826, 2020.
- [45] K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani e M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System," *Iron and Steel Institute of Japan - International*, vol. 48, n° 6, pp. 835-844, 2008.
- [46] S. Krishnan, S. Ansell, J. J. Felten, K. J. Volin e D. L. Price, "Structure of Liquid Boron," *Physical Review Letters*, vol. 81, n° 3, 1998.
- [47] N. Vast, S. Bernard e G. Zerah, "Structural and electronic properties of liquid boron from a molecular-dynamics simulation," *Physical Review B*, vol. 52, n° 6, 1995.
- [48] F. Millot, J. C. Rifflet, V. Sarou-Kanian e G. Wille, "High-Temperature Properties of Liquid Boron from Contactless Techniques," *International Journal of Thermophysics*, vol. 23, n° 5, 2002.
- [49] Y. S. Sung, H. Takeya, K. Hirata e K. Togano, "Specific heat capacity and hemispherical total emissivity of liquid Si measured in electrostatic levitation," *Applied Physics Letters*, vol. 83, n° 6, 2003.

- [50] D. V. Minakov, M. A. Paramonov e P. R. Levashov, "Ab initio inspection of thermophysical experiments for molybdenum near melting," *AIP ADVANCES* 8, 2018.
- [51] S. Y. T. H e K. Togano, "Containerless solidification of Si, Zr, Nb, and Mo by electrostatic levitation," *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, nº 12, 2001.
- [52] L. A. B. Júnior, G. C. Coelho, C. A. Nunes e P. A. Suzuki, "New data on phase equilibria in the Nb-rich region of the Nb-B system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 24, nº 2, pp. 140-146, 2003.
- [53] X. O. Yang, F. Yin, J. Hu, M. Zhao e Y. Liu, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B-Fe-Mo ternary system," *Calphad*, vol. 59, pp. 189-198, 2017.
- [54] K. Takahashi, K. Ishikawa, M. Fujioka, M. Enoki e H. Ohtani, "Thermodynamic Analysis of the Fe-Mo-B," *Tetsu-to-Hagané, Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, vol. 106, nº 6, pp. 309-319, 2020.
- [55] L. Zou, C. Guo, C. Li e Z. Du, "Experimental Liquidus Surface Projection and Thermodynamic Modeling of the Fe-Mo-Nb System," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 50A, pp. 3358-3372, 2019.
- [56] Y. Yang e Y. Chang, "Thermodynamic modeling of the Mo-Si-B system," *Intermetallics*, vol. 13, nº 2, pp. 121-128, 2005.
- [57] V. Rajkumar e K. H. Kumar, "Thermodynamic modeling of the Fe-Mo system coupled with experiments and ab initio calculations," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 611, pp. 303-312, 2014.
- [58] W. Xiong, Y. Du, Y. Liu, B. Huang, H.H. Xu, H. Chen e Z. Pan, "Thermodynamic assessment of the Mo-Nb-Ta system," *Calphad*, vol. 28, pp. 133-140, 2004.
- [59] E. Rudy e S. Windisch, Technical Report No. AFML-TR-65-2; Part I, 3, Air Force Materials Laboratory; Wright-Patterson, AFB, 1965.

- [60] Y. Kocherzhinskij e V. Vasilenko, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 257, pp. 371-373, 1981.
- [61] E. Rudy, Technical Report No. AFML-TR-65-2, Part V, pp. 21-143, Air Force Materials Laboratory; Wright-Patterson, AFB, 1969.
- [62] Y. B. Kuz'ma, "An X-ray Structural Investigation of the systems Niobium-Titanium-Boron and Niobium-Molybdenum-Boron," *Poroshkovaya Metallurgiya*, vol. No.4 (100), pp. 54-57, 1971.
- [63] R. Ferro, G. Cacciamani e G. Borzone, "Remarks about data reliability in experimental and computational alloy thermochemistry," *Intermetallics*, n° 11, p. 1081–1094, 2003.
- [64] P. Benigni, "CALPHAD modeling of the glass transition for a pure substance, coupling thermodynamics and relaxation kinetics," *CALPHAD*, n° 72, 2021.



## ANEXO I

Código, em extensão TDB para base de descrições legível pelo software Thermo-Calc™, do sistema Mo-Nb-B com o líquido descrito no modelo de 2-estados:

\$ Database file written 2021

\$\$ ASSESSOR: THIAGO T. YANAGUISSAVA

\$\$ UFSCar - FEDERAL UNIVERSITY of SAO CARLOS

\$\$ ASSESSMENT AND IMPROVEMENT OF THE LIQUID PHASE OF THE MO-NB-B SYSTEM

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 NB	BCC_A2	9.2906E+01	5.2200E+03	3.6270E+01!
ELEMENT MO	BCC_A2	9.5940E+01	4.5890E+03	2.8560E+01!

FUNCTION UN\_ASS 2.98150E+02 0.0 ; 3.00000E+02 N !

FUNCTION GHSERMO 2.98150E+02 -7746.302+131.9197\*T

-23.56414\*T\*LN(T)-.003443396\*T\*\*2+5.66283E-07\*T\*\*3+65812\*T\*\*(-1)

-1.30927E-10\*T\*\*4; 2.89600E+03 Y

-30556.41+283.559746\*T-42.63829\*T\*LN(T)-4.849315E+33\*T\*\*(-9);

5.00000E+03 N REF0 !

FUNCTION GIDMO 298.15 -7746.302+131.9197\*T

-23.56414\*T\*LN(T)-.003443396\*T\*\*2+65812\*T\*\*(-1);

5.00000E+03 N !

FUNCTION GHSERBB 2.98150E+02 -7735.284+107.111864\*T

-15.6641\*T\*LN(T)-.006864515\*T\*\*2+6.18878E-07\*T\*\*3+370843\*T\*\*(-1);

1.10000E+03 Y

-16649.474+184.801744\*T-26.6047\*T\*LN(T)-7.9809E-04\*T\*\*2-2.556E-08\*T\*\*3

+1748270\*T\*\*(-1); 2.34800E+03 Y

-36667.582+231.336244\*T-31.5957527\*T\*LN(T)-.00159488\*T\*\*2

+1.34719E-07\*T\*\*3+11205883\*T\*\*(-1); 3.00000E+03 Y  
 -21530.653+222.396264\*T-31.4\*T\*LN(T); 6.00000E+03 N REF0 !  
 FUNCTION GBBCC 298.15 +43514 -12.217\*T+GHSERBB#; 3000 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 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 GBNFCC 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 GIDNB 298.15 -8519.353+142.045475\*T-26.4711\*T\*LN(T)  
 +2.03475E-04\*T\*\*2+93399\*T\*\*(-1); 6000 N !

TYPE\_DEFINITION % SEQ \*!  
 DEFINE\_SYSTEM\_DEFAULT ELEMENT 2 !  
 DEFAULT\_COMMAND DEF\_SYS\_ELEMENT VA /- !

PHASE LIQUID % 1 1.0 !  
 CONSTITUENT LIQUID :B,MO,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,NB;0) 298.15 +GIDNB#+16825.6  
 -.00197\*T\*\*2; 6000 N REF0 !

PARAMETER GD(LIQUID,NB;0) 298.15 +30040+8862.3-R#\*T;  
6000 N REF0 !

PARAMETER G(LIQUID,MO;0) 298.15  
+GIDMO# +33222.09 +0.00106\*T\*\*2 -R#\*T; 6000 N REF0 !  
PARAMETER GD(LIQUID,MO;0) 298.15 +30987.39 -R#\*T; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(LIQUID,B,NB;0) 298.15 -168126+.28\*T;  
6000 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,B,NB;1) 298.15 +16048-28\*T;  
6000 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,B,NB;2) 298.15 +4623; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(LIQUID,MO,NB;0) 298.15 -29950.09; 6000 N REF0 !  
PARAMETER G(LIQUID,MO,NB;1) 298.15 +5967.09 ; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(LIQUID,MO,B;0) 298.15 -120000+4.1\*T; 6000 N !  
PARAMETER G(LIQUID,MO,B;1) 298.15 -19000; 6000 N !  
PARAMETER G(LIQUID,MO,B;2) 298.15 14000; 6000 N !

\$ PARAMETER G(LIQUID,B,MO,NB;0) 298.15 -150000; 6000 N !  
\$ PARAMETER G(LIQUID,B,MO,NB;1) 298.15 -150000; 6000 N !  
\$ PARAMETER G(LIQUID,B,MO,NB;2) 298.15 -150000; 6000 N !

TYPE\_DEFINITION & GES A\_P\_D BCC\_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !  
PHASE BCC\_A2 %& 2 1 3 !  
CONSTITUENT BCC\_A2 :B,NB,MO : VA : !

PARAMETER G(BCC\_A2,B:VA;0) 298.15 +GBBCC#; 3000 N REF0 !  
PARAMETER G(BCC\_A2,MO:VA;0) 298.15 +GHSERMO#; 5000 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,MO,B:VA;0) 298.15 -30000; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(BCC\_A2,MO,NB:VA;0) 298.15 -37868.7 +3.08423\*T; 6000 N !  
 PARAMETER G(BCC\_A2,MO,NB:VA;1) 298.15 +6731.4 -0.56598\*T; 6000 N !

PHASE BETA\_RHOMBO\_B % 1 1.0 !

CONSTITUENT BETA\_RHOMBO\_B :B : !

PARAMETER G(BETA\_RHOMBO\_B,B;0) 2.98150E+02 +GHSERBB#; 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,MO,NB : VA : !

PARAMETER G(FCC\_A1,B:VA;0) 298.15 +43514 -12.217\*T+GHSERBB#;  
 6000 N REF0 !

PARAMETER G(FCC\_A1,MO:VA;0) 298.15 +15200 +0.63\*T +GHSERMO#;  
 5000 N REF0 !

PARAMETER G(FCC\_A1,NB:VA;0) 298.15 +GNBFCC#; 6000 N REF0 !

PHASE MOB4 % 2 0.2 0.8 !

CONSTITUENT MOB4 :MO : B : !

PARAMETER G(MOB4,MO:B;0) 298.15 -30000 +2.85\*T  
 +0.2\*GHSERMO#+0.8\*GHSERBB#; 6000 N !

PHASE NB2B3 % 2.4 .6 !

CONSTITUENT NB2B3 :NB : B : !

PARAMETER G(NB2B3,NB:B;0) 298.15 -77350 -15.33\*T +2\*T\*LN(T)  
+.4\*GHSERNB#+.6\*GHSERBB#; 6000 N REF0 !

PHASE NB5B6 % 2.455 .545 !

CONSTITUENT NB5B6 :NB : B : !

PARAMETER G(NB5B6,NB:B;0) 298.15 -78740 -14.33\*T+2\*T\*LN(T)  
+.455\*GHSERNB#+.545\*GHSERBB#; 6000 N REF0 !

PHASE M3B2 % 2.6 .4 !

CONSTITUENT M3B2 :MO,NB : B : !

PARAMETER G(M3B2,MO:B;0) 298.15 -39100 +11.872\*T -1.9\*T\*LN(T)  
+0.001\*T\*\*2 +0.6\*GHSERMO#+0.4\*GHSERBB#; 6000 N !

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

PARAMETER G(M3B2,MO,NB:B;0) 298.15 -23000 -12.5\*T; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(M3B2,MO,NB:B;1) 298.15 +40000 ; 6000 N REF0 !

PHASE M2B % 2.667 .333 !

CONSTITUENT M2B :MO,NB : B : !

PARAMETER G(M2B,NB:B;0) 298.15 -45786 +0.5\*T  
+0.667\*GHSERNB# +0.333\*GHSERBB#; 6000 N !

PARAMETER G(M2B,MO:B;0) 298.15 -32776 -0.7\*T  
+0.667\*GHSERMO# +0.333\*GHSERBB#; 6000 N !

PARAMETER G(M2B,MO,NB:B;0) 298.15 -18000 -15\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(M2B,MO,NB:B;1) 298.15 +9300; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(M2B,MO,NB:B;2) 298.15 +1400; 6000 N REF0 !

PHASE MB % 2.5 .5 !

CONSTITUENT MB :MO%,NB : B% : !

PARAMETER G(MB,MO:B;0) 298.15 -50580 +0.6\*T  
 +0.5\*GHSERMO#+0.5\*GHSERBB#; 6000 N !  
 PARAMETER G(MB,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 !  
 PARAMETER G(MB,MO,NB:B;0) 298.15 +2500 -11.2\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB,MO,NB:B;1) 298.15 +4000 +6\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB,MO,NB:B;2) 298.15 +9100; 6000 N REF0 !

PHASE MB2 % 2.333 .667 !

CONSTITUENT MB2 :MO,NB,VA : B,VA : !

PARAMETER G(MB2,MO:B;0) 298.15 -28452 +4.83\*T  
 -0.24\*T\*LN(T) +.333\*GHSERMO#+.667\*GHSERBB#; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,VA:B;0) 298.15 +49554  
 +.667\*GHSERBB#; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO:VA;0) 298.15 +28408 -0.3\*T  
 +.333\*GHSERMO#; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,VA:VA;0) 298.15 +100\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO,VA:B;0) 298.15 -45000 -7\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO,VA:B;1) 298.15 -43500 -5\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO,VA:B;2) 298.15 -114000; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO:B,VA;0) 298.15 -72500 -2.7\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO:B,VA;1) 298.15 -77000 -8\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO:B,VA;2) 298.15 +200000 +3\*T; 6000 N REF0 !

PARAMETER G(MB2,NB:B;0) 298.15 -72700 +5.3\*T  
 -1.1\*T\*LN(T)+9E-04\*T\*\*2+.333\*GHSERNB#+.667\*GHSERBB#; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,NB:VA;0) 298.15 +19693  
 +.333\*GHSERNB#; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,NB,VA:B;0) 298.15 -84572 +18\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,NB,VA:B;1) 298.15 -7644 -10\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,NB:B,VA;0) 298.15 -80000 +23\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,NB:B,VA;1) 298.15 +10000; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO,NB:B;0) 298.15 -2500 -10\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO,NB:B;1) 298.15 -2700 -2\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(MB2,MO,NB:B;2) 298.15 -3600 +3\*T; 6000 N REF0 !

PHASE M3B4 % 2 .428 .572 !

CONSTITUENT M3B4 :MO%,NB : B% : !

PARAMETER G(M3B4,NB:B;0) 298.15 -78780 -14.66\*T+2\*T\*LN(T)  
 +.428\*GHSERNB#+.572\*GHSERBB#; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(M3B4,MO:B;0) 298.15 -44187 +9\*T  
 +.428\*GHSERMO#+.572\*GHSERBB#; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(M3B4,MO,NB:B;0) 298.15 -15000 -20\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(M3B4,MO,NB:B;1) 298.15 -40000 +3\*T; 6000 N REF0 !  
 PARAMETER G(M3B4,MO,NB:B;2) 298.15 +22000 -24\*T; 6000 N REF0 !

LIST\_OF\_REFERENCES

NUMBER SOURCE

!