

ALEXANDRE BELLEGARD FARINA

**Aplicações da modelagem termodinâmica - Utilização,
desenvolvimento e otimização de bancos de dados termodinâmicos.**

**São Paulo
2007**

ALEXANDRE BELLEGARD FARINA

**Aplicações da modelagem termodinâmica - Utilização,
desenvolvimento e otimização de bancos de dados termodinâmicos.**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista.

Área: Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein

**São Paulo
2007**

Errata

Página 1, 3º parágrafo: onde se lê "...verifica-se que em alguns sistemas...", leia-se: "...verifica-se que alguns sistemas...".

Página 8, 2º parágrafo: onde se lê "...soluções que obedecem a três regras⁽³¹⁾", leia-se: "...soluções que obedecem a uma das três regras⁽³¹⁾".

Página 8, 4º parágrafo: onde se lê "A energia livre parcial de um elemento...", leia-se: "A energia livre parcial de mistura de um elemento...".

Página 11, 2º parágrafo: onde se lê "...soluções, equação 2.12, obtendo equação 3.10.", leia-se: "...soluções, equação 2.12..".

Página 11, 2º parágrafo: onde se lê "...soluções, equação 2.12, obtendo equação 3.10.", leia-se: "...soluções, equação 2.12..".

Página 91 a 93, item 4.2.1.4: embora não seja apresentado o modelo da fase SLAG contendo o íon Al_2O^- no sub-reticulado aniônico, esta espécie foi utilizada na otimização assim como apresentado na tabela 4.7 e no sumário referente ao item 4..

Página 103, figura 5.2: considera-se a evolução das microestruturas da esquerda para a direita como linha temporal.

Páginas 106 a 110, item 5.2.1: considera-se que os diagrama estão consistentes com a literatura visto a coerência entre os pontos das transformações invariantes da literatura com os pontos das transformações invariantes calculados com o banco de dados NICRALC.

Páginas 112, figura 5.10(b): a isoterma de 1000°C do diagrama de equilíbrio de fases ternário Al-C-Cr encontra-se invertido (rotação de 180° ao longo do eixo da fração molar de cromo) em relação ao diagrama da literatura da figura 5.10(a).

FICHA CATALOGRÁFICA

Farina, Alexandre Bellegard

Aplicações da modelagem termodinâmica - Utilização, desenvolvimento e otimização de bancos de dados termodinâmicos. /

A.B. Farina - São Paulo, 2007.
282 p.

Trabalho de Formatura (Graduação) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Modelagem Termodinâmica 2. ThermoCalc 3. Al_2O_3 - MnO-TiO_2 4. NICRALC 5. Soluções Líquidas Diluídas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*Dedico este texto aos meus pais (Marcos e Cristina),
irmãos (Guilherme e Ricardo), minha avó (Helena) e
à minha noiva (Paula).*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e sobretudo amigo Prof. Dr. Hélio Goldenstein pela imensa ajuda, apoio e confiança durante os últimos cinco anos de trabalhos em conjunto sob os mais variados e interessantes temas.

Ao Dr. Flávio Beneduce Neto, pesquisador do IPT, pela grande ajuda no aprendizado da metodologia de otimização e de cálculos com o programa ThermoCalc e pela oportunidade de estágio no IPT.

Ao Dr. Wanderson Santana da Silva e ao M. Eng. Yuri Nunes da Silva, pelo apoio durante a realização dos trabalhos referentes ao desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para a família de ligas NICRALC.

Aos professores Dr. André Luis Vasconcelos da Costa e Silva e Dr. Roberto Ribeiro de Avillez pelo apoio e pelas valiosas discussões sobre modelagem termodinâmica.

A M. Eng. Paula Fernanda da Silva pela sua agradável companhia e grande ajuda na revisão e formatação deste texto.

Ao Prof. Dr. Marcos Flávio Campos pela grande colaboração em diversos projetos realizados que embora não estejam diretamente ligados a este trabalho trouxeram grandes contribuições ao mesmo.

Aos meus pais (Marcos e Cristina) e irmãos (Ricardo e Guilherme) pela grande paciência e ajuda nestes intermináveis anos de graduação.

*"O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário"*

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais modelos termodinâmicos empregados na modelagem termodinâmica de fases sólidas cristalinas, líquidas iônicas e não iônicas. Apresentam-se também três exemplos de aplicações dos modelos termodinâmicos descritos na revisão bibliográfica através da utilização, do desenvolvimento e da otimização de bancos de dados termodinâmicos. Os exemplos são: (a) modelagem do sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ com os modelos de Kapoor-Fraoberg-Gaye, Iônico e de Composto Energético (CEM); (b) desenvolvimento do banco de dados NICRALC para as ligas da família NICRALC; e (c) desenvolvimento de três bancos de dados termodinâmicos para soluções líquidas diluídas à base de Co, Cu e Ni.

Palavras-Chaves: Modelagem Termodinâmica, ThermoCalc, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$, NICRALC, Soluções Líquidas Diluídas.

ABSTRACT

This work presents a bibliographic review about the principal thermodynamic models for thermodynamic modelling of crystalline solid phases and ionic and non ionic liquid. It is also presented three examples of thermodynamic modelling applications with the use of the thermodynamic models presented at the bibliographic review by the utilization, development and assessment of thermodynamic databases. The examples are: (a) assessment of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ pseudo-ternary system with Kapoor-Frohberg-Gaye, Compound Energy (CEM) and Ionic models; (b) development of NICRALC thermodynamic database for NICRALC family alloys; and (c) development of three thermodynamic databases for liquid dilute solutions based on Co, Cu and Ni.

Key-Words: Thermodynamic Modeling, ThermoCalc, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$, NICRALC alloys, Dilute Liquid Solutions

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Representação da estrutura $L1_2$, na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio
(1) Pág 006
- Figura 2.2:** Geometria dos interstícios tetraédricos e octaédricos nas estruturas CCC (a) e (b) e CFC (c) e (d) respectivamente. extraídas de (2)..... Pág 006
- Figura 2.3:** Variação parabólica da entalpia de mistura com a composição em soluções regulares..... Pág 012
- Figura 2.4:** Representação geométrica dos modelos de energia de excesso (adaptado de (3)).....Pág 016
- Figura 2.5:** Diagrama de fração de sítios do elemento B no primeiro sub-reticulado com a fração de sítios do elemento C no segundo sub-reticulado..... Pág 021
- Figura 2.6:** (a) Composições possíveis para a fase $(A^{a+}, B^{b+})_u(C^{c-}, Va)_v$ modelada com o CEM. (b) Linha laranja representa a condição de eletro-neutralidade. (c) Com a aplicação da condição de eletro-neutralidade apenas as composições sobre a condição de eletro-neutralidade são calculadas, logo a fase é modelada pelo modelo iônico (4) Pág 025
- Figura 2.7:** Relação entre a Lei de Henry e a Lei de Raoult.....Pág 031
- Figura 3.1:** Logotipos dos principais programas de termodinâmica computacional. (a) ThermoCalc, (b) Pandat, (c) MTDADA e (d) FactSage..... Pág 039
- Figura 3.2:** Tela principal do programa ThermoCalc Classic v.P..... Pág 040
- Figura 3.3:** Tela principal do programa ThermoCalc para Windows v.TCW2.. Pág 041
- Figura 3.4:** Tela principal do programa DICTRA v.22.....Pág 041
- Figura 3.5:** Cálculo do diagrama de equilíbrio para o sistema Al_2O_3 -CaO. (a) Diagrama calculado com o programa ThermoCalc com o banco

de dados SLAG ⁽⁵⁾ . (b) Diagrama extraído da literatura ⁽⁶⁾ . (c) Diagrama otimizado no IPT (A. Farina, F. Beneduce).....	Pág 044
Figura 3.6: Isopleta para um aço inoxidável martensítico calculado com o programa ThermoCalc.....	Pág 045
Figura 3.7: Diagrama de isoatividade para o MnO com ref. MnO _(s) a 1600°C do sistema Al ₂ O ₃ -MnO-TiO ₂ otimizado com modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye. (IPT 2004 – A. Farina, F. Beneduce).....	Pág 046
Figura 3.8: Superfície liquidus calculada com o programa ThermoCalc aliado ao banco de dados NICRALC para as ligas da família NICRALC. (a) Projeção liquidus calculada para diferentes teores de Al nas ligas e (b) Projeção liquidus com as calhas de solidificação.....	Pág 047
Figura 4.1: Diagrama pseudo-binário para o sistema Al ₂ O ₃ -MnO calculado com os dados otimizados.....	Pág 062
Figura 4.2: Diagrama calculado de atividade do MnO, a 1923K com referência ao MnO _(s) do sistema Al ₂ O ₃ -MnO.....	Pág 062
Figura 4.3: Diagrama pseudo-binário para o sistema MnO-TiO ₂ calculado com os dados otimizados.....	Pág 063
Figura 4.4: Diagrama de atividade do MnO calculado a 1800K com referência ao MnO _(s) (sistema MnO-TiO ₂).....	Pág 063
Figura 4.5: Diagrama de equilíbrio de fases pseudo-binário calculado do sistema Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Pág 064
Figura 4.6: Isoterma de 1400°C pseudo-ternária calculada para o sistema Al ₂ O ₃ -MnO-TiO ₂	Pág 064
Figura 4.7: Isoterma de 1600°C pseudo-ternária calculada para o sistema Al ₂ O ₃ -MnO-TiO ₂	Pág 064
Figura 4.8: Curvas de isoatividade para o sistema Al ₂ O ₃ -MnO-TiO ₂ a 1600°C com referência ao MnO _(s)	Pág 064
Figura 4.9: Diagrama de equilíbrio pseudo-binário do sistema Al ₂ O ₃ -MnO. Extraído de (6).....	Pág 066

- Figura 4.10:** Solubilidade da fase Al_2O_3 no sistema pseudobinário Al_2O_3 -
 MnOPág 067
- Figura 4.11:** Representação da neutralidade elétrica em função da
 composição para a fase Al_2O_3 com modelo $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$Pág 069
- Figura 4.12:** Solubilidade da fase MnO no sistema pseudo-binário Al_2O_3 -
 MnOPág 073
- Figura 4.13:** Representação da neutralidade elétrica em função da
 composição para a fase MnO com modelo $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_1$Pág 075
- Figura 4.14:** Representação da neutralidade elétrica em função da
 composição para a fase MnO com modelo $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$Pág 076
- Figura 4.15:** Solubilidade da fase $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$ no sistema pseudo-binário
 Al_2O_3 - MnOPág 080
- Figura 4.16:** Representação da neutralidade elétrica em função da
 composição para a fase $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$ com modelo
 $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$Pág 081
- Figura 4.17:** Representação da neutralidade elétrica em função da
 composição para a fase $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$ com modelo
 $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$. O plano de neutralidade
 elétrica é apresentado em verde e a condição de contorno em
 rosa.....Pág 082
- Figura 4.18:** Representação da neutralidade elétrica em função da
 composição para a fase $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$ com modelo
 $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_4$. O plano de neutralidade
 elétrica é apresentado em verde e a condição de contorno em
 rosa.....Pág 084
- Figura 4.19:** Representação da neutralidade elétrica em função da
 composição para a fase $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$ com modelo

$(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+})_1(O^{2-}, Va)_4$. O plano de neutralidade elétrica é apresentado em verde..... Pág 086

- Figura 4.20:** Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase $Al_2O_3.MnO$ com modelo $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_4$. O plano de neutralidade elétrica é apresentado em verde e a condição de contorno em rosa. Os quatro compostos escolhidos para a determinação das relações entre parâmetros são apresentados..... Pág 087
- Figura 4.21:** Diagramas de equilíbrio pseudobinários para o sistema Al_2O_3-MnO calculados com os parâmetros otimizados da tabela 4.7.... Pág 094
- Figura 4.22:** Diagrama de atividade química para o MnO no sistema pseudobinário Al_2O_3-MnO calculado com os dados da tabela 4.7 para as temperaturas de 1873K e 1923K.....Pág 096
- Figura 5.1:** Representação da estrutura $L1_2$, na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio.....Pág 098
- Figura 5.2:** Microestrutura esquemática representando a evolução microestrutural das superligas à base de níquel ao longo dos anos (7)..... Pág 103
- Figura 5.3:** Diagramas binários para o sistema Al-Ni (a) da literatura ⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados alcrni.tdb ⁽⁹⁾.....Pág 106
- Figura 5.4:** Diagramas binários para o sistema Al-Cr (a) da literatura ⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados alcrni.tdb ⁽⁹⁾.....Pág 107
- Figura 5.5:** Diagramas binários para o sistema Cr-Ni (a) da literatura ⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados alcrni.tdb ⁽⁹⁾.....Pág 107
- Figura 5.6:** Diagramas binários para o sistema Al-C (a) da literatura ⁽¹⁰⁾ e (b) calculado com o banco de dados SSOL modificado..... Pág 109
- Figura 5.7:** Diagramas binários para o sistema C-Cr (a) da literatura ⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados SSOL modificado..... Pág 110
- Figura 5.8:** Diagramas binários para o sistema C-Ni (a) da literatura ⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados SSOL modificado.....Pág 110

- Figura 5.9:** Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-Cr-Ni.
 (a) Isoterma de 1000°C da literatura, (b) Isoterma de 1000°C calculada com o banco de dados alcrni.tdb, (c) isoterma de 1150°C da literatura e (d) isoterma de 1150°C calculada com o banco de dados alcrni.tdb..... Pág 111
- Figura 5.10:** Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-C-Cr. (a) Isoterma de 1000°C da literatura ⁽¹¹⁾, (b) Isoterma de 1000°C calculada com o banco de dados NICRALC..... Pág 112
- Figura 5.11:** Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-C-Cr. (a) Isoterma de 1100°C da literatura ⁽¹²⁾, (b) Isoterma de 1000°C calculada com o banco de dados NICRALC..... Pág 113
- Figura 5.12:** Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-C-Cr. (a) Isoterma de 1100°C da literatura ⁽¹³⁾, (b) Isoterma de 1000°C calculada com o banco de dados NICRALC..... Pág 114
- Figura 5.14:** Fotos do forno de indução do PMT. (a) Forno de indução do tipo VIP Power-melt Inductotherm com a caixa de controle de tensão e (b) Forno de indução sem a caixa de controle de tensão ⁽¹⁴⁾..... Pág 118
- Figura 5.15:** Macrografias das ligas (a) TF1, (b) TF2 e (c) TF3 revelando a presença de grafita na superfície das ligas fundidas com o FI-PMT..... Pág 119
- Figura 5.16:** Micrografia da liga C1 em MO, com ataque metalográfico Marble..... Pág 120
- Figura 5.17:** Micrografia da liga C5-1 em MEV, sem ataque, elétrons retroespalhados. (a) Aumento de 500x, (b) Aumento de 1000x, (c) Aumento de 5000x e (d) Aumento de 10000x..... Pág 121
- Figura 5.18:** Micrografia da liga C5-2 em MO, com ataque metalográfico Marble..... Pág 121
- Figura 5.19:** Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C1. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica..... Pág 122

Figura 5.20: Superfície liquidus calculada com o banco de dados NICRALC para a liga C1.....	Pág 123
Figura 5.21: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C4-1. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.....	Pág 123
Figura 5.22: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C4-2. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.....	Pág 125
Figura 5.23: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C5-1. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.....	Pág 126
Figura 5.24: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C5-2. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.....	Pág 126
Figura 6.1: Parâmetros de interação binários para as soluções líquidas diluídas à base de Co (${}^0L_{Co,j}^{CO-LIQUID}$).....	Pág 164
Figura 6.2: Parâmetros de interação binários para as soluções diluídas: à base de Cu (${}^0L_{Cu,j}^{CU-LIQUID}$).....	Pág 165
Figura 6.3: (a) Parâmetros de interação binários para as soluções diluídas à base de Ni (${}^0L_{Ni,j}^{NI-LIQUID}$).....	Pág 166
Figura 7.1: Seqüência de solidificação de um aço AISI M2 modificado apresentando a precipitação de Al ₂ O ₃ em equilíbrio.....	Pág 172
Figura 7.2: (a) Micrografia em MEV de um carboneto do tipo Nb(C,N) onde verifica-se no centro a presença de uma partícula de Al ₂ O ₃ e (b) Padrão de EDS confirmando a presença da fase Al ₂ O ₃	Pág 173

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Exemplo de definição dos elementos no banco de dados.....	Pág 050
Tabela 3.2: Exemplo de definição de fases no banco de dados.....	Pág 051
Tabela 3.3: Exemplo de definição dos constituintes das fases no banco de dados.....	Pág 051
Tabela 3.4: Notação das operações matemáticas na linguagem Fortran IV.....	Pág 052
Tabela 3.5: Definição dos parâmetros de energia livre de referência e de excesso.....	Pág 052
Tabela 3.6: Exemplo de formatação de banco de dados.....	Pág 055
Tabela 4.1: Transformações invariantes pseudo-binárias do sistema Al_2O_3 - MnO-TiO_2 (resfriamento).....	Pág 058
Tabela 4.2: Dados empregados na otimização do sistema pseudo-ternário Al_2O_3 - MnO-TiO_2	Pág 059
Tabela 4.3: Parâmetros termodinâmicos para descrição do sistema Al_2O_3 - MnO-TiO_2	Pág 060
Tabela 4.4: Variáveis calculadas na otimização.....	Pág 061
Tabela 4.5: Transformações invariantes pseudobinárias otimizados do sistema Al_2O_3 - MnO-TiO_2 (resfriamento).....	Pág 062
Tabela 4.6: Transformações invariantes do sistema Al_2O_3 - $\text{MnO}^{(6)}$	Pág 066
Tabela 4.7: Parâmetros termodinâmicos otimizados para o sistema Al_2O_3 - MnO (J/mol) Quando não indicado parâmetros válidos para $298.15\text{K} < T < 6000.00\text{K}$	Pág 093
Tabela 4.8: Transformações invariantes do sistema Al_2O_3 - MnO calculadas com os dados da Tabela 4.7 (Diferença porcentual em relação ao dado experimental).....	Pág 094
Tabela 5.1: Parâmetros otimizados do sistema binário Al-C.....	Pág 108
Tabela 5.2: Parâmetros de interação para a fase γ'	Pág 115

Tabela 5.3: Dados das fases dos sistemas abordados.....	Pág 116
Tabela 5.4: Composição das ligas da família NICRALC.....	Pág 117
Tabela 5.5: Composição química da série de ligas C.....	Pág 118
Tabela 5.6: Resultados das análises por DR-X dada liga C1.....	Pág 122
Tabela 5.7: Resultados das análises por DR-X da liga C4-1, submetida aos diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento ⁽¹⁵⁾	Pág 124
Tabela 5.8: Resultados das análises por DR-X da liga C4-2, submetida aos diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.....	Pág 125
Tabela 6.1: Coeficientes ε_i^f para soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 132
Tabela 6.2: Coeficientes ε_{Cr}^i para soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 132
Tabela 6.3: Coeficientes ε_C^f para soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 133
Tabela 6.4: Coeficientes ε_H^i para soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 133
Tabela 6.5: Coeficientes ε_N^i para soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 134
Tabela 6.6: Coeficientes ε_O^i para soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 134
Tabela 6.7: Coeficientes ε_S^i para soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 134
Tabela 6.8: Coeficientes ε_S^f para soluções diluídas a base de cobre.....	Pág 134
Tabela 6.9: Coeficientes ε_i^f para soluções diluídas a base de cobre.....	Pág 135
Tabela 6.10: Coeficientes ε_H^i para soluções diluídas a base de cobre.....	Pág 135
Tabela 6.11: Coeficientes ε_O^i para soluções diluídas a base de cobre.....	Pág 136
Tabela 6.12: Coeficientes ε_C^i para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 136
Tabela 6.13: Coeficientes ε_i^f para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 137
Tabela 6.14: Coeficientes ε_S^i para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 137
Tabela 6.15: Coeficientes ε_{Cr}^i para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 138
Tabela 6.16: Coeficientes ε_{Cr}^f para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 138
Tabela 6.17: Coeficientes ε_H^i para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 138

Tabela 6.18: Coeficientes ε_N^i para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 138
Tabela 6.19: Coeficientes ε_{Mg}^i para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 139
Tabela 6.20: Coeficientes ε_O^i para soluções diluídas a base de níquel.....	Pág 139
Tabela 6.21: Parâmetros M_i para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 140
Tabela 6.22: Parâmetros M_i para soluções diluídas à base de cobre.....	Pág 141
Tabela 6.23: Parâmetros M_i para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 142
Tabela 6.24: Parâmetros ${}^0L_{Co,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 143
Tabela 6.25: Parâmetros ${}^0L_{Cu,i}$ para soluções diluídas à base de cobre.....	Pág 144
Tabela 6.26: Parâmetros ${}^0L_{Ni,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 145
Tabela 6.27: Parâmetros ${}^0L_{Co,C,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 146
Tabela 6.28: Parâmetros ${}^0L_{Co,Cr,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto....	Pág 146
Tabela 6.29: Parâmetros ${}^0L_{Co,H,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 147
Tabela 6.30: Parâmetros ${}^0L_{Co,N,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 147
Tabela 6.31: Parâmetros ${}^0L_{Co,O,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 147
Tabela 6.32: Parâmetros ${}^0L_{Co,S,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 148
Tabela 6.33: Parâmetros ${}^0L_{Cu,H,i}$ para soluções diluídas à base de cobre.....	Pág 148
Tabela 6.34: Parâmetros ${}^0L_{Cu,O,i}$ para soluções diluídas à base de cobre.....	Pág 148
Tabela 6.35: Parâmetros ${}^0L_{Cu,S,i}$ para soluções diluídas à base de cobre.....	Pág 149
Tabela 6.36: Parâmetros ${}^0L_{Ni,C,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 149
Tabela 6.37: Parâmetros ${}^0L_{Ni,Mg,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 150
Tabela 6.38: Parâmetros ${}^0L_{Ni,Ca,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 150
Tabela 6.39: Parâmetros ${}^0L_{Ni,H,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 150
Tabela 6.40: Parâmetros ${}^0L_{Ni,N,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 150
Tabela 6.41: Parâmetros ${}^0L_{Ni,Cr,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 151

Tabela 6.42: Parâmetros ${}^0L_{Ni,O,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 151
Tabela 6.43: Parâmetros ${}^0L_{Ni,S,i}$ para soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 151
Tabela 6.44: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de cobalto.....	Pág 153
Tabela 6.45: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de cobre.....	Pág 154
Tabela 6.46: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de níquel.....	Pág 155
Tabela 6.47: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-C-i.....	Pág 158
Tabela 6.48: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-Cr-i.....	Pág 158
Tabela 6.49: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-H-i.....	Pág 158
Tabela 6.50: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-N-i.....	Pág 159
Tabela 6.51: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-O-i.....	Pág 159
Tabela 6.52: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-S-i.....	Pág 159
Tabela 6.53: Verificação das atividades dos sistemas ternários Cu-O-i.....	Pág 159
Tabela 6.54: Verificação das atividades dos sistemas ternários Cu-H-i.....	Pág 160
Tabela 6.55: Verificação das atividades dos sistemas ternários Cu-S-i.....	Pág 160
Tabela 6.56: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-Ca-i.....	Pág 160
Tabela 6.57: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-Cr-i.....	Pág 160
Tabela 6.58: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-C-i.....	Pág 161
Tabela 6.59: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-H-i.....	Pág 161
Tabela 6.60: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-N-i.....	Pág 161
Tabela 6.61: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-Mg-i.....	Pág 162
Tabela 6.62: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-O-i.....	Pág 162
Tabela 6.63: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-S-i.....	Pág 162

SUMÁRIO

Resumo.....	Pág. v
Abstract.....	Pág. vi
Lista de Figuras.....	Pág. vii
Lista de Tabelas.....	Pág. xiii
1.0 Introdução.....	Pág. 001
2.0 Revisão Bibliográfica.....	Pág. 005
2.1 Comportamento Físico-Químico das Soluções.....	Pág. 008
2.1.1 Soluções Ideais.....	Pág. 008
2.1.2 Soluções Não Ideais.....	Pág. 010
2.1.2.1 Soluções Regulares.....	Pág. 010
2.1.2.2 Soluções sub-regulares.....	Pág. 013
2.2 Expansões em Séries de Potências de Funções de Energia Livre.....	Pág. 013
2.2.1 Expansão de Redlich-Kister.....	Pág. 014
2.2.2 Modelos Ternários.....	Pág. 015
2.3 Modelos Termodinâmicos.....	Pág. 017
2.3.1 Modelos baseados no conceito de Sub-Reticulados.....	Pág. 018
2.3.1.1 Modelo de Composto Energético (CEM).....	Pág. 019
2.3.1.2 Modelo de Composto Estequiométrico.....	Pág. 023
2.3.1.3 Modelo Iônico.....	Pág. 024
2.3.2 Modelos Celulares.....	Pág. 026
2.3.2.1 Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye.....	Pág. 026
2.3.2.2 Modelo Quase-Químico.....	Pág. 028
2.3.3 Modelos para Soluções Terminais.....	Pág. 030
2.3.3.1 Formalismo de Wagner.....	Pág. 032
2.3.3.2 Formalismo Quadrático de Darken.....	Pág. 033
2.3.3.3 Modelo de Hillert.....	Pág. 036
3.0 Modelagem Termodinâmica com o Programa ThermoCalc.....	Pág. 038
3.1 Histórico do Programa e suas Funcionalidades.....	Pág. 040
3.2 Metodologia da Realização de Cálculos de Equilíbrio.....	Pág. 042

3.2.1 Cálculo de Diagramas Binários.....	Pág. 043
3.2.2 Cálculo de Diagramas de Equilíbrio Multicomponentes – Isopletas.....	Pág. 044
3.2.3 Cálculo de Diagramas de Atividade Química.....	Pág. 045
3.2.4 Cálculo de Superfícies Liquidus.....	Pág. 046
3.3 Metodologia do Processo de Otimização.....	Pág. 047
3.4 Metodologia da Construção de Bancos de Dados.....	Pág. 049
3.4.1 Definição dos elementos.....	Pág. 049
3.4.2 Definição das fases e constituintes.....	Pág. 050
3.4.3 Parâmetros de energia livre de referência e de excesso.....	Pág. 051
3.4.4 Energia livre de Gibbs de mistura ideal.....	Pág. 052
3.4.5 Comandos extras.....	Pág. 053
3.4.6 Referências do banco de dados.....	Pág. 054
3.4.7 Formatação do banco de dados.....	Pág. 054
4.0 Modelagem do Sistema Al_2O_3 -MnO-TiO ₂	Pág. 056
4.1 Modelagem do Sistema Al_2O_3 -MnO-TiO ₂ com modelo KFG.....	Pág. 057
4.2 Modelagem do Sistema Al_2O_3 -MnO com solubilidade utilizando-se o modelo iônico.....	Pág. 065
4.2.1 Modelagem das Fases do sistema pseudo-binário Al_2O_3 -MnO.....	Pág. 066
4.2.1.1 Fase Al_2O_3	Pág. 067
4.2.1.1.1 Modelos adotados para a fase Al_2O_3	Pág. 072
4.2.1.2 Fase MnO.....	Pág. 073
4.2.1.2.1 Modelos adotados para a fase MnO.....	Pág. 078
4.2.1.3 Fase Al_2O_3 .MnO.....	Pág. 079
4.2.1.3.1 Modelos adotados para a fase Al_2O_3 .MnO.....	Pág. 091
4.2.1.4 Fase líquida (SLAG).....	Pág. 091
4.2.2 Otimização.....	Pág. 093
5.0 Modelagem de ligas à base de Ni com o Banco de Dados NICRALC.....	Pág. 097
5.1 Histórico do desenvolvimento das ligas da família NICRALC.....	Pág. 097
5.2 Confecção do Banco de Dados NICRALC.....	Pág. 105
5.2.1 Sistemas binários.....	Pág. 106
5.2.2 Sistemas ternários.....	Pág. 111

5.2.3 Sistema quaternário.....	Pág 114
5.3 Modelagem das Ligas com o banco de dados NICRALC.....	Pág 116
5.3.1 Caracterização metalográfica das ligas da série C.....	Pág 119
5.3.1.1 Procedimento da caracterização metalográfica das ligas.....	Pág 119
5.3.1.2 Resultados da caracterização metalográfica das ligas.....	Pág 120
5.3.2 Modelagem termodinâmica das ligas da série C.....	Pág 122
5.4 Avaliação do banco de dados NICRALC.....	Pág 127
6.0 Desenvolvimento de Bancos de dados para Soluções Diluídas à base de Cu, Co e Ni.....	Pág. 128
6.1 Cálculo dos coeficientes ε_i^j a partir dos coeficientes e_i^j	Pág. 131
6.1.1 Cálculo dos coeficientes ε_i^j para as soluções a base de cobalto.....	Pág 132
6.1.2 Cálculo dos coeficientes ε_i^j para as soluções a base de cobre.....	Pág 134
6.1.3 Cálculo dos coeficientes ε_i^j para as soluções a base de níquel.....	Pág 136
6.2 Cálculo dos parâmetros de mudança de estado de referência (M_i).....	Pág. 139
6.2.1 Cálculo dos parâmetros M_i para as soluções diluídas a base de cobalto.....	Pág 140
6.2.2 Cálculo dos parâmetros M_i para as soluções diluídas a base de cobre...Pág	141
6.2.3 Cálculo dos parâmetros M_i para as soluções diluídas à base de níquel..Pág	142
6.3 Cálculo dos parâmetros de energia livre de excesso binários (${}^0L_{i,j}$).....	Pág. 142
6.3.1 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Co,i}$ para as soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 143
6.3.2 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Cu,i}$ para as soluções diluídas à base de cobre.....	Pág 144
6.3.3 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Ni,i}$ para as soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 145
6.4 Cálculo dos parâmetros de energia livre de excesso ternários (${}^0L_{i,j,k}$).....	Pág. 145

6.4.1	Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Co,j,k}$ para as soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág 146
6.4.2	Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Cu,j,k}$ para as soluções diluídas à base de cobre.....	Pág 148
6.4.3	Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Ni,j,k}$ para as soluções diluídas à base de níquel.....	Pág 149
6.5	Construção dos bancos de dados.....	Pág. 151
6.6	Verificação dos parâmetros e dos bancos de dados desenvolvidos.....	Pág. 152
6.6.1	Verificação da validade dos sistemas binários.....	Pág. 152
6.6.1.1	Avaliação dos resultados dos sistemas binários.....	Pág. 155
6.6.2	Verificação da validade dos sistemas ternários.....	Pág. 156
6.6.2.1	Verificação dos sistemas ternários à base de cobalto.....	Pág 158
6.6.2.2	Verificação dos sistemas ternários à base de cobre.....	Pág 159
6.6.2.3	Verificação dos sistemas ternários à base de níquel.....	Pág 160
6.6.2.4	Avaliação da verificação dos sistemas ternários.....	Pág 162
6.7	Avaliação gráfica dos parâmetros de interação binários.....	Pág 163
6.8	Avaliação Geral dos bancos desenvolvidos.....	Pág 163
7.0	Conclusões.....	Pág. 167
7.1	Modelagem do sistema Al_2O_3 - MnO - TiO_2	Pág. 167
7.2	Desenvolvimento do banco de dados NICRALC.....	Pág. 169
7.3	Desenvolvimento de Bancos de dados para Soluções Diluídas à base de Cu, Co e Ni.....	Pág. 170
7.4	Aspectos Gerais.....	Pág. 171
8.0	Sugestões para próximos trabalhos.....	Pág. 174
8.1	Modelagem do sistema Al_2O_3 - MnO - TiO_2	Pág. 174
8.2	Desenvolvimento do banco de dados NICRALC.....	Pág. 174
8.3	Desenvolvimento de Bancos de dados para Soluções Diluídas à base de Cu, Co e Ni.....	Pág. 175
	Apêndices.....	Pág. 176

Apêndice I: Banco de dados CO_LIQUID para soluções diluídas à base de cobalto.....	Pág. 176
Apêndice II: Banco de dados CU_LIQUID para soluções diluídas à base de cobre.....	Pág. 187
Apêndice III: Banco de dados NI_LIQUID para soluções diluídas à base de Níquel.....	Pág. 196
Apêndice IV: Banco de dados NICRALC.....	Pág. 208
Apêndice V: Bancos de dados para o sistema Al_2O_3 -MnO-TiO ₂	Pág. 242
Apêndice V-A: Banco de dados para o sistema Al_2O_3 -MnO com Mod. Iônico....	Pág. 242
Apêndice V-B: Banco de dados para o sistema Al_2O_3 -MnO-TiO ₂ com modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye.....	Pág. 244
Apêndice VI: Arquivos de macro para realização de cálculos de equilíbrio.....	Pág. 249
Apêndice VI-A: Macro para o cálculo de diagramas de equilíbrio binários.....	Pág. 249
Apêndice VI-B: Macro para o cálculo de mapas de fases.....	Pág. 250
Apêndice VI-C: Macro para o cálculo de isopleias.....	Pág. 251
Apêndice VI-D: Macro para o cálculo de superfícies liquidus.....	Pág. 253
Apêndice VII: Macros utilizadas na otimização do sistema Al_2O_3 -MnO com o modelo iônico.....	Pág. 255
Apêndice VII-A: Arquivo SETUP.....	Pág. 255
Apêndice VII-B: Arquivo POP.....	Pág. 259
Referências Bibliográficas.....	Pág. 272

1.0 Introdução

Neste trabalho serão apresentados exemplos da aplicação da modelagem termodinâmica para o desenvolvimento e otimização de bancos de dados termodinâmicos e suas respectivas aplicações na metalurgia. Este trabalho pode ser dividido em três linhas de pesquisa: (a) utilização de bancos de dados termodinâmicos na modelagem dos sistemas, (b) desenvolvimento de bancos de dados termodinâmicos e (c) otimização de bancos de dados termodinâmicos.

Unindo-se o programa ThermoCalc ⁽¹⁶⁾ a um banco de dados termodinâmicos coerente com o sistema de interesse, é possível realizar cálculos de equilíbrio. Estes cálculos podem ser facilmente realizados quando o sistema de interesse é conhecido, isto é, as condições de contorno como temperatura, pressão, composição, fases possíveis são bem definidas. No entanto a informação essencial para a realização destes cálculos consiste na correta definição do objetivo do cálculo o qual nem sempre se encontra totalmente definido. A ausência da correta definição dos objetivos dos cálculos é causada em geral pela falta de conhecimento sobre o sistema de interesse, isto é, a termodinâmica computacional é utilizada erroneamente como uma ferramenta para resolver este problema.

Durante a realização dos cálculos, verifica-se que em alguns sistemas não apresentam os dados termodinâmicos para a descrição de uma propriedade desejada, tal como a solubilidade de fases sólidas, ou mesmo a ausência da descrição de uma fase ou elemento de interesse. Neste caso o banco de dados pode ser simplesmente completado através de uma busca na literatura especializada ou da adição destes dados através da fusão com outros bancos de dados termodinâmicos caso estes dados estejam disponíveis. No entanto verifica-se muito freqüentemente a ausência dos dados de interesse na literatura, ou a indisponibilidade destes frente aos elevados custos dos bancos de dados termodinâmicos (~4000€). Três saídas podem ser adotadas para este problema: (i) a aquisição do banco de dados, (ii) a confecção de um novo banco de dados a partir de dados experimentais ou (iii) a otimização do banco de dados já existente. A aquisição de banco de dados proporciona, apesar do empecilho financeiro, segurança sobre a qualidade dos dados termodinâmicos visto que em geral estes

bancos de dados são confiáveis e coerentes com os sistemas que estes abordam. No caso do desenvolvimento e/ou otimização de um banco de dados, diversos fatores devem ser avaliados para que o banco de dados gerado seja coerente e apresente-se confiável para as aplicações desejadas.

Este trabalho tem como objetivos apresentar:

- a) uma revisão bibliográfica sobre os principais modelos termodinâmicos;
- b) o procedimento para execução de cálculos com o programa ThermoCalc;
- c) a metodologia que embasa a modelagem termodinâmica das fases;
- d) o procedimento de otimização de bancos de dados com o programa ThermoCalc;
- e) aplicação da termodinâmica computacional a:

- Otimização do banco de dados termodinâmicos e modelagem dos equilíbrios presentes nas ligas da família NICRALC ^(17; 18; 19; 20; 21; 22; 14),

- Desenvolvimento de bancos de dados para fases líquidas diluídas à base de Co, Cu e Ni ⁽²³⁾,

- Otimização do sistema Al_2O_3 -MnO utilizando-se diferentes modelos termodinâmicos ^(24; 4; 25; 26).

A otimização do sistema Al_2O_3 -MnO utilizando-se diferentes modelos termodinâmicos tem por objetivo a obtenção de uma descrição termodinâmica coerente e confiável para este sistema. A principal aplicação deste banco de dados é a possibilidade de associar a descrição termodinâmica deste sistema a modelos de fases líquidas e sólidas que produzam a descrição das transformações de fases que ocorrem quando do refino e da solidificação dos aços, de modo a permitir a previsão de inclusões não-metálicas. Este sistema foi otimizado como parte de um sistema de ordem maior, o sistema Al_2O_3 -MnO-TiO₂, o qual tem se mostrado de grande valia para a previsão de inclusões de aluminatos e titanatos em aços acalmados ao Al com adições de Ti. O sistema Al_2O_3 -MnO apresenta também um dado pouco comum em sistemas óxidos, a presença de um espinélio (Al_2O_3 .MnO) com intervalo de solubilidade.

A modelagem e o projeto de ligas intermetálicas à base de Ni têm por objetivo a obtenção de um banco de dados termodinâmicos eficaz para a descrição das transformações de fases que ocorrem quando da solidificação e dos tratamentos térmicos destas ligas. Como ponto principal desta parte do trabalho observa-se a

existência de uma transformação de fase de ordenação entre as fases γ , solução sólida de níquel, alumínio e cromo com estrutura CFC- A_1 e a fase γ' que representa a solução no estado ordenado com estrutura $Ni_3(Al,Cr)$ e estrutura cristalina do tipo CFC- $L1_2$. A principal dificuldade de modelagem termodinâmica desta reação ocorre quando teores da ordem de 1% em peso de carbono são adicionados a estas ligas, visto que estas fases apresentam solubilidade de carbono em torno de 7 a 10% at⁽¹³⁾. Neste trabalho será apresentada a metodologia e alguns dos resultados obtidos do desenvolvimento do banco de dados NICRALC.

O desenvolvimento de bancos de dados para fases líquidas diluídas à base de Co, Cu e Ni permite o estudo do refino destes metais. O desenvolvimento destes bancos de dados seguiu o mesmo princípio adotado pelo antigo grupo francês IRSID, pertencente à ARCELOR, atualmente ARSA incorporado ao grupo ARCELOR-MITTAL, quando do desenvolvimento do banco de dados SLAG, mais especificamente da fase líquida diluída à base de ferro (fase FE_LIQUID). Assim como feito pelo grupo IRSID, foram utilizados como dados base os artigos de Sigworth e Elliott^(27; 28; 29; 30) para a obtenção de dados termodinâmicos e através de balanços de massa e alterações nas referências dos elementos foi possível obter três bancos de dados iniciais para a avaliação dos sistemas à base de Cu, Co e Ni. O próximo passo, que não será abordado neste trabalho consiste na incorporação de novos dados, bem como dados mais recentes para o aprimoramento destes bancos de dados.

Como modo de organizar os diferentes enfoques deste trabalho, no item 2 será apresentada uma revisão bibliográfica que compreenderá a descrição dos fundamentos da termodinâmica que estão por trás dos modelos termodinâmicos bem como a descrição dos modelos termodinâmicos empregados neste trabalho. No item 3 serão apresentados os procedimentos empregados para a realização dos cálculos com o programa ThermoCalc[®] bem como os procedimentos das otimizações realizadas. No item 4 serão apresentados os dados, a metodologia e os resultados obtidos para a modelagem do sistema pseudo-ternário Al_2O_3 -MnO-TiO₂. No item 5 serão apresentados os dados, a metodologia e os resultados obtidos com o banco de dados NICRALC. No item 6 serão apresentados os dados, a metodologia e os resultados obtidos com a construção dos bancos de dados para as soluções diluídas à base de Cu, Co e Ni. No

item 7 serão apresentadas as conclusões gerais obtidas do emprego da modelagem termodinâmica aos processos metalúrgicos. Nos apêndices serão apresentados os bancos de dados desenvolvidos (CU_LIQUID.TDB, CO_LIQUID.TDB, NI_LIQUID.TDB e NICRALC.TDB) e os arquivos que foram utilizados nas otimizações realizadas.

2.0 Revisão Bibliográfica

Em 1952 Carl Wagner ⁽³¹⁾ propôs uma classificação para as soluções. Esta classificação se baseia em dois critérios: (a) posição da solução (fase) no diagrama de equilíbrio de fases, e (b) o estado de ordenação da solução (fase).

Segundo o critério da posição da solução no diagrama de equilíbrio, as soluções são classificadas em: soluções terminais ou soluções intermediárias. Soluções terminais são aquelas obtidas através da adição de componentes a um elemento puro sem que haja precipitação ou mudança do estado físico-químico da solução. Soluções intermediárias são aquelas que se apresentam como precipitados ou apresentam uma estequiometria definida, podendo ou não possuir um intervalo de solubilidade de um ou mais componentes adicionados. Como exemplos de soluções terminais citam-se as soluções de Fe-C com teores de C inferiores a 0.2% (solução líquida, ferrita delta, austenita e ferrita alfa). Como exemplos de soluções intermediárias citam-se os compostos intermetálicos, óxidos e espinélios.

Quando se utiliza o critério do estado de ordenação da solução as soluções são classificadas em: soluções líquidas (ordenadas e desordenadas) ou soluções sólidas (ordenadas ou desordenadas) e soluções intersticiais. Soluções líquidas são caracterizadas pela ausência de ordem à longa distância, podendo, entretanto, apresentar ordem à curta distância, como as soluções iônicas e óxidas. Soluções sólidas desordenadas caracterizam-se pela presença de uma estrutura cristalina definida (CCC, CFC, HC, etc.) e pela distribuição aleatória dos átomos nas posições do reticulado cristalino. Soluções sólidas ordenadas são equivalentes às soluções sólidas desordenadas, exceto pela ausência da aleatoriedade da distribuição dos átomos no reticulado cristalino. As soluções sólidas ordenadas geralmente apresentam estrutura cristalina composta pela fusão de duas estruturas primárias, como a fase $\text{Ni}_3\text{Al} - \gamma'$, que apresenta estrutura CFC- $L1_2$, a qual é fruto da interpenetração de dois reticulados do tipo CFC- A_1 , gerando um super-reticulado, como apresentado na figura 2.1.

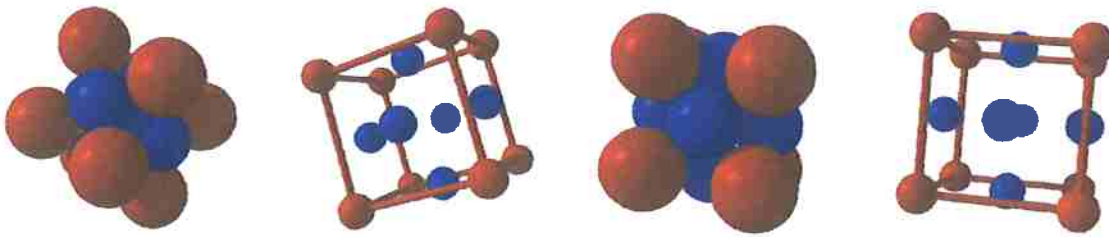


Figura 2.1: Representação da estrutura $L1_2$, na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio ⁽¹⁾.

Soluções sólidas intersticiais são equivalentes as soluções sólidas desordenadas, porém, o soluto não ocupa as posições do reticulado, mas ocupa os interstícios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina. Como exemplos citam-se as soluções sólidas de Fe-C, ferita alfa e austenita. Na figura 2.2 apresentam-se os interstícios tetraédricos e octaédricos nas estruturas CCC (a) e (b) e CFC (c) e (d) respectivamente ⁽²⁾.

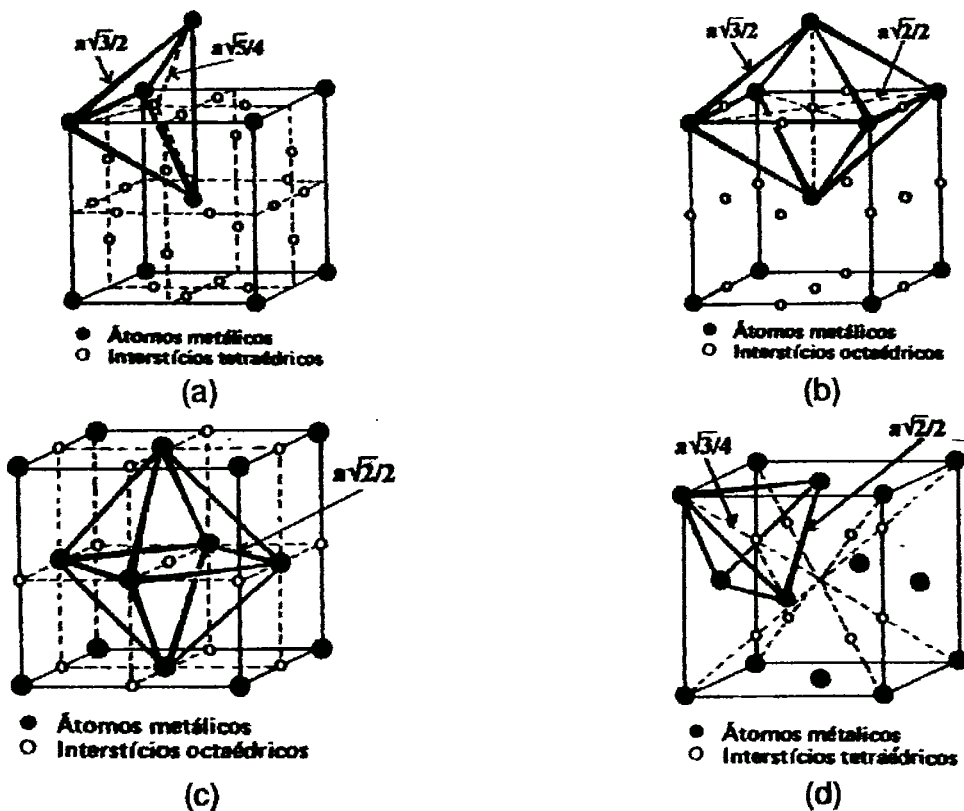


Figura 2.2: Geometria dos interstícios tetraédricos e octaédricos nas estruturas CCC (a) e (b) e CFC (c) e (d) respectivamente. Figuras extraídas de (2).

Considerando uma solução qualquer, podemos defini-la segundo os dois critérios, obtendo deste modo uma descrição mais precisa para a solução. Como exemplo, as soluções líquidas diluídas podem ser classificadas como soluções terminais líquidas.

A descrição termodinâmica de uma solução é feita através da atribuição do comportamento físico-químico da solução a um modelo termodinâmico.

O comportamento físico-químico de uma solução pode ser dividido em dois casos: as soluções ideais e as soluções não ideais. Dentro do conceito de soluções não ideais pode-se ainda classificar a solução como regular ou sub-regular.

Para realizar a descrição termodinâmica do comportamento físico-químico das soluções, podem-se utilizar diversos modelos termodinâmicos tais como:

- a) Modelos baseados no conceito de Sub-reticulados
 - (i) Modelo de Composto Estequiométrico
 - (ii) Modelo de Composto Energético (Compound Energy Model)
 - (iii) Modelo Iônico
- b) Modelos Celulares
 - (i) Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye
 - (ii) Modelo Quase-Químico

Além do uso destes modelos gerais podem ser adotados também modelos e formalismos direcionados à simplificação destes para casos específicos como o formalismo de Wagner, formalismo quadrático de Darken e o modelo de Hillert para soluções terminais.

Com a definição do tipo de comportamento físico-químico da solução e do modelo termodinâmico, pode-se ainda adotar um formalismo matemático para a expansão dos termos de energia livre de excesso quando a solução não é ideal, como os modelos de Redlich-Kister, Muggianu, Kohler ou Toop.

Nos itens a seguir serão descritos em detalhes os comportamentos físico-químicos das soluções (2.1), os modelos matemáticos de expansão da energia livre de excesso (2.2) e os modelos termodinâmicos (2.3).

2.1 Comportamento Físico-Químico das Soluções

Neste item serão descritos os modelos físico-químicos que são adotados para a definição do comportamento das soluções quanto ao seguimento ou não da lei de Raoult, ou seja, a definição de solução ideal ou solução não ideal.

2.1.1 Soluções Ideais

As soluções ideais são, por definição, soluções que obedecem a três regras⁽³¹⁾:

(a) Seguem perfeitamente a lei de Raoult: $a_i = \gamma_i x_i$, onde $\gamma_i = 1$.

(b) Possuem entalpia de mistura nula ($\Delta \bar{H}_{Mistura} = 0$).

(c) Não há variações no volume dos componentes após a mistura ($\Delta \bar{V}_i = 0$).

A lei de Raoult estabelece que a atividade química raoultiana (a_i) de um elemento (i), na solução é igual ao produto da fração molar (x_i) deste pelo coeficiente de atividade raoultiano do elemento na solução (γ_i), como apresentado na equação 2.1. Em soluções ideais, o coeficiente de atividade raoultiano é unitário, de modo que vale a igualdade entre a fração molar e a atividade raoultiana do elemento na solução.

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \rightarrow \text{se } \gamma_i = 1 \rightarrow a_i = x_i \quad \text{Equação 2.1}$$

A energia livre parcial de um elemento (G_i) em uma solução é função da atividade química deste na solução como apresentado na equação 2.2.

$$G_i = RT \ln(a_i) = RT \ln(\gamma_i x_i) = RT \ln(x_i) \quad \text{Equação 2.2}$$

Derivando-se a energia livre molar parcial (G_i) com respeito à temperatura (T), temos a equação 2.3.

$$\frac{\partial G_i}{\partial T} = \frac{\partial(RT \ln(a_i))}{\partial T} = R \ln(\gamma_i x_i) \rightarrow \gamma_i = 1 \rightarrow \frac{\partial G_i}{\partial T} = R \ln(x_i) \quad \text{Equação 2.3}$$

Integrando a equação 2.3 com respeito à composição e utilizando-se o conceito de energia livre, obtemos a equação 2.4.

$$\sum_i \int \frac{\partial G_i}{\partial T} dx_i = \sum_i \int R \ln(x_i) dx_i \rightarrow \text{como } G = H - TS \rightarrow \frac{\partial G}{\partial T} = -S \quad \text{Equação 2.4}$$

$$\text{Então: } \sum_i \int R \ln(x_i) dx_i = -R \sum_i x_i \ln(x_i) = S_{\text{mistura}}^{\text{ideal}}$$

Na equação 2.4 obtém-se a entropia de mistura ideal da solução ($S_{\text{mistura}}^{\text{ideal}}$) onde R representa a constante universal dos gases. Este modo, entretanto, não é o único para obtenção de uma equação para a entropia de mistura ideal, isto é, através de considerações embasadas na probabilidade da distribuição dos átomos na solução, obtém-se o mesmo resultado. Para isso, considera-se a probabilidade das possíveis configurações atômicas do sistema, dada pela equação 2.5, através do parâmetro W_p , onde N representa o número total de átomos do sistema, n_i o número de átomos da espécie i .

$$W_p = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad \text{Equação 2.5}$$

O cálculo da entropia configuracional (S^{conf}) é realizado utilizando-se a equação 2.6, onde k representa a constante de Boltzmann⁽³¹⁾.

$$S^{\text{conf}} = k \ln W_p \quad \text{Equação 2.6}$$

Aplicando a transformação de Stirling à expansão da equação 2.5 e substituindo o resultado na equação 2.6, obtém-se a equação 2.7, para a descrição da entropia configuracional.

$$S^{\text{conf}} = -R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad \text{Equação 2.7}$$

Comparando-se as equações 2.4 e 2.7, verifica-se que a entropia de mistura ideal de um sistema pode ser também denominada de entropia configuracional, visto a possibilidade de obtenção da mesma relação entre a fração molar e a entropia através de duas considerações diferentes sobre a distribuição dos átomos na solução.

As soluções ideais apresentam entalpia de mistura nula. Esta consideração impõe que as energias de ligação entre os componentes da mistura são necessariamente iguais, ou seja, as energias de ligação E_{AA} , E_{BB} e E_{AB} , em uma solução binária A-B, referente às ligações entre os componentes A-A, B-B e A-B respectivamente, devem ser iguais ($E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$)⁽³¹⁾. Este fato implica na

equivalência físico-química das ligações entre os átomos da solução ideal, de onde se conclui que a solução ideal não apresenta a parcela entálpica da energia livre de mistura.

Da definição de energia livre de Gibbs, a descrição termodinâmica da energia livre de mistura de uma solução ideal é feita através da equação 2.8.

$$G_{mistura}^{ideal} = -T * S^{conf} = -T * S_{mistura}^{ideal} = R * T * \sum_i x_i \ln(x_i) \quad \text{Equação 2.8}$$

Desta definição, verifica-se que a probabilidade de distribuição dos átomos na solução ideal é dependente somente da concentração da espécie na solução, isto é, não existe alteração da probabilidade da distribuição atômica em função da interação entre espécies na solução.

A energia livre de Gibbs molar da solução é calculada através da soma das energias livres de referência dos elementos (i) da solução (0G_i) mais a energia livre de mistura ($G_{mistura}^{ideal}$), o que resulta na equação 2.9.

$$G_m = G_{referência} + G_{mistura}^{ideal} = \sum_i x_i {}^0G_i + R * T * \sum_i x_i \ln(x_i) \quad \text{Equação 2.9}$$

2.1.2 Soluções Não Ideais

Considerando que muitas soluções não possuem entalpia nula ($\Delta \bar{H}_{Mistura} \neq 0$) e/ou volume de mistura nulo ($\Delta \bar{V}_{Mistura} \neq 0$), o modelo de solução ideal não pode ser aplicado a todas as soluções.

Um dos métodos de se efetuar correções destes desvios da lei de Raoult consiste na introdução de parâmetros dependentes da composição, como os modelos de solução regular e sub-regular, por exemplo. Estes parâmetros são denominados parâmetros de interação entre as espécies da solução.

2.1.2.1 Soluções Regulares

Em 1928, Hildebrand⁽³²⁾ propôs o primeiro modelo de soluções não ideais, o qual se baseou inicialmente no comportamento das curvas de solubilidade de compostos

orgânicos. Hildebrand verificou que em alguns sistemas binários de mesmo solvente, os solutos possuem curvas de solubilidade paralelas, e apresentam entalpias de mistura não nulas e geralmente endotérmicas. Nestes sistemas, baseado na relação entre atividade química e fração molar, proposta por Margules⁽³³⁾, equação 2.10, Hildebrand desenvolveu um modelo por ele designado solução regular, dado a regularidade das curvas de solubilidade nos sistemas que ele verificou.

$$\ln a_1 = \ln x_2 + \frac{1}{2} \delta_1 x_1^2 + \frac{1}{3} \gamma_1 x_1^3 + \dots \quad e \quad \ln a_2 = \ln x_1 + \frac{1}{2} \delta_2 x_2^2 + \frac{1}{3} \gamma_2 x_2^3 + \dots \quad \text{Equação 2.10}$$

O modelo de solução regular foi desenvolvido a partir da resposta à pergunta: Qual a diferença entre uma solução não-ideal e uma solução ideal? Para responder a esta pergunta, Hildebrand calculou através da equação 2.11 a energia livre de uma solução ideal e subtraiu esta do comportamento geral das soluções, equação 2.12, obtendo a equação 3.10.

$$G_A = RT \ln(a_A) = RT \ln(\gamma_A x_A) \quad \text{Equação 2.11}$$

$$G_A^{\text{regular}} - G_A^{\text{ideal}} = RT \ln(\gamma_A x_A) - RT \ln(x_A) = RT \ln(\gamma_A) = H'_A \quad \text{Equação 2.12}$$

Hildebrand verificou que a diferença entre a energia livre de uma espécie em uma solução não-ideal e em uma solução ideal é puramente entálpica H'_A . Deste modo, verificou-se que a entropia de mistura de uma solução não-ideal é equivalente à de uma solução idealⁱ.

Hildebrand propôs o uso das constantes de van der Waals para sistemas gasosos para realizar a descrição da entalpia de mistura dos componentes em uma solução regular. Este uso traduz uma ponte entre as frações molares e a entalpia de mistura através de uma constante b , definida por van der Waals. Utilizando esta constante, Hildebrand propôs que a entalpia de mistura é proporcional ao produto desta constante pela fração molar do componente elevada ao quadrado, de modo que a energia livre parcial de mistura pode ser calculada através da equação 2.13.

$$G_i = RT \ln(x_i) + bx_i^2 \quad \rightarrow \quad H'_i = bx_i^2 \quad \text{Equação 2.13}$$

ⁱ Esta verificação dá-se mais especificamente para as soluções regulares. Algumas soluções não-ideais apresentam parcela entrópica para a energia livre de mistura, como será visto nos modelos de energia livre de excesso. Em geral, a descrição da parcela entrópica é realizada através de um parâmetro de interação entre espécies, o qual é elevado a uma potência não unitária (vide equação 2.17).

A análise da energia livre de mistura através de uma função quadrática conduz a uma variação parabólica da entalpia de mistura com a composição, apresentada na figura 2.3. Observa-se nesta curva a ocorrência de dois pontos de entalpia de mistura nula nos extremos da curva (unários do sistema binário $x_A=0$ e $x_B=0$), e um ponto de máximo/mínimo na mistura equimolar ($x_A=x_B=0.5$) dependendo do sinal da constante de van der Waals (b). Este ponto de máximo/mínimo traduz a maior interação entre as espécies na solução e conseqüentemente a menor/maior energia livre da solução.

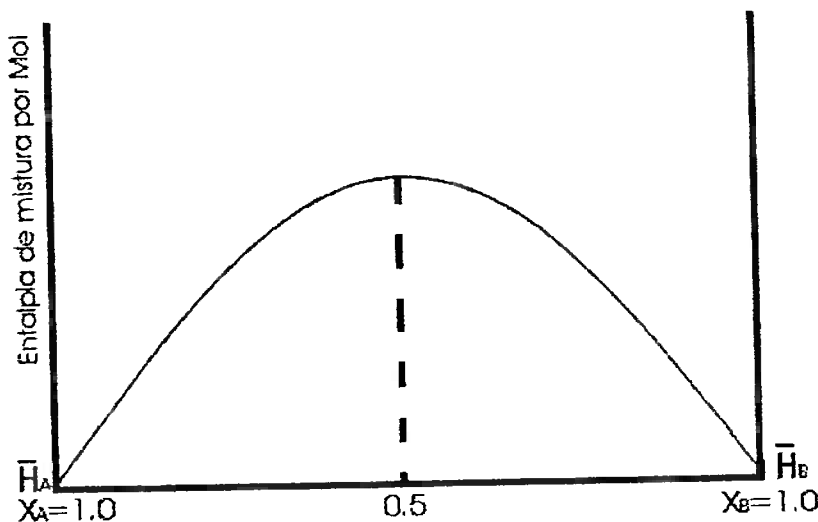


Figura 2.3: Variação parabólica da entalpia de mistura com a composição em soluções regulares

Em 1931, Scatchard⁽³⁴⁾ propôs uma alteração deste modelo, alegando que Hildebrand não realizou todas as possíveis considerações sobre as soluções regulares. Tal premissa mostrou-se falsa, visto que Scatchard realizou os mesmos cálculos propostos por Hildebrand, modificando as equações e obtendo uma relação semelhante, porém com o volume molar dos componentes, de modo que Scatchard obteve os mesmos resultados de Hildebrand, utilizando-se apenas de uma notação diferente. Esta notação mostrou-se mais útil ao estudo de mistura de gases não ideais, porém mais complexa para as soluções líquidas e sólidas.

2.1.2.2 Soluções sub-regulares

Guggenheim ⁽³⁵⁾ propôs em 1937 um formalismo baseado nas propriedades simétricas das soluções, seguindo em parte a linha de pensamento de Hildebrand, para exprimir a parcela entálpica da energia livre de mistura de soluções não ideais, segundo a equação 2.14. Guggenheim, ao propor este modelo, alterou a nomenclatura de Hildebrand, propondo o nome de energia livre de excesso (G_{excesso}) à parcela entálpica verificada por Hildebrand. Inicialmente este novo formalismo visava à descrição das soluções regulares, quando se considera o expoente $n = 0$.

$$G_{\text{excesso}} = x_1 x_2 \sum_{n=0,1,2,3,\dots} B_n (x_1 - x_2)^n \quad \text{Equação 2.14}$$

Baseado na equação 2.14, em 1953, Hardy ⁽³⁶⁾ verificou que esta equação quando possui $n=0$ e $n=1$, descreve o modelo denominado como soluções sub-regulares. Este modelo avalia que alguns tipos de soluções não apresentam uma variação parabólica da parcela entálpica da energia livre de mistura com a composição, de modo que ao modelo de solução regular se faz necessária à adição de um termo que realiza esta correção. Hardy propôs então uma equação para descrição da variação linear da parcela entálpica da energia livre de mistura com a composição, equação 2.15, onde B_0 e B_1 correspondem aos coeficientes de interação entre as espécies da solução. O coeficiente B_0 corresponde ao coeficiente b da equação 2.13, no modelo de solução regular de Hildebrand.

$$G_{\text{mistura}}^{\text{sub-regular}} = B_0 x_1 x_2 + B_1 x_1^2 x_2 - B_1 x_1 x_2^2 \quad \text{Equação 2.15}$$

2.2 Expansões em Séries de Potências de Funções de Energia Livre

Dadas as constantes inovações das décadas de 1950 e 1960, relativas ao uso e desenvolvimento de computadores, foram propostos modelos matemáticos para realizar a expansão dos modelos de energia livre de excesso em sistemas binários, ternários e de ordem superior.

Estes modelos, seguindo o atual protocolo CALPHAD, visam a extrapolação de dados de sistemas de ordem (N) para sistemas de ordem (N+1). O método de extrapolação baseia-se em expansões em série de potências, próximas à série de MacLaurin, com coeficientes obtidos pelo método dos mínimos quadrados ou por outro método de ajuste pontual. Os modelos de expansão da energia livre de excesso de maior expressão são os modelos de: Redlich-Kister⁽³⁷⁾, Muggianu⁽³⁸⁾, Kohler⁽³⁹⁾ e Toop⁽⁴⁰⁾.

2.2.1 Expansão de Redlich-Kister

Visando o desenvolvimento de um método para simplificação dos cálculos de equilíbrio em soluções orgânicas, O. Redlich e A. T. Kister em 1948⁽³⁷⁾ propuseram uma expansão em série de potências para energia livre de Gibbs parcial, equação 2.13, transformando-a em uma função polinomial, simplificando assim cálculos de derivadas e integrais. Esta função, baseada em parte na notação proposta por Scatchard⁽³⁴⁾, foi obtida através da derivada da equação 2.13, com respeito à composição. Esta derivada foi dividida por RT (R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta) e posteriormente integrada segundo a composição, obtendo a energia livre de excesso parcial de um dos elementos. Como a integral da função gera uma constante de integração, esta constante foi avaliada através do uso do método dos mínimos quadrados, gerando então a equação 2.16, para um sistema binário.

$$Q_{12} = x_1 x_2 (B_{12} + C_{12}(x_1 - x_2) + D_{12}(x_1 - x_2)^2) \quad \text{Equação 2.16}$$

Atualizando a notação para a notação atual, método CALPHAD, e expandindo para um número qualquer de componentes obtém-se a equação 2.17⁽⁹⁾:

$$G_{\text{excesso}} = x_i x_j \sum_v {}^v L_{ij} (x_i - x_j)^v \quad \text{Equação 2.17}$$

Onde os parâmetros ${}^v L_{ij}$ são os coeficientes de interação entre as espécies i e j , de ordem v . A ordem do parâmetro, descrita pelo símbolo v , indica que quando $v=0$, o parâmetro de interação é dito de 1ª ordem, e a solução é considerada solução regular. Quando $v=1$, o parâmetro de interação é dito de 2ª ordem e a solução é dita sub-regular. Se $v \geq 2$, segundo Hillert⁽⁴¹⁾, pode indicar que este modelo de energia livre de excesso não é adequado ao tipo de solução em questão, sendo então aconselhável

realizar uma revisão do modelo físico e matemático necessário à descrição da solução em questão.

2.2.2 Modelos Ternários

Embasados na necessidade da previsão das propriedades termodinâmicas de sistemas ternários e de ordem superior através de dados dos sistemas binários, Muggianu et al em 1975⁽³⁸⁾, Kohler em 1960⁽³⁹⁾ e Toop em 1965⁽⁴⁰⁾, desenvolveram métodos de aproximação da energia livre de excesso de sistemas ternários, considerando como ponto de partida a simetria do sistema, isto é, as considerações geométricas dos diagramas de equilíbrios de fase ternários.

Muggianu et al⁽³⁸⁾, propuseram uma expansão do modelo de Redlich-Kister⁽³⁷⁾ para sistemas ternários, isto é, uma generalização da equação 2.17, apresentada na equação 2.18.

$$G_{\text{excesso}} = x_A x_B \{ {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB}(x_A - x_B) \} + x_B x_C \{ {}^0L_{BC} + {}^1L_{BC}(x_B - x_C) \} + x_A x_C \{ {}^0L_{AC} + {}^1L_{AC}(x_A - x_C) \} + x_A x_B x_C {}^0L_{ABC} \quad \text{Equação 2.18}$$

Esta generalização se baseia na contribuição ponderada pelas frações molares dos componentes, dos parâmetros de interação, como mostrado pela figura 2.4(a). Este modelo prevê a introdução de um coeficiente de interação ternário (${}^0L_{ABC}$), visando uma melhor aproximação matemática entre a função e os pontos experimentais. Atualmente este parâmetro pode ser avaliado a partir de dados experimentais de sistemas ternários para extrapolação, com maior precisão, para sistemas de ordem superior. Os dados dos sistemas ternários são adicionados na forma do coeficiente de interação ternário ${}^0L_{ABC}$. Alguns modelos derivados do formalismo de Muggianu et al., permitem que este coeficiente ternário seja utilizado do mesmo modo que os coeficientes binários, isto é, este pode ser avaliado através de uma expansão de coeficientes ternários ponderado pelas frações molares dos componentes seguindo o princípio do modelo de expansão em série de Redlich-Kister.

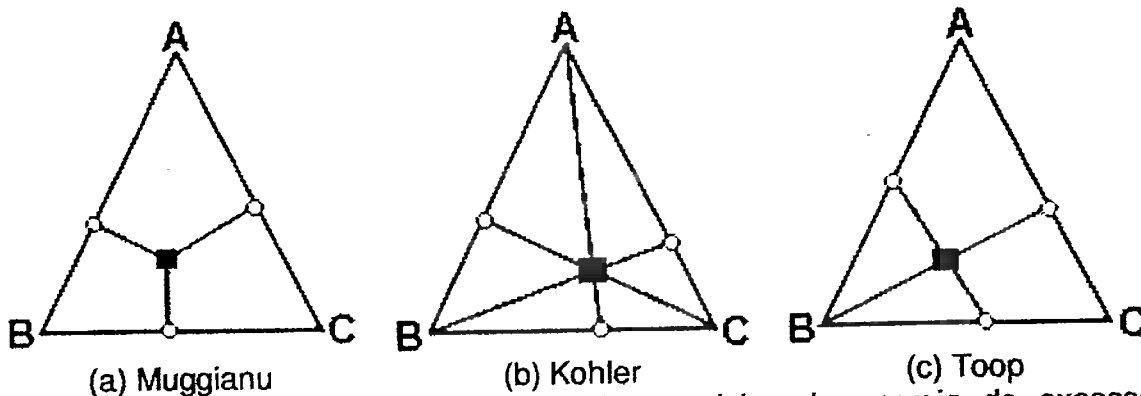


Figura 2.4: Representação geométrica dos modelos de energia de excesso (adaptado de (3))

Kohler ⁽³⁹⁾ propôs que a dependência dos sistemas binários deve possuir um peso maior, ou seja, as interações ternárias são desprezíveis e, portanto, este modelo é mais indicado para soluções diluídas, ou próximas à um dos sistemas binários. A descrição matemática deste modelo é apresentada na equação 2.19 e a geométrica na figura 2.4(b).

$$\begin{aligned}
 G_{\text{excesso}} = & (x_A + x_B)^2 \frac{x_A}{x_A + x_B} \frac{x_B}{x_A + x_B} \left\{ {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB} \left(\frac{x_A - x_B}{x_A + x_B} \right) \right\} \\
 & + (x_B + x_C)^2 \frac{x_B}{x_B + x_C} \frac{x_C}{x_B + x_C} \left\{ {}^0L_{BC} + {}^1L_{BC} \left(\frac{x_B - x_C}{x_B + x_C} \right) \right\} \\
 & + (x_A + x_C)^2 \frac{x_A}{x_A + x_C} \frac{x_C}{x_A + x_C} \left\{ {}^0L_{AC} + {}^1L_{AC} \left(\frac{x_A - x_C}{x_A + x_C} \right) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{Equação 2.19}$$

Toop ⁽⁴⁰⁾ propôs um modelo no qual se utilizam dois sistemas binários com mesmo produto de frações molares, e um terceiro sistema binário com produto diferente. Esta análise produz um modelo de extrapolação que não é adequado a soluções metálicas, porém, permite a modelagem mais precisa de soluções iônicas. A modelagem mais precisa das soluções iônicas deriva da observação da manutenção da eletro-neutralidade a qual é sempre acoplada a uma equação que em geral fixa duas frações molares por espécie. Na equação 2.20 apresenta-se a descrição matemática deste modelo e na figura 2.4(c) a representação geométrica.

$$G_{excess} = x_A x_B \left\{ {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB}(x_A - x_B - x_C) \right\} + x_A x_C \left\{ {}^0L_{AC} + {}^1L_{AC}(x_A - x_C - x_B) \right\} \\ + x_B x_C \left\{ {}^0L_{BC} + {}^1L_{BC} \left(x_B - x_C + \frac{x_B - x_C}{x_B + x_C} x_A \right) \right\} \quad \text{Equação 2.20}$$

2.3 Modelos Termodinâmicos

Pode-se definir um modelo termodinâmico como um conjunto de equações, que possibilitam a descrição matemática das propriedades físico-químicas de uma dada solução. Os modelos termodinâmicos têm por princípio não selecionar diretamente o comportamento da solução, isto é, possibilitam que o modelador selecione o comportamento de acordo com as informações físico-químicas que a solução apresenta.

Os modelos termodinâmicos apresentam equações para os parâmetros termodinâmicos na forma de polinômios expandidos por séries de potências, em geral, séries de Maclaurinⁱⁱ.

Com o intuito de simplificar a apresentação dos modelos termodinâmicos, foi feita uma divisão dos modelos em dois grupos: (a) os modelos baseados no conceito de sub-reticulado e (b) os modelos baseados no conceito de células.

Os modelos baseados no conceito de sub-reticulado assumem que um reticulado cristalino é composto por diferentes sub-reticulados. Em cada um destes sub-reticulados existem espéciesⁱⁱⁱ que podem interagir entre si, e pode haver interação entre espécies de sub-reticulados diferentes.

Os modelos baseados no conceito de células assumem diferentemente dos modelos baseados em sub-reticulados que as interações entre as espécies não existe, porém a interação entre células é permitida. Esta aproximação, assim como será mostrado quando da apresentação dos modelos baseados neste conceito, simplifica enormemente o número de parâmetros termodinâmicos necessários à aplicação destes modelos para a descrição das soluções.

ⁱⁱ As séries de Maclaurin são equivalentes as expansões pelas séries de Taylor exceto por se fixar $X_0=0$. Assim, os polinômios expandidos por esta série de potências não trazem os fatores inconvenientes dos termos $(X-X_0)^n$ que as séries de Taylor apresentam quando da integração ou diferenciação das séries.

ⁱⁱⁱ Espécies podem ser definidas como elementos químicos puros, íons ou compostos de estequiometria definida que fazem parte da descrição de um sistema.

2.3.1 Modelos baseados no conceito de Sub-reticulados

O sub-reticulado, por definição, é um conjunto de locais de uma célula (ou conjunto de células) de um cristal de uma dada simetria, porém pode ser também considerado como um conjunto de átomos/espécies constituindo uma solução líquida.

Para cada simetria (CFC, CCC, HC, etc.) adota-se um conjunto de sub-reticulados, com um determinado número de sítios em cada um. Como exemplo, cita-se a simetria CFC (A_1) na qual se tem dois sub-reticulados sendo um substitucional e um intersticial. Nestes sub-reticulados adotam-se números de sítios iguais e unitários. No sub-reticulado substitucional, definem-se as espécies químicas como o Ni, o Fe, o Cr, etc. No sub-reticulado intersticial agregam-se as espécies como as lacunas, notadas por Va, e espécies como o C, N, H, etc. Considerando, como exemplo, a fase γ presente no sistema Ni-Al-C, a qual possui estrutura CFC do tipo A_1 , apresenta a seguinte notação: $(\text{Ni,Al})_{1.0}(\text{C,Va})_{1.0}$. Já no caso da fase γ' (Ni_3Al), deste mesmo sistema, a qual possui estrutura CFC do tipo $L1_2$, a notação é feita por: $(\text{Ni,Al})_{0.75}(\text{Ni,Al})_{0.25}(\text{C,Va})_{1.0}$, apresentando então três sub-reticulados, mostrando a dependência do número de sítios em cada sub-reticulado em função da estequiometria do composto modelado, da solubilidade dos elementos nos reticulados e da simetria do reticulado cristalino.

Ao se utilizar modelos baseados no conceito de sub-reticulados, é necessária a conversão da fração molar das espécies para fração de sítios de um sub-reticulado^(9,3). Esta conversão é realizada através da definição de uma fase com q sub-reticulados, onde n_{tot} é o número total de sítios da fase, $n^{(s)}$ o número de sítios em cada sub-reticulado s ($1 \leq s \leq q$) e $e^{(s)}$ o número de espécies no sub-reticulado s , ou seja:

$$(e_1, e_2, \dots, e_{e^{(1)}})_{n_1} (e_1, e_2, \dots, e_{e^{(2)}})_{n_2} \dots (e_1, e_2, \dots, e_{e^{(s)}})_{n_s} \dots (e_1, e_2, \dots, e_{e^{(q)}})_{n_q}$$

Como o sub-reticulado s têm $n^{(s)}$ sítios, verifica-se que $\sum_{s=1}^q n^{(s)} = n_{\text{tot}}$. Pode-se

então, definir a fração de sítios ($u^{(s)}$) correspondente ao sub-reticulado s através da equação 2.21.

$$u^{(s)} = \frac{n^{(s)}}{n_{tot}} \rightarrow \sum_{s=1}^q u^{(s)} = 1 \quad \text{Equação 2.21}$$

Considerando as $e^{(s)}$ espécies presentes no sub-reticulado s , têm-se as relações da equação 2.22, onde i é um elemento qualquer presente na fase e $n_i^{(s)}$ representa o número de mols do elemento i no sub-reticulado s

$$n^{(s)} = \sum_{i=1}^{e^{(s)}} n_i^{(s)} \text{ e } n_i = \sum_{s=1}^q n_i^{(s)} \quad \text{Equação 2.22}$$

A fração de sítios ocupados pela espécie i no sub-reticulado s é dada por:

$$y_i^{(s)} = \frac{n_i^{(s)}}{n^{(s)}} \rightarrow \sum_{i=1}^{e^{(s)}} y_i^{(s)} = 1. \text{ Finalmente pode-se fazer a ligação entre fração molar de sítios}$$

de uma espécie $y_i^{(s)}$ em um sub-reticulado e a fração molar desta espécie na fase através da relação da equação 2.23. Observa-se nesta equação a presença da espécie V_a , isto é, de lacunas. Por definição as lacunas não têm massa assim a fração de sítios destas deve ser desconsiderada no cálculo da fração atômica.

$$x_i^{fase} = \frac{n_i}{\sum_{i \neq V_a} n_i} = \frac{\sum_{s=1}^q u^{(s)} y_i^{(s)}}{\sum_{s=1}^q u^{(s)} (1 - y_{V_a}^{(s)})} \quad \text{Equação 2.23}$$

2.3.1.1 Modelo de Composto Energético (CEM)

O modelo de sub-reticulados, ou "Compound Energy Model" foi desenvolvido por Hillert, Sundman e Agren em 1981⁽⁴²⁾, e proposto inicialmente para efetuar a descrição de soluções sólidas. Posteriormente este modelo foi expandido para a descrição de soluções líquidas, iônicas, etc. O principal diferencial deste modelo foi a introdução do conceito de sub-reticulados e das frações de sítios dos sub-reticulados. A introdução deste conceito permite que a descrição termodinâmica das fases seja simplificada a uma somatória de compostos limites aos quais se atribui uma energia, isto é, compostos energéticos.

Um dos meios mais simples de se apresentar este diferencial é através da modelagem de uma fase $(A,B)_u(C,D)_v$. Considerando esta fase, podem ser obtidos

quatro compostos limites: A_uC_v , A_uD_v , B_uC_v e B_uD_v . Associa-se a cada um destes compostos uma energia livre de formação dada por ${}^\circ G_{ij}$, ou seja, ${}^\circ G_{A,C}$, ${}^\circ G_{A,D}$, ${}^\circ G_{B,C}$, e ${}^\circ G_{B,D}$. Observando-se que a fração molar dos elementos desta fase segue os mesmos cálculos da equação 2.23 tem-se a equação 2.24. Por uma questão de simplificação da notação, a partir deste ponto a numeração dos sub-reticulados será feita nas frações de sítios através do número de apóstrofes colocados, isto é, y_C^- representa a fração de sítios do elemento C no segundo sub-reticulado.

$$x_A = \frac{u \cdot y_A^+}{u+v} \quad x_B = \frac{u \cdot y_B^+}{u+v} \quad x_C = \frac{v \cdot y_C^-}{u+v} \quad x_D = \frac{v \cdot y_D^-}{u+v}$$

$$y_A^+ + y_B^+ = 1 \quad y_C^- + y_D^- = 1$$

$$\sum_{i=A}^{i=D} x_i = \frac{u \cdot y_A^+ + u \cdot y_B^+ + v \cdot y_C^- + v \cdot y_D^-}{u+v} = \frac{u \cdot (y_A^+ + y_B^+) + v \cdot (y_C^- + y_D^-)}{u+v} = 1 \quad \text{Equação 2.24}$$

Da demonstração de que a soma das frações molares através do uso das frações de sítios de uma solução é unitária, feita na equação 2.19, pode-se facilmente verificar que o uso da definição das frações de sítios permite uma vasta gama de composições atendendo somente aos limites impostos pelos números de sítios de cada um dos sub-reticulados. Assim o sistema pode variar sua composição livremente através de combinações lineares dos compostos A_uC_v , A_uD_v , B_uC_v e B_uD_v .

Como meio de introduzir o efeito das lacunas (V_a) nos sub-reticulados, será considerada agora uma fase ϕ com a descrição $(A,B)_u(C,V_a)_v$, que apresenta os compostos: A_uC_v , $A_uV_a_v$, B_uC_v e $B_uV_a_v$. Assim têm-se as relações da equação 2.25 para a descrição das frações molares em função das frações de sítios.

$$x_A = \frac{u \cdot y_A^+}{u+v \cdot (1-y_{V_a}^-)} \quad x_B = \frac{u \cdot y_B^+}{u+v \cdot (1-y_{V_a}^-)} \quad x_C = \frac{v \cdot y_C^-}{u+v \cdot (1-y_{V_a}^-)}$$

$$y_A^+ + y_B^+ = 1 \quad y_C^- + y_{V_a}^- = 1 \quad \text{Equação 2.25}$$

Correlacionando as frações de sítios com a posição dos compostos em um diagrama de fração de sítios do elemento B no primeiro sub-reticulado com a fração de sítios do elemento C no segundo sub-reticulado observa-se que estes compostos se encontram nos extremos dos eixos, assim como apresentado na figura 2.5. No ponto central (em azul) observa-se que uma composição qualquer do diagrama pode ser obtida através da combinação linear dos compostos.

Um efeito interessante deste tipo de análise consiste na observação de que os elementos que pertencem ao primeiro sub-reticulado podem apresentar estruturas cristalinas diferentes e que, portanto, um dos compostos que se apresenta ligado a lacuna não existe, isto é, trata-se de um composto metaestável ou de não equilíbrio e o CEM permite que sejam avaliadas as energias associadas a estes compostos

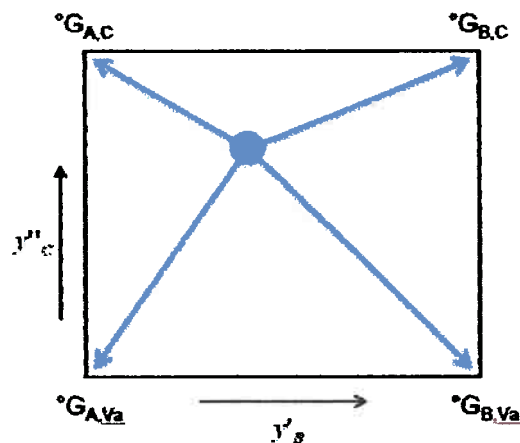


Figura 2.5: Diagrama de fração de sítios do elemento B no primeiro sub-reticulado com a fração de sítios do elemento C no segundo sub-reticulado

A energia livre molar da solução ϕ é dada pela equação 2.26, ou seja, é composta pela soma das parcelas de energia livre de: referência, mistura ideal, excesso, magnética e de ordenação.

$$\phi G_m = \phi G^{\text{referência}} + \phi G^{\text{ideal}}_{\text{mistura}} + \phi G^{\text{excesso}} + \phi G^{\text{magnético}} + \phi G^{\text{ordenação}} \quad \text{Equação 2.26}$$

Apesar da equação 2.26 apresentar cinco termos de energia livre possíveis em uma solução modelada com o CEM, as soluções nem sempre apresentam todos estes termos.

Na equação 2.27 é apresentada a parcela de energia livre de referência. Esta parcela computa a energia livre dos compostos energéticos que compõe a solução, ponderada pelas frações de sítios das espécies que a solução apresenta.

$$\phi G^{\text{referência}} = y_A y_C {}^{\circ}G_{AC} + y_B y_C {}^{\circ}G_{BC} + y_A y_{Va} {}^{\circ}G_{AVa} + y_B y_{Va} {}^{\circ}G_{BVa} \quad \text{Equação 2.27}$$

A equação 2.28 apresenta a parcela de energia livre de mistura ideal. Esta equação é idêntica à equação 2.8, porém, nesta houve a inclusão do conceito de sub-

reticulados, o que fez com que houvesse a transição das frações molares x_i para as frações de sítios $y_i^{(s)}$ com a adição dos números de sítios dos sub-reticulados (u e v).

$${}^{\phi}G_{mistura}^{ideal} = RT(u(y_A \ln(y_A) + y_B \ln(y_B)) + v(y_C \ln(y_C) + y_{Va} \ln(y_{Va}))) \quad \text{Equação 2.28}$$

A equação 2.29 apresenta a parcela de energia livre de excesso calculada através do modelo de expansão de Muggiannu.

$${}^{\phi}G^{excesso} = \sum_{n=0}^n y_A y_B y_C^n L_{A,BC} (y_A - y_B)^n + \sum_{n=0}^n y_A y_B y_{Va}^n L_{A,BVa} (y_A - y_B)^n + \sum_{n=0}^n y_A y_C y_{Va}^n L_{A,CVa} (y_C - y_{Va})^n + \sum_{n=0}^n y_B y_C y_{Va}^n L_{B,CVa} (y_C - y_{Va})^n \quad \text{Equação 2.29}$$

A equação 2.30 apresenta o cálculo da energia livre magnética.

$${}^{\phi}G^{magnético} = RT \ln(\beta_0 + 1) g(\tau) \quad \text{Equação 2.30}$$

Observa-se que na equação 2.30 existem três parâmetros que compõe a energia livre magnética: o parâmetro β_0 , a função $g(\tau)$ e o parâmetro τ . O parâmetro τ é o quociente entre a temperatura absoluta do sistema e a temperatura de Curie da solução, como apresentado na equação 2.31.

$$\tau = T/T_C \quad \text{Equação 2.31}$$

A temperatura de Curie da solução (T_C) e o coeficiente β_0 são calculados por meio de séries de potências seguindo-se o modelo de Redlich-Kister no caso das interações binárias e de Muggiannu no caso das interações ternárias, assim como apresentado na equação 2.32.

$$\begin{aligned} \beta_0 &= y_A \beta_{0A,Va} + y_B \beta_{0B,Va} + y_A y_B ({}^0\beta_{0A,B,Va} + (y_A - y_B) {}^1\beta_{0A,B,Va}) \\ &+ y_A \beta_{0A,C} + y_B \beta_{0B,C} + y_A y_B ({}^0\beta_{0A,B,C} + (y_A - y_B) {}^1\beta_{0A,B,C}) \\ T_C &= y_A T_{C,A,Va} + y_B T_{C,B,Va} + y_A y_B ({}^0T_{C,A,B,Va} + (y_A - y_B) {}^1T_{C,A,B,Va}) \\ &+ y_A T_{C,A,C} + y_B T_{C,B,C} + y_A y_B ({}^0T_{C,A,B,C} + (y_A - y_B) {}^1T_{C,A,B,C}) \end{aligned} \quad \text{Equação 2.32}$$

A função $g(\tau)$ é dependente da variável p a qual é uma função da estrutura cristalina da solução, isto é, assume valores de 0.40 para simetria CCC (A_2 e B_2) e 0.28 para simetrias HC (A_3) e CFC (A_1)⁽⁴¹⁾. Na equação 2.33 apresenta-se o cálculo desta função.

$$\begin{aligned} \tau \leq 1: g(\tau) &= 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / \left[\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \right] \\ \tau > 1: g(\tau) &= - \left[\frac{\tau^{-3}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{25}}{1500} \right] / \left[\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad \text{Equação 2.33}$$

A energia livre de ordenação pode ser calculada através da consideração de que a energia livre da solução quando no estado ordenado é igual a do estado desordenado mais a contribuição da ordenação⁽⁹⁾. Desta forma, a fase ϕ' (ordenada) é equivalente a fase ϕ (desordenada).. Assim a energia livre total da solução ordenada composta pela matriz desordenada da fase ϕ e ordenada para a fase ϕ' é dada pela equação 2.34

$$G_{molar}^{\phi'} = G^{\phi}(x_i^{\phi'}) + G^{\phi}(y_i^{(\phi')}) - G^{\phi}(y_i^{(\phi')} = x_i^{\phi'}) \quad \text{Equação 2.34}$$

Onde $G_{molar}^{\phi'}$ é a energia livre molar da fase ordenada, $G^{\phi}(x_i^{\phi'})$ é a energia livre da fase desordenada e a diferença $(G^{\phi}(y_i^{(\phi')}) - G^{\phi}(y_i^{(\phi')} = x_i^{\phi'}))$ é a energia livre de ordenação. Nesta diferença, o termo $G^{\phi}(y_i^{(\phi')})$ representa a energia livre de ordenação e o termo $G^{\phi}(y_i^{(\phi')} = x_i^{\phi'})$ é incluído para que quando a solução se apresente desordenada, prevaleça a energia livre da fase desordenada, ou seja, esta diferença seja nula. Esta abordagem permite que as fases ϕ e ϕ' sejam tratadas como uma única solução, a qual apresenta duas partições que representam as fases ϕ e ϕ' . Assim ao se aplicar este modelo para o cálculo de equilíbrios, o programa de minimização irá criar duas fases de mesmo nome, porém, diferentes estruturas cristalinas cada qual associada a uma energia livre e a uma composição.

2.3.1.2 Modelo de Composto Estequiométrico

O modelo do composto estequiométrico consiste de uma simplificação do CEM. Considerando-se um composto A_aB_b . Este composto pode ser modelado segundo $(A)_a(B)_b$. A definição da fase com este modelo implica que as frações de sítios de ambos sub-reticulados sejam unitárias, ou seja, $\bar{y}_A = 1$ e $\bar{y}_B = 1$.

Como as frações de sítios são unitárias, a energia livre de referência dada pela equação 2.28 também é nula, assim como apresentado na equação 2.35.

$$\phi G_{mistura}^{ideal} = RT(a(y_A \ln(y_A)) + b(y_B \ln(y_B))) = RT(a(1 \ln(1)) + b(1 \ln(1))) = 0 \quad \text{Equação 2.35}$$

A energia livre de referência também é simplificada de acordo com a equação 2.36.

$$\phi G^{referência} = y_A y_B {}^0 G_{AB} = 1 \cdot 1 \cdot {}^0 G_{AB} = {}^0 G_{AB} \quad \text{Equação 2.36}$$

Como não há substituição sobre qualquer um dos sub-reticulados, a energia livre de excesso é nula: $\phi G^{excesso} = 0$.

Caso a fase apresente energia livre magnética, os coeficientes β_0 e T_C serão dados pela equação 2.37.

$$\begin{aligned} \beta_0 &= y_A y_B \beta_{0,AB} = \beta_{0,AB} \\ T_C &= y_A y_B T_{C,AB} = T_{C,AB} \end{aligned} \quad \text{Equação 2.37}$$

A energia livre molar deste composto estequiométrico será dada pela equação 2.38.

$$\phi G_m = \phi G^{referência} + \phi G^{magnética} \quad \text{Equação 2.38}$$

2.3.1.3 Modelo Iônico

O modelo iônico pode ser descrito como um aprimoramento do modelo de sub-reticulados ou "Compound Energy Model" (CEM). O CEM se baseia no conceito de composto energético, o qual pode ser definido como um composto formado pela união de dois ou mais elementos (espécies), em dois ou mais sub-reticulados, formando um composto (real ou fictício) ao qual se agrega uma energia livre de Gibbs⁽⁴²⁾. Um sub-reticulado pode ser definido como um conjunto de locais de uma cela, ou conjunto de celas, de uma estrutura cristalina com uma dada simetria. Para se descrever uma fase é necessário que sejam descritas as espécies desta fase em cada sub-reticulado bem como o número de sítios que cada sub-reticulado apresenta^(23; 42; 43).

A energia livre de Gibbs de uma fase ϕ modelada com o CEM divide-se em cinco parcelas assim como foi apresentado no item 2.3.1.2, e o modelo iônico segue as mesmas equações apresentadas para cada uma destas parcelas⁽⁴⁾.

A principal diferença entre a modelagem com o CEM e com o modelo iônico reside na adoção de espécies carregadas eletricamente, o que implica na adição de

uma equação restritiva, a equação de eletro-neutralidade. Esta equação impõe que apenas as composições globais que sejam eletricamente neutras sejam calculadas, embora compostos não neutros possam "existir". A condição de eletro-neutralidade para uma fase descrita segundo $(A^{a+}, B^{b+})_u(C^{c-}, D^{d-})_v$ é apresentada na equação 2.39⁽⁴⁴⁾.

$$i(ay'_A + by'_B) - j(cy'_C + dy'_D) = 0 \quad \text{Equação 2.39}$$

Supondo uma fase $(A^{a+}, B^{b+})_u(C^{c-}, Va)_v$ onde o composto $(A^{a+})_u(C^{c-})_v$ é estequiométrico, ou seja, eletricamente neutro, os compostos $(A^{a+})_u(Va)_v$, $(B^{b+})_u(Va)_v$ e $(B^{b+})_u(C^{c-})_v$ não são neutros. Assim, deve existir uma condição de eletro-neutralidade dada pela equação 2.40 para esta fase.

$$u(ay'_A + by'_B) - v(cy'_C) = 0 \quad \text{Equação 2.40}$$

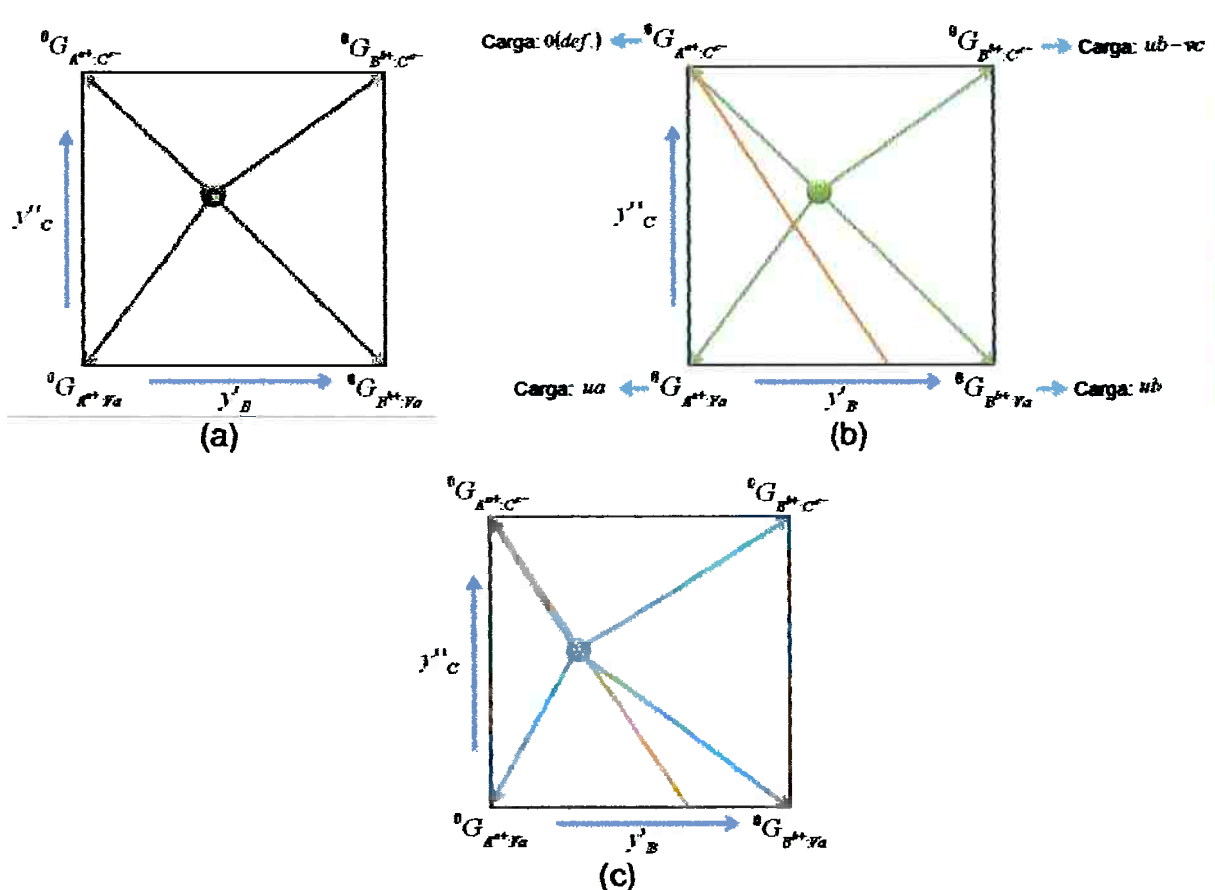


Figura 2.6: (a) Composições possíveis para a fase $(A^{a+}, B^{b+})_u(C^{c-}, Va)_v$ modelada com o CEM. (b) Linha laranja representa a condição de eletro-neutralidade. (c) Com a aplicação da condição de eletro-neutralidade apenas as composições sobre a condição de eletro-neutralidade são calculadas, logo a fase é modelada pelo modelo iônico⁽⁴⁾.

No CEM, qualquer composto pode ser formado desde que este possa ser obtido como uma combinação linear dos compostos energéticos que compõe a fase, assim como apresentado na figura 2.6(a). Porém como os compostos energéticos apresentam carga e a eletro-neutralidade do composto a ser formado deve ser mantida, segundo a figura 2.6(b), somente os compostos que se situam sobre a condição de eletro-neutralidade (reta laranja) podem existir. Assim, somente os compostos obtidos por combinação linear que pertencem à reta de eletro-neutralidade podem ser obtidos como apresentado na figura 2.6(c) ⁽⁴⁾.

2.3.2 Modelos Celulares

Os modelos baseados no conceito de células assumem, diferentemente dos modelos baseados em sub-reticulados, que as interações entre as espécies não existem, porém a interação entre células é permitida. Uma célula é definida como um composto de determinada estequiometria formado pelos elementos que constituem a solução. Por exemplo, uma solução composta pelos elementos Fe, Ca e O tem as células Fe-O-Fe, Ca-O-Ca e Ca-O-Fe. Pode-se também definir as células de outros modos como, por exemplo, por seus óxidos: CaO, FeO e O₂. A definição do tipo de célula é feita de acordo com o modelo termodinâmico que se deseja empregar.

O modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye ⁽⁴⁵⁾ aproxima as células seguindo o princípio das interações entre os elementos com algum ânion como o oxigênio, no caso para o sistema Ca-O-Fe, as células são: Ca-O-Ca, Fe-O-Fe e Ca-O-Fe. A formação destas células e os modos de interação serão apresentados no item 2.3.2.1.

Já no caso do modelo quase-químico ⁽⁴⁶⁾, as células são constituídas pelas interações binárias entre os elementos na solução, isto é, em um sistema A-B as células são A-A, B-B e A-B. Este modelo será apresentado no item 2.3.2.2.

2.3.2.1 Modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye

Segundo o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye ⁽⁴⁵⁾ a energia livre da fase líquida é calculada com base na energia livre das espécies óxidas puras e entre a interação de

células definidas pela formação de estruturas simétricas ou assimétricas com relação ao átomo de oxigênio. Em uma solução pseudo-binária $A_xO_c - B_bO_d$, definem-se as células $A-O-A$ e $B-O-B$ como células simétricas e a célula $A-O-B$ como célula assimétrica.

Kapoor e Froberg⁽⁴⁷⁾ propuseram algumas equações para a determinação da energia livre de mistura com base na variação dos coeficientes de atividade química segundo a termodinâmica estatística para sistemas baseados em sílica (SiO_2). O cálculo dos coeficientes de atividade foi feito assumindo-se que o sistema é composto somente por células simétricas e assimétricas em relação ao átomo de oxigênio e que somente interações pseudo-binárias são permitidas, ou seja, neste modelo não existe interações pseudo-ternárias. Neste processo de cálculo foram determinados os termos de energia associados à formação das células: W_{AA}^0 , W_{AB}^0 e W_{BB}^0 ⁽⁴⁷⁾. Com base na termodinâmica estatística, foram definidas as frações de células do sistema como R_{AA} , R_{AB} e R_{BB} , onde $R_{AA} + R_{AB} + R_{BB} = 1$, e por consequência a energia livre molar da fase. No entanto estes cálculos ficaram restritos aos sistemas que envolvem sílica e, portanto, não puderam ser aplicados a todos os sistemas de soluções óxidas.

Gaye e Welfringer⁽⁴⁸⁾ em 1984 fizeram diversas alterações no modelo de Kapoor e Froberg⁽⁴⁷⁾ de modo que este sistema pode ser aplicado à modelagem de qualquer sistema óxido e o modelo foi então re-batizado para modelo de Kapoor-Froberg-Gaye⁽⁴⁵⁾. Segundo este modelo, a energia livre da fase é calculada pela equação 2.41.

$$\begin{aligned}
 G_{molar}^{\phi} = & +W_{AA}^0(cX_{AO} - R_{AB}^0) + W_{AB}^0 R_{AB}^0 + W_{BB}^0(cX_{BO} - R_{AB}^0) \\
 & - RT \left[\frac{a}{c}(cX_{AO} + dX_{BO}) \ln \left(\frac{cX_{AO} + dX_{BO}}{cX_{AO}} \right) - dX_{BO} \ln \left(\frac{dX_{BO}}{cX_{AO}} \right) \right] \\
 & - 2RT \left[cX_{AO} \ln \left(\frac{cX_{AO}}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) - dX_{BO} \ln \left(\frac{dX_{BO}}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) \right] \\
 & + RT \left[(cX_{AO} - R_{AB}^0) \ln \left(\frac{cX_{AO} - R_{AB}^0}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) + R_{AB}^0 \ln \left(\frac{R_{AB}^0}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right) \right] \\
 & + (dX_{BO} - R_{AB}^0) \ln \left(\frac{dX_{BO} - R_{AB}^0}{cX_{AO} + dX_{BO}} \right)
 \end{aligned}$$

Equação 2.41

O cálculo das frações de células é realizado segundo uma função de partição, a qual é dependente da energia de interação entre células (E_{AA}^0 , E_{AB}^0 e E_{BB}^0) e é feito pela equação 2.42.

$$R_{AB}^o = \frac{\phi^2(cX_{AO} + dX_{BO}) + \sqrt{(\phi^2 cX_{AO} - \phi^2 dX_{BO})^2 - 4\phi^2 cX_{AO}dX_{BO}}}{2(\phi^2 - 1)},$$

$$R_{AA}^o = cX_{AO} - R_{AB}^o \quad e \quad R_{BB}^o = dX_{BO} - R_{AB}^o$$

$$\phi = \left[\frac{1}{RT(cX_{AO} + dX_{BO})} \right]^2 (cX_{AO}E_{AA}^o + dX_{BO}E_{AB}^o)(cX_{AO}E_{AB}^o + dX_{BO}E_{BB}^o) \exp\left(\frac{-W_{AB}^o}{RT}\right)$$

Equação 2.42

O modelo termodinâmico acima apresentado foi posteriormente modificado por Gaye et al. em 1992, de modo a expandi-lo para a avaliação de sistemas poli-aniónicos e poli-catiônicos⁽⁴⁵⁾. Esta expansão teve por objetivo a inclusão de sistemas baseados em flúor, enxofre, óxidos de fósforo (P_2O_5) e óxidos de cromo. Com as modificações feitas, o modelo se tornou mais geral e a expansão se baseou apenas na generalização dos conceitos aplicados para as células com oxigênio para os demais tipos de ânions. A expansão teve como objetivo não somente generalizar o modelo, porém, possibilitar a descrição dos novos tipos de células em programas de termodinâmica computacional, vista a necessidade de inclusão de uma nova numeração para alguns elementos ainda não descritos. A numeração dos elementos pelo modelo permite que os programas de termodinâmica computacional tratem as valências dos íons de acordo com as normas do modelo. Esta numeração é explicitada no apêndice V quando são apresentados os bancos dados termodinâmicos para o sistema pseudo-ternário Al_2O_3 - MnO - TiO_2 ^(24; 4; 25).

2.3.2.2 Modelo Quase-Químico

O modelo quase-químico foi desenvolvido inicialmente para descrever as soluções não ideais. Este modelo se baseia no conceito de que as grandezas termodinâmicas dos sistemas podem ser avaliadas a partir das interações entre os elementos constituintes da solução. Inicialmente utilizou-se desta abordagem para descrição de sistemas sólidos cristalinos, dado ao emprego do número de coordenação dos cristais como ponto de partida para avaliação das interações a curta distância.

Partindo-se do modelo de solução ideal, foi mostrado nos itens anteriores que um dos meios de se realizar a correção do modelo de solução ideal, para soluções não ideais, consiste na adição de um termo de energia de excesso (G_{excesso}) a equação 2.9. Nos itens anteriores considerou-se também que este termo originou-se nas interações atômicas, gerando um formalismo através da comparação de curvas de solubilidade de soluções de desvio positivo em relação à lei de Raoult. Um método formal de se descrever a interação entre as espécies de uma solução é apresentado abaixo ⁽³⁾, baseando-se nas energias de interação entre as espécies da solução.

Considera-se uma solução com energia (E_0) proveniente somente das ligações entre os átomos A e B de uma solução binária A-B, segundo a equação 2.43.

$$E_0 = w_{AA}E_{AA} + w_{BB}E_{BB} + w_{AB}E_{AB} \quad \text{Equação 2.43}$$

Onde w_{AA} , w_{BB} e w_{AB} representam o número de ligações, E_{AA} , E_{BB} e E_{AB} as energias de ligação, referentes respectivamente às ligações A-A, B-B e A-B. Considerando que esta solução apresenta N átomos e que o número de coordenação é z (definido como o número de átomos vizinhos ao átomo considerado), verifica-se que se a distribuição dos átomos for aleatória, os números de ligações químicas (w_{XX}) são dados pela equação 2.44.

$$w_{AA} = \frac{1}{2} Nz x_A^2 \quad w_{BB} = \frac{1}{2} Nz x_B^2 \quad w_{AB} = Nz x_A x_B \quad \text{Equação 2.44}$$

Substituindo a equação 2.44 na equação 2.43 e assumindo que o estado de referência dos elementos é o estado puro, obtém-se a entalpia de mistura, dada pela equação 2.45.

$$H_{\text{mistura}} = \frac{Nz}{2} x_A x_B (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \quad \text{Equação 2.45}$$

Como a energia livre de excesso (G_{excesso}) é puramente entálpica^{iv} (solução regular), então, simplificando a equação 2.45, obtém-se a equação 2.46, onde Ω_{AB} é

^{iv} A simplificação da energia livre de excesso como sendo somente entálpica deriva do formalismo adotado por Hildebrand para a descrição das soluções regulares. Algumas soluções sub-regulares apresentam energia livre de excesso com parcelas entrópicas resultantes de alterações no padrão de distribuição atômico em função das interações entre os átomos na solução, tipicamente em soluções de caráter iônico e soluções ordenadas.

um parâmetro de interação relativo ao sistema binário A-B, sendo geralmente função da temperatura.

$$G_{\text{excesso}} = x_A x_B \Omega_{AB}$$

$$\Omega_{AB} = \frac{Nz}{2} (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB})$$

Equação 2.46

Adicionando o termo de energia livre de excesso à equação 2.9, obtém-se a equação 2.47 que descreve a energia livre de uma solução regular.

$$G_m = G_{\text{referência}} + G_{\text{mistura}}^{\text{ideal}} + G_{\text{excesso}} = \sum_i x_i {}^0G_i + R^*T^* \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$$+ \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j \Omega_{ij}$$

Equação 2.47

Para se efetuar a descrição do modelo de solução sub-regular, é necessário admitir-se que o parâmetro Ω_{AB} varia linearmente com a composição, segundo o tratamento realizado no item 2.1.2.2 e que será abordado nos próximos itens.

2.3.3 Modelos para Soluções Terminais

A descrição de quaisquer soluções líquidas não iônicas ou orgânicas, em geral, reside na utilização das leis de Henry e de Raoult. O uso destas leis advém da facilidade e da conveniência em se descrever as propriedades das soluções através das atividades químicas. Nas soluções não diluídas o uso da lei de Raoult se mostra mais eficaz, visto que as soluções abrangem qualquer intervalo de composição do sistema considerado. Porém quando se trata de soluções diluídas em geral se utiliza a lei de Henry, a qual proporciona simplificações nos cálculos.

Na figura 2.7, verifica-se que a lei de Henry abrange um pequeno intervalo de composição da solução, indicado pela área demarcada em verde. Esta área traduz o intervalo no qual o soluto se comporta com propriedades próximas as do solvente. A proximidade de propriedades entre o soluto e o solvente advém da inexistência de interações soluto-soluto e da pequena energia associada as interações soluto-solvente.

Assim, seguindo-se a definição da lei de Henry^v, pode-se estabelecer uma função linear para descrever este intervalo. Esta função é obtida através da derivada da curva de atividade química em relação a composição no ponto $x_i = 0$, seguindo, portanto, a definição da lei de Henry⁽⁴¹⁾.

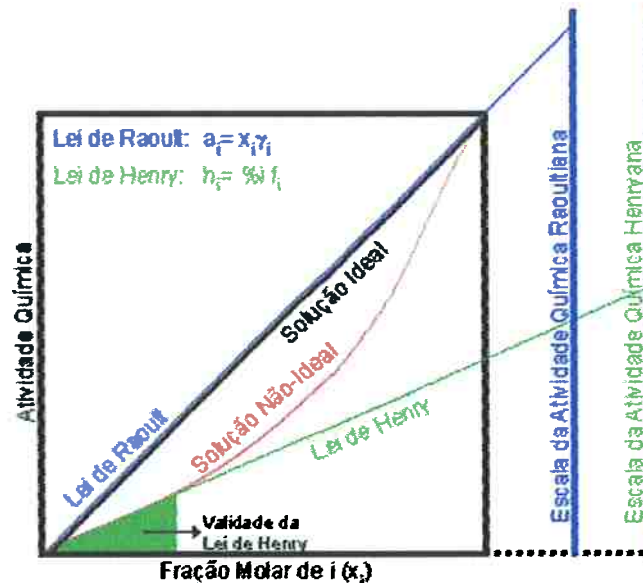


Figura 2.7: Relação entre a Lei de Henry e a Lei de Raoult

Utiliza-se a lei de Henry, mais especificamente da escala de atividade henryana, no tratamento de soluções diluídas, visto a simplificação proporcionada por esta escala de atividades no cálculo de propriedades de uma solução terminal. No entanto, esta simplificação produz pequenos desvios em alguns tipos de soluções, visto que o coeficiente de atividade henryana (f_i) tende a ser uma constante, dado ao seu pequeno intervalo de abrangência, enquanto que o coeficiente de atividade raoultiano (γ_i) tende a ser uma função da composição para soluções não diluídas, lembrando que em soluções ideais, seu valor é unitário. Quanto à dependência da temperatura, ambos

^v Definição da lei de Henry: Estado de referência da atividade de soluções diluídas, cuja função matemática é obtida ao se derivar a curva de atividade química no estado raoultiano em relação a composição no ponto $x_i = 0$.

$$\frac{\partial a_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}(x_i \cdot \gamma_i) \rightarrow \text{Mudança da base molar para mássica} \rightarrow h_i = \%i \cdot f_i$$

os coeficientes são funções da temperatura, não ocorrendo simplificações nesta variável.

A seguir serão descritos o formalismo de Wagner, o formalismo quadrático de Darken e o modelo de Hillert para as soluções terminais.

2.3.3.1 Formalismo de Wagner

Baseado na equação 2.48, Wagner propôs em 1952 ⁽³¹⁾ uma expansão matemática, em série de potências de Maclaurin, dos coeficientes de atividade raoultiana para o cálculo da energia livre de excesso. Esta expansão tomou como base os trabalhos de Chipman, e considerou somente as soluções terminais. Na equação 2.49 é apresentada a expansão em série de potências proposta por Wagner.

$$G_A = RT \ln(a_A) = RT \ln(\gamma_A x_A) \quad \text{Equação 2.48}$$

$$\ln(\gamma_i)_{x_1, x_3, x_4, \dots} = \ln({}^0\gamma_i) + \left[x_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_i} + x_3 \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_4} + \dots \right] + \left[\frac{1}{2} x_i^2 \frac{\partial^2 \ln(\gamma_i)}{\partial x_i^2} + x_i x_3 \frac{\partial^2 \ln(\gamma_i)}{\partial x_i \partial x_3} + \dots \right] + \dots \quad \text{Equação 2.49}$$

Definindo os coeficientes ε_i^i e ε_i^j através da equação 2.50 e desconsiderando as derivadas de ordem superior da equação 2.49 e substituindo nesta os coeficientes da equação 2.48, obtém-se a descrição do coeficiente de atividade raoultiana de um soluto qualquer em uma solução terminal, equação 2.51, onde ${}^0\gamma_i$ é a atividade raoultiana do elemento i à diluição infinita ⁽³¹⁾.

$$\varepsilon_i^i = \lim_{x_{\text{solvente}} \rightarrow 1} \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x_i} \quad \varepsilon_i^j = \lim_{x_{\text{solvente}} \rightarrow 1} \frac{\partial \ln(\gamma_j)}{\partial x_i} \quad \text{Equação 2.50}$$

$$\ln(\gamma_i)_{x_1, x_3, x_4, \dots} = \ln({}^0\gamma_i) + (x_i \varepsilon_i^i + x_3 \varepsilon_i^3 + x_4 \varepsilon_i^4 + \dots) \quad \text{Equação 2.51}$$

Unindo as equações 2.50 e 2.51, obtém-se a energia livre de excesso da solução, aplicando-se a definição de energia livre. A energia livre molar da solução é obtida através da adição do termo de energia livre de excesso à equação 2.9, originando a equação 2.52, onde "1" é o solvente da solução.

$$G_m = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i + R^*T^* \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + RT \sum_{i=1}^n \left[\ln({}^0\gamma_i) + \sum_{j=i}^n x_j \varepsilon_i^j \right] \quad \text{Equação 2.52}$$

Expandindo a equação 2.52 pode-se verificar facilmente que este modelo considera $\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$ para quaisquer i e j .

Embora o formalismo de Wagner utilize os coeficientes ε_i^i e ε_i^j , na literatura usualmente encontram-se os coeficientes e_i^i e e_i^j . A relação entre estes coeficientes, proposta por Lupis e Elliott, em 1965, baseia-se em um balanço de massa. As relações de transformação são apresentadas nas equações 2.53 e 2.54 ^(49; 50; 51).

$$\varepsilon_i^i = 230 \frac{M_i}{M_1} e_i^i + \frac{M_1 - M_i}{M_1} \quad \text{Equação 2.53}$$

$$\varepsilon_i^j = 230 \frac{M_j}{M_1} e_i^j + \frac{M_1 - M_j}{M_1} \quad \text{Equação 2.54}$$

2.3.3.2 Formalismo Quadrático de Darken

Darken ⁽⁵²⁾ verificou em 1967 que a função α , equação 2.55, geralmente utilizada como variável de integração gráfica da equação de Gibbs-Duhem ^(53; 54), pode ser obtida a partir da consideração feita por Hildebrand ⁽³²⁾ quando do cálculo da energia livre de Gibbs parcial de mistura de uma solução regular, equação 2.13.

$$\alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2} \quad \text{Equação 2.55}$$

Baseado nesta função e no cálculo de uma função denominada por Darken como "Estabilidade de Excesso" (Est_ex , equação 2.56), verificou-se que em soluções terminais a função de estabilidade de excesso é constante, e por consequência, a função α também é. Darken e Gurry ⁽⁵⁵⁾ avaliaram que a função α varia apenas inversamente com a temperatura, não apresentando variação com a composição.

$$Est_ex = -2 \frac{\partial^2 \overline{G}_i^{excesso}}{\partial (1-x_i^2)} \quad \text{Equação 2.56}$$

Verificou-se com as equações 2.55 e 2.56 que o modelo de solução regular de Hildebrand é válido para soluções terminais. Com base nesta validação, Darken propôs

um modelo semelhante ao formalismo de Wagner ⁽⁵⁶⁾, denominado *Formalismo Quadrático*, para efetuar a descrição de sistemas multicomponentes em soluções terminais. O formalismo quadrático ampliou a abrangência dos tipos de soluções abordados às soluções sub-regulares. O formalismo quadrático foi desenvolvido inicialmente para um sistema ternário através de duas considerações:

- 1) Obtenção de consistência termodinâmica
- 2) Abordagem de solução infinitamente diluída onde o soluto é modelado através da lei de Henry e o solvente através da lei de Raoult.

A obtenção da consistência termodinâmica foi realizada através do emprego da definição de energia livre de Gibbs para um sistema ternário apresentada na equação 2.57.

$$dG = \bar{G}_1 dx_1 + \bar{G}_2 dx_2 + \bar{G}_3 dx_3 \quad \text{Equação 2.57}$$

Considerando o componente 1 como solvente e os demais como solutos, pode-se obter uma equação somente com variáveis independentes através da aplicação da definição de fração molar como apresentado na equação 2.58.

$$dG = (\bar{G}_2 - \bar{G}_1) dx_2 + (\bar{G}_3 - \bar{G}_1) dx_3 \quad \text{Equação 2.58}$$

Considerando que a energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica extensiva, por definição é uma função exata, assim verifica-se a transformação apresentada na equação 2.59.

$$\frac{\partial(\bar{G}_2 - \bar{G}_1)}{\partial x_3} = \frac{\partial(\bar{G}_3 - \bar{G}_1)}{\partial x_2} \quad \text{Equação 2.59}$$

Aplicando a equação de Gibbs-Duhem a equação 2.59, pode-se eliminar a energia livre parcial do solvente (\bar{G}_1). Através da definição de energia livre de excesso, equação 2.12, pode-se substituir a energia livre pelas atividades dos componentes, gerando assim a equação 2.60.

$$(1-x_3) \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_3} = (1-x_2) \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \quad \text{Equação 2.60}$$

A equação 2.60 é a condição de consistência termodinâmica. Esta condição é verificada facilmente para soluções ideais, substituindo $\gamma_2 = \gamma_3 = 1$. Para soluções não

ideais, pode-se substituir, por exemplo, os parâmetros ε_i^j e ε_i^j , equação 2.50, do formalismo de Wagner para efetuar a verificação.

Entretanto, a proposta de Darken visava à obtenção de um modelo que descrevesse as soluções metálicas, obtendo menores erros com as medidas experimentais, em relação ao formalismo de Wagner, para qualquer tipo de solução. Esta proposta baseou-se no fato de que os modelos obtidos por Hildebrand e por Wagner não descrevem corretamente soluções com fortes desvios da lei de Raoult, sejam estes positivos ou negativos. Assim, para efetuar tal proposta, Darken mostrou que deveriam ser seguidas duas relações (equações 2.61 e 2.62) entre as atividades e as frações molares em sistemas binários^(56; 52). Nas equações 2.61 e 2.62, observa-se o emprego da definição do parâmetro α como meio de assegurar a aplicação a soluções regulares.

$$\log \gamma_1 = \alpha_{12}(1 - N_1)^2 \leftrightarrow \alpha_{12} = \frac{\log \gamma_1}{(1 - N_1)^2} = \frac{\log \gamma_1}{N_2^2} \quad \text{Equação 2.61}$$

$$\log \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} = \alpha_{12}(N_1^2 - 1) = \alpha_{12}(-2N_2 + N_2^2) \quad \text{Equação 2.62}$$

Tomando como base às equações 2.61 e 2.62, Darken fez a expansão destas para o caso ternário, obtendo o conjunto de equações 2.63 para a descrição das atividades dos componentes e a equação 2.64 para a descrição da energia livre de excesso da solução.

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 &= \alpha_{12}N_2^2 + \alpha_{13}N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) \\ \log \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} &= -2\alpha_{12}N_2 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13})N_3 + \alpha_{12}N_2^2 + \alpha_{13}N_3^2 \\ &\quad + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23})N_2N_3 \end{aligned} \quad \text{Equação 2.63}$$

$$\begin{aligned} \log \frac{\gamma_3}{\gamma_3^0} &= -2\alpha_{13}N_3 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13})N_2 + \alpha_{12}N_2^2 + \alpha_{13}N_3^2 \\ &\quad + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23})N_2N_3 \end{aligned}$$

$$\frac{G^{\text{excesso}}}{2.303RT} = N_2 \log \gamma_2^0 + N_3 \log \gamma_3^0 - \alpha_{12}N_2^2 - \alpha_{13}N_3^2 - (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23})N_2N_3 \quad \text{Equação 2.64}$$

Como um dos referenciais da proposta do formalismo quadrático de Darken é o formalismo de Wagner, pode-se estabelecer uma ponte com os coeficientes ε_i^j de

Wagner e os coeficientes α_{ij} de Darken através das relações apresentadas na equação

2.65.

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^2 &= \alpha_{12} & \varepsilon_3^3 &= \alpha_{13} \\ \varepsilon_2^3 &= \varepsilon_3^2 & &= (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13}) \end{aligned} \quad \text{Equação 2.65}$$

2.3.3.3 Modelo de Hillert

Hillert ⁽⁵⁷⁾ propôs em 1986 uma modificação ao modelo de solução terminal proposto por Darken sob o nome de formalismo quadrático. O formalismo de Hillert utiliza a equação 2.52 (formalismo de Wagner), porém, adicionando a esta uma alteração na referência dos elementos, o que é feito através da adição de um parâmetro denominado M_i , o qual conduz os elementos da referência 0G_i para a referência hipotética ${}^0G_i + M_i$.

Esta alteração da referência faz com que o formalismo proposto por Wagner (base do trabalho de Darken) seja coerente em parte do intervalo de composições do sistema, visto que esta alteração abrange somente os solutos, portanto abrangendo somente soluções terminais.

Hillert ⁽⁵⁷⁾ modificou este formalismo, adicionando a alteração do referencial ao solvente, gerando um modelo próximo ao modelo de sub-reticulados, quando se define uma solução no modelo de sub-reticulados com um sub-reticulado e número de sítios unitário. Esta alteração produz a equação 2.66 para a descrição da energia livre da solução, onde M_i é o parâmetro de alteração do estado de referência do elemento i , y_i é a fração de sítios do elemento i no sub-reticulado e ${}^vL_{i,j}$ representa o coeficiente de interação entre os elementos i e j de ordem v .

$$\text{líquido } G_m = \text{líquido } G_{\text{referência}} + \text{líquido } G_{\text{mistura}} + \text{líquido } G_{\text{excesso}}$$

$$\begin{aligned} \text{líquido } G_{\text{referência}} &= y_{\text{solvente}} \cdot {}^0G_{\text{solvente}} + \sum_i y_i ({}^0G_i + M_i) \\ &= x_{\text{solvente}} \cdot {}^0G_{\text{solvente}} + \sum_i x_i ({}^0G_i + M_i) \end{aligned}$$

Equação 2.66

$$\text{líquido } G_{\text{mistura}} = RT \sum_i y_i \ln(y_i) = RT \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$$\text{líquido } G_{\text{excesso}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} y_i y_j \cdot {}^0L_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j \cdot {}^0L_{i,j}$$

Ao se comparar a equação 2.66 com a equação 2.52, verificam-se algumas equivalências entre os parâmetros da equação 2.66 e os coeficientes do formalismo de Wagner, equação 2.67, onde o parâmetro ${}^0L_{i,j}$ representa o parâmetro de interação entre a espécie i e o solvente (1), e ${}^0\gamma_i$ representa o coeficiente de atividade raoultiana do elemento i a diluição infinita.

$${}^0L_{1i} = \frac{-\varepsilon_i^i}{2} RT \quad {}^0L_{1kj} = \frac{\varepsilon_k^j - (\varepsilon_j^j + \varepsilon_k^k)}{2} RT \quad M_i = \left(\ln({}^0\gamma_i) + \frac{\varepsilon_i^i}{2} \right) RT$$

Equação 2.67

3.0 Modelagem Termodinâmica com o Programa ThermoCalc

A partir da necessidade de modelagem das soluções, surgiu a termodinâmica estatística, vindo da termodinâmica clássica. O uso da termodinâmica estatística permitiu durante décadas a avaliação da termodinâmica das soluções até que os modelos estatísticos se tornaram complexos e consistentes o suficiente, inviabilizando a aplicação destes sem o uso de máquinas. Em paralelo a este desenvolvimento surgiram os primeiros computadores, os quais possibilitaram a avaliação destes modelos com maior precisão, eficácia e em tempos plausíveis.

Com o advento dos computadores, iniciou-se a Termodinâmica Computacional. Esta nova abordagem da termodinâmica estatística permitiu que os cálculos não se restringissem aos sistemas binários e ternários mais pudesse haver a avaliação dos sistemas multicomponentes. Até o advento da termodinâmica computacional os principais modelos multicomponentes baseavam-se nos formalismos de Wagner e de Darken, e estes eram aplicados somente às soluções diluídas.

Com o surgimento de modelos matemáticos para a descrição dos diversos comportamentos termodinâmicos das soluções, houve a necessidade da criação de metodologias de cálculo e de trabalho experimental que auxiliassem na avaliação destes modelos pelo aspecto físico-químico. Entre as metodologias que se estabeleceram nos principais centros de pesquisa, a que apresenta maior destaque é a metodologia CALPHAD (**CAL**culat**ion** of **PH**ase **D**iagrams)⁽³⁾.

A metodologia CALPHAD além de ser um importante conjunto de normas para a avaliação da modelagem termodinâmica também é o nome de uma respeitável revista da área. A metodologia CALPHAD estabelece diversas normas para a avaliação dos modelos termodinâmicos quanto a:

- i) obtenção experimental dos dados termoquímicos,
- ii) otimização destes de modo a obter parâmetros e modelos termodinâmicos consistentes,
- iii) avaliação da qualidade da otimização,

Segundo estas normas, os dados termoquímicos são selecionados de modo a propiciar a aderência entre os modelos termodinâmicos e a realidade física dos sistemas. Esta metodologia surgiu também como um modo de propiciar a normatização

da linguagem entre as diferentes comunidades de pesquisa. Atualmente existem dezenas de programas de cálculos termodinâmicos que executam as funções de cálculos de curvas de energia livre, avaliação da atividade química em sistemas termodinâmicos, previsão de diagramas de equilíbrio, etc. Dentre os programas, quatro programas merecem destaque:

- i) O programa ThermoCalc (KTH - Suécia),
- ii) O programa PANDAT (University of Wisconsin-Madison - EUA),
- iii) O programa MTDATA (NPL - Inglaterra)
- iv) O programa FactSage (École Polytechnique de Montreal – Canadá).



Figura 3.1: Logotipos dos principais programas de termodinâmica computacional. (a) ThermoCalc, (b) Pandat, (c) MTDADA e (d) FactSage.

No Brasil, uma das tentativas de normatização da linguagem e de aplicação dos conceitos da CALPHAD tem sido liderada desde 2004 por três pesquisadores do IPT (Prof. Dr. Flávio Beneduce Neto), UFF (Prof. Dr. André Vasconcellos Costa e Silva) e PucRio (Prof. Dr. Roberto Ribeiro Avillez), com a criação do programa TECOMAT.

O programa TECOMAT (Termodinâmica Computacional Aplicada ao Desenvolvimento de Materiais Avançados) consiste em uma aproximação entre a academia e a indústria de modo a possibilitar a transferência da tecnologia proveniente da termodinâmica computacional para o desenvolvimento de novos processos de produção bem como aprimoramento dos processos já existentes. Neste contexto, foi escolhida, após três edições deste workshop, a otimização das inclusões não metálicas em aços, como o foco do projeto de modo a propiciar a normalização da linguagem e da metodologia de trabalho tanto no âmbito acadêmico como industrial. No âmbito

acadêmico foram fixadas normas para os procedimentos de otimização, e cálculos termodinâmicos, assim como para a metodologia de obtenção de dados experimentais. Já no âmbito industrial focou-se somente no procedimento de obtenção de dados experimentais.

Neste trabalho optou-se por trabalhar com o programa ThermoCalc. No item 3.1 será descrito brevemente o histórico do programa. No item 3.2 será apresentada a metodologia de cálculos de equilíbrio. No item 3.3 será apresentada a metodologia de otimização com o programa ThermoCalc. No item 3.4 será apresentada a metodologia de construção de bancos de dados termodinâmicos.

3.1 Histórico do Programa e suas Funcionalidades

O pacote de programas ThermoCalc[®] é composto basicamente por três programas, o *ThermoCalc Classic*[®] (TCC), o *ThermoCalc para Windows*[®] (TCW) e o *DICTRA*[®]. O TCC constitui o principal módulo de cálculo de equilíbrios termodinâmicos, no qual o TCW e o DICTRA realizam os cálculos de equilíbrio. Na figura 3.2 apresenta-se a tela principal do programa.

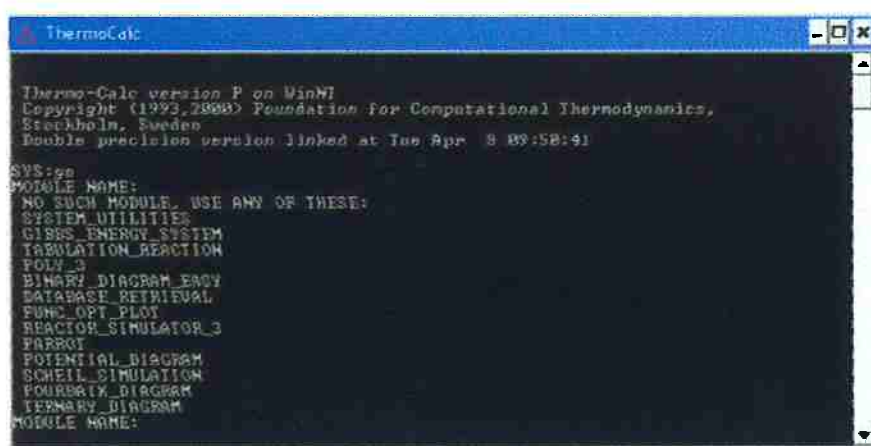
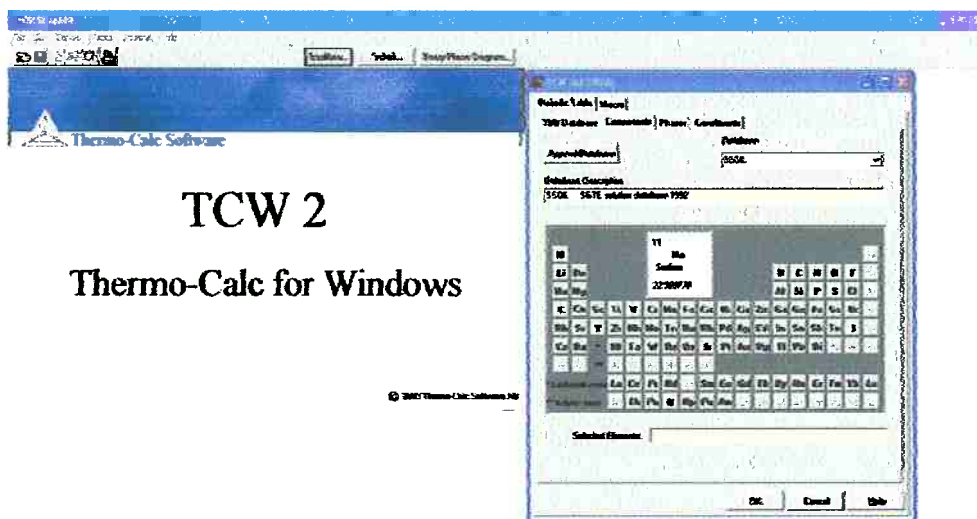


Figura 3.2: Tela principal do programa ThermoCalc Classic v.P.

O TCW é uma interface mais amigável para a realização dos cálculos que são feitos de modo mais completo no TCC. Na figura 3.3 apresenta-se a tela de principal do programa.



TCW 2

Thermo-Calc for Windows

© 1992 Thermo-Calc Software AB

Figura 3.3: Tela principal do programa ThermoCalc para Windows v.TCW2.

O DICTRA é um programa de cálculos de cinética de reações o qual é alimentado pelos cálculos de equilíbrio do TCC. Na figura 3.4 apresenta-se a tela de principal do programa.

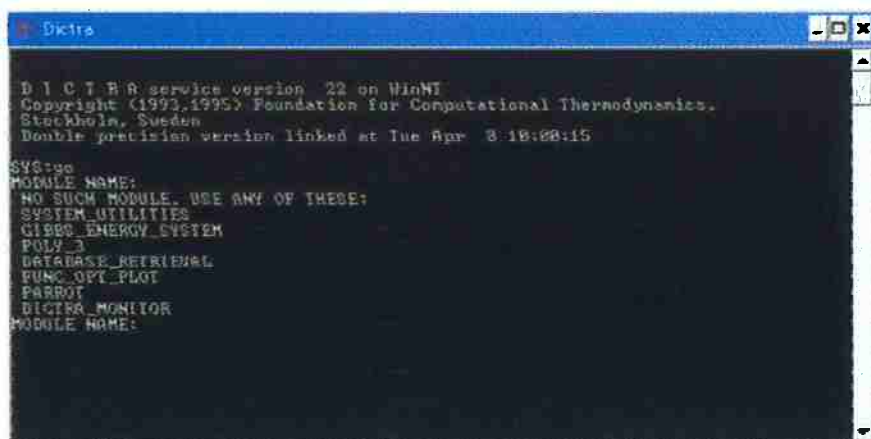


Figura 3.4: Tela principal do programa DICTRA v.22.

Além destes três programas presentes no pacote do ThermoCalc®, ainda é possível a incorporação de interfaces que permitem a extração e inserção de dados dos cálculos do TCC e DICTRA com outros programas como o MATLAB® ou MATHEMATICA®. Para isso existem três tipos de interface disponíveis na

ThermoCalc[®]: a TCAPI[®], a TQ[®] e a TC MATLAB Toolbox[®]. Estas interfaces permitem que um determinado modelo matemático programado em um programa externo, possa receber e demandar cálculos cinéticos ou de equilíbrio a um dos programas do pacote ThermoCalc[®].

3.2 Metodologia da Realização de Cálculos de Equilíbrio

O processo de cálculo do programa ThermoCalc[®] inicia-se com a definição dos dados termodinâmicos dos elementos e fases desejados no módulo DATABASE RETRIEVAL (TDB). A definição é realizada através da seleção de um ou mais bancos de dados seguida da escolha dos elementos e fases que constituem o sistema de interesse.

Com a definição das fases e elementos, o programa através do módulo GES cria um *workspace* dedicado à manipulação dos dados termodinâmicos de acordo com o modelo termodinâmico de cada uma das fases. Como saída, este *workspace* envia as funções de energia livre das fases e derivadas parciais destas (em função somente da composição, temperatura e pressão) ao módulo de cálculo POLY-3 onde estas serão avaliadas por um método próximo ao dos mínimos quadrados^(58;59).

A avaliação das funções e derivadas parciais é feita no módulo POLY-3 através do estabelecimento de uma malha de composições, e nesta malha são calculados os pontos de menor energia livre de cada uma das fases através da resolução de um sistema de equações diferenciais, ou seja, os "zeros" das derivadas parciais (potenciais químicos dos elementos de mesmo valor nas fases em equilíbrio). Os pontos calculados são salvos em um arquivo que executa a função de gerir dinamicamente a memória⁽⁵⁸⁾ (arquivo *.POLY3). Após a avaliação da malha, o equilíbrio do sistema é determinado pelo método das *tie-lines* e é apresentado ao usuário. É aberta então, a possibilidade de varrer um ou mais eixos os quais devem ser obrigatoriamente variáveis definidas como condição de inicial do equilíbrio previamente calculado, e seguindo-se o mesmo procedimento descrito para determinação do equilíbrio os eixos são varridos em função de limites estabelecidos pelo usuário.

Após as etapas de cálculos é aberta a possibilidade para extração dos resultados calculados de modo gráfico ou textual (arquivo EXP) no módulo POST.

Recentemente foi anunciada uma nova versão do programa (versão R) onde o módulo de cálculo foi refeito de modo a permitir que os equilíbrios calculados sejam efetivamente os equilíbrios globais. A alteração realizada baseia-se no aumento do tamanho da malha de pontos calculados, bem como no desenvolvimento de um melhor algoritmo para avaliação do sistema de equações diferenciais ⁽⁶⁰⁾.

3.2.1 Cálculo de Diagramas Binários

Uma das principais representações da termodinâmica se apresenta através dos diagramas de equilíbrio. O cálculo de diagramas de equilíbrio binários é razoavelmente simples quando o diagrama apresenta-se contendo apenas um ponto eutético (com fases puras sem solubilidade) ou quando o diagrama é isomorfo. No entanto com a complicação do diagrama, o cálculo torna-se cada vez mais complexo.

O cálculo destes diagramas com o programa ThermoCalc segue os comandos descritos no arquivo de macro apresentado no apêndice VI-A. O cálculo é feito definindo-se o banco de dados de interesse e em seguida escolhendo-se os elementos e fases do sistema no módulo TDB. Após a definição destes dados, dirige-se ao módulo POLY-3 onde se entra com as condições iniciais do sistema, isto é, a temperatura, pressão, número de mols total, fração mássica ou atômica de um dos elementos. Calcula-se então o equilíbrio inicial. Definem-se dois eixos de varredura como a temperatura e a fração molar ou mássica do elemento definido na condição inicial. Efetua-se a varredura dos eixos através do comando MAP. Em seguida dirige-se ao módulo POST onde se escolhem os eixos do diagrama como temperatura e composição e através do comando PLOT_DIAGRAM obtém-se o diagrama de equilíbrio desejado.

Na figura 3.5 é apresentado um exemplo de diagrama pseudo-binário calculado com o programa ThermoCalc para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

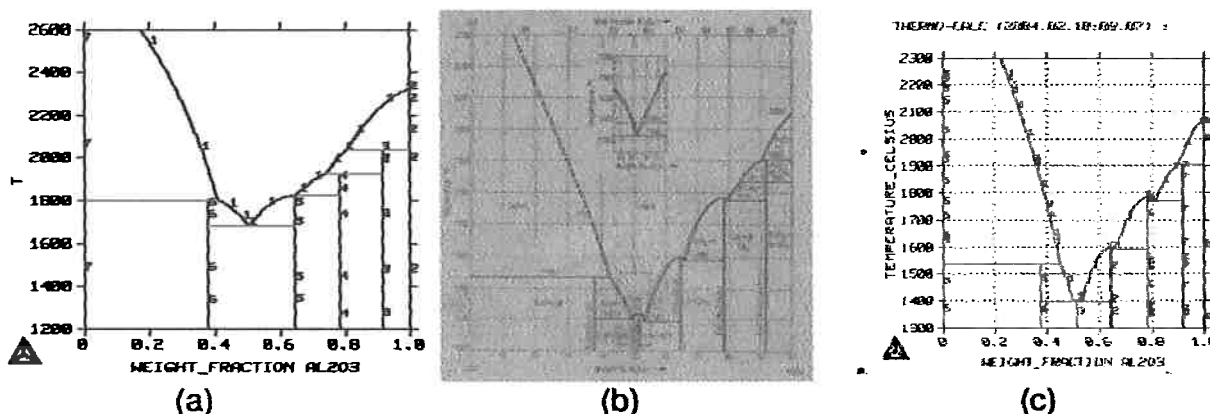


Figura 3.5: Cálculo do diagrama de equilíbrio para o sistema Al₂O₃-CaO. (a) Diagrama calculado com o programa ThermoCalc com o banco de dados SLAG⁽⁵⁾. (b) Diagrama extraído da literatura⁽⁶⁾. (c) Diagrama otimizado no IPT (A. Farina, F. Beneduce)

No sistema Al₂O₃-CaO existem 8 fases em equilíbrio. Estas oito fases interagem entre si de modo a formar pontos de transformações invariantes eutéticas, peritéticas, fusões congruentes, campos de solubilidade, etc. O cálculo de sistemas deste tipo é facilmente realizado com auxílio do programa ThermoCalc. No entanto para que o cálculo seja válido é necessária a utilização de bancos de dados termodinâmicos coerentes e compatíveis com os dados do equilíbrio do sistema. Na figura 3.5(a) apresenta-se o diagrama calculado com o banco de dados SLAG⁽⁵⁾ do programa ThermoCalc. No diagrama de equilíbrio da figura 3.5(b) apresenta-se o diagrama de equilíbrio da literatura e na figura 3.5(c) o diagrama após otimização do banco de dados termodinâmicos (IPT – 2004 - A. Farina, F. Beneduce). O motivo da otimização deste sistema baseou-se na inclusão da fase intermediária (espinélio) 7Al₂O₃.12CaO e os pontos eutéticos acoplados a esta fase.

3.2.2 Cálculo de Diagramas de Equilíbrio Multicomponentes – Isopletas

O cálculo de isopletas é de grande valia quando se deseja avaliar o comportamento de um sistema multicomponente frente à variação de um de seus componentes. O cálculo deste tipo de diagrama com o programa ThermoCalc é similar ao apresentado no item 3.2.1 para os diagramas binários. A diferença entre os cálculos reside do número de elementos definidos e na escolha do eixo de variação da composição como o elemento que se deseja a isopleta. O programa ThermoCalc

permite também que a variação do eixo seja feita com base em uma função de modo que dois ou mais elementos possam ser correlacionados através de uma equação e o eixo passa a ser a variação de uma função entre intervalos pré-estabelecidos. Um exemplo de isopleta é apresentado na figura 3.6 para um aço inoxidável martensítico. O arquivo de macro para realizar o cálculo de uma isopleta é apresentado no apêndice VI-C.

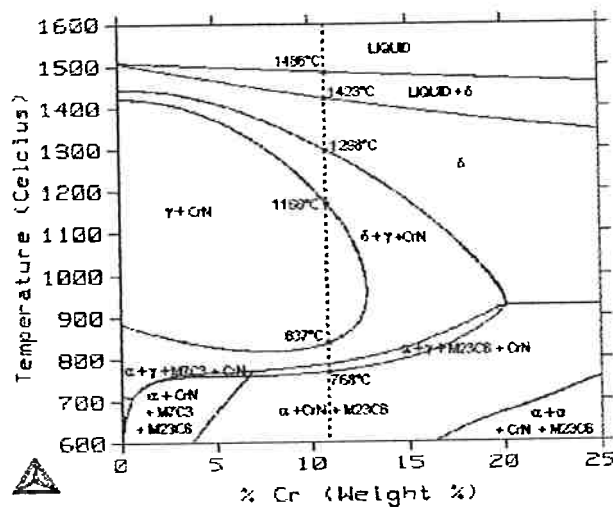


Figura 3.6: Isopleta para um aço inoxidável martensítico calculado com o programa ThermoCalc.

3.2.3 Cálculo de Diagramas de Atividade Química

Um dos principais dados necessários para a avaliação dos sistemas químicos quando da avaliação dos processos industriais, são dados de atividade química. Através do emprego dos dados de atividade é possível determinar o ponto de equilíbrio do sistema.

Quando se tem um sistema binário este cálculo é razoavelmente simples, porém com o aumento do número de elementos este cálculo se torna cada vez mais complexo. Considerando que escórias de redução ou refino têm em torno de 8 ou 9 óxidos com teores relevantes, este cálculo demanda certo tempo. Como meio de simplificar este cálculo, o programa ThermoCalc permite a determinação da atividade dos componentes

com referência ao estado que se desejar, em uma temperatura fixa, ou o cálculo de diagramas de isoatividade.

O cálculo de diagramas de isoatividade é importante também quando se deseja avaliar a aderência dos pontos experimentais aos modelos termodinâmicos otimizados. Na figura 3.7 apresenta-se o diagrama de isoatividade para o MnO com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$, a 1600°C , para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ otimizado com uso do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (IPT - 2004, A.Farina, F. Beneduce).

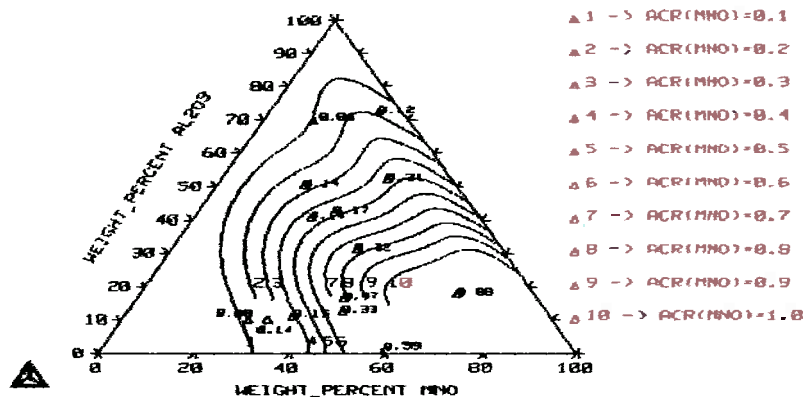


Figura 3.7: Diagrama de isoatividade para o MnO com ref. $\text{MnO}_{(s)}$ a 1600°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ otimizado com modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye. (IPT 2004 – A. Farina, F. Beneduce).

3.2.4 Cálculo de Superfícies Liquidus

O cálculo de superfícies liquidus é de fundamental importância para a previsão da seqüência de solidificação de uma liga, no entanto, este cálculo realizado para sistemas multicomponentes é um dado valioso e difícil de se obter.

O cálculo da superfície liquidus com o programa ThermoCalc segue os comandos descritos no arquivo de macro apresentado no apêndice VI-D. O cálculo é feito definindo-se o banco de dados de interesse e em seguida escolhendo-se os elementos e fases do sistema no módulo TDB. Após a definição destes dados, dirige-se ao módulo POLY-3 onde se entra com as condições iniciais do sistema, isto é, a temperatura (preferencialmente no campo líquido), pressão, número de mols total, fração mássica ou atômica de um dos elementos. Calcula-se então o equilíbrio inicial.

Retira-se a condição inicial da temperatura e adiciona-se a condição de contorno da fase líquida fixa em equilíbrio. Definem-se dois eixos de varredura como duas frações molares ou mássicas de dois dos elementos de interesse definidos na condição inicial. Efetua-se a varredura dos eixos através do comando MAP. Em seguida dirige-se ao módulo POST onde se escolhem os eixos do diagrama como as duas composições variadas e através do comando PLOT_DIAGRAM obtém-se o diagrama de equilíbrio desejado.

Na figura 3.8 apresenta-se a superfície liquidus calculada para as ligas da família NICRALC calculada com o banco de dados NICRALC ⁽⁶¹⁾.

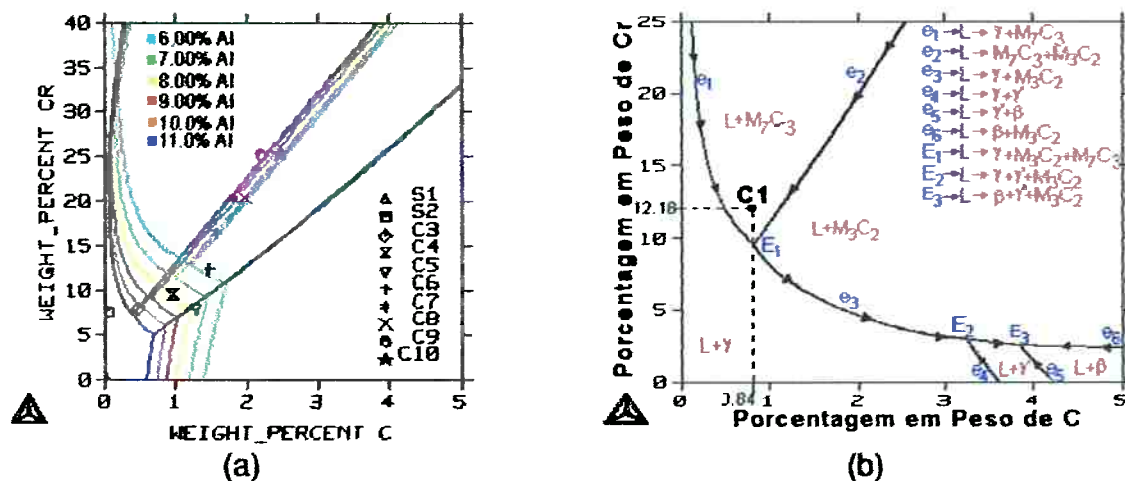


Figura 3.8: Superfície liquidus calculada com o programa ThermoCalc aliado ao banco de dados NICRALC para as ligas da família NICRALC. (a) Projeção liquidus calculada para diferentes teores de Al nas ligas ⁽¹⁹⁾ e (b) Projeção liquidus com as calhas de solidificação ⁽⁶¹⁾.

3.3 Metodologia do Processo de Otimização

O processo de otimização consiste em se obter funções matemáticas com significado físico-químico para descrição do comportamento de uma fase/solução/sistema de interesse. Este processo baseia-se na entrada de dados termoquímicos e de um modelo termodinâmico coerente com a fase que se deseja descrever. Como saída, o processo de otimização deve retornar funções e parâmetros que combinados ao modelo termodinâmico utilizado descrevam as propriedades de interesse da fase.

Para que este processo possa ser realizado, os dados de entrada devem ser avaliados com cuidado, isto é, a precisão dos dados e a coerência dos dados devem ser verificadas⁽⁶²⁾ Os dados referentes à estrutura cristalina e ao comportamento físico-químico da fase devem ser utilizados para a determinação do modelo termodinâmico ideal para a descrição. Porém o modelo termodinâmico pode necessitar de uma quantidade de dados que não estejam disponíveis de modo que deve ser encontrado um balanço entre as propriedades que se deseja descrever, o modelo termodinâmico e a quantidade de dados termoquímicos disponíveis.

O processo de otimização completo demanda essencialmente cinco etapas:

- a) Pesquisa bibliográfica de dados termoquímicos e de resultados anteriores de modelagem do sistema de interesse,
- b) Avaliação dos dados termoquímicos e dos resultados de modelagens já realizadas,
- c) Escolha de um modelo termodinâmico para a fase que será otimizada,
- d) Otimização com algum programa de termodinâmica computacional,
- e) Avaliação dos resultados da otimização.

As etapas (a), (b) e (c) demandam cerca de 75% do tempo necessário para a otimização de um sistema. A etapa (d) demanda cerca de 5% do tempo necessário e a etapa (e) demanda os 20% restantes. Estas porcentagens indicam que a maior parte do tempo deve ser gasta na obtenção e avaliação dos dados termoquímicos bem como na escolha/determinação do modelo termodinâmico da fase. Caso as etapas (a) a (c) sejam feitas com o devido rigor, a etapa de otimização será realizada com extrema facilidade. A avaliação dos resultados deve ser feita através de comparação entre os dados calculados e os dados inseridos para otimização baseando-se em diagramas e principalmente em tabelas de pontos. Um dos meios interessantes de se fazer a otimização é através da seleção dos dados termoquímicos de modo a não se utilizar todos os dados disponíveis na etapa de otimização. Os dados que não forem utilizados na otimização poderão ser melhor avaliados após a obtenção dos parâmetros termodinâmicos.

As otimizações que serão apresentadas neste trabalho foram feitas com o programa PARROT, incluído no pacote ThermoCalc. Após a otimização, os dados experimentais foram comparados com os dados calculados. A qualidade da otimização

foi avaliada através do emprego do erro quadrático médio da otimização, dado que é calculado pelo programa PARROT. Alguns arquivos de otimização utilizados para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ otimizado com o modelo iônico serão apresentados no apêndice VII.

3.4 Metodologia da Construção de Bancos de Dados

A linguagem adotada na programação dos bancos de dados do programa ThermoCalc baseia-se na linguagem Fortran IV⁽¹⁶⁾. Um banco de dados termodinâmico, no formatado para que seja lido pelo ThermoCalc[®], deve conter as informações acerca da definição de: elementos e propriedades destes, fases e constituintes destas, parâmetros de energia livre de referência, parâmetros de energia livre de excesso, funções para a descrição dos parâmetros, comandos para definição de recursos do banco de dados e referências bibliográficas do banco de dados.

Além destes itens citados, o banco de dados deve necessariamente seguir uma determinada formatação para que o programa reconheça os dados e que leia corretamente os dados descritos, sem a ocorrência de ambigüidade na leitura dos dados descritos. Nos itens a seguir serão explicitadas as informações para que o programa leia e interprete as informações do modo correto.

3.4.1 Definição dos elementos

A definição dos elementos em um banco de dados é realizada através das informações sobre a massa atômica, a entalpia e entropia de referências. A questão da referência está relacionada com a definição do banco de dados. Alguns bancos de dados utilizam o estado SER^(63; 64) (Standard Element Reference) como estado padrão, outros bancos de dados termodinâmicos⁽⁶⁵⁾ utilizam outras temperaturas e pressões para referenciar os elementos, de acordo com a finalidade do banco de dados.

O estado SER representa a fase mais estável de um elemento puro à 298K e 1atm. A entalpia e entropia de referência são calculadas como a diferença destas a 298K menos estas a 0K, equação 3.0.

$$H^{SER} = H_{298K} - H_{0K}$$

Equação 3.0

$$S^{SER} = S_{298K} - S_{0K} \quad \text{onde } S_{0K} = 0$$

Os valores utilizados para a massa atômica, entalpia e entropia de referência foram extraídos do banco de dados SSUB^(66; 65). A definição dos elementos no banco de dados deve ser realizada como indicada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Exemplo de definição dos elementos no banco de dados

Comando de definição de um elemento	Símbolo químico	Estrutura estável	Massa atômica	Entalpia de referência	Entropia de referência	Comando de fechamento de sentença
ELEMENT	FE	BCC(A2)	55.847	0	6.52	!
ELEMENT	H	1/2 MOLE H2(G)	1.0079	0	15.603	!
ELEMENT	P	WHITE	30.974	0	5.45	!
Exemplo de linha de comando:						
ELEMENT FE BCC(A2) 55.847 0 6.52 !						

3.4.2 Definição das fases e constituintes

A definição de uma fase no banco de dados é realizada através dos seguintes dados:

- Indicação do modelo termodinâmico empregado na descrição da fase, se o modelo for diferente do modelo de sub-reticulados;

- Definição das propriedades de fase ou do banco de dados (exemplos: fase com reação de ordem-desordem e banco de dados seqüencial). Esta definição é realizada através de um comando que é definido no início do banco de dados.

- Indicação do número de sub-reticulados.
- Indicação do número de sítios em cada sub-reticulado.
- Indicação dos componentes da fase.

Como exemplo, na tabela 3.2, apresenta-se a descrição da definição de fases no banco de dados, e na tabela 3.3, a definição de constituintes das fases definidas.

Tabela 3.2: Exemplo de definição de fases no banco de dados

Comando de definição da fase	Nome da fase	Comando de definição das propriedades da fase	Nº de sub-reticulados	Nº de sítios no 1º sub-reticulado	Nº de sítios no 2º sub-reticulado	Comando de fechamento de sentença
PHASE	CO_LIQUID:L	%	1	1.0		!
PHASE	FCC A1	%	2	1.0	1.0	!
PHASE	BCC A2	%	2	1.0	3.0	!
Exemplo de linha de comando: PHASE CO_LIQUID:L % 1 1.0! PHASE BCC A2 % 2 1.0 3.0!						

Nas fases líquidas e gasosas há necessidade do acréscimo de termos ao nome das fases, isto é, devem-se adicionar os termos ("L") e ("G") ao nome das fases líquidas e gasosas, para que estas tenham seus estados físicos definidos (líquido e gás).

Tabela 3.3: Exemplo de definição dos constituintes das fases no banco de dados

Comando de definição dos constituintes	Nome da fase	Constituintes da fase.	Comando de fechamento de sentença
CONSTITUENT	CO_LIQUID:L	: AL,AS,AU,B,C,CE,CO%,CR,CU,NI,P,SI,U:	!
CONSTITUENT	FCC A1	: FE,NI,CR,AL : C,VA :	!
CONSTITUENT	BCC A2	: CR,FE,NI,AL : C,VA :	!
Exemplo de linha de comando: CONSTITUENT CO_LIQUID:L : AL,AS,AU,B,C,CE,CO%,CR,CU,NI,P,SI,U: ! CONSTITUENT BCC A2 : CR,FE,NI,AL : C,VA : !			
O símbolo ":" separa os sub-reticulados e o símbolo "%" indica elemento predominante na fase.			

3.4.3 Parâmetros de energia livre de referência e de excesso

Definidas as fases, é necessário descrever os parâmetros de energia livre dos elementos de cada fase. Para se realizar esta descrição, a função matemática que descreve o parâmetro deve estar em linguagem Fortran IV, ou seja, as operações matemáticas devem estar de acordo com os comandos apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Notação das operações matemáticas na linguagem Fortran IV

Operação Matemática	Notação
Soma / Subtração	+ / -
Multiplicação	*
Expoente positivo / negativo	**X / **(-X)
Logaritmo Natural	LN(X)
Exponencial	EXP(X)
Finalização de funções	;
<i>Nota: Não há divisão, as separações são feitas exclusivamente por parênteses, não sendo utilizados colchetes e chaves na descrição matemática das funções.</i>	
Exemplos de funções	
Notação no banco de dados	Notação usual
-82749.736+389.332897*T-54*T*LN(T);	$-82749.736 + 389.332897 \cdot T - 54 \cdot T \cdot \ln T$
-12E-2*EXP(T)+445*T*(-1)-5.33E-11*T**4;	$-12 \cdot 10^{-2} \cdot e^T + 445 \cdot T^{-1} - 5.34 \cdot 10^{-2} \cdot T^4$

O nome do parâmetro também deve seguir uma notação, na qual se deve identificar o tipo de parâmetro, a fase que este pertence, os elementos que este representa e a ordem deste, como apresentado na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Definição dos parâmetros de energia livre de referência e de excesso

Comando de definição do parâmetro	Tipo de parâmetro G – Energia livre de referência L – Energia livre de Excesso	Nome da fase	Elemento	Ordem do parâmetro
PARAMETER	G	CO LIQUID	B	0
Exemplos de Parâmetros				
Notação no Banco de dados				Notação Usual
PARAMETER G(CO_LIQUID,B;0)	298.15 FUNÇÃO; 6000.00 !			${}^0G_B^{CO_LIQUID}$
PARAMETER L(CO_LIQUID,CU,B;0)	298.15 FUNÇÃO; 6000.00 !			${}^0L_{Cu,B}^{CO_LIQUID}$
PARAMETER G(FCC_A1,FE:C;0)	298.15 FUNÇÃO; 6000.00 !			${}^0G_{Fe,C}^{FCC_A1}$
PARAMETER L(BCC_A2,FE,CR:C;0)	298.15 FUNÇÃO; 6000.00 !			${}^1L_{Fe,Cr,C}^{FCC_A1}$
PARAMETER L(BCC_A2,FE,CR:C;1)	298.15 FUNÇÃO; 6000.00 !			${}^2L_{Fe,Cr,C}^{FCC_A1}$
Observação: 298.15 é temperatura de início de validade do parâmetro, 6000.00 a temperatura de término da validade. A FUNÇÃO deve ser seguida por ";" e assim como para definições da fase e dos constituintes, "!" representa o comando de fechamento de sentença				

3.4.4 Energia livre de Gibbs de mistura ideal

A energia livre de mistura ideal, por ser definida em função das frações molares dos componentes da mistura, é calculada diretamente pelo algoritmo de cálculo do programa, não necessitando, portanto de uma definição explícita no banco de dados como as energias livres de referência e de excesso.

Diz-se que o programa calcula diretamente, a energia livre de mistura ideal, visto que o modelo termodinâmico no qual a fase é modelada, é que define o algoritmo de cálculo da entropia do sistema, como consequência definindo a energia livre de mistura ideal. O algoritmo de cálculo da entropia do sistema pode ser alterado de modo a possibilitar o cálculo da energia livre de mistura ideal para os modelos de Kapoor-Frhoberg-Gaye e CVM (Cluster Variation Method), por exemplo, através de comandos que alterem o BIT de cálculo do programa. A mudança do algoritmo de cálculo pode ser realizada através do comando:

```
AMEND_PHASE_DESCRIPTION nome_da_fase STAT bit_do_modelo,,,,!
```

Os BIT's de mudança do modelo de energia livre de mistura ideal podem ser encontrados no manual do programa ThermoCalc⁽¹⁶⁾.

3.4.5 Comandos extras

Outros comandos que influem no banco de dados são os comandos de definição de tipos de bancos de dados, como o `TYPE_DEFINITION`, o qual define uma variável que gera bancos de dados seqüenciais (variável "%" na definição das fases). Este comando faz com que o programa leia o banco de dados de como um arquivo único, e seqüencial, ou seja, os dados presentes neste banco de dados são lidos na seqüência definida na formatação do banco de dados. A formatação do banco de dados será apresentada no item 4.7.

O comando `"DEFINE_SYSTEM_DEFAULT_ELEMENTS 2 !"`, define que o sistema tem como padrão de referência a entalpia de referência definida para os elementos do banco de dados. Caso se deseje alterar este padrão de referência, pode-se alterar o número no comando, alterando para a entropia de referência ou para a energia livre de referência.

O comando `DATABASE_INFORMATION` define um conjunto de informações sobre o banco de dados, ou seja, através deste comando o programa permite que seja feita uma pequena descrição sobre o banco de dados para que quando este for definido, o usuário final tenha conhecimento dos autores, dos intervalos de validade do banco, das características específicas do banco de dados.

3.4.6 Referências do banco de dados

As referências dos parâmetros e funções do banco de dados podem ser descritas no banco de dados através do comando "LIST_OF_REFERENCES", indicando um número para referência, REFxxx, onde xxx é o número da referência, colocada entre a descrição da temperatura final do parâmetro ou função e o sinal "!" que indica o final da sentença:

```
PARAMETER G(CO_LIQUID,CO,NI,S;0) 298.15 -13.3363; 6000.00 N REF01 !
```

3.4.7 Formatação do banco de dados

O banco de dados deve seguir uma formatação que segue um único princípio, para os bancos de dados seqüenciais: Nenhuma chamada de função, elemento ou fase deve ser realizada antes da definição deste(a). Assim, uma das possíveis seqüências possíveis é sugerida bem como apresentada na tabela 3.6.

A seqüência de entradas no banco de dados é:

- a) Definição dos elementos
- b) Definição das espécies (necessárias somente quando da descrição de fases gasosas ou que se utilizem modelos como o modelo quase-químico, modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye, modelo iônico)
- c) Definição do tipo do banco de dados (TYPE_DEFINITION)
- d) Definição do sistema de referência (DEFINE_SYSTEM_DEFAULT)
- e) Definição das informações do banco de dados
- f) Definição das funções
- g) Definição das fases
- h) Definição dos parâmetros de energia livre por fase
- i) Definição das referências do banco de dados

Tabela 3.6: Exemplo de formatação de banco de dados

a)	ELEMENT CR BCC(A2) 5.1996E+01 0.0000E+00 5.6450E+00! ELEMENT CU FCC(A1) 6.3546E+01 0.0000E+00 7.9230E+00!
b)	
c)	TYPE DEFINITION % SEQ *!
d)	DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 ! DEFAULT_COMMAND DEF SYS ELEMENT CO !
e)	DATABASE_INFO "" BASE TC-Co Dilute Solutions, version 09-22-04" ELEMENTS : AL, AS, AU, CO, CR, CU' !
f)	FUNCTION F885T 298.14 -7270.44663+122.211569*T-23.3144*T*LN(T) -.00271613*T**2+11599.85*T**(-1); 1090.00 Y -10454.916+163.457957*T-29.21604*T*LN(T); 1200.00 N !
g)	PHASE CO_LIQUID:L % 1 1.0 ! CONSTITUENT CO_LIQUID:L :AL,AS,AU,CO%,CR,CU : !
h)	\$ PARAMETER = G(CO_LIQUID,XX;0) = M(j) + FUNCTION + G(LIQ,XX) PARAMETER G(CO_LIQUID,AL,CO;0) 298.15 -35.5241*T; 6000.00 N REF01 ! PARAMETER G(CO_LIQUID,AL,C,CO;0) 298.15 -19.4422*T; 6000.00 N REF01 !
i)	LIST_OF_REFERENCES NUMBER SOURCE REF0 'SLAG DATABASE FROM IRSID, V.N VERSION, 1997' REF01 'SIGWORTH AND ELLIOTT Metal. Soc. of CIM, annual vol. 1977,pp.104-110' !

4.0 Modelagem do Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$

O estudo da termodinâmica dos sistemas óxidos é de suma importância para a avaliação das reações metal/escória, bem como, para a previsão de inclusões não-metálicas nos diferentes processos de fabricação dos aços.

As inclusões não-metálicas são produtos inevitáveis na metalurgia dos aços e têm efeito significativo sobre diversas propriedades, tais como resistência a fadiga, ductilidade, resistência à corrosão, entre outras ⁽⁶⁷⁾. Observa-se também que as inclusões não-metálicas podem alterar a seqüência de transformações de fases dos aços, especialmente aquelas associadas à decomposição da austenita ^(68; 69; 70). Estas alterações podem ser aproveitadas favoravelmente em vários tipos de metal depositado por solda, na nucleação maciça de ferrita acicular e eventualmente, na produção de produtos *near-net-shape*, com espessuras muito finas.

A termodinâmica computacional é uma ferramenta útil na obtenção do conhecimento de quais inclusões precipitam no aço, em função da composição química e da temperatura segundo um conjunto de informações, como demonstrado anteriormente ^(71; 72; 73). No entanto, para que a termodinâmica computacional possa ser uma ferramenta efetiva é necessário dispor de bancos de dados termodinâmicos que descrevam as propriedades termodinâmicas das fases em questão, em função da composição química e da temperatura.

Para se realizar a descrição termodinâmica das fases óxidas existem diversos modelos termodinâmicos, dos quais três deles se destacam em função de habilidades específicas para descrição das fases: o modelo iônico, o modelo de sub-reticulados (Compound Energy Model - CEM) e o modelo de Kappor-Frohberg-Gaye (KFG). Os modelos CEM e iônico se destacam por possibilitarem a descrição de fases líquidas e sólidas, enquanto que o modelo de KFG descreve somente a fase líquida. Diversas otimizações são apresentadas na literatura para sistemas óxidos. Estas otimizações contemplam características específicas de cada modelo, entretanto, não se verifica um trabalho que contemple a análise das diferenças entre os enfoques e limitações dos modelos CEM, iônico e KFG na otimização de sistemas óxidos. Neste trabalho será apresentada a modelagem do sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ realizada com a

fase líquida modelada pelo modelo KFG e as fases sólidas modeladas com o CEM no item 4.1. Deste trabalho verificou-se que a superfície liquidus ternária não foi descrita com eficiência, possivelmente dada a ausência da descrição da solubilidade das fases sólidas e a algumas restrições do modelo KFG. Assim no item 4.2 serão apresentadas as modelagens do sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com os modelos KFG, CEM e Iônico com a descrição da solubilidade das fases sólidas. Este trabalho não está concluído, visto que ainda falta a realização da descrição dos sistemas pseudo-binários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e MnO-TiO_2 seguindo-se a mesma linha do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, de modo a possibilitar a correta descrição do sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$.

4.1 Modelagem do Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ com modelo KFG

Segundo Morita et al. ⁽⁷⁴⁾, o sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$, não apresenta fases pseudo-ternárias, com exceção à fase líquida. Assim o estudo deste sistema pode ser simplificado aos sistemas pseudo-binários que o constituem. Com base neste conceito, apresenta-se a seguir a descrição dos sistemas pseudo-binários que constituem este sistema pseudo-ternário, isto é, os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e MnO-TiO_2 .

O sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^(75; 76; 77; 78; 78; 79) é composto pelas fases: líquida (SLAG), alumina (Al_2O_3), rutilo (TiO_2) e pela fase intermediária $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. O sistema pseudo-binário MnO-TiO_2 ^(80; 81; 82; 83; 77; 84; 85; 86) é composto pelas fases: líquida (SLAG), MnO, Rutilo (TiO_2) e pelas fases intermediárias MnO-TiO_2 e 2MnO-TiO_2 . O sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ ^(87; 88; 77; 89) é composto pelas fases: líquida (SLAG), alumina (Al_2O_3), MnO e pela fase intermediária $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$. Na tabela 4.1 apresentam-se as transformações invariantes de cada sistema pseudo-binário.

O sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ já foi otimizado por Gaye et al. ⁽⁴⁸⁾, apresentando sua descrição completa no banco de dados SLAG ⁽⁵⁾. O cálculo do diagrama de equilíbrio pseudo-binário deste sistema apresenta, entretanto, inconsistências com relação aos dados atuais apresentados na literatura ^(88; 87). O patamar eutético do canto rico em Al_2O_3 e o ponto de fusão congruente da fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ apresentam valores próximos para a temperatura e a composição. A

literatura ^(88; 87; 6), no entanto, apresenta valores diferentes para estas transformações invariantes, tabela 4.1.

Tabela 4.1: Transformações invariantes pseudo-binárias do sistema Al_2O_3 -MnO-TiO₂ (resfriamento) ⁽²⁵⁾.

Invariante	X_i^*	T(°C)	Sistema
Fusão (TiO ₂ → SLAG)	0.000	1841	Al_2O_3 -TiO ₂
Eutético (SLAG → TiO ₂ + Al_2O_3 ·TiO ₂)	0.156	1700	
Fusão Congruente (Al_2O_3 ·TiO ₂ → SLAG)	0.500	1860	
Eutetóide (Al_2O_3 + TiO ₂ → Al_2O_3 ·TiO ₂)	0.500	1283	
Eutético (SLAG → Al_2O_3 + Al_2O_3 ·TiO ₂)	0.556	1843	
Fusão (Al_2O_3 → SLAG)	1.000	2053	
Fusão (MnO → SLAG)	0.000	1844	MnO-TiO ₂
Eutético (SLAG → MnO + 2MnO·TiO ₂)	0.270	1410	
Fusão Congruente (2MnO·TiO ₂ → SLAG)	0.333	1420	
Eutético (SLAG → 2MnO·TiO ₂ + MnO·TiO ₂)	0.420	1385	
Fusão Congruente (MnO·TiO ₂ → SLAG)	0.500	1410	
Eutético (SLAG → TiO ₂ + MnO·TiO ₂)	0.565	1370	
Fusão (TiO ₂ → SLAG)	1.000	1841	Al_2O_3 -MnO
Fusão (Al_2O_3 → SLAG)	1.000	2053	
Eutético (SLAG → Al_2O_3 + Al_2O_3 ·MnO)	0.667	1765	
Fusão Congruente (Al_2O_3 ·MnO → SLAG)	0.500	1835	
Eutético (SLAG → MnO + Al_2O_3 ·MnO)	0.220	1535	
Fusão (MnO → SLAG)	0.000	1844	

Estes sistemas pseudo-binários já foram otimizados anteriormente utilizando-se o mesmo modelo ^(24; 72; 73). Os sistemas Al_2O_3 -TiO₂ e MnO-TiO₂, não apresentam descrição da fase líquida, do rutilo e dos compostos intermediários. Os dados termodinâmicos utilizados para os compostos intermediários são provenientes do SSUB. A descrição do rutilo foi recentemente modificada por Siqueira ⁽⁸⁹⁾ e será utilizada neste trabalho. Siqueira ⁽⁸⁹⁾ corrigiu o ponto de fusão do rutilo, atualizando a descrição já existente no banco de dados termodinâmicos SSUB3 ^(90; 65).

Para otimização do sistema pseudo-ternário Al_2O_3 -MnO-TiO₂, foram empregados também dados de atividade química (pseudo-binários e pseudo-ternários), transformações invariantes dos sistema pseudo-binários e dados da superfície liquidus (experimentais e obtidos graficamente). Na tabela 4.2 são apresentados os dados empregados na otimização de modo qualitativo. A escolha dos dados experimentais seguiu o procedimento proposto por Ferro et al ⁽⁶²⁾.

Tabela 4.2: Dados empregados na otimização do sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$

Invariantes	Sistema(s)	Nº	Qualidade
Transf. invariantes	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	3	Experimental
Transf. invariantes	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	4	Experimental
Transf. invariantes	MnO-TiO_2	5	Experimental
Liquidus	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	35	Experimental e Gráfica
Liquidus	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	15	Gráfica
Liquidus	MnO-TiO_2	11	Experimental
Liquidus	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$	41	Experimental
Atividade Química	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	34	Experimental
Atividade Química	MnO-TiO_2	62	Experimental
Atividade Química	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$	43	Experimental

A descrição termodinâmica das fases foi obtida dos bancos de dados termodinâmicos SSUB3⁽⁶⁵⁾ e SLAG⁽⁵⁾. Quando existente no banco de dados termodinâmicos SLAG, a descrição da fase foi utilizada. Dada a inexistência da descrição do rutilo (TiO_2) e suas fases intermediárias ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$, $2\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$ e $\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$) do pseudo-ternário estudado no banco de dados SLAG, a descrição utilizada para estas fases foi obtida do banco de dados SSUB3. Verificou-se em trabalhos anteriores^(71; 24; 72; 73), que as fases intermediárias não apresentam uma descrição compatível com os invariantes dos sistemas abordados. Deste modo, optou-se por realizar uma correção na parcela entálpica da energia livre destas fases, possibilitando assim a convergência dos cálculos.

Em relação à fase intermediária $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$, faz-se necessária uma observação referente ao uso de duas variáveis em sua descrição. Esta fase possui um limite de estabilidade inferior denotado por um patamar eutetóide. Este limite inferior pode ser corrigido segundo dois métodos. O primeiro reside na otimização completa da função aplicando-se duas parcelas em sua correção. Estas parcelas devem consistir de uma parcela entálpica e de uma parcela entrópica. O segundo método reside no uso de duas variáveis referentes às parcelas entálpicas, colocando-se uma variável antes da temperatura do patamar eutetóide e uma após a temperatura do patamar eutetóide, realizando assim uma partição na função de energia livre do composto intermediário. A principal diferença entre estes métodos relaciona-se à precisão dos dados experimentais empregados⁽⁷¹⁾. Quando se utiliza o primeiro método, supõe-se que os dados utilizados sejam precisos o suficiente para determinação da parcela entrópica. O segundo método necessita de uma precisão menor dos dados experimentais, visto que

é mais comum a medida da entalpia de um sistema à sua entropia, sendo este o método escolhido.

Verificou-se durante as otimizações que os parâmetros termodinâmicos obtidos por Gaye et al ⁽⁴⁸⁾ para a descrição do sistema Al₂O₃-MnO não possibilitam a obtenção das transformações invariantes do diagrama de equilíbrio pseudo-binário da literatura (88; 87; 6). Eles obtiveram -7200 cal/mol e -3200 cal/mol para os parâmetros ${}^0W_{AlMn}^{SLAG}$ e ${}^0E_{Al_2O_3,MnO}^{SLAG}$, respectivamente. Deste modo, os valores dos parâmetros obtidos por Gaye et al ⁽⁴⁸⁾ foram re-otimizados, colocando-se estes como variáveis iniciais. Vale mencionar que os autores estavam preocupados com a otimização do líquido e a sua consistência com todo o banco de dados desenvolvido.

A otimização foi realizada com auxílio do programa PARROT, seguindo-se o procedimento apresentado no item 3.3 deste texto.

Tabela 4.3: Parâmetros termodinâmicos para descrição do sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂

Parâmetros Termodinâmicos (J/mol)				Ref
${}^0G_{Al_2O_3}$	${}^0G_{MnO}^{MnO}$	${}^0W_{Al_2O_3}^{SLAG}$	${}^0W_{MnO}^{SLAG}$	(48)
${}^0G_{TiO_2} - H_{Ti}^{298} - 2 \cdot H_{1/2O_2}^{298} = -GI_{TiO_2}$		${}^0W_{TiO_2}^{SLAG} - 2 \cdot H_{Ti}^{298} - H_{1/2O_2}^{298} = +GS_{TiO_2}$		Desenvolvidos neste trabalho
${}^0G_{Al_2O_3,MnO} - 2H_{Al}^{298} - 4 \cdot H_{1/2O_2}^{298} - 2 \cdot H_{Mn}^{298} = -GI_{Al_2O_3} - GI_{MnO} + V_{10} \cdot CALI + 2.8 \cdot CALI \cdot T$				
${}^0G_{Al_2O_3,TiO_2} - 2H_{Al}^{298} - 5 \cdot H_{1/2O_2}^{298} - H_{Ti}^{298} = +F830T + V_{30} \cdot CALI \quad 298.15K < T < 1556K$ $= +F830T + V_{31} \cdot CALI \quad 1556K < T < 6000K$				
${}^0G_{MnO,TiO_2} - H_{Mn}^{298} - 3 \cdot H_{1/2O_2}^{298} - H_{Ti}^{298} = +F12584T + V_{20} \cdot CALI^{vi}$				
${}^0G_{2MnO,TiO_2} - 2H_{Mn}^{298} - 4 \cdot H_{1/2O_2}^{298} - H_{Ti}^{298} = +F12625T + V_{21} \cdot CALI$				
${}^0W_{AlMn}^{SLAG} - 2 \cdot H_{Al}^{298} - 3 \cdot H_{Mn}^{298} - 6 \cdot H_{1/2O_2}^{298} = +GS_{Al_2O_3} + 3 \cdot GS_{MnO} + V_{11} \cdot CALI + V_{12} \cdot CALI \cdot X_{Al_2O_3}$				
${}^0E_{Al_2O_3,MnO}^{SLAG} = +V_{13} \cdot CALI + V_{14} \cdot CALI \cdot X_{Al_2O_3}$				
${}^0W_{TiAl}^{SLAG} - 3 \cdot H_{Ti}^{298} - 4 \cdot H_{Al}^{298} - 12 \cdot H_{1/2O_2}^{298} = +3 \cdot GS_{TiO_2} + 2 \cdot GS_{Al_2O_3} + V_{32} \cdot CALI + V_{33} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$				
${}^0E_{TiO_2,Al_2O_3}^{SLAG} = +V_{34} \cdot CALI + V_{35} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$				
${}^0W_{TiMn}^{SLAG} - H_{Ti}^{298} - 2 \cdot H_{Mn}^{298} - 4 \cdot H_{1/2O_2}^{298} = +GS_{TiO_2} + 2 \cdot GS_{MnO} + V_{22} \cdot CALI + V_{23} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$				
${}^0E_{TiO_2,MnO}^{SLAG} = +V_{24} \cdot CALI + V_{25} \cdot CALI \cdot X_{TiO_2}$				
$GS_{TiO_2} = -GI_{TiO_2} + 66944 - 31.338 \cdot T$				(89)

^{vi} As funções F830T, F12584T e F12565T foram obtidas do SSUB3 ⁽⁶⁵⁾.

Na tabela 4.3 são apresentados os parâmetros termodinâmicos otimizados para a descrição do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$. Uma lista dos demais parâmetros é apresentada no início da tabela, sendo que estes parâmetros são apresentados no apêndice V-C. Na tabela 4.4 são apresentados os valores obtidos para as variáveis dos parâmetros otimizados.

Os compostos intermediários necessitaram de correções entálpicas para a ajuste de suas temperaturas de fusão congruente. Com exceção do composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$, cuja descrição é proveniente do banco de dados SLAG, as correções efetuadas foram inferiores a 4500 cal/mol. Este valor representa uma correção inferior a 5% da energia livre dos compostos. Verificou-se que a fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$, a qual foi otimizada a partir da descrição de Gaye et al ⁽⁴⁸⁾, apresentou uma variação em relação ao parâmetro proposto por Gaye et al. de 12437cal/mol. Este valor, embora elevado, pode ser justificado em função do ponto de fusão congruente desta fase antes da otimização estar deslocado em cerca de 200°C.

Tabela 4.4: Variáveis calculadas na otimização

Parâmetro	Variável	Valor [cal/mol]	Parâmetro	Variável	Valor [cal/mol]
${}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}}$	V_{10}	-23837	${}^0E_{\text{TiO}_2\text{.MnO}}^{\text{SLAG}}$	V_{24}	-5948
${}^0W_{\text{AlMn}}^{\text{SLAG}}$	V_{11}	+56309	${}^0E_{\text{TiO}_2\text{.MnO}}^{\text{SLAG}}$	V_{25}	-766
${}^0W_{\text{AlMn}}^{\text{SLAG}}$	V_{12}	-8607	${}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{.TiO}_2}$	V_{30}	+8.8
${}^0E_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}}^{\text{SLAG}}$	V_{13}	-6931	${}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{.TiO}_2}$	V_{31}	-4422
${}^0E_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}}^{\text{SLAG}}$	V_{14}	+5314	${}^0W_{\text{TIAL}}^{\text{SLAG}}$	V_{32}	-23837
${}^0G_{\text{MnO.TiO}_2}$	V_{20}	-438	${}^0W_{\text{TIAL}}^{\text{SLAG}}$	V_{33}	-1278
${}^0G_{2\text{MnO.TiO}_2}$	V_{21}	+1750	${}^0E_{\text{TiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3}^{\text{SLAG}}$	V_{34}	-7541
${}^0W_{\text{TlMn}}^{\text{SLAG}}$	V_{22}	-11288	${}^0E_{\text{TiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3}^{\text{SLAG}}$	V_{35}	+4094
${}^0W_{\text{TlMn}}^{\text{SLAG}}$	V_{23}	+750			

No sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ cujos parâmetros foram re-otimizados, os valores estão apresentados na tabela 4.4. Gaye et al ⁽⁴⁸⁾., não consideraram as contribuições ligadas a composição para estes parâmetros, as quais foram também avaliadas neste trabalho.

Na tabela 4.5 apresentam-se os valores obtidos para as transformações invariantes dos sistemas pseudo-binários, calculados com os dados das tabelas 4.3 e

4.4. Verifica-se que, com exceção às transformações eutéticas, os resultados são coerentes com a literatura, com desvio em torno de 2%.

Tabela 4.5: Transformações invariantes pseudo-binárias otimizadas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ (resfriamento)

Sistema	Reação	T [K]			X*		
		Exp.	Calc.	Dif. (%)	Exp.	Calc.	Dif. (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	$\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$	2116	2092	1.1	0.44	0.39	11.4
	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	2133	2121	0.6	0.50	0.50	0
	$\text{SLAG} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$	1973	1967	0.3	0.84	0.77	8.3
	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	1556	1553	0.2	0.50	0.50	0
MnO-TiO_2	$\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + 2\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$	1683	1687	-0.3	0.27	0.3264	-20.9
	$2\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	1693	1687	0.4	0.33	0.3333	-1
	$2\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2 + \text{MnO}\cdot\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	1658	1663	-0.3	0.42	0.42	0
	$2\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SLAG}$	1683	1683	0	0.50	0.50	0
	$\text{SLAG} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$	1643	1643	0	0.57	0.61	-7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	$\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$	2038	2004	1.7	0.67	0.66	1.5
	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$	2108	2093	0.7	0.50	0.50	0
	$\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$	1808	1829	-1.2	0.22	0.23	-4.5

*óxido de maior valência

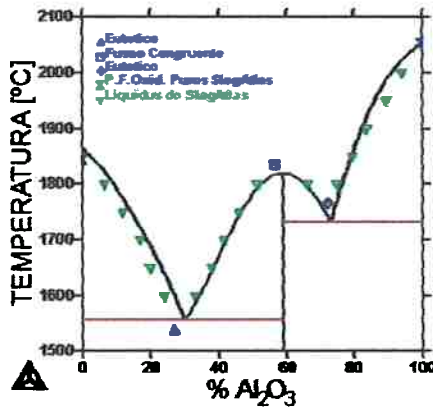


Figura 4.1: Diagrama pseudo-binário para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ calculado com os dados otimizados.

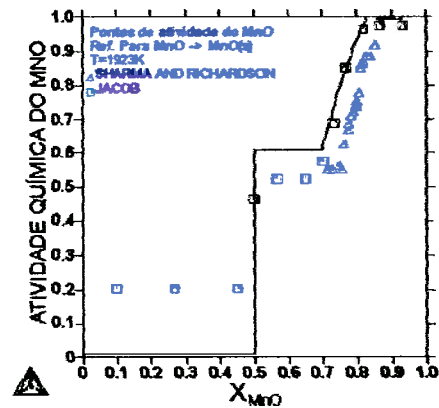


Figura 4.2: Diagrama calculado de atividade química do MnO, a 1923K com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$ do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$

Nas figuras 4.1 e 4.2 apresentam-se os diagramas de equilíbrio de fases pseudo-binário para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ e de atividade química a 1923K para o MnO, com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$. Verifica-se que as transformações invariantes calculadas estão consistentes com os pontos experimentais. Na figura 4.2 observa-se que a otimização

dos dados de atividade química não foram satisfatórios para concentrações inferiores a 50%at. de MnO.

Nas figuras 4.3 e 4.4 apresentam-se os diagramas de fases pseudo-binário para o sistema MnO-TiO₂ e de atividade química a 1800K para o MnO, com referência ao MnO_(s). Verifica-se que as transformações invariantes calculadas são coerentes com os pontos experimentais. No entanto, observa-se que o ponto eutético relativo a reação $SLAG \rightarrow MnO + 2MnO.TiO_2$ encontra-se deslocado em cerca de 5%at. Para efetuar-se a correção deste ponto eutético pode-se adicionar um termo entrópico ao parâmetro de energia livre da fase 2MnO.TiO₂. No entanto, a adição deste termo não é justificada em função dos poucos dados termoquímicos disponíveis na literatura para esta fase. Na figura 4.4 verifica-se que o ajuste dos dados de atividade está coerente com a literatura (84; 83).

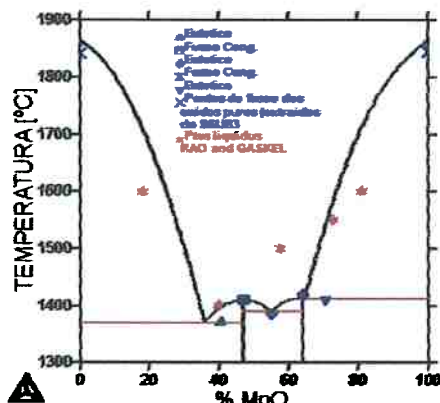


Figura 4.3: Diagrama pseudo-binário para o sistema MnO-TiO₂ calculado com os dados otimizados.

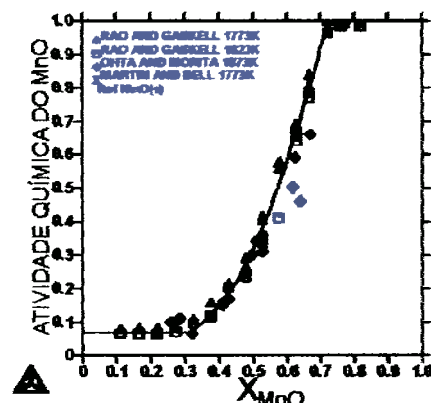


Figura 4.4: Diagrama de atividade do MnO calculado a 1800K com referência ao MnO_(s) (sistema MnO-TiO₂).

A composição do ponto eutético do canto rico em Al₂O₃ do sistema Al₂O₃-TiO₂, apresentado na figura 4.5 apresenta um erro de 11,4% em relação ao apresentado na literatura. Entretanto, não há um consenso da composição deste invariante na literatura (91; 87) indicando que ele deve ser melhor estudado em trabalhos experimentais específicos.

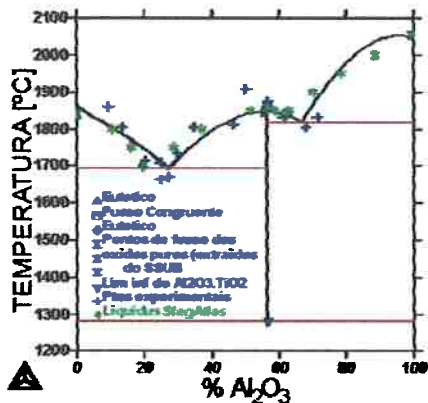


Figura 4.5: Diagrama de equilíbrio de fases pseudo-binário calculado do sistema Al_2O_3 - TiO_2 .

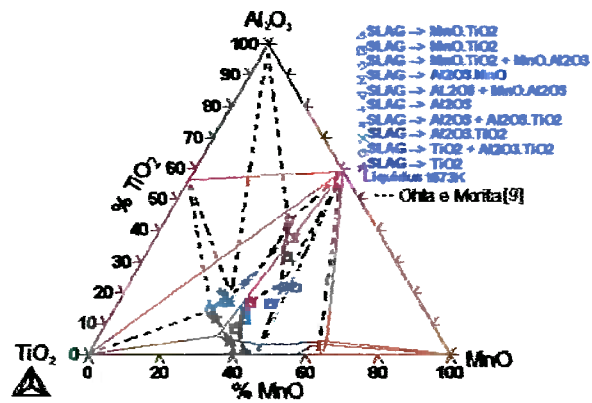


Figura 4.6: Isotherma de 1400°C pseudo-ternária calculada para o sistema Al_2O_3 - MnO - TiO_2 .

Verifica-se nas figuras 4.6 e 4.7 que o ajuste da liquidus pseudo-ternária não é coerente com os dados da literatura ⁽⁷⁴⁾. No entanto, na figura 4.8 verifica-se que o ajuste dos pontos de atividade pseudo-ternários estão coerentes com os dados da literatura ⁽⁷⁴⁾.

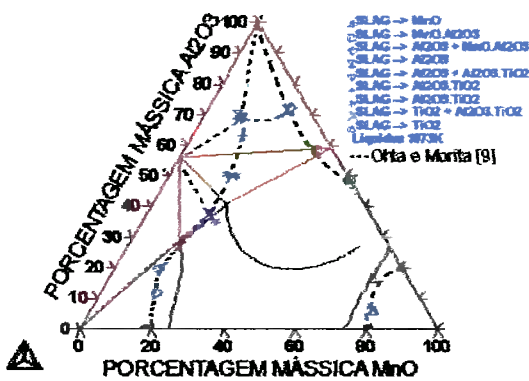


Figura 4.7: Isotherma de 1600°C pseudo-ternária calculada para o sistema Al_2O_3 - MnO - TiO_2 .

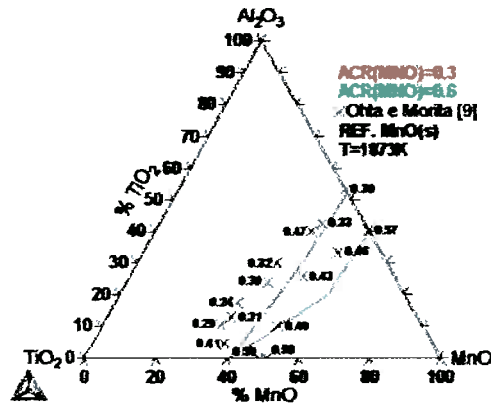


Figura 4.8: Curvas de isoatividade para o sistema Al_2O_3 - MnO - TiO_2 a 1600°C com referência ao $MnO(s)$.

Verificou-se que a otimização do sistema Al_2O_3 - MnO - TiO_2 está coerente com os dados da literatura, exceto pela superfície liquidus ternária. O ajuste das transformações invariantes pseudo-binárias através de uma otimização com dados pseudo-ternários mostrou-se vantajosa, obtendo-se um bom ajuste dos pontos de atividade pseudo-ternários e pseudo-binários.

As correções que foram efetuadas nas descrições das fases provenientes do banco de dados SSUB3 mostraram-se coerentes e perfeitamente justificáveis. Os dados termodinâmicos de Gaye et al., para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ foram atualizados provendo uma maior coerência com os dados atuais disponíveis na literatura. A correção dos desvios verificados nos pontos eutéticos do sistema pseudo-binário MnO-TiO_2 pode ser realizada facilmente através da adição de termos de correção entrópicos às descrições das fases MnO.TiO_2 e 2MnO.TiO_2 , como realizado por Siqueira⁽⁸⁹⁾. No entanto, esta análise não apresenta consistência termodinâmica em função dos poucos dados termoquímicos disponíveis para estes compostos.

Um dos meios de se elevar a coerência entre a superfície liquidus experimental (Ohta et Morita⁽⁷⁴⁾) e a superfície liquidus calculada é através da inserção da descrição da solubilidade das fases sólidas e a possibilidade de uma melhor descrição do líquido. O modelo de KFG utilizado para descrever o líquido não permite a descrição de parâmetros de interação ternários e limita alguns cálculos em sistemas que apresentem óxidos de valências diferentes como os sistemas pseudo-binários que compõe o sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$: Al^{3+} e Mn^{2+} e Ti^{4+} .

No item a seguir (4.2) será apresentada a modelagem termodinâmica do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com o modelo iônico. Esta modelagem foi realizada com o intuito de eliminar algumas das variáveis tidas como limitações da modelagem do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$, como a descrição da solubilidade e a restrição a existência de parâmetros ternários no líquido. Porém, para que estas variáveis sejam efetivamente avaliadas é necessário que o mesmo trabalho que será apresentado no item a seguir seja realizado nos demais sistemas pseudo-binários do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$.

4.2 Modelagem do Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com solubilidade utilizando-se o modelo iônico

O sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ é constituído pelas fases Al_2O_3 , MnO , líquida (SLAG) e pelo espinélio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ ⁽⁶⁾. Estas fases se distribuem no diagrama de equilíbrio pseudo-binário segundo a figura 4.9.

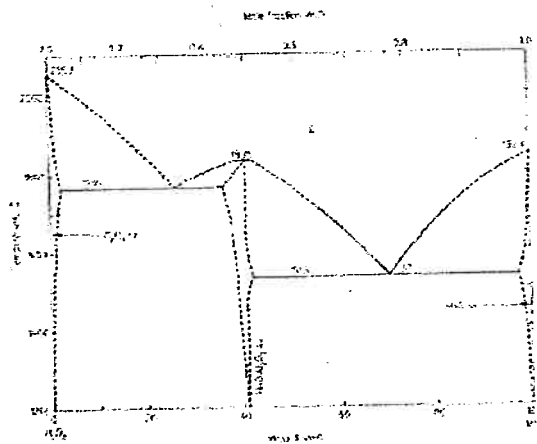


Figura 4.9: Diagrama de equilíbrio pseudo-binário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$. Extraído de (6)

Como apresentado na figura 4.9, este sistema apresenta duas transformações invariantes eutéticas e um ponto fusão congruente, como apresentado na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Transformações invariantes do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ (6)

Transformação Invariante	Reação	X(MnO)	T[°C]
Fusão Congruente	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SLAG}$	0.000	2053
Eutético	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$	0.220	1765
Fusão Congruente	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$	0.500	1835
Eutético	$\text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$	0.667	1535
Fusão Congruente	$\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$	1.000	1844

4.2.1 Modelagem das Fases do sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$

Neste item será apresentado o desenvolvimento da descrição termodinâmica de cada uma das fases sólidas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ utilizando-se o Modelo Iônico. A modelagem destas fases é realizada com base na possibilidade de cada uma das fases aceitar ou não os compostos com solubilidade que a pertencem, isto é, a solubilidade no Modelo Iônico é descrita pela capacidade de uma dada fase descrever um composto neutro, porém, não estequiométrico. Esta afirmação será mais facilmente entendida nos itens seguintes.

4.2.1.1 Fase Al_2O_3

A fase Al_2O_3 pode ser facilmente descrita quando estequiométrica utilizando-se dois sub-reticulados sendo um deles catiônico e um aniônico. Nesta descrição, tem-se um sub-reticulado composto pelo cátion Al^{3+} e um sub-reticulado composto pelo ânion O^{2-} , isto é: $(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$. Desta descrição pode-se aplicar os princípios apresentados no item 2.2, verifica-se que esta fase somente é neutra na composição estequiométrica. Do item 3.3, verifica-se que a função F781T do banco de dados SSUB é a função que descreve a energia livre deste composto estequiométrico. Deste modo a energia livre desta fase é dada pela equação 4.1.

$${}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = +F781T \quad \text{Equação 4.1}$$

Porém, verifica-se que esta fase apresenta solubilidade de 3.4% at. de MnO na temperatura do patamar eutético (1765°C), como apresentado na figura 4.10.

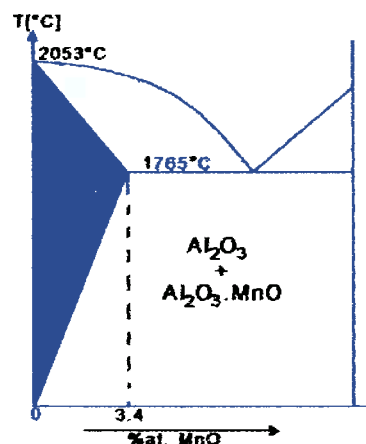


Figura 4.10: Solubilidade da fase Al_2O_3 no sistema pseudobinário Al_2O_3 -MnO.

Verificando-se esta solubilidade inicia-se o processo de adaptação da descrição da fase Al_2O_3 adicionando-se a solubilidade de MnO a esta fase. Como uma primeira tentativa pode-se simplesmente adicionar o cátion Mn^{2+} ao primeiro sub-reticulado desta fase, e avaliar se com esta mudança esta fase descreve a solubilidade de 3.4% at. MnO.

Para avaliar-se a solubilidade devemos calcular inicialmente a correspondência entre os 3.4% at. MnO solúveis e o composto neutro que é formado neste ponto, isto é,

temos uma mistura de 96.6% Al_2O_3 e 3.4% MnO os quais produzem o composto $\text{Al}_{1.932}\text{Mn}_{0.034}\text{O}_{2.932}$, correspondendo as frações atômicas $X_{\text{Al}}=0.394$, $X_{\text{Mn}}=0.007$ e $X_{\text{O}}=0.599$.

Em uma segunda etapa pode-se analisar a equação de neutralidade da fase. Considerando a fase $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-})_3$, verificam-se as espécies $(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ e $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-})_3$. A primeira espécie é eletricamente neutra, porém, a segunda espécie apresenta carga elétrica (-2), ou seja, não é neutra. A equação de neutralidade elétrica apresentada anteriormente consiste de um balanço de cargas elétricas e frações de sítios como apresentado na equação 4.2.

$$[2 \cdot (3 \cdot y_{\text{Al}}^+ + 2 \cdot y_{\text{Mn}}^+)] + [2 \cdot (-2 \cdot y_{\text{O}}^-)] = 0 \quad \text{Equação 4.2}$$

Porém, devem ser consideradas as equações constitutivas, apresentadas na equação 4.3, as quais estão relacionadas à descrição termodinâmica da fase.

$$\begin{aligned} y_{\text{Al}}^+ + y_{\text{Mn}}^+ &= 1 \rightarrow y_{\text{Mn}}^+ = 1 - y_{\text{Al}}^+ \\ y_{\text{O}}^- &= 1 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.3}$$

Unindo-se as equações 4.2 e 4.3, verifica-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.4.

$$y_{\text{Al}}^+ = 1 \quad \text{Equação 4.4}$$

Como a fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado é unitária, verifica-se que esta descrição da fase não permite a estabilidade de outro composto que não seja a Al_2O_3 estequiométrica, concluindo-se, portanto, que esta descrição não representa a solubilidade de MnO desta fase.

Como alternativa pode-se adicionar lacunas ao segundo sub-reticulado desta fase, isto é, a fase passaria a ser: $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$. Esta fase então passa a descrever as espécies $(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, $(\text{Al}^{3+})_2(\text{Va})_3$, $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-})_3$ e $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Va})_3$. Destas espécies a única neutra é a $(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ que representa a alumina estequiométrica. Pode-se então calcular a equação de neutralidade elétrica e verificar se o composto com solubilidade de MnO existe nesta descrição. Na equação 4.5 apresenta-se a equação de neutralidade elétrica em sua forma completa.

$$[2 \cdot (3 \cdot y_{\text{Al}}^+ + 2 \cdot y_{\text{Mn}}^+)] + [2 \cdot (-2 \cdot y_{\text{O}}^- + 0 \cdot y_{\text{Va}}^-)] = 0 \quad \text{Equação 4.5}$$

Na equação 4.6 apresentam-se as equações constitutivas para a fase Al_2O_3 descrita segundo $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$.

$$\begin{aligned} y'_{\text{Al}} + y'_{\text{Mn}} &= 1 \rightarrow y'_{\text{Mn}} = 1 - y'_{\text{Al}} \\ y''_{\text{O}} + y''_{\text{Va}} &= 1 \rightarrow y''_{\text{O}} = 1 - y''_{\text{Va}} \end{aligned} \quad \text{Equação 4.6}$$

Substituindo-se as equações constitutivas (equação 4.6) na equação de neutralidade elétrica (equação 4.5), obtém-se a equação 4.7, a qual representa os pontos de neutralidade elétrica desta fase.

$$y'_{\text{Al}} + 3 \cdot y''_{\text{Va}} = 1 \quad \text{Equação 4.7}$$

A equação 4.7 pode ser representada graficamente em um diagrama de fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado em função da fração de sítios de lacunas no segundo sub-reticulado, como apresentado na figura 4.11.

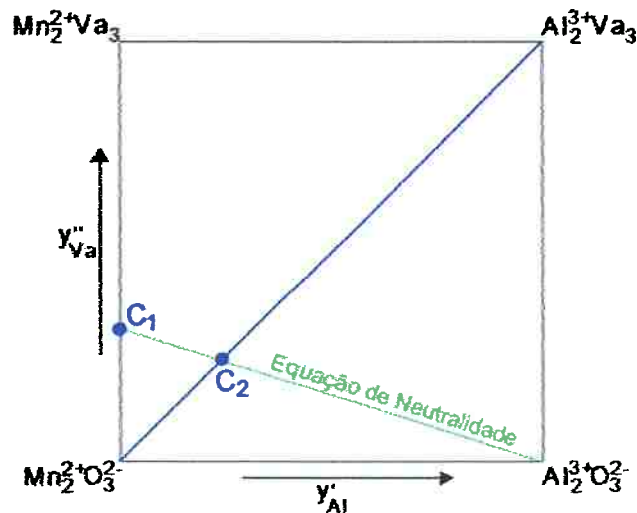


Figura 4.11: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase Al_2O_3 com modelo $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$.

Como meio de verificar se o composto com solubilidade é descrito por este modelo, pode-se calcular as frações de sítios de lacunas e de íons Al^{3+} e verificar se a equação de neutralidade elétrica é satisfeita. O cálculo de fração de lacunas é realizado segundo a equação 4.8 e o de fração de sítios de Al^{3+} segundo a equação 4.9.

$$\begin{aligned} X_{\text{O}} &= \frac{3 \cdot y''_{\text{O}}}{2 + 3 \cdot (1 - y''_{\text{Va}})} = 0.599 \rightarrow 3 \cdot y''_{\text{O}} = 0.599 \cdot (2 + 3 \cdot y''_{\text{O}}) \\ \rightarrow y''_{\text{O}} &= 0.995 \quad e \quad y''_{\text{Va}} = 0.005 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.8}$$

$$X_{Al} = \frac{2 \cdot y_{Al}}{2 + 3 \cdot (1 - y_{Va})} = 0.394 \rightarrow y_{Al} = 0.984 \quad \text{Equação 4.9}$$

Dos dados das equações 4.8 e 4.9 pode-se verificar a equação de neutralidade elétrica segundo a equação 4.10.

$$y_{Al} + 3 \cdot y_{Va} = 1 \Leftrightarrow 0.984 + 3 \cdot 0.005 = 1.00 \quad \text{Equação 4.10}$$

Verificando-se que a equação de neutralidade elétrica é satisfeita, conclui-se que esta descrição atende a solubilidade de 3.4% at. de MnO nesta fase. Então, pode-se calcular os parâmetros de energia livre desta fase. Como são necessários quatro parâmetros de energia livre, considerando-se que a descrição prevê quatro espécies, pode-se simplificar o cálculo dos parâmetros estabelecendo-se correlações entre estes. Para o estabelecimento destas correlações admitem-se dois compostos neutros indicados na figura 4.11 pelos pontos C₁ e C₂.

O composto C₁ está entre os compostos (Mn²⁺)₂(Va)₃ e (Mn²⁺)₂(O²⁻)₃. Neste composto verifica-se que a fração de sítios de Al³⁺ no primeiro sub-reticulado é nula. Utilizando-se a equação de neutralidade elétrica, verifica-se que a fração de lacunas do segundo sub-reticulado vale 1/3. Com a determinação destas frações pode-se calcular a estequiometria do composto segundo:

$$C_1 = \frac{1}{3}(Mn_2^{2+}Va_3) + \frac{1}{3}(Mn_2^{2+}O_3^{2-}) = 2(Mn_1^{2+}O_1^{2-})$$

Assim, verifica-se que o composto C₁ é equivalente ao óxido MnO, porém, com estrutura cristalina da Al₂O₃. Como há uma mudança de estrutura cristalina adiciona-se o parâmetro ΔG₁ para compensar esta mudança. Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo a equação 4.11.

$$G_{C_1} = 2 \cdot G_{MnO}^{MnO} + \Delta G_1 \quad \text{Equação 4.11}$$

Pode-se também calcular a energia livre do composto C₁ com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal segundo a equação 4.12.

$$G_{C_1} = \frac{1}{3}G_{MnVa}^{Al_2O_3} + \frac{2}{3}G_{MnO}^{Al_2O_3} + 3RT \left(\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) \quad \text{Equação 4.12}$$

Unindo-se as equações 4.11 e 4.12 obtém-se uma relação entre as energias livres das espécies (Mn²⁺)₂(Va)₃ e (Mn²⁺)₂(O²⁻)₃, como apresentado na equação 4.13.

$$2 \cdot {}^0G_{MnO}^{MnO} + \Delta G_1 = \frac{1}{3} {}^0G_{Mn:Va}^{Al_2O_3} + \frac{2}{3} {}^0G_{Mn:O}^{Al_2O_3} + 3RT \left(\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) \quad \text{Equação 4.13}$$

O composto C₂ está entre as espécies (Mn²⁺)₂(Va)₃ e (Al³⁺)₂(O²⁻)₃. Neste composto tem-se a igualdade entre as frações de sítios de Al³⁺ no primeiro sub-reticulado e de lacunas no segundo sub-reticulado. Aplicando-se a equação de neutralidade elétrica verifica-se que a fração de sítios de Al³⁺ no primeiro sub-reticulado vale 1/4. Com a determinação destas frações pode-se calcular a estequiometria do composto segundo:

$$C_2 = \frac{1}{4} (Mn_2^{2+} O_3^{2-}) + \frac{3}{4} (Al_2^{3+} Va_3) = \frac{1}{4} (Al_2^{3+} Mn_6^{2+} O_9^{2-})$$

Verifica-se que o composto C₂ pode ser obtido como combinação dos óxidos Al₂O₃ e MnO, em uma relação 1:6. Porém, como há uma energia livre relacionada com a formação deste composto adiciona-se uma parcela ΔG₂. Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo a equação 4.14.

$$G_{C_2} = \frac{1}{4} ({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 6 \cdot {}^0G_{MnO}^{MnO} + \Delta G_2) \quad \text{Equação 4.14}$$

Pode-se também calcular a energia livre do composto C₂ com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal, segundo a equação 4.15.

$$G_{C_2} = \frac{3}{4} {}^0G_{Mn:Va}^{Al_2O_3} + \frac{1}{4} {}^0G_{Al:O}^{Al_2O_3} + 4RT \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right) \quad \text{Equação 4.15}$$

Unindo-se as equações 4.14 e 4.15 obtém-se uma relação entre as energias livres das espécies (Al³⁺)₂(Va)₃ e (Mn²⁺)₂(O²⁻)₃, como apresentado na equação 4.16.

$$\frac{1}{4} ({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 6 \cdot {}^0G_{MnO}^{MnO} + \Delta G_2) = \frac{3}{4} {}^0G_{Mn:Va}^{Al_2O_3} + \frac{1}{4} {}^0G_{Al:O}^{Al_2O_3} + 4RT \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right) \quad \text{Equação 4.16}$$

Pode-se simplificar as equações 4.13 e 4.16 quanto a parcela de entropia ideal de mistura segundo a equação 4.17.

$$3RT \left(\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) = -15.87691 \cdot T$$

$$4RT \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right) = -18.70216 \cdot T \quad \text{Equação 4.17}$$

Verifica-se que a energia livre relativa à espécie $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-})_3$ pertence a ambas as equações. Pode-se admitir que esta energia livre seja uma referência para esta fase e, portanto, esta pode ser admitida como nula, de modo que obtém-se as equações 4.18 e 4.19 para a descrição da fase Al_2O_3 .

$${}^0G_{\text{Mn:Va}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6 \cdot {}^0G_{\text{MnO}}^{\text{MnO}} + 47.62173 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_1 \quad \text{Equação 4.18}$$

$${}^0G_{\text{Al:O}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = {}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6 \cdot {}^0G_{\text{MnO}}^{\text{MnO}} + 74.80864 \cdot T + \Delta G_2 \quad \text{Equação 4.19}$$

Com as equações acima apresentadas é possível descrever a solubilidade de 3.4% at. de MnO da fase Al_2O_3 .

4.2.1.1.1 Modelos adotados para a fase Al_2O_3

Para a modelagem da fase Al_2O_3 como composto estequiométrico, pode-se descrever a fase Al_2O_3 utilizando-se dois sub-reticulados: $(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$. Esta descrição possibilita a adoção de um único parâmetro de energia livre apresentado na equação 4.20.

$${}^0G_{\text{Al:O}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = +F781T \quad \text{Equação 4.20}$$

Para a modelagem da fase Al_2O_3 com solubilidade de 3.4% at. MnO, isto é, não estequiométrica, pode-se descrever a fase Al_2O_3 utilizando-se dois sub-reticulados sendo $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$, que possibilitará a adoção de quatro parâmetros de energia livre correlacionados entre si, como apresentado no item 4.1.1, isto é, segundo a equação 4.21.

$$\begin{aligned} {}^0G_{\text{Al:O}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} &= {}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ {}^0G_{\text{Mn:Va}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 6 \cdot {}^0G_{\text{MnO}}^{\text{MnO}} + 47.62173 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_1 \\ {}^0G_{\text{Al:Va}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} &= {}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6 \cdot {}^0G_{\text{MnO}}^{\text{MnO}} + 74.80864 \cdot T + \Delta G_2 \\ {}^0G_{\text{Mn:O}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.21}$$

Os parâmetros de energia livre dos óxidos estequiométricos são apresentados na equação 4.22.

$$\begin{aligned} {}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}_2\text{O}_3} &= F781T \\ {}^0G_{\text{MnO}}^{\text{MnO}} &= F12566T \end{aligned} \quad \text{Equação 4.22}$$

Os parâmetros ΔG_1 e ΔG_2 podem ser considerados como variáveis dependentes ou não da temperatura e serão otimizados com base nos dados experimentais de solubilidade.

4.2.1.2 Fase MnO

A fase MnO pode ser facilmente descrita quando estequiométrica utilizando-se dois sub-reticulados sendo um deles catiônico e um aniônico. Nesta descrição, tem-se um sub-reticulado composto pelo cátion Mn^{2+} e um sub-reticulado composto pelo ânion O^{2-} , isto é: $(Mn^{2+})_1(O^{2-})_1$. Desta descrição pode-se aplicar os princípios apresentados no item 2.2, verifica-se que esta fase somente é neutra na composição estequiométrica. Do item 3.3, verifica-se que a função F12566T do banco de dados SSUB é a função que descreve a energia livre deste composto estequiométrico. Deste modo a energia livre desta fase é dada pela equação 4.23.

$${}^0G_{MnO}^{MnO} = +F12566T \quad \text{Equação 4.23}$$

Verifica-se que esta fase apresenta solubilidade de 2.22% at. de Al_2O_3 na temperatura do patamar eutético ($1535^\circ C$), como apresentado na figura 4.12.

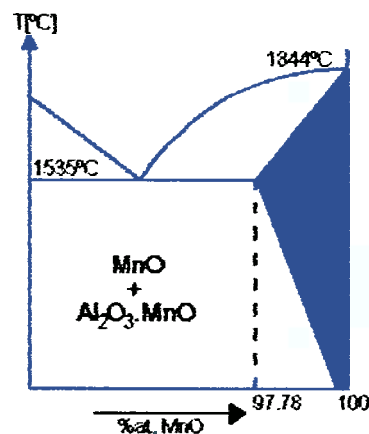


Figura 4.12: Solubilidade da fase MnO no sistema pseudo-binário Al_2O_3 - MnO .

Verificando-se esta solubilidade inicia-se o processo de adaptação da descrição da fase MnO, adicionando-se a solubilidade de Al_2O_3 a esta fase. Como uma primeira tentativa pode-se simplesmente adicionar o cátion Al^{3+} ao primeiro sub-reticulado desta

fase e avaliar se com esta mudança, esta fase descreve a solubilidade de 2.22% at. Al_2O_3 . Para avaliar-se a solubilidade devemos calcular inicialmente a correspondência entre os 2.22% at. Al_2O_3 solúveis e o composto neutro que é formado neste ponto, isto é, temos uma mistura de 97.78% Al_2O_3 e 2.22% MnO os quais produzem o composto $\text{Al}_{0.0444}\text{Mn}_{0.9778}\text{O}_{1.0444}$, correspondendo as frações atômicas $X_{\text{Al}}=0.02148$, $X_{\text{Mn}}=0.47314$ e $X_{\text{O}}=0.50538$.

Em uma segunda etapa pode-se analisar a equação de neutralidade da fase. Considerando-se a fase $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_1$, verificam-se as espécies $(\text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_1$ e $(\text{Al}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_1$. A primeira espécie é eletricamente neutra, porém, a segunda espécie apresenta carga elétrica (+1), ou seja, não é neutra. A equação de neutralidade elétrica como apresentada anteriormente consiste de um balanço de cargas elétricas e frações de sítios como apresentado na equação 4.23.

$$[1 \cdot (3 \cdot y_{\text{Al}}^+ + 2 \cdot y_{\text{Mn}}^+)] + [1 \cdot (-2 \cdot y_{\text{O}}^-)] = 0 \quad \text{Equação 4.23}$$

Porém, deve-se considerar as equações constitutivas, apresentadas na equação 4.24, as quais estão relacionadas à descrição termodinâmica da fase.

$$\begin{aligned} y_{\text{Al}}^+ + y_{\text{Mn}}^+ &= 1 \rightarrow y_{\text{Mn}}^+ = 1 - y_{\text{Al}}^+ \\ y_{\text{O}}^- &= 1 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.24}$$

Unindo-se as equações 4.23 e 4.24, verifica-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.25.

$$y_{\text{Al}}^+ = 0 \quad \text{Equação 4.25}$$

Como a fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado é nula, verifica-se que esta descrição da fase não permite a estabilidade de outro composto que não seja o MnO estequiométrico, concluindo-se portanto que esta descrição não representa a solubilidade de Al_2O_3 desta fase.

Como alternativa pode-se adicionar lacunas ao segundo sub-reticulado desta fase, isto é, a fase passaria a ser: $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_1$. Esta fase então passa a descrever os compostos $(\text{Al}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_1$, $(\text{Al}^{3+})_1(\text{Va})_1$, $(\text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_1$ e $(\text{Mn}^{2+})_1(\text{Va})_1$. Destas espécies a única neutra é a $(\text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_1$ que representa o MnO estequiométrico. Na equação 4.26 apresenta-se a equação de neutralidade elétrica em sua forma completa.

$$[1 \cdot (3 \cdot y_{\text{Al}}^+ + 2 \cdot y_{\text{Mn}}^+)] + [1 \cdot (-2 \cdot y_{\text{O}}^- + 0 \cdot y_{\text{Va}}^-)] = 0 \quad \text{Equação 4.26}$$

Na equação 4.27 apresentam-se as equações constitutivas para a fase MnO descrita segundo $(Al^{3+}, Mn^{2+})_1(O^{2-}, Va)_1$.

$$\begin{aligned} y'_{Al} + y'_{Mn} &= 1 \rightarrow y'_{Mn} = 1 - y'_{Al} \\ y''_O + y''_{Va} &= 1 \rightarrow y''_O = 1 - y''_{Va} \end{aligned} \quad \text{Equação 4.27}$$

Substituindo-se as equações constitutivas (equação 4.27) na equação de neutralidade elétrica (equação 4.26), obtém-se a equação 4.28, a qual representa os pontos de neutralidade elétrica desta fase.

$$y'_{Al} + 2 \cdot y''_{Va} = 0 \quad \text{Equação 4.28}$$

A equação 4.28 pode ser representada graficamente em um diagrama de fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado em função da fração de sítios de lacunas no segundo sub-reticulado como apresentado na figura 4.13.

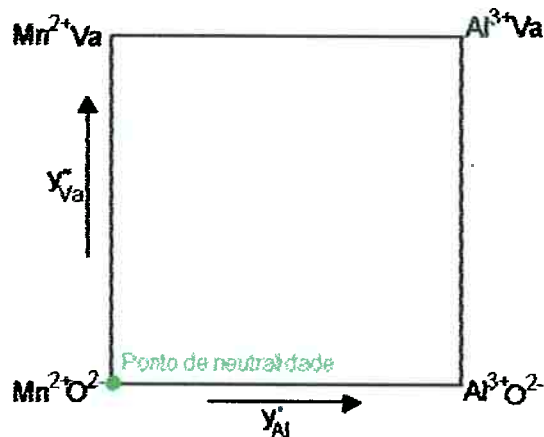


Figura 4.13: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase MnO com modelo $(Al^{3+}, Mn^{2+})_1(O^{2-}, Va)_1$.

Como apresentado no diagrama da figura 4.13, somente o ponto de composição estequiométrica do MnO é neutro. Desta forma, esta descrição não possibilita a descrição de outro composto que não seja o MnO estequiométrico.

Outra alternativa é a adição de lacunas ao primeiro sub-reticulado desta fase, isto é, a fase passaria a ser: $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_1$. Esta fase passa então a apresentar as espécies $(Al^{3+})_1(O^{2-})_1$, $(Mn^{2+})_1(O^{2-})_1$ e $(Va)_1(O^{2-})_1$. Destas espécies a única neutra é a $(Mn^{2+})_1(O^{2-})_1$ que representa o MnO estequiométrico. Na equação 4.29 apresenta-se a equação de neutralidade elétrica em sua forma completa.

$$\left[1 \cdot (3 \cdot y'_{Al} + 2 \cdot y'_{Mn} + 0 \cdot y'_{Va})\right] + \left[1 \cdot (-2 \cdot y''_O)\right] = 0 \quad \text{Equação 4.29}$$

Na equação 4.30 apresentam-se as equações constitutivas para a fase MnO descrita segundo $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_1$.

$$y'_{Al} + y'_{Mn} + y'_{Va} = 1 \rightarrow y'_{Mn} = 1 - y'_{Al} - y'_{Va}$$

$$y''_O = 1 \quad \text{Equação 4.30}$$

Substituindo-se as equações constitutivas (equação 4.30) na equação de neutralidade elétrica (equação 4.29), obtém-se a equação 4.31, a qual representa os pontos de neutralidade elétrica desta fase.

$$y'_{Al} - 2 \cdot y'_{Va} = 0 \quad \text{Equação 4.31}$$

A equação 4.31 pode ser representada graficamente em um diagrama de fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado em função da fração de sítios de lacunas no segundo sub-reticulado, como apresentado na figura 4.14.

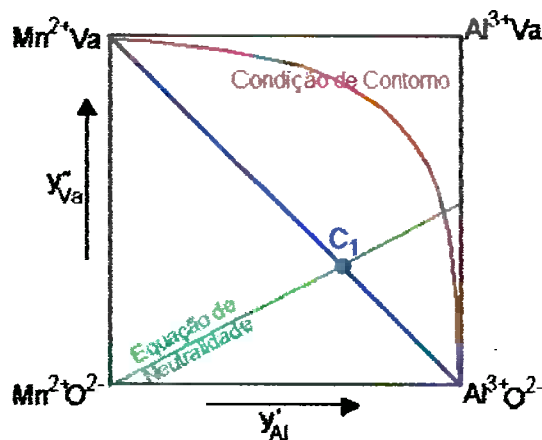


Figura 4.14: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase MnO com modelo $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_1$.

Verifica-se na figura 4.14 o aparecimento de uma condição de contorno adicional. Esta condição de contorno deriva da equação constitutiva 4.30, isto é, a fração de sítios no primeiro sub-reticulado não deve exceder a unidade, conforme apresentado na equação 4.32.

$$y'_{Al} + y'_{Mn} + y'_{Va} = 1 \Leftrightarrow y'_{Al} + y'_{Va} \leq 1 \quad \text{Equação 4.32}$$

Como meio de verificar se o composto com solubilidade é descrito por este modelo, calculam-se as frações de sítios de lacunas e de íons Al^{3+} e verifica-se se a equação de neutralidade elétrica é satisfeita. O cálculo de fração de lacunas é realizado segundo a equação 4.33 e o de fração de sítios de Al^{3+} segundo a equação 4.34.

$$X_o = \frac{\bar{y}_o}{1 \cdot (1 - \bar{y}_{va}) + 1} = 0.50538 \rightarrow \text{como } \bar{y}_o = 1 \quad \text{Equação 4.33}$$

$$\rightarrow \bar{y}_{va} = 0.02129$$

$$X_{Al} = \frac{\bar{y}_{Al}}{1 \cdot (1 - \bar{y}_{va}) + 1} = 0.02148 \rightarrow \bar{y}_{Al} = 0.04250 \quad \text{Equação 4.34}$$

Dos dados das equações 4.33 e 4.34 pode-se verificar a equação de neutralidade elétrica segundo a equação 4.35.

$$\bar{y}_{Al} - 2 \cdot \bar{y}_{va} = 1 \Leftrightarrow 0.04250 - 2 \cdot 0.02129 = 0 \quad \text{Equação 4.35}$$

Verificando-se que a equação de neutralidade elétrica é satisfeita, conclui-se que esta descrição atende a solubilidade de 2.22% at. de Al_2O_3 nesta fase. Então, calculam-se os parâmetros de energia livre desta fase. Como são necessários três parâmetros de energia livre, considerando-se que a descrição prevê três espécies, pode-se simplificar o cálculo dos parâmetros estabelecendo-se correlações entre estes. Para o estabelecimento destas correlações admite-se um composto neutro indicado na figura 4.14 pelo ponto C_1 .

O composto C_1 está entre os compostos $(Al^{3+})_1(O^{2-})_1$ e $(Va)_1(O^{2-})_1$. Neste composto verifica-se a equação 4.36.

$$\bar{y}_{va} = 1 - \bar{y}_{Al} \quad \text{Equação 4.36}$$

Utilizando-se a equação de neutralidade elétrica, verifica-se que a fração de lacunas do primeiro sub-reticulado vale 1/3. Com a determinação destas frações pode-se calcular a estequiometria do composto segundo:

$$C_1 = \frac{2}{3}(Al_1^{3+}O_1^{2-}) + \frac{1}{3}(Va_1O_3^{2-}) = \frac{1}{3}(Al_2^{3+}O_3^{2-})$$

Assim, verifica-se que o composto C_1 é equivalente a Al_2O_3 porém com a estrutura cristalina do MnO. Como há uma mudança de estrutura cristalina adiciona-se o parâmetro ΔG_1 para compensar esta mudança. Com estes dados podemos calcular a energia livre deste composto segundo a equação 4.37.

$$G_{C_1} = \frac{1}{3}({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + \Delta G_1) \quad \text{Equação 4.37}$$

Porém pode-se também calcular a energia livre do composto C_1 com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal, segundo a equação 4.38.

$$G_{C_1} = \frac{2}{3}{}^0G_{Al_2O}^{MnO} + \frac{1}{3}{}^0G_{V_{ac}O}^{MnO} + 3RT\left(\frac{1}{3}\ln\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\ln\frac{2}{3}\right) \quad \text{Equação 4.38}$$

Unindo as equações 4.37 e 4.38 obtém-se uma relação entre as energias livres das espécies $(Va)_1(O^{2-})_1$ e $(Al^{3+})_1(O^{2-})_1$ como apresentado na equação 4.39.

$$\frac{1}{3}({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + \Delta G_1) = \frac{2}{3}{}^0G_{Al_2O}^{MnO} + \frac{1}{3}{}^0G_{V_{ac}O}^{MnO} + 3RT\left(\frac{1}{3}\ln\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\ln\frac{2}{3}\right) \quad \text{Equação 4.39}$$

Pode-se simplificar a equação 4.39 quanto a parcela de entropia ideal de mistura segundo a equação 4.40.

$$3RT\left(\frac{1}{3}\ln\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\ln\frac{2}{3}\right) = -15.87691 \cdot T \quad \text{Equação 4.40}$$

Admiti-se que a energia livre da espécie $(Va)_1(O^{2-})_1$ seja uma referência para esta fase e, portanto, esta pode ser assumida como nula, de modo que se obtém a equação 4.41 para a descrição da fase MnO.

$${}^0G_{Al_2O}^{MnO} = {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 47.63073 \cdot T + \Delta G_1 \quad \text{Equação 4.41}$$

Com as equações acima apresentadas pode-se descrever a solubilidade de 2.22% at. de Al_2O_3 da fase MnO.

4.2.1.2.1 Modelos adotados para a fase MnO

Para a modelagem da fase MnO como composto estequiométrico é possível descrever a fase MnO utilizando-se dois sub-reticulados sendo: $(Mn^{2+})_1(O^{2-})_1$. Esta descrição possibilita a adoção de um único parâmetro de energia livre apresentado na equação 4.42.

$${}^0G_{Mn_2O}^{MnO} = +F12566T \quad \text{Equação 4.42}$$

Para a modelagem da fase MnO com solubilidade de 2.22% at. Al_2O_3 , isto é, não estequiométrica, pode-se descrever a fase MnO utilizando-se dois sub-reticulados

sendo $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_1$, que possibilitará a adoção de três parâmetros de energia livre correlacionados entre si segundo a equação 4.43.

$$\begin{aligned} {}^0G_{Mn:O}^{MnO} &= {}^0G_{MnO}^{MnO} \\ {}^0G_{Al:O}^{MnO} &= {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 47.62173 \cdot T + \Delta G_1 \\ {}^0G_{Va:O}^{MnO} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.43}$$

Os parâmetros de energia livre dos óxidos estequiométricos podem ser àqueles apresentados no item 3.3, isto é, como apresentado na equação 4.44.

$$\begin{aligned} {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} &= F781T \\ {}^0G_{MnO}^{MnO} &= F12566T \end{aligned} \quad \text{Equação 4.44}$$

O parâmetro ΔG_1 pode ser considerado como variável dependente ou não da temperatura e será otimizado com base nos dados experimentais de solubilidade.

4.2.1.3 Fase $Al_2O_3 \cdot MnO$

A fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ pode ser facilmente descrita quando estequiométrica utilizando-se três sub-reticulados sendo dois deles catiônicos e um aniônico. Nesta descrição, tem-se o primeiro sub-reticulado composto pelo cátion Al^{3+} , o segundo sub-reticulado composto pelo cátion Mn^{2+} e o terceiro sub-reticulado composto pelo ânion O^{2-} , isto é: $(Al^{3+})_2 (Mn^{2+})_1 (O^{2-})_4$. A partir desta descrição, pode-se aplicar os princípios apresentados no item 2.2, verificando-se que esta fase somente é neutra na composição estequiométrica. Verifica-se que a função F752T do banco de dados SSUB é a função que descreve a energia livre deste composto estequiométrico. Deste modo a energia livre desta fase é dada pela equação 4.45.

$${}^0G_{Al:Mn:O}^{Al_2O_3 \cdot MnO} = +F752T \quad \text{Equação 4.45}$$

Verifica-se que esta fase apresenta solubilidade de 6% at. de Al_2O_3 na temperatura do patamar eutético ($1766^\circ C$), como apresentado na figura 4.15.

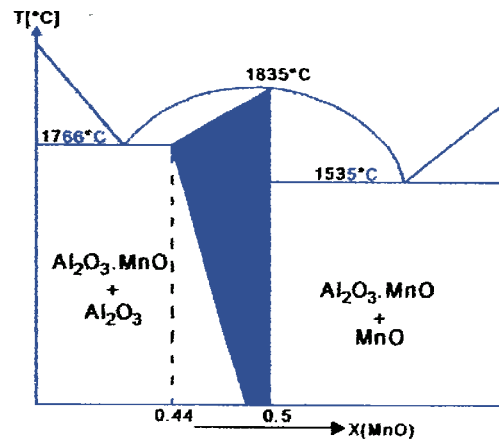


Figura 4.15: Solubilidade da fase $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$ no sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$.

Verificando-se a solubilidade nesta fase inicia-se o processo de adaptação da descrição da fase $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$ adicionando-se a solubilidade de Al_2O_3 a ela. Como uma primeira tentativa pode-se simplesmente adicionar os cátions Mn^{2+} no primeiro sub-reticulado e Al^{3+} no segundo sub-reticulado desta fase, obtendo-se: $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$, e avaliar se com esta mudança esta fase descreve a solubilidade de 6% at. Al_2O_3 .

Para a avaliação da solubilidade deve-se calcular inicialmente a correspondência entre os 6% at. Al_2O_3 solúveis e o composto neutro que é formado neste ponto, isto é, tem-se uma mistura de 66% Al_2O_3 e 44% MnO os quais produzem o composto $\text{Al}_6\text{Mn}_2\text{O}_{11}$, correspondendo as frações atômicas $X_{\text{Al}}=0.32$, $X_{\text{Mn}}=0.57$ e $X_{\text{O}}=0.11$.

Em uma segunda etapa pode-se analisar a equação de neutralidade da fase. Considerando-se a fase $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$, verificam-se as espécies $(\text{Al}^{3+})_2(\text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$, $(\text{Al}^{3+})_2(\text{Al}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_4$, $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_4$ e $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$. A primeira espécie é eletricamente neutra, porém as demais não são. A equação de neutralidade elétrica, como apresentado anteriormente, consiste de um balanço de cargas elétricas e frações de sítios como apresentado na equação 4.46.

$$[2 \cdot (3 \cdot y'_{\text{Al}} + 2 \cdot y'_{\text{Mn}})] + [1 \cdot (3 \cdot y''_{\text{Al}} + 2 \cdot y''_{\text{Mn}})] + [4 \cdot (-2 \cdot y'''_{\text{O}})] = 0 \quad \text{Equação 4.46}$$

Porém, deve-se considerar as equações constitutivas, apresentadas na equação 4.47, as quais estão relacionadas à descrição termodinâmica da fase.

$$\begin{aligned}
 y_{Al}^{\cdot} + y_{Mn}^{\cdot} &= 1 \rightarrow y_{Mn}^{\cdot} = 1 - y_{Al}^{\cdot} \\
 y_{Al}^{\ddot{}} + y_{Mn}^{\ddot{}} &= 1 \rightarrow y_{Mn}^{\ddot{}} = 1 - y_{Al}^{\ddot{}} \\
 y_O^{\bar{}} &= 1
 \end{aligned}$$

Equação 4.47

Unindo-se as equações 4.46 e 4.47, verifica-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.48.

$$2 \cdot y_{Al}^{\cdot} + y_{Al}^{\ddot{}} = 2$$

Equação 4.48

A equação 4.48 pode ser representada graficamente em um diagrama de fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado em função da fração de sítios de Al^{3+} no segundo sub-reticulado como apresentado na figura 4.16.

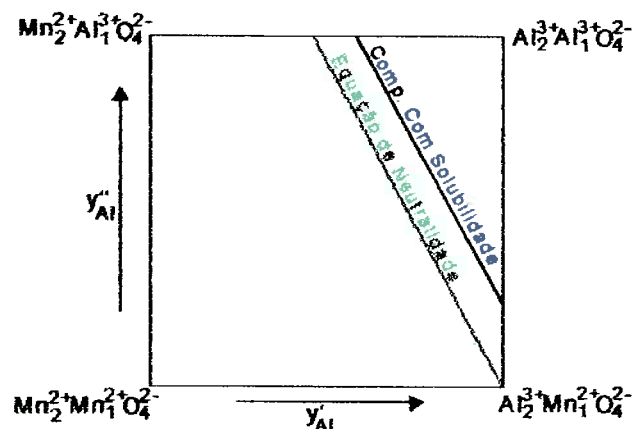


Figura 4.16: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ com modelo $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+})_1(O^{2-})_4$.

Como meio de verificar se o composto com solubilidade é descrito por este modelo, pode-se calcular as frações de sítios de íons Al^{3+} e verificar se a equação de neutralidade elétrica é satisfeita. O cálculo da fração de sítios de Al^{3+} é apresentado na equação 4.48, a qual também é apresentada no diagrama da figura 4.16.

$$X_{Al} = \frac{2 \cdot y_{Al}^{\cdot} + y_{Al}^{\ddot{}}}{2+1+4} = 0.32 \rightarrow y_{Al}^{\ddot{}} = \frac{42 - 38 y_{Al}^{\cdot}}{19}$$

Equação 4.48

Comparando-se a equação 4.48 com a figura 4.16, verifica-se que esta descrição não contempla o composto com solubilidade.

Como alternativa para se descrever a solubilidade de 6% at. Al_2O_3 pode-se adicionar lacunas seletivamente aos três sub-reticulados desta descrição.

a) Caso 1

Para uma primeira abordagem, adiciona-se lacunas ao primeiro sub-reticulado obtendo-se a descrição: $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_2(Al^{3+}, Mn^{2+})_1(O^{2-})_4$. Nesta descrição temos a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.49.

$$[2 \cdot (3 \cdot y_{Al}^{\cdot} + 2 \cdot y_{Mn}^{\cdot} + 0 \cdot y_{Va}^{\cdot})] + [1 \cdot (3 \cdot y_{Al}^{\bar{\cdot}} + 2 \cdot y_{Mn}^{\bar{\cdot}})] + [4 \cdot (-2 \cdot y_O^{\bar{\cdot}})] = 0 \quad \text{Equação 4.49}$$

Porém, deve-se considerar as equações constitutivas, apresentadas na equação 4.50, as quais estão relacionadas à descrição termodinâmica da fase.

$$\begin{aligned} y_{Al}^{\cdot} + y_{Mn}^{\cdot} + y_{Va}^{\cdot} &= 1 \rightarrow y_{Mn}^{\cdot} = 1 - y_{Al}^{\cdot} - y_{Va}^{\cdot} \\ y_{Al}^{\bar{\cdot}} + y_{Mn}^{\bar{\cdot}} &= 1 \rightarrow y_{Mn}^{\bar{\cdot}} = 1 - y_{Al}^{\bar{\cdot}} \\ y_O^{\bar{\cdot}} &= 1 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.50}$$

Unindo-se as equações 4.49 e 4.50, verifica-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.51.

$$2 \cdot y_{Al}^{\cdot} - 4 \cdot y_{Va}^{\cdot} + y_{Al}^{\bar{\cdot}} = 2 \quad \text{Equação 4.51}$$

A equação 4.51 pode ser representada graficamente em um diagrama tridimensional com eixos: fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado, fração de sítios de lacunas no primeiro sub-reticulado e fração de sítios de Al^{3+} no segundo sub-reticulado como apresentado na figura 4.17.

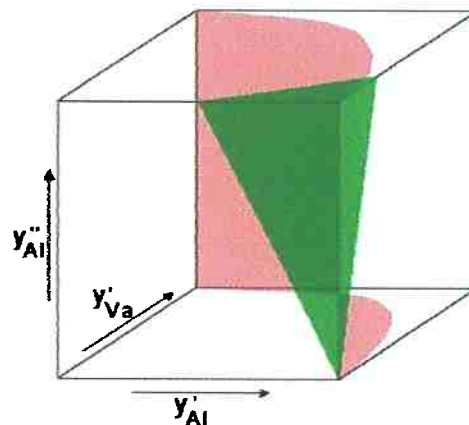


Figura 4.17: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ com modelo $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_2(Al^{3+}, Mn^{2+})_1(O^{2-})_4$. O plano de neutralidade elétrica é apresentado em verde e a condição de contorno em rosa.

Como a base do cubo do diagrama da figura 4.17 apresenta duas frações de sítios do primeiro sub-reticulado, é necessária a adição de uma condição de contorno para a equação de neutralidade elétrica, a qual é apresentada na equação 4.52 e na figura 4.17.

$$y_{Al}^{\cdot} + y_{Mn}^{\cdot} + y_{Va}^{\cdot} = 1 \rightarrow y_{Al}^{\cdot} + y_{Va}^{\cdot} \leq 1 \quad \text{Equação 4.52}$$

Como meio de verificar se o composto com solubilidade é descrito por este modelo, pode-se calcular as frações de sítios de íons Al^{3+} e verificar se a equação de neutralidade elétrica é satisfeita. O cálculo de fração de sítios de Al^{3+} é realizado segundo a equação 4.53.

$$X_{Al} = \frac{2 \cdot y_{Al}^{\cdot} + y_{Al}^{\bar{\cdot}}}{2 \cdot (1 - y_{Al}^{\cdot}) + 1 + 4} = 0.32 \quad \text{Equação 4.53}$$

Pode-se então substituir a equação 4.53 na equação de neutralidade elétrica, obtendo-se então a fração de sítios de lacunas no primeiro sub-reticulado como apresentado na equação 4.54.

$$2 - 4 \cdot y_{Va}^{\cdot} = 0.32 \cdot (7 - 2 \cdot y_{Va}^{\cdot}) \rightarrow y_{Va}^{\cdot} = -0.07 \quad \text{Equação 4.54}$$

Como a fração de sítios de lacunas é negativa, como apresentado na equação 4.54, conclui-se que esta descrição não contempla a solubilidade de 6% at. de Al_2O_3 nesta fase.

b) Caso 2

Outra alternativa para se descrever a solubilidade de 6% at. Al_2O_3 consiste em adicionar lacunas ao segundo sub-reticulado obtendo-se a descrição: $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_4$. Nesta descrição tem-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.55.

$$[2 \cdot (3 \cdot y_{Al}^{\cdot} + 2 \cdot y_{Mn}^{\cdot})] + [1 \cdot (3 \cdot y_{Al}^{\bar{\cdot}} + 2 \cdot y_{Mn}^{\bar{\cdot}} + 0 \cdot y_{Va}^{\bar{\cdot}})] + [4 \cdot (-2 \cdot y_O^{\bar{\cdot}})] = 0 \quad \text{Equação 4.55}$$

Porém, deve-se considerar as equações constitutivas, apresentadas na equação 4.56, as quais estão relacionadas à descrição termodinâmica da fase.

$$\begin{aligned} y_{Al}^{\cdot} + y_{Mn}^{\cdot} &= 1 \rightarrow y_{Mn}^{\cdot} = 1 - y_{Al}^{\cdot} \\ y_{Al}^{\bar{\cdot}} + y_{Mn}^{\bar{\cdot}} + y_{Va}^{\bar{\cdot}} &= 1 \rightarrow y_{Mn}^{\bar{\cdot}} = 1 - y_{Al}^{\bar{\cdot}} - y_{Va}^{\bar{\cdot}} \\ y_O^{\bar{\cdot}} &= 1 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.56}$$

Unindo-se as equações 4.55 e 4.56, verifica-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.57.

$$2 \cdot y_{Al}^{\cdot} + y_{Al}^{\ddot{\cdot}} - 2 \cdot y_{Va}^{\ddot{\cdot}} = 2 \quad \text{Equação 4.57}$$

A equação 4.57 pode ser representada graficamente em um diagrama tridimensional com eixos: fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado, fração de sítios de lacunas no segundo sub-reticulado e fração de sítios de Al^{3+} no segundo sub-reticulado como apresentado na figura 4.18.

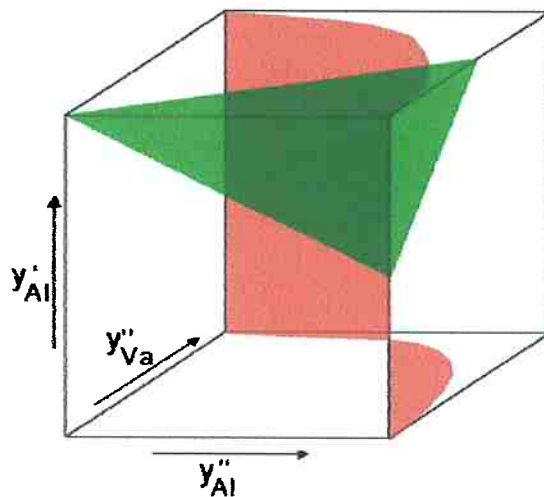


Figura 4.18: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ com modelo $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_4$. O plano de neutralidade elétrica é apresentado em verde e a condição de contorno em rosa.

Como a base do cubo do diagrama da figura 4.18 apresenta duas frações de sítios do segundo sub-reticulado, é necessária a adição de uma condição de contorno para a equação de neutralidade elétrica, a qual é apresentada na equação 4.58 e na figura 4.18.

$$y_{Al}^{\ddot{\cdot}} + y_{Mn}^{\ddot{\cdot}} + y_{Va}^{\ddot{\cdot}} = 1 \rightarrow y_{Al}^{\ddot{\cdot}} + y_{Va}^{\ddot{\cdot}} \leq 1 \quad \text{Equação 4.58}$$

Como meio de verificar se o composto com solubilidade é descrito por este modelo, pode-se calcular as frações de sítios de íons Al^{3+} e verificar se a equação de neutralidade elétrica é satisfeita. O cálculo de fração de sítios de Al^{3+} é realizado segundo a equação 4.59.

$$X_{Al} = \frac{2 \cdot \dot{y}_{Al} + \bar{y}_{Al}}{2 + 1 \cdot (1 - \dot{y}_{Al}) + 4} = 0.32 \quad \text{Equação 4.59}$$

Substituí-se, então, a equação 4.59 na equação de neutralidade elétrica, obtendo-se a fração de sítios de lacunas no primeiro sub-reticulado como apresentado na equação 4.60.

$$2 + 2 \cdot \bar{y}_{Va} = 0.32 \cdot (7 - 2 \cdot \bar{y}_{Va}) \rightarrow \bar{y}_{Va} = 0.14 \quad \text{Equação 4.60}$$

Como a fração de sítios de lacunas é positiva, como apresentado na equação 4.60, conclui-se que esta descrição contempla a solubilidade de 6% at. de Al_2O_3 nesta fase.

c) Caso 3

Outra alternativa para se descrever a solubilidade de 6% at. Al_2O_3 consiste na adição de lacunas ao terceiro sub-reticulado obtendo-se a descrição: $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+})_1(O^2, Va)_4$. Nesta descrição tem-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.61.

$$[2 \cdot (3 \cdot \dot{y}_{Al} + 2 \cdot \dot{y}_{Mn})] + [1 \cdot (3 \cdot \bar{y}_{Al} + 2 \cdot \bar{y}_{Mn})] + [4 \cdot (-2 \cdot \bar{y}_O + 0 \cdot \bar{y}_{Va})] = 0 \quad \text{Equação 4.61}$$

Porém, deve-se considerar as equações constitutivas, apresentadas na equação 4.62, as quais estão relacionadas à descrição termodinâmica da fase.

$$\begin{aligned} \dot{y}_{Al} + \dot{y}_{Mn} &= 1 \rightarrow \dot{y}_{Mn} = 1 - \dot{y}_{Al} \\ \bar{y}_{Al} + \bar{y}_{Mn} &= 1 \rightarrow \bar{y}_{Mn} = 1 - \bar{y}_{Al} \\ \bar{y}_O + \bar{y}_{Va} &= 1 \rightarrow \bar{y}_O = 1 - \bar{y}_{Va} \end{aligned} \quad \text{Equação 4.62}$$

Unindo-se as equações 4.61 e 4.62, verifica-se a equação de neutralidade elétrica apresentada na equação 4.63.

$$2 \cdot \dot{y}_{Al} + \bar{y}_{Al} + 8 \cdot \bar{y}_{Va} = 2 \quad \text{Equação 4.63}$$

A equação 4.63 pode ser representada graficamente em um diagrama tridimensional com eixos: fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado, fração de sítios de Al^{3+} no segundo sub-reticulado e fração de sítios de lacunas no terceiro sub-reticulado, como apresentado na figura 4.19.

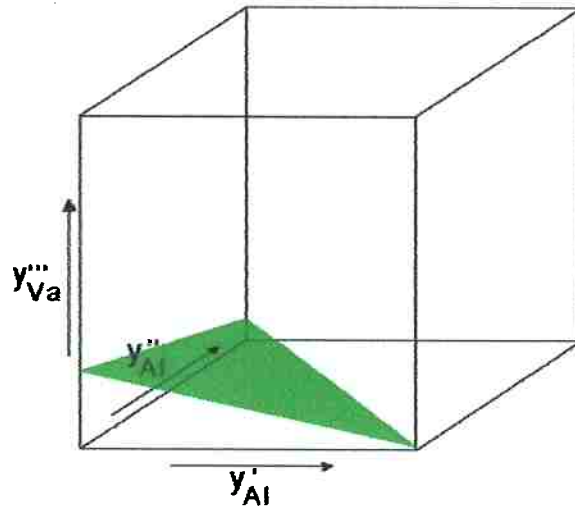


Figura 4.19: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$ com modelo $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-}, \text{Va})_4$. O plano de neutralidade elétrica é apresentado em verde.

Como meio de verificar se o composto com solubilidade é descrito por este modelo, pode-se calcular as frações de sítios de íons Al^{3+} e verificar se a equação de neutralidade elétrica é satisfeita. O cálculo de fração de sítios de Al^{3+} é realizado segundo a equação 4.64.

$$X_{\text{Al}} = \frac{2 \cdot y'_{\text{Al}} + y''_{\text{Al}}}{2 + 1 + 4 \cdot (1 - y'_{\text{Al}})} = 0.32 \quad \text{Equação 4.64}$$

Pode-se então substituir a equação 4.65 na equação de neutralidade elétrica, obtendo-se então a fração de sítios de lacunas no primeiro sub-reticulado como apresentado na equação 4.66.

$$2 + 2 \cdot y'''_{\text{Va}} = 0.32 \cdot (7 - 4 \cdot y'''_{\text{Va}}) \rightarrow y'''_{\text{Va}} = -0.04 \quad \text{Equação 4.66}$$

Como a fração de sítios de lacunas é negativa, como apresentado na equação 4.66, conclui-se que esta descrição não contempla a solubilidade de 6% at. de Al_2O_3 nesta fase.

Verificando que somente o **Caso 2** permite a descrição da solubilidade de 6% at. de Al_2O_3 nesta fase, pode-se calcular as relações entre os parâmetros termodinâmicos das espécies que compõe esta fase com a descrição: $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_4$. Com esta descrição têm-se as espécies: $(\text{Al}^{3+})_2(\text{Al}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_4$, $(\text{Al}^{3+})_2(\text{Va})_1(\text{O}^{2-})_4$, $(\text{Al}^{3+})_2(\text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$, $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_4$, $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Mn}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_4$ e $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Va})_1(\text{O}^{2-})_4$.

Destas seis espécies somente a espécie $(Al^{3+})_2(Mn^{2+})_1(O^{2-})_4$ é neutra. Como quatro espécies têm carga elétrica negativa e somente uma tem carga elétrica positiva, pode-se determinar quatro relações entre os parâmetros termodinâmicos para descrição destas espécies. Os quatro compostos possíveis são apresentados na figura 4.20.

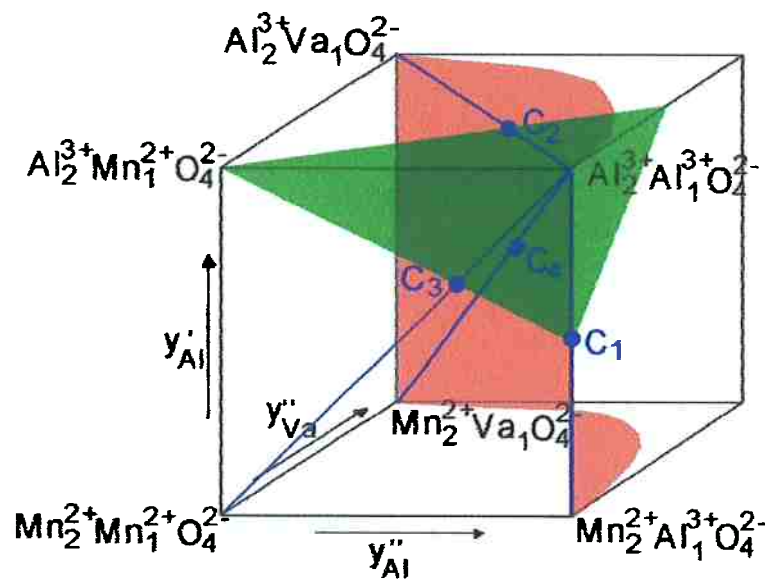


Figura 4.20: Representação da neutralidade elétrica em função da composição para a fase $Al_2O_3.MnO$ com modelo $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_4$. O plano de neutralidade elétrica é apresentado em verde e a condição de contorno em rosa. Os quatro compostos escolhidos para a determinação das relações entre parâmetros são apresentados.

O composto C_1 está entre os compostos $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$. Neste composto verifica-se que a fração de Al^{3+} no segundo sub-reticulado é unitária e que a fração de lacunas no segundo sub-reticulado é nula. Com posse destes dados, aplicando-se na equação de neutralidade elétrica (equação 4.55), verifica-se que a fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado é igual a $1/2$. Logo, pode-se construir o composto C_1 como:

$$C_1 = \frac{1}{2}(Al_2^{3+}Al_1^{3+}O_4^{2-}) + \frac{1}{2}(Mn_2^{2+}Al_1^{3+}O_4^{2-}) = Al_2^{3+}Mn_1^{2+}O_4^{2-}$$

Assim, o composto C_1 é o próprio espinélio $Al_2O_3.MnO$, porém, com outra estrutura cristalográfica. Deste modo pode-se calcular sua energia livre segundo a equação 4.77.

$$G_{C_1} = {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} + \Delta G_1 \quad \text{Equação 4.77}$$

Porém, pode-se também calcular a energia livre do composto C_1 com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal, segundo a equação 4.78.

$$G_{C_1} = \frac{1}{2} {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al:Al:O} + \frac{1}{2} {}^0G_{Mn:Al:O}^{Al_2Mn_1O_4} + 2RT \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \quad \text{Equação 4.78}$$

Unindo-se as equações 4.77 e 4.78 obtém-se uma relação entre as energias livres das espécies $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$, como apresentado na equação 4.79.

$${}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} + \Delta G_1 = \frac{1}{2} {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al:Al:O} + \frac{1}{2} {}^0G_{Mn:Al:O}^{Al_2Mn_1O_4} + 2RT \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \quad \text{Equação 4.79}$$

O composto C_2 está entre os compostos $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Va)_1(O^{2-})_4$. Neste composto verifica-se que a fração de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado é unitária. Aplicando-se na equação de neutralidade elétrica (equação 4.55), verifica-se que a fração de sítios de Al^{3+} no segundo sub-reticulado é igual a $2/3$. Logo, pode-se construir o composto C_2 como:

$$C_2 = \frac{2}{3} (Al_2^{3+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) + \frac{1}{3} (Mn_2^{2+} Va_1 O_4^{2-}) = \frac{4}{3} (Al_2^{3+} O_3^{2-})$$

Assim, o composto C_2 é a Al_2O_3 , porém, com a estrutura do espinélio $Al_2O_3.MnO$. Deste modo pode-se calcular sua energia livre segundo a equação 4.80.

$$G_{C_2} = \frac{4}{3} ({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + \Delta G_2) \quad \text{Equação 4.80}$$

Porém pode-se também calcular a energia livre do composto C_1 com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal, segundo a equação 4.81.

$$G_{C_1} = \frac{2}{3} {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al:Al:O} + \frac{1}{3} {}^0G_{Al:Va:O}^{Al_2Mn_1O_4} + 3RT \left(\frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} \right) \quad \text{Equação 4.81}$$

Unindo-se as equações 4.80 e 4.81 obtém-se uma relação entre as energias livres das espécies $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Va)_1(O^{2-})_4$, como apresentado na equação 4.82.

$$\frac{4}{3}({}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + \Delta G_2) = \frac{2}{3}({}^0G_{Al:Al:O}^{Al_2Mn_1O_4}) + \frac{1}{3}({}^0G_{Al:V:O}^{Al_2Mn_1O_4}) + 3RT\left(\frac{2}{3}\ln\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\ln\frac{1}{3}\right) \quad \text{Equação 4.82}$$

O composto C_3 está entre os compostos $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Mn^{2+})_1(O^{2-})_4$. Neste composto verifica-se que a fração de lacunas no segundo sub-reticulado é nula. Com posse destes dados, aplicando-se na equação de neutralidade elétrica (equação 4.55), verifica-se que a fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado é igual a 2/3. Logo, pode-se construir o composto C_3 como:

$$C_3 = \frac{2}{3}(Al_2^{3+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) + \frac{1}{3}(Mn_2^{2+} Mn_1^{2+} O_4^{2-}) = Al_2^{3+} Mn_1^{2+} O_4^{2-}$$

Assim, o composto C_3 é o próprio espinélio $Al_2O_3.MnO$, porém, com outra estrutura cristalográfica. Deste modo pode-se calcular sua energia livre segundo a equação 4.83.

$$G_{C_3} = {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} + \Delta G_3 \quad \text{Equação 4.83}$$

Porém, pode-se também calcular a energia livre do composto C_3 com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal, segundo a equação 4.84.

$$G_{C_3} = \frac{2}{3}({}^0G_{Al:Al:O}^{Al_2Mn_1O_4}) + \frac{1}{3}({}^0G_{Mn:Mn:O}^{Al_2Mn_1O_4}) + 3RT\left(\frac{2}{3}\ln\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\ln\frac{1}{3}\right) \quad \text{Equação 4.84}$$

Unindo-se as equações 4.83 e 4.84 obtém-se uma relação entre as energias livres das espécies $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Mn^{2+})_1(O^{2-})_4$, como apresentado na equação 4.85.

$${}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} + \Delta G_3 = \frac{2}{3}({}^0G_{Al:Al:O}^{Al_2Mn_1O_4}) + \frac{1}{3}({}^0G_{Mn:Mn:O}^{Al_2Mn_1O_4}) + 3RT\left(\frac{2}{3}\ln\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\ln\frac{1}{3}\right) \quad \text{Equação 4.85}$$

O composto C_4 está entre os compostos $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Va)_1(O^{2-})_4$. Neste composto verifica-se que a fração de Al^{3+} no segundo sub-reticulado é igual a fração de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado. Com posse destes dados, aplicando-os na equação de neutralidade elétrica (equação 4.55), verifica-se que a fração de sítios de Al^{3+} no primeiro sub-reticulado é igual a 4/5. Logo, pode-se construir o composto C_4 como:

$$C_4 = \frac{4}{5}(Al_2^{3+} Al_1^{3+} O_4^{2-}) + \frac{1}{5}(Mn_2^{2+} Va_1 O_4^{2-}) = \frac{1}{5}(Al_{12}^{3+} Mn_7^{2+} O_{20}^{2-})$$

Assim, o composto C_4 é equivalente a uma reação entre o espinélio $Al_2O_3 \cdot MnO$ com a Al_2O_3 . Deste modo pode-se calcular sua energia livre segundo a equação 4.86.

$$G_{C_4} = 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 2 \cdot {}^0G_{Al_2MnO_4}^{Al_2MnO_4} + \Delta G_4 \quad \text{Equação 4.86}$$

Porém, pode-se também calcular a energia livre do composto C_4 com base na soma ponderada das energias livres das espécies geradoras adicionando-se a entropia de mistura ideal, segundo a equação 4.87.

$$G_{C_4} = \frac{4}{5} {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2MnO_4} + \frac{1}{5} {}^0G_{Mn_2O_3}^{Al_2MnO_4} + 5RT \left(\frac{4}{5} \ln \frac{4}{5} + \frac{1}{5} \ln \frac{1}{5} \right) \quad \text{Equação 4.87}$$

Unindo-se as equações 4.86 e 4.87, obtém-se uma relação entre as energias livres das espécies $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ e $(Mn^{2+})_2(Va)_1(O^{2-})_4$, como apresentado na equação 4.88.

$$4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 2 \cdot {}^0G_{Al_2MnO_4}^{Al_2MnO_4} + \Delta G_4 = \frac{4}{5} {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2MnO_4} + \frac{1}{5} {}^0G_{Mn_2O_3}^{Al_2MnO_4} + 5RT \left(\frac{4}{5} \ln \frac{4}{5} + \frac{1}{5} \ln \frac{1}{5} \right) \quad \text{Equação 4.88}$$

Verifica-se nas equações 4.79, 82, 85 e 88 que a espécie $(Al^{3+})_2(Al^{3+})_1(O^{2-})_4$ está presente. Pode-se tomar esta espécie como referência e realizando a simplificação dos termos de entropia de mistura segundo a equação 4.89 pode-se obter as equações 4.90 a 4.93 para descrição da fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ com solubilidade de 6% at. de Al_2O_3 .

$$2RT \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = -11.52636 \cdot T$$

$$3RT \left(\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) = -15.87691 \cdot T \quad \text{Equação 4.89}$$

$$5RT \left(\frac{4}{5} \ln \frac{4}{5} + \frac{1}{5} \ln \frac{1}{5} \right) = -20.80300 \cdot T$$

$${}^0G_{Mn:Al:O}^{Al_2MnO_4} = 2 \cdot {}^0G_{Al_2MnO_4}^{Al_2MnO_4} + 23.05272 \cdot T + 2 \cdot \Delta G_1 \quad \text{Equação 4.90}$$

$${}^0G_{Al:Va:O}^{Al_2MnO_4} = 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 47.63073 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_2 \quad \text{Equação 4.91}$$

$${}^0G_{Mn:Mn:O}^{Al_2MnO_4} = 3 \cdot {}^0G_{Al_2MnO_4}^{Al_2MnO_4} + 47.63073 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_3 \quad \text{Equação 4.92}$$

$${}^0G_{Mn:Va:O}^{Al_2MnO_4} = 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 2 \cdot {}^0G_{Al_2MnO_4}^{Al_2MnO_4} + \Delta G_4 + 104.01500 \cdot T \quad \text{Equação 4.93}$$

4.2.1.3.1 Modelos adotados para a fase Al₂O₃.MnO

Para a modelagem da fase Al₂O₃.MnO como composto estequiométrico é possível descrever a fase utilizando-se três sub-reticulados, sendo eles: (Al³⁺)₂(Mn²⁺)₁(O²⁻)₄. Esta descrição possibilita a adoção de um único parâmetro de energia livre apresentado na equação 4.94.

$${}^0G_{Al:Mn:O}^{Al_2Mn_1O_4} = +F752T \quad \text{Equação 4.94}$$

Para a modelagem da fase Al₂O₃.MnO com solubilidade de 6% at. Al₂O₃, isto é, não estequiométrica, descreve-se a fase Al₂O₃.MnO utilizando-se três sub-reticulados sendo (Al³⁺, Mn²⁺)₂(Al³⁺, Mn²⁺, Va)₁(O²⁻)₄, o que possibilitará a adoção de seis parâmetros de energia livre correlacionados entre si, como apresentado no item 4.1.3, isto é, segundo a equação 4.95.

$$\begin{aligned} {}^0G_{Al:Mn:O}^{Al_2Mn_1O_4} &= {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} \\ {}^0G_{Mn:Al:O}^{Al_2Mn_1O_4} &= 2 \cdot {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} + 23.05272 \cdot T + 2 \cdot \Delta G_1 \\ {}^0G_{Al:Va:O}^{Al_2Mn_1O_4} &= 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 47.63073 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_2 \\ {}^0G_{Mn:Mn:O}^{Al_2Mn_1O_4} &= 3 \cdot {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} + 47.63073 \cdot T + 3 \cdot \Delta G_3 \\ {}^0G_{Mn:Va:O}^{Al_2Mn_1O_4} &= 4 \cdot {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} + 2 \cdot {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} + \Delta G_4 + 104.01500 \cdot T \\ {}^0G_{Al:Al:O}^{Al_2Mn_1O_4} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.95}$$

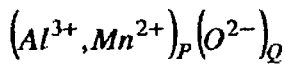
Os parâmetros de energia livre dos óxidos estequiométricos podem ser aqueles apresentados no item 3.3, isto é, como apresentado na equação 4.96.

$$\begin{aligned} {}^0G_{Al_2O_3}^{Al_2O_3} &= F781T \\ {}^0G_{MnO}^{MnO} &= F12566T \\ {}^0G_{Al_2Mn_1O_4}^{Al_2Mn_1O_4} &= F752T \end{aligned} \quad \text{Equação 4.96}$$

Os parâmetros ΔG_1 a ΔG_4 podem ser considerados como variáveis dependentes ou não da temperatura e serão otimizados com base nos dados experimentais de solubilidade.

4.2.1.4 Fase líquida (SLAG)

A fase SLAG foi modelada com uso de dois sub-reticulados, sendo um aniônico e um catiônico, com números de sítios iguais a P e Q, respectivamente, isto é:



Nesta descrição, P e Q se balanceiam automaticamente através da relação apresentada pela equação 4.97 de modo que para qualquer fração de sítios dos elementos a fase é eletricamente neutra.

$$\begin{aligned} P &= \sum (-v_j \cdot y_j^-) \\ Q &= \sum (v_i \cdot y_i^+) \end{aligned} \quad \text{Equação 4.97}$$

Na equação 4.98 os índices v_i e v_j referem-se as cargas elétricas das espécies do primeiro e do segundo sub-reticulado, de modo que para a fase SLAG como descrita neste trabalho temos a equação 4.99.

$$\begin{aligned} P &= \sum (-(-2) \cdot y_O^-) \\ Q &= \sum (+3 \cdot y_{Al}^+ + 2 \cdot y_{Mn}^+) \end{aligned} \quad \text{Equação 4.99}$$

Porém, nesta fase tem-se as relações constitutivas apresentadas na equação 4.100. As quais substituídas na equação 4.99 originam a equação 4.101.

$$\begin{aligned} y_{Al}^+ + 2y_{Mn}^+ &= 1 \\ y_O^{2-} &= 1 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.100}$$

$$\begin{aligned} P &= +2 \cdot y_O^{2-} = 2 \\ Q &= +3 \cdot y_{Al}^+ + 2 \cdot y_{Mn}^+ = y_{Al}^+ + 2 \end{aligned} \quad \text{Equação 4.101}$$

Dos dados da descrição da fase, verifica-se que os parâmetros apresentados na equação 4.102 são necessários para a descrição da fase SLAG como solução ideal, no entanto, adicionam-se os parâmetros de interação da equação 4.103 para uma solução não ideal. As funções termodinâmicas dos parâmetros foram obtidas do banco de dados SSUB3⁽⁶⁵⁾.

$${}^0G_{Al:O}^{SLAG} = {}^0G_{Al2O3(l)} \quad \text{Equação 4.102}$$

$${}^0G_{Mn:O}^{SLAG} = 2 \cdot {}^0G_{MnO(l)}$$

$${}^0L_{Al,Mn:O}^{SLAG} = A + B \cdot T$$

$${}^1L_{Al,Mn:O}^{SLAG} = C + D \cdot T \quad \text{Equação 4.103}$$

$${}^2L_{Al,Mn:O}^{SLAG} = E + F \cdot T$$

Verifica-se na equação 4.102 que o parâmetro de energia livre do $MnO_{(l)}$ está multiplicado por 2. Este valor deriva da necessidade de descrever as espécies neutras

no modelo do líquido iônico e portanto as cargas das espécies são cruzadas, $(Mn^{2+})_2(O^{2-})^2$, e determina-se a fórmula da espécie no líquido. Como a Al_2O_3 não apresenta variação de sua fórmula, $(Al^{3+})_2(O^{2-})_3$, o valor do parâmetro de energia livre da $Al_2O_{3(l)}$ é mantido como no original.

Na equação 4.103 verificam-se variáveis A, B,..., F as quais serão calculadas durante o processo de otimização.

4.2.2 Otimização

Na tabela 4.7 apresentam-se os parâmetros termodinâmicos otimizados para o sistema pseudobinário Al_2O_3 -MnO. As funções $F781T$, $F12566$, $F752T$ e $MNOL$ foram obtidas do banco de dados SSUB3⁽⁶⁵⁾. A função $AL2O3L$ bem como os parâmetros para a descrição da Al_2O_3 na fase líquida foram obtidos de Mao et al⁽⁹²⁾.

Tabela 4.7: Parâmetros termodinâmicos otimizados para o sistema Al_2O_3 -MnO (J/mol) Quando não indicado parâmetros válidos para $298.15K < T < 6000.00K$

${}^0G_{Al^{3+},O^{2-}}^{Al_2O_3} = +F781T$	${}^0G_{Mn^{3+},O^{2-}}^{Al_2O_3} = 0$	${}^0G_{Al^{3+},Va}^{Al_2O_3} = F781T + 6 \cdot F12566T + 74.80864 \cdot T - 10000$
${}^0G_{Va,O^{2-}}^{MnO} = 0$	${}^0G_{Mn^{3+},O^{2-}}^{MnO} = +F12566T$	${}^0G_{Mn^{2+},Va}^{Al_2O_3} = +6F12566 \cdot T + 47.62173 \cdot T + 900000$
${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+},O^{2-}}^{MnO} = -30000$	${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+},O^{2-}}^{Al_2O_3} = -37571.055$	${}^0G_{Al^{3+},O^{2-}}^{MnO} = +0.5 \cdot F781T + 23.81537 \cdot T + 16528.089$
${}^0G_{Al^{3+},AlO_2}^{SLAG} = 2 \cdot AL2O3L$ ^[16]	${}^0G_{Al^{3+},O^{2-}}^{SLAG} = AL2O3L + 900000$ ^[16]	${}^0G_{Mn^{2+},AlO_2}^{SLAG} = AL2O3L + MNOL - 129803.18$
${}^0G_{Mn^{2+},O^{2-}}^{SLAG} = 2 \cdot MNOL$	${}^1L_{Al^{3+},Mn^{2+},O^{2-}}^{SLAG} = +22586093$	${}^0L_{Al^{3+},Mn^{2+},O^{2-}}^{SLAG} = +13529429 + 16127.049 \cdot T$
${}^0G_{Al^{3+},Mn^{2+},O^{2-}}^{SPINEL} = +F752T - 144840.22 + 23.521018 \cdot T$	${}^0G_{Mn^{2+},Mn^{2+},O^{2-}}^{SPINEL} = +3 \cdot F752T + 47.63073 \cdot T + 5035.5258$	
${}^0G_{Mn^{2+},Al^{3+},O^{2-}}^{SPINEL} = +2 \cdot F752T + 23.05272 \cdot T + 13042531$	${}^0G_{Al^{3+},Al^{3+},O^{2-}}^{SPINEL} = 0$	
${}^0G_{Al^{3+},Va,O^{2-}}^{SPINEL} = +4 \cdot F781T + 46.588775 \cdot T + 50144.999$	${}^0G_{Mn^{2+},Va,O^{2-}}^{SPINEL} = +4 \cdot F781T + 2 \cdot F752T + 104.015 \cdot T$	
$F752T = -215798357 + 947.724727 \cdot T - 153.1344 \cdot T \cdot \ln T - 0.0129704 T^2 + 1610840 T^{-1}$ ^[17]		
$F781T: 298.15 < T < 600.00 = -17073533 + 448.021203 \cdot T - 67.48039 \cdot T \cdot \ln T - 0.06746995 \cdot T^2 + 1.42054467 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$ $+ 938781 \cdot T^{-1}$, $600.00 < T < 1500.00 = -172488803 + 754.856078 \cdot T - 116.2579 \cdot T \cdot \ln T - 0.007225685 \cdot T^2 + 2.78531667 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ $+ 2120702 \cdot T^{-1}$, $1500.00 < T < 2327.00 = -177216563 + 1053.45681 \cdot T - 156.0582 \cdot T \cdot \ln T + 0.007091065 \cdot T^2 - 6.29401833 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ $+ 12366670 \cdot T^{-1}$, $2327.00 < T < 4000.00 = -1868789.09 + 1392.58608 \cdot T - 192.464 \cdot T \cdot \ln T$ [18]		
$F15666T: 298.15 < T < 2115.00 = -399307.296 + 228.703198 \cdot T - 42.133 \cdot T \cdot \ln T - 0.0084782 \cdot T^2$ $+ 7.01073333 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 120430 \cdot T^{-1}$, $2115.00 < T < 2500.00 = -413735.572 + 362.675641 \cdot T - 60.668 \cdot T \cdot \ln T$ [18]		

Na tabela 4.8 apresentam-se os pontos invariantes calculados com os parâmetros apresentados na tabela 4.7. Na tabela 4.8, observa-se que a otimização foi

satisfatória em função da coerência dos pontos das transformações invariantes serem próximos aos experimentais, apresentando desvios inferiores a 20% em relação ao valor experimental.

Tabela 4.8: Transformações invariantes do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ calculadas com os dados da Tabela 4.7 (Diferença percentual em relação ao dado experimental).

Transformação Invariante	$X(\text{MnO})$			$T[\text{K}]$		
	Exp.	Calc.	Dif. %	Exp.	Calc.	Dif. %
Fusão ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SLAG}$)	0.000	0.000	0.000	2326	2326	0.000
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$)	0.330	0.388	+17.576	2038	2054	+0.785
Fusão Congruente ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$)	0.500	0.405	-19.000	2108	2081	-1.281
Eutético ($\text{SLAG} \rightarrow \text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$)	0.780	0.806	3.333	1808	1765	-2.378
Fusão ($\text{MnO} \rightarrow \text{SLAG}$)	1.000	0.000	2117	2117	0.000	

Na figura 4.21 apresenta-se o diagrama de equilíbrio pseudo-binário calculado com os dados da tabela 4.7.

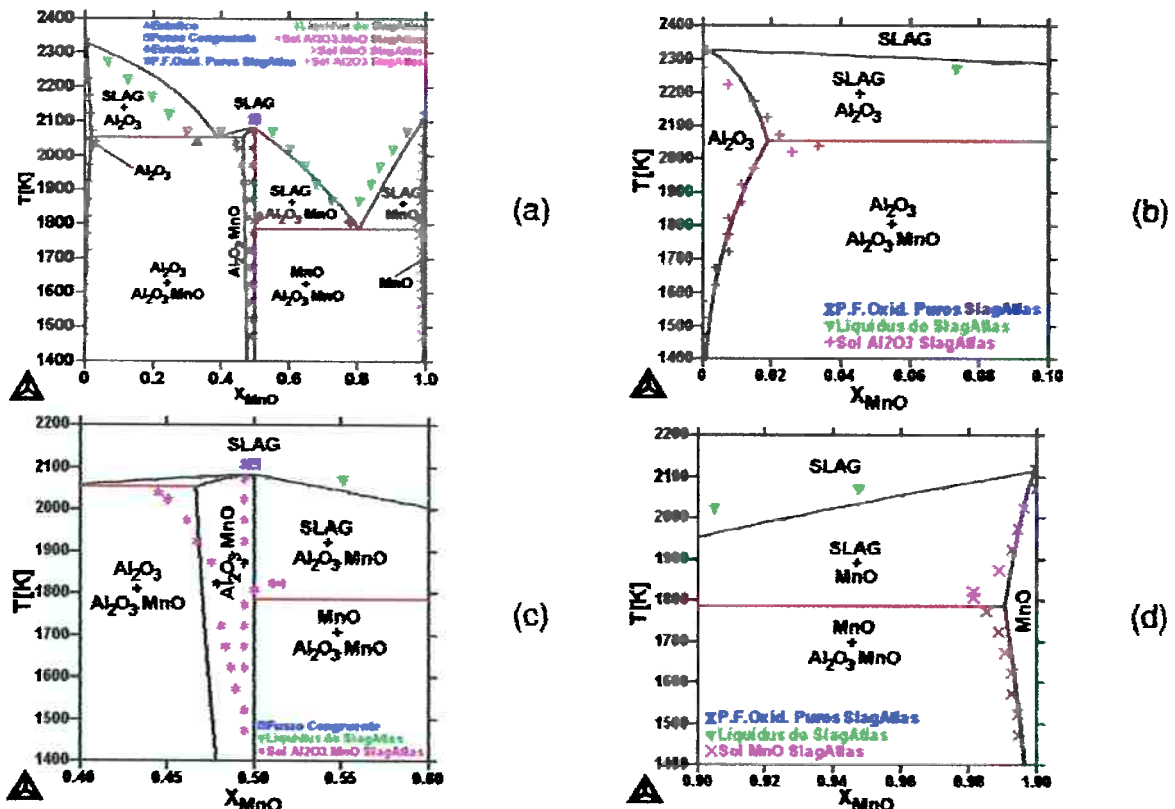


Figura 4.21: Diagramas de equilíbrio pseudobinários para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ calculados com os parâmetros otimizados da tabela 4.7

Nas figuras 4.21(b) e 4.21(c) observa-se que a solubilidade das fases Al_2O_3 e MnO está coerente com os dados experimentais utilizados. Um aumento da coerência dos dados experimentais com os calculados é possível em ambas as fases, através do emprego de parâmetros de interação de segunda ordem. No entanto, considerando-se que a maior parte dos dados experimentais utilizados é de origem gráfica e portanto, com elevado erro em sua obtenção, optou-se por não utilizar os parâmetros de interação de segunda ordem nestas fases.

Verifica-se na figura 4.21(c) que os parâmetros otimizados para a fase $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$ (tabela 4.7) estão coerentes com o modelo desenvolvido para esta fase, isto é, o elevado termo entálpico obtido para a estrutura inversa do espinélio (${}^{\text{SPINEL}}G_{\text{Mn}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}}$) denota que a solubilidade nula em MnO . Os demais termos da equação da energia livre do espinélio garantem que a solubilidade desta fase seja relacionada somente à concentração em Al_2O_3 , assim como observado no diagrama de equilíbrio. Um ajuste mais preciso que o obtido é possível através do uso de parâmetros de interação do tipo ${}^nL_{\text{Al}^{3+},\text{Mn}^{2+};\text{Mn}^{2+},\text{O}^{2-}}^{\text{SPINEL}}$ ($0 \leq n \leq 2$) que implicam na redução do teor de Al^{3+} na fase e, por conseqüência, na redução do campo de solubilidade encontrado. No entanto, a adição destes parâmetros de interação não é justificada em função dos poucos dados disponíveis para a descrição da solubilidade desta fase.

Assim como apresentado na tabela 4.8, os maiores desvios encontrados nas transformações invariantes foram verificados nos pontos eutéticos. A redução destes desvios é possível através do uso de parâmetros de interação de terceira ordem no líquido. No entanto, esta correção não foi utilizada, pois ela afeta diretamente o diagrama de atividade química e na otimização realizada, os pontos de atividade química foram favorecidos em função de sua maior precisão.

Na figura 4.22 apresenta-se o diagrama de atividade química para o MnO , com referência ao $\text{MnO}_{(s)}$, no sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ calculado com os dados da tabela 4.7 para as temperaturas de 1873K e 1923K. Verifica-se que o diagrama de atividade está em perfeita coerência com os dados experimentais utilizados, com exceção dos pontos de atividade no campo ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$).

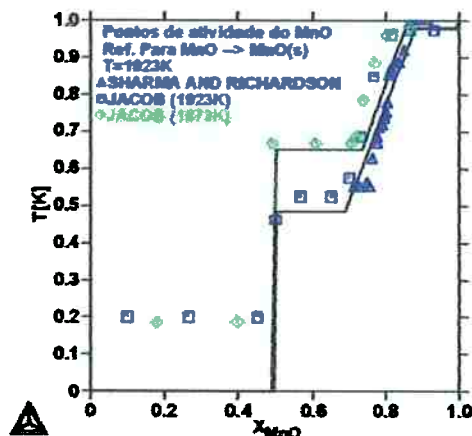


Figura 4.22: Diagrama de atividade química para o MnO no sistema pseudobinário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ calculado com os dados da tabela 4.7 para as temperaturas de 1873K e 1923K

O sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ foi integralmente descrito e otimizado utilizando-se o modelo iônico. As descrições termodinâmicas das fases sólidas foram desenvolvidas para a descrição da solubilidade utilizando-se o modelo iônico. A fase Al_2O_3 foi descrita por $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{O}^{2-}, \text{Va})_3$, a fase MnO por $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$, a fase $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MnO}$ por $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_4$ e a fase líquida por $(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_p(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{O}^{2-})_q$. Foi obtida uma boa convergência entre os dados experimentais e os calculados obtendo-se desvios inferiores a 20% em relação aos dados experimentais sendo que a otimização realizada privilegiou os dados de atividade química.

Verificou-se que a hipótese ⁽²⁵⁾ feita referente às inconsistências do diagrama de atividade química do sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ otimizado com modelo de KFG não foram verificadas quanto a descrição da solubilidade das fases. Uma explicação para as diferenças encontradas, entre os dados experimentais de atividade química e calculados, ainda está em desenvolvimento, visto que a teoria anteriormente formulada para esta explicação mostrou-se inválida ^(25; 24; 26).

5.0 Modelagem de ligas à base de Ni com o Banco de Dados NICRALC

Neste item serão descritos os avanços da modelagem termodinâmica das ligas da família NICRALC. No item 5.1 será apresentado o histórico do desenvolvimento das ligas desta família. No item 5.2 será apresentado o procedimento empregado para a confecção do banco de dados NICRALC, construído especialmente para a descrição das ligas da família NICRALC. No item 5.3 serão apresentados alguns resultados da modelagem termodinâmica de algumas ligas da família NICRALC com o banco de dados construído. No item 5.4 será apresentada a avaliação do banco de dados NICRALC construído frente as ligas analisadas.

5.1 Histórico do desenvolvimento das ligas da família NICRALC

No final da década de 1980 e início da década de 1990, o grupo do Prof. C. T. Liu do *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) ⁽⁹³⁾ propôs a utilização de ligas com estrutura baseada na fase Ni_3Al (CFC - $L1_2$) como alternativa a ligas convencionais refratárias. Tais ligas possuem adições de Cr e de B, bem como pequenas adições de outros elementos como Zr, Hf e Ta.

A solução sólida de Ni desordenada é denominada γ e o Ni_3Al recebe o nome de γ' por ser considerada solução sólida de Ni ordenada à longa distância. A estrutura do γ' é a $L1_2$, na qual os átomos de Al ocupam os vértices da célula cúbica e os átomos de Ni ocupam as faces desta mesma célula (figura 5.1) ⁽⁹⁴⁾. Em outras palavras, a estrutura $L1_2$ pode ser modelada em quatro sub-reticulados cúbicos simples, cada um dos quais ocupados apenas por uma espécie atômica. Os átomos de Ni ocupam três sítios localizados nas faces da célula primitiva cúbica de face centrada, de forma que têm quatro átomos de Al e oito átomos de Ni como primeiros vizinhos. Já o Al ocupa os sítios localizados nos vértices da célula primitiva de forma que tem como primeiros vizinhos apenas átomos de Ni.

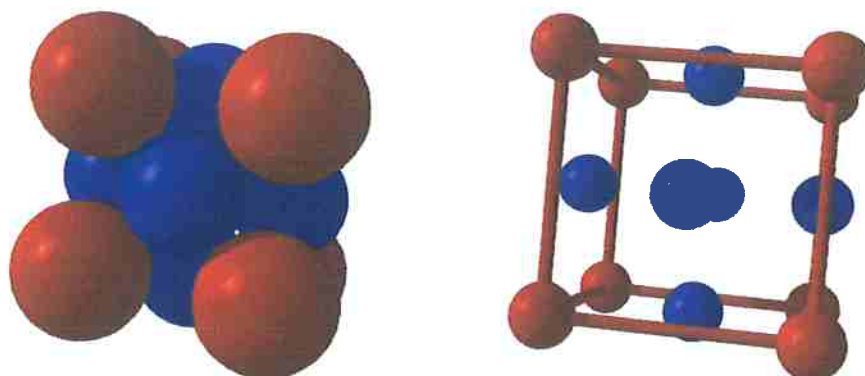


Figura 5.1: Representação da estrutura $L1_2$, na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio

A fase γ é também conhecida com uma fase intermetálica do tipo A_3B , sendo que o elemento representativo A é essencialmente níquel, devido à sua relativa eletronegatividade, podendo ser substituído parcialmente por cobalto ou ferro. O elemento B é o alumínio, devido à sua relativa eletropositividade, podendo ser substituído por nióbio, titânio ou tântalo ^(1:95).

A maioria dos metais e das ligas metálicas têm uma estrutura cristalina desordenada, com átomos distribuídos ao acaso. Entretanto, há uma série de materiais em que os átomos tendem a ocupar sítios preferenciais, gerando uma estrutura cristalina ordenada à longa distância abaixo da temperatura crítica de ordenação (T_c). Quando a ligação entre os átomos não é inteiramente metálica, mas parcialmente iônica, tem-se os compostos intermetálicos ⁽⁹⁶⁾. Um composto intermetálico tem algumas características próprias: i) devido à relação entre os diâmetros atômicos dos elementos que o compõem, os átomos ocupam apenas posições substitucionais; ii) o sólido apresenta entalpia de mistura negativa, ou seja, a reação entre os componentes é exotérmica; os átomos de uma determinada espécie ocupam sítios específicos no reticulado cristalino de forma a ter o maior número de ligações com os átomos de outra espécie.

Além disso, os compostos intermetálicos se diferenciam dos demais materiais pela sua estrutura de discordâncias próprias. Nos materiais comuns as discordâncias encontradas se dividem em parciais, gerando uma falha de empilhamento na região confinada entre estas parciais. Estas discordâncias parciais co-planares, durante a deformação plástica, se reagrupam com facilidade permitindo a mobilidade da

discordância por escorregamento por desvio na família de sistemas de deslizamento. Já as discordâncias encontradas nas estruturas ordenadas são pares de super-discordâncias que definem uma região chamada de contorno de anti-fase (APB). A deformação nos materiais de estrutura ordenada está relacionada ao deslocamento de pares de super-discordâncias, nos quais a primeira discordância cria uma fronteira de domínio de anti-fase e a segunda discordância restaura a ordem original⁽⁹⁷⁾.

Com isto, os compostos intermetálicos ordenados apresentam uma característica muito particular que é o fato de seu limite de escoamento aumentar com o aumento da temperatura. Este fenômeno de endurecimento ocorre devido ao fato de haver mudança no sistema de escorregamento de acordo com a temperatura que a amostra é ensaiada. Em baixas temperaturas o sistema de escorregamento é o $\langle 110 \rangle\{111\}$ e em altas temperaturas $\langle 110 \rangle\{100\}$. Neste último caso, uma discordância em hélice ao sofrer escorregamento cruzado ("*cross slip*") $[101](111)$ para o plano (010), antes móvel no plano (111) se torna estática no plano (010)^(98; 99; 100).

A fase γ apresenta comportamento anômalo em relação à maioria dos materiais conhecidos, aumentando seu limite de escoamento com o aumento da temperatura, até um limite que se encontra em torno dos 900°C, dependendo do elemento de liga ou dopante⁽⁹⁴⁾. Esta fase (γ) quando monocristalina é dúctil ao passo que, quando policristalina é frágil. Estudos preliminares apontaram a causa desta fragilidade como sendo a segregação de enxofre nos contornos de grão⁽¹⁰¹⁾. Mais tarde, estudos mostraram que esta fragilidade persistia mesmo sem a presença de elementos fragilizantes, o que levou a se acreditar que os grãos do Ni₃Al eram intrinsecamente frágeis⁽¹⁰²⁾. Outros estudos posteriores, realizados por Aoki e Izumi⁽¹⁰³⁾, mostraram que pequenas adições de boro no γ policristalino elevavam sua ductilidade e sua tenacidade em temperatura ambiente, inibindo assim, a fratura frágil intergranular. O boro então atuaria na coesão dos contornos de grãos e facilitaria a transmissão de sistemas de escorregamento através da nucleação de fontes de discordâncias^(104; 105).

Estudos mais recentes^(106; 107; 108) propuseram que a ductilidade do γ policristalino é sensível ao ambiente e que a umidade da atmosfera é a responsável pela fragilização, assim sendo, os contornos de grão não seriam intrinsecamente frágeis. O principal efeito do boro seria evitar a fragilização pelo ambiente e então, esta fragilidade

estaria associada ao hidrogênio ^(106; 109). Tal assunto permanece como fronteira ao conhecimento atual, e com grande frequência são publicados artigos relacionados ao assunto em revistas internacionais dedicadas à Física e Ciência dos Materiais.

Apesar de o γ policristalino apresentar boa ductilidade a temperatura ambiente, quando dopado com B, em temperaturas acima de 300°C, sua ductilidade permanece sensível ao ambiente de ensaio, sendo que apresenta um valor menor quando ensaiado ao ar do que no vácuo, existindo um valor mínimo entre 600 e 850°C. A perda de ductilidade é acompanhada por uma mudança no modo de fratura de transgranular para intergranular ⁽⁹³⁾. Uma das teorias a respeito da perda de ductilidade resulta do efeito combinado e simultâneo da penetração de gás oxigênio e tensão de tração nos contornos de grão, o que leva a um enfraquecimento destes ^(110; 111). Um dos modos de aliviar essa fragilização dinâmica devido ao ambiente é adicionar cromo moderadamente (6 a 10 at%), o qual protege passivamente o material pela formação de um filme de óxido de cromo coerente ^(104; 112).

O grupo do Prof. C. T. Liu do *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL), EUA, propôs ligas que apresentam em geral 8,0 at% de Cr substituindo 4,0 at% de Al da composição do Ni₃Al. Além da adição de Cr, o ORNL sugere a adição de pequenas quantidades de Hf, Zr, Mo, e Ti, para aumentar a resistência mecânica a altas temperaturas por endurecimento por solução sólida ⁽⁹³⁾.

Embora as propriedades destas ligas baseadas em Ni₃Al alcancem as das superligas, é pouco provável que as ligas de Ni₃Al substituam as superligas em aplicações de motores de aeronaves. Entretanto, estas ligas têm potenciais de aplicação em turbinas de gás, água e vapor, turbo-compressores automotivos, pistões, válvulas, foles flexíveis para juntas de dilatação em ambientes corrosivos, ferramentas e moldes e matrizes permanentes ⁽¹¹²⁾. Recentemente ⁽⁹⁷⁾, também foi anunciado o início da produção de peças fundidas de ligas baseadas em Ni₃Al, como alternativas às ligas da série H, como ASTM HK e HH, para aplicações em ferramentas de conformação a quente, mobília de fornos de alta temperatura e fornos de cementação, equipamentos para indústria petroquímica, etc.

Esta família de ligas superou, no corrente ano, o estágio experimental e está sendo utilizada na fabricação de rolos de fornos de reaquecimento contínuo de placas

na siderúrgica americana *Bethlelen Steel's Burns Harbour*, a partir de um desenvolvimento conjunto do ORNL e a empresa *Delphi Automotive Systems Corporation*. Neste caso, a liga IC 22M utilizada apresenta desempenho superior em comparação com o material convencionalmente utilizado (Aço HP fundido por centrifugação, com 25% de Cr e 35%Ni), diminuindo os tempos de parada para retífica da superfície dos rolos; eliminando o rebaixamento de especificação dos aços tratados em função dos danos superficiais ("blister") causados por carepa incrustada na superfície dos rolos, além de estender a vida útil dos rolos. Desta forma, apesar do maior custo relativo das ligas à base de níquel, os ganhos de produtividade justificaram sua utilização ⁽¹¹³⁾.

Seguindo esta tendência, a empresa *Schmidt-Clemens* do Brasil, sediada em Jundiaí/SP, está em fase de início de produção de tubos centrifugados a partir de ligas Ni-Al-Cr com diferentes teores de carbono, conforme informação do engenheiro de desenvolvimento Luís Monobe. Segundo o Eng. Monobe pretende-se com estas novas ligas, permitir maiores temperaturas de trabalho em fornos de tratamentos térmicos contínuos, em comparação com as atuais em que são utilizados rolos de aços da série HK, através da diminuição da fluência e do desgaste a quente.

Existem possibilidades de que pela incorporação de segundas fases nas ligas de Ni₃Al, aumente ainda mais as propriedades mecânicas destas ⁽¹¹²⁾. Neste sentido, têm sido investigados compósitos de matriz intermetálica (CMI's), onde ligas baseadas em Ni₃Al são reforçadas com fases cerâmicas como SiC e Al₂O₃. Porém, a produção de CMI's além de ser onerosa, apresenta dificuldades como à elevada temperatura de fusão dos intermetálicos, causando reações indesejáveis com os reforços e a dificuldade em se obter distribuições uniformes destes ^(98, 99).

Não existem muitos estudos sobre ligas de Ni₃Al endurecidos por partículas de segunda fase obtidas por metalurgia convencional, como fundição. Ao se comparar os diagramas Ni-Cr-C ⁽¹²⁾ e Fe-Cr-C ⁽⁸⁾, observou-se presença de campos semelhantes, como fase γ (CFC) e carbonetos complexos M₇C₃ e M₂₃C₆, além de campos com grafita e outros carbonetos. Esta semelhança sugeriu a possibilidade de se produzir, a partir do sistema Ni-Al-Cr-C, uma liga similar do ponto de vista microestrutural aos ferros fundidos brancos de alto cromo, com a diferença de que, neste caso a matriz seria

constituída pelo composto intermetálico ordenado Ni_3Al , ao invés de martensita mais austenita retida, encontrada nos ferros fundidos. Alguns estudos mostram a viabilidade desta concepção. Bullock *et al.* ⁽¹¹⁴⁾ no estudo de um compósito $Ni-Ni_3Al-Cr_3C_2$ produzido *in situ* por solidificação direcional (79%Ni-6,9%Al-12,3%Cr-1,8%C, em peso) observaram que este apresentou maior resistência à fluência que a matriz.

Nemoto *et al.* ⁽¹¹⁵⁾ produziram ligas $Ni_3(Al,Cr)$ policristalinas com baixos teores de carbono (até 0,12% em peso) e observaram, após tratamentos de solubilização e envelhecimento, precipitados finos de $M_{23}C_6$ que aumentaram fortemente o limite de escoamento a altas temperaturas. Estes resultados indicam que o sistema Ni-Al-Cr-C pode apresentar características interessantes para produção de intermetálicos multifase por fundição.

Baseados neste contexto, Goldenstein e Yoshimura ⁽¹¹⁶⁾, em 1994, propuseram uma nova classe de ligas intermetálicas baseadas no sistema Ni-Al-Cr-C, compostas por uma matriz de fase γ ordenada, $Ni_3(Al,Cr)$, com uma dispersão de carbonetos de cromo eutéticos. Pretendia-se com isso obter uma elevada resistência à abrasão associada à resistência mecânica a altas temperaturas, além de resistência à corrosão. Sendo uma liga próxima ao eutético, deveria ter também uma boa fluidez e pequeno intervalo de solidificação facilitando, portanto, a obtenção de peças por fundição. A esta família de ligas para fundição foi proposto o nome de Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos ou "White Cast Intermetallic Compounds – WCIC" ^(116; 117; 118; 119), ou ainda mais recentemente NICRALC ^(120; 121). Esta família de ligas pode substituir as ligas à base de Co tão bem quanto os aços refratários e ligas de Ni, em aplicações onde a resistência mecânica a alta temperatura deve ser aliada a boas propriedades tribológicas (como resistência ao desgaste).

Os trabalhos realizados anteriormente no desenvolvimento desta família de ligas eram voltados basicamente para a compreensão de sua complexa microestrutura, usando técnicas de caracterização microestrutural por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios X, aliadas à análise térmica (DTA) e modelação termodinâmica computacional usando o protocolo CALPHAD (ThermoCalc) ^(1; 119; 22).

Na figura 5.2 está representada a evolução cronológica da microestrutura das superligas. Nesta figura é observado o contínuo aumento da fase γ durante os anos e a redução dos carbonetos. Esses carbonetos têm presença maior em materiais para fundição convencional, que a verificada em materiais orientados cristalograficamente e com o passar dos anos desaparecem nos materiais monocristalinos. Desta forma, os nódulos eutéticos $\gamma-\gamma'$, abundantes em fundição convencional, desaparecem com o avanço tecnológico, quando grandes precipitados de γ cúbicos aparecem. É possível ainda observar a presença de fases indesejáveis como Laves, sulfetos, η , σ , μ e outras (7).

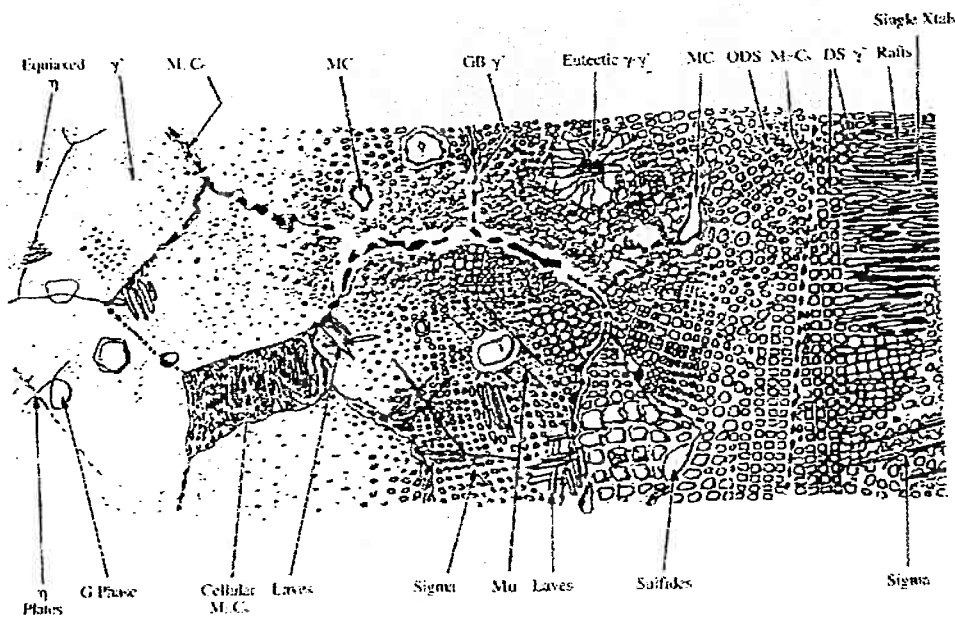


Figura 5.2: Microestrutura esquemática representando a evolução microestrutural das superligas à base de níquel ao longo dos anos (7).

Do ponto de vista da classificação, as superligas são geralmente distinguidas pelo elemento que apresenta o maior teor. Neste sentido existem as superligas à base de ferro, à base de níquel e as superligas à base de cobalto. Elementos de liga são adicionados para incrementar o comportamento mecânico, como o carbono, o boro e a resistência à oxidação como o Cr, Y, Ta etc das diferentes superligas.

Inspirados no sucesso dos compostos intermetálicos, e na similaridade entre os diagramas de fase Ni-Cr-C⁽¹²⁾ e Fe-Cr-C⁽¹²²⁾ para a projeção *liquidus*, foram tentadas

rotas alternativas, menos onerosas, para obtenção de uma dispersão de carbonetos eutéticos de Cr em uma matriz contínua de $Ni_3(Al,Cr)$. Assim, a partir desta similaridade, foram fundidas algumas ligas (da família NICRALC) utilizando-se fornos à vácuo de indução e fornos com atmosfera dinâmica protetora de argônio. Estas ligas mostraram que sua microestrutura é muito mais complexa do que se acreditava inicialmente. Dependendo da composição, séries diferentes de carbonetos foram formadas⁽¹¹⁷⁾.

Assim como no caso dos aços, tentou-se obter via termodinâmica computacional a seqüência de solidificação bem como as fases de equilíbrio para as ligas da família NICRALC. No entanto, este processo mostrou-se um tanto quanto complexo, visto a pouca disponibilidade de dados termodinâmicos para efetuar o cálculo.

O modelo termodinâmico mais utilizado é o modelo de sub-reticulados que é base termodinâmica utilizada pelo S.G.T.E. (Scientific Group Thermodynamic European). Este modelo, proposto por Hildebrand⁽¹²³⁾, baseia-se na regularidade encontrada nas propriedades de misturas, denominando-as soluções regulares. Mais tarde, Guggenheim^(123; 35) baseado nas observações de Hildebrand e em cálculos termodinâmicos, propôs o termo "solução estritamente regular" para envolver soluções que apresentavam entropia ideal de mistura, porém com variação de energia diferente de zero. Porém, este modelo serve para um número restrito de soluções, uma vez que a maioria das misturas não apresenta distribuições de soluto e solvente aleatórias de seus átomos, isto é, apresenta entropia de mistura não ideal. Para esse caso foi idealizado um modelo onde o reticulado cristalino é dividido em sub-reticulados, de forma a agrupar sítios preferenciais de átomos que apresentavam distribuição aleatória.

Recentemente, Hillert e Staffansson⁽¹²⁴⁾ propuseram um modelo que descreve misturas em dois diferentes sub-reticulados, porém este modelo é válido para misturas de quatro componentes misturados aos pares. Uma extensão desta versão foi apresentada por Harvig⁽¹²⁵⁾, que capacitou o tratamento com número arbitrário de componentes em ambos os sub-reticulados, mas a descrição matemática do modelo torna-se mais complexa quanto maior o número de componentes e sub-reticulados adicionados. Entretanto, muitos sistemas complexos podem ser aplicados através de técnicas computacionais. Tais técnicas estão sendo desenvolvidas com o propósito de calcular equilíbrio de fases.

Atualmente o software mais utilizado para simulações termodinâmicas ou cálculos envolvendo estes dados é o ThermoCalc, que utiliza a modelagem descrita acima, para aplicações de simulações no equilíbrio do sistema Al-C-Cr-Ni^(123;9).

Existiram várias tentativas de cálculos termodinâmicos do diagrama de fase do sistema Al-Ni, porém os melhores resultados foram obtidos por I. Ansara, B. Sundman, N. Dupin⁽⁹⁾ e H. Lukas^(123; 126) utilizando o método de sub-reticulados. Com auxílio do Prof. Ibrahim Ansara, foi possível obter um banco de dados confiável que simula o sistema Al-Cr-Ni, porém não existe até o momento um banco de dados aceito internacionalmente que atenda o sistema Al-C-Cr-Ni, para quantidades maiores do que 0,4% em peso.

5.2 Confeção do Banco de Dados NICRALC

O desenvolvimento do banco de dados NICRALC, relativo ao sistema Al-C-Cr-Ni, iniciou-se a partir do banco de dados NICRALC^(1; 121). O banco de dados NICRALC é fruto da fusão dos bancos de dados alcрни.tdb, desenvolvido por Dupin⁽⁹⁾, e SSOL (versão de 1997), desenvolvido pelo STGE e pertencente ao programa ThermoCalc⁽¹⁶⁾. A fusão destes bancos de dados une os sistemas Al-Cr-Ni e C-Cr-Ni, gerando o sistema Al-C-Cr-Ni. Devido a existência de incompatibilidades entre os modelos termodinâmicos empregados em cada banco de dados, foi necessária a escolha das fases a serem unidas. Tal escolha reflete-se na forma de desvios no banco de dados, visto que esta fusão gerou uma única fase quaternária, a fase líquida.

Como mostrado por Schuster⁽¹³⁾ e Dupin⁽⁹⁾, as fases γ , γ' e β são fases quaternárias, e possuem limite de solubilidade superior a 5% em átomos de carbono⁽¹³⁾. Ao compararem-se estes limites de solubilidade e as microestruturas das ligas fundidas com as respectivas simulações termodinâmicas, verificaram-se desvios no banco de dados NICRALC, em sua maior parte, devidos à falta da descrição do carbono nas fases da matriz (γ , γ' e β). Tais desvios proporcionam um aumento da fração de carbonetos (Cr_3C_2 , $(\text{Cr},\text{Ni})_7\text{C}_3$ e $(\text{Cr},\text{Ni})_{23}\text{C}_6$), e estabilidade da fase grafita em ligas com teores de carbono superiores a 1% em peso.

Assim, os sistemas binários, ternários e o sistema quaternário foram estudados separadamente. Iniciou-se pelos sistemas binários os quais geram os sistemas ternários. A união dos sistemas ternários gera o sistema quaternário.

5.2.1 Sistemas binários

Neste item serão apresentadas as descrições termodinâmicas dos sistemas binários que compõe o sistema quaternário Al-C-Cr-Ni. A apresentação das descrições será feita através de modo gráfico, isto é, através da comparação dos diagramas de equilíbrio calculados e da literatura.

A modelagem termodinâmica do sistema binário Al-Ni foi estudada por Ansara (127) Sundman (123), Willemin (126) e Dupin (9). Este sistema está perfeitamente coerente e totalmente descrito no banco de dados alcni.tdb. Na figura 5.3 apresentam-se os diagramas de equilíbrio Al-Ni da literatura (a) e calculado (b).

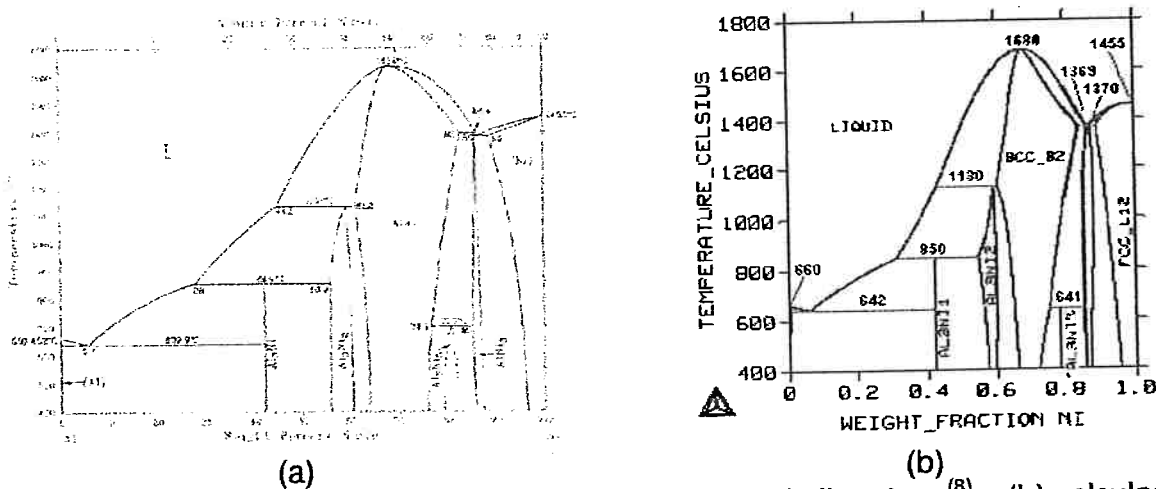
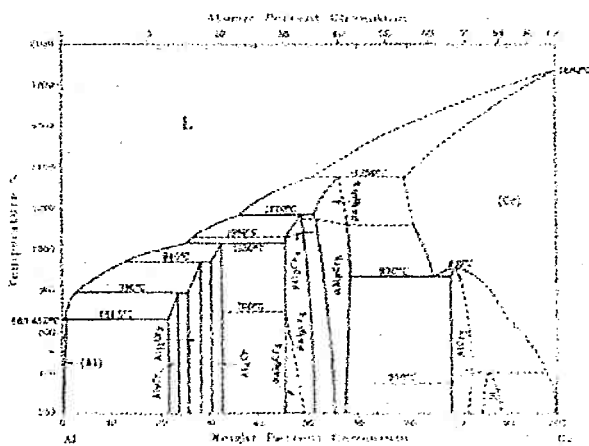
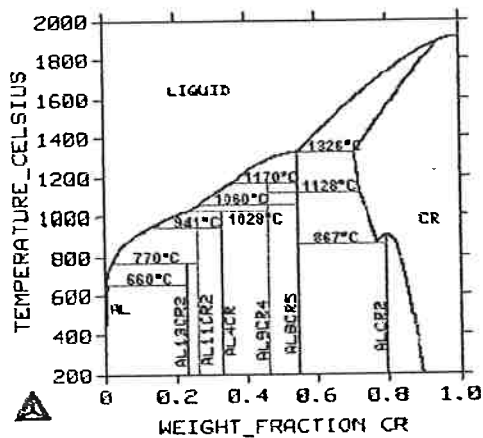


Figura 5.3: Diagramas binários para o sistema Al-Ni (a) da literatura (8) e (b) calculado com o banco de dados alcni.tdb (9).

A modelagem termodinâmica do sistema binário Al-Cr foi estudada por Ansara (127) Sundman (123) e Dupin (9). Este sistema está perfeitamente coerente e totalmente descrito no banco de dados alcni.tdb. Na figura 5.4 apresentam-se os diagramas de equilíbrio Al-Cr da literatura (a) e calculado (b).



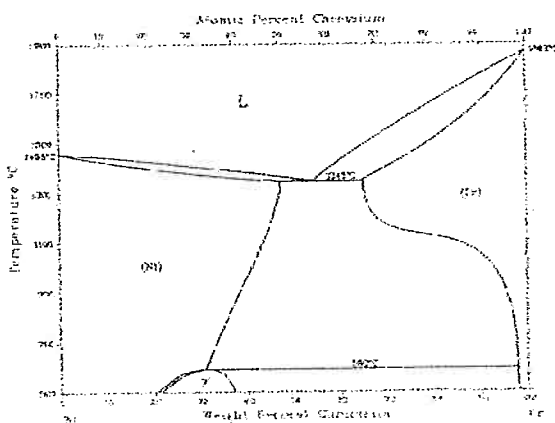
(a)



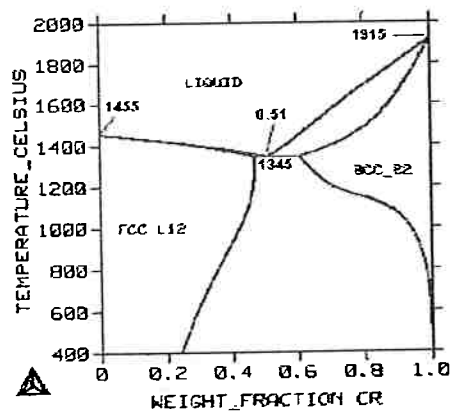
(b)

Figura 5.4: Diagramas binários para o sistema Al-Cr (a) da literatura ⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados alcmi.tdb ⁽⁹⁾.

A modelagem termodinâmica do sistema binário Cr-Ni foi estudada por Ansara ⁽¹²⁷⁾ Sundman ⁽¹²³⁾ e Dupin ⁽⁹⁾. Este sistema está perfeitamente coerente e totalmente descrito no banco de dados alcmi.tdb. Na figura 5.5 apresentam-se os diagramas de equilíbrio Cr-Ni da literatura (a) e calculado (b).



(a)



(b)

Figura 5.5: Diagramas binários para o sistema Cr-Ni (a) da literatura ⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados alcmi.tdb ⁽⁹⁾.

O sistema binário Al-C foi compilado a partir do banco de dados TCFE (versão 1997). Estes sistemas binários apresentaram desvios para as composições ricas em carbono, verificando-se que a curva da *liquidus* apresenta-se deslocada de 674° C em relação à temperatura indicada pela literatura ^(12; 11; 128; 129; 130; 10). Com o objetivo de

reduzir este desvio, o parâmetro de energia livre unário do carbono (relativo à fase grafita) foi substituído pelo parâmetro desenvolvido por Hillert e Kajihara ⁽¹²⁾. Esta substituição mostrou-se parcialmente eficaz, reduzindo o desvio para 294° C.

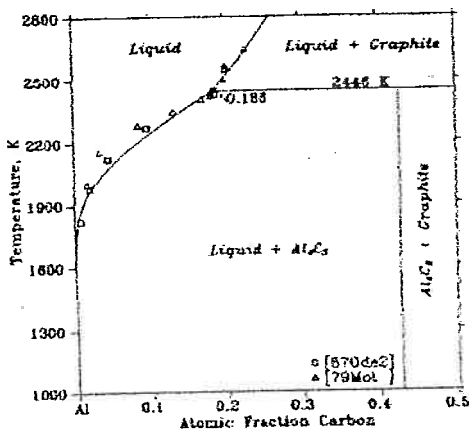
A substituição do parâmetro de energia livre unário do carbono mostrou-se ineficaz para o sistema binário Al-C, levando à necessidade de otimização deste sistema. A otimização foi realizada com uso dos pontos invariantes do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-C ^(11; 130; 10) e de pontos da liquidus experimentais ^(128; 127).

O sistema binário Al-C, está parcialmente descrito no banco de dados SSOL (versão de 1997), visto que este banco de dados não descreve a fase intermediária Al₄C₃, e a solubilidade do carbono na fase γ (solução sólida de Al). No banco de dados TCFE (versão de 1997), a solubilidade do carbono na fase γ está descrita ⁽¹³¹⁾, porém existem desvios nos invariantes relacionados à fase Al₄C₃ ⁽¹³¹⁾. Dado a existência de desvios relativos à fase Al₄C₃, como o ponto de fusão incongruente, o parâmetro de energia livre desta fase foi substituído pelo parâmetro descrito por Kumar e Raghavan ⁽¹³⁰⁾. Com a substituição deste parâmetro, a convergência do processo de otimização foi melhorada e os desvios foram parcialmente corrigidos. Na tabela 5.1, relacionam-se os parâmetros otimizados.

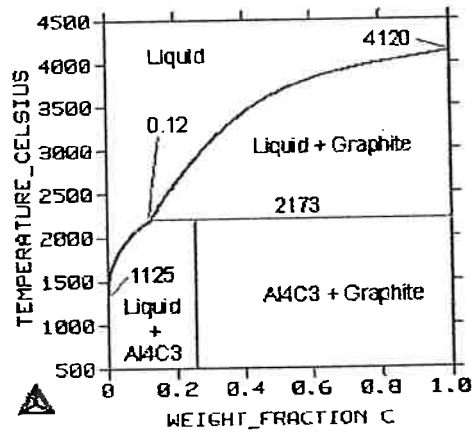
Tabela 5.1: Parâmetros otimizados do sistema binário Al-C

${}^1L_{ALC}^{LIQUID} = -4,11588742 \times 10^{-06} - 11,0907953 \times T$
${}^0G_{ALC}^{AL_4C_3} = 4 \times {}^{SER}H_{AL}^{FCC_Al} + 3 \times {}^{SER}H_C^{GRAPHITE} - 208035,00 + 41,071 \times T$
As unidades estão no sistema SI. O modelo de excesso utilizado é o modelo de Redlich-Kister.

Na figura 5.6 apresentam-se os diagramas de equilíbrio de fases do sistema binário Al-C calculado pelo *software* ThermoCalc e da literatura.



(a)

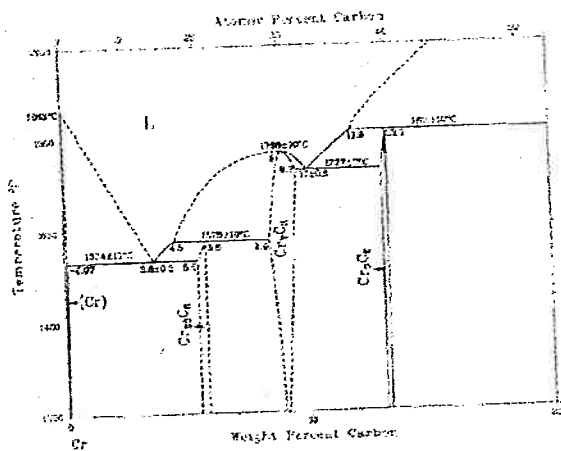


(b)

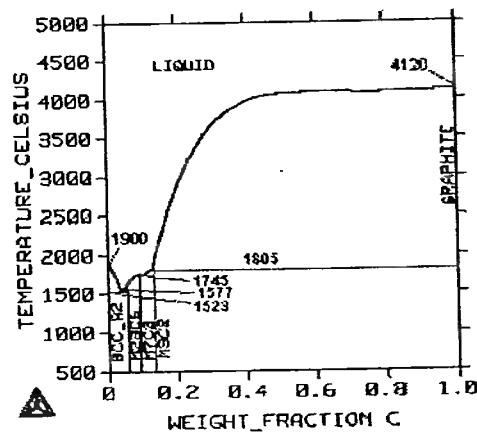
Figura 5.6: Diagramas binários para o sistema Al-C (a) da literatura ⁽¹⁰⁾ e (b) calculado com o banco de dados SSOL modificado.

No diagrama da figura 5.6(b) ocorre um desvio quanto ao ponto de início do patamar peritético visto que este ponto está ligeiramente deslocado (21,0% at. de carbono) quando comparado com a literatura (18,6% at. de carbono). Porém, este desvio não constitui um erro, visto que há divergências na literatura quanto ao valor deste ponto ^(11; 130; 10).

Os sistemas binários C-Cr e C-Ni tiveram suas descrições termodinâmicas mescladas entre os bancos de dados alcmi.tdb e SSOL (versão 1997) com o intuito da manutenção dos parâmetros unários do banco de dados. Como mencionado, o parâmetro unário do carbono foi substituído pela descrição de Hillert e Kajihara ⁽¹²⁾. Estes sistemas binários não necessitam de otimização visto a coerência com os dados da literatura. Os diagramas de equilíbrio de fases binários para os sistemas C-Cr e C-Ni são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

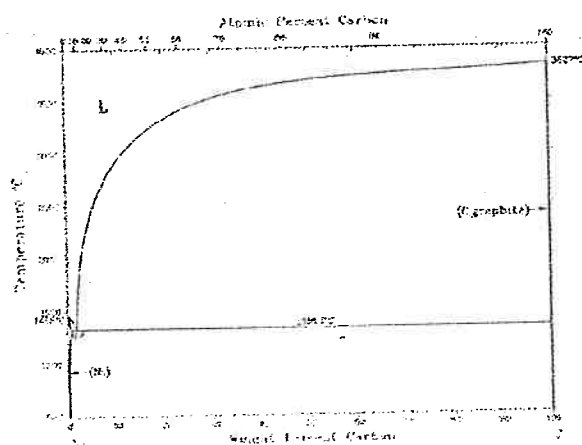


(a)

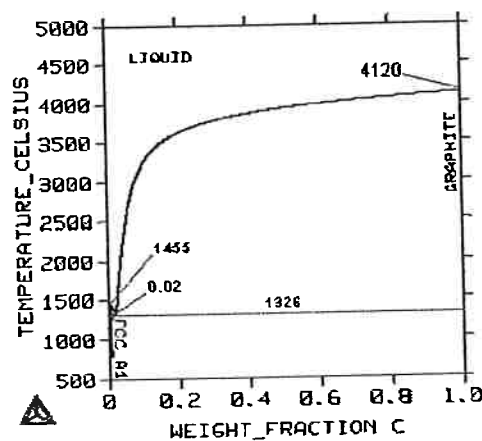


(b)

Figura 5.7: Diagramas binários para o sistema C-Cr (a) da literatura⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados SSOL modificado.



(a)



(b)

Figura 5.8: Diagramas binários para o sistema C-Ni (a) da literatura⁽⁸⁾ e (b) calculado com o banco de dados SSOL modificado.

Devido ao modelo termodinâmico empregado para a descrição das fases Ni_5Al_3 , Al_9Cr_4 , Al_8Cr_5 , $AlCr_2$, Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e $Cr_{23}C_6$, verificam-se desvios em relação aos diagramas de equilíbrio de fases apresentados pela literatura para os sistemas binários C-Cr, Al-Ni e Al-Cr. Tais desvios relacionam a inexistência de solubilidade dos elementos nestas fases, o que é fruto da simplificação do modelo termodinâmico, para a modelagem das mesmas como compostos estequiométricos. Visto que o intervalo de solubilidade dos elementos nestas fases é pequeno, a utilização do modelo termodinâmico para compostos estequiométricos é, portanto, justificada.

5.2.2 Sistemas ternários

Baseado nos sistemas binários, os sistemas ternários foram desenvolvidos a partir da união dos sistemas binários, com a adição dos parâmetros ternários provenientes dos bancos de dados SSOL (versão de 1997), TCFE (versão de 1997) e alcmi.tdb. Apenas o sistema Al-Cr-Ni foi extraído integralmente, e sem alterações, do banco de dados alcmi.tdb. As isotermas do diagrama de equilíbrio de fases ternário para o sistema Al-Cr-Ni calculada e experimental são apresentadas na figura 5.9.

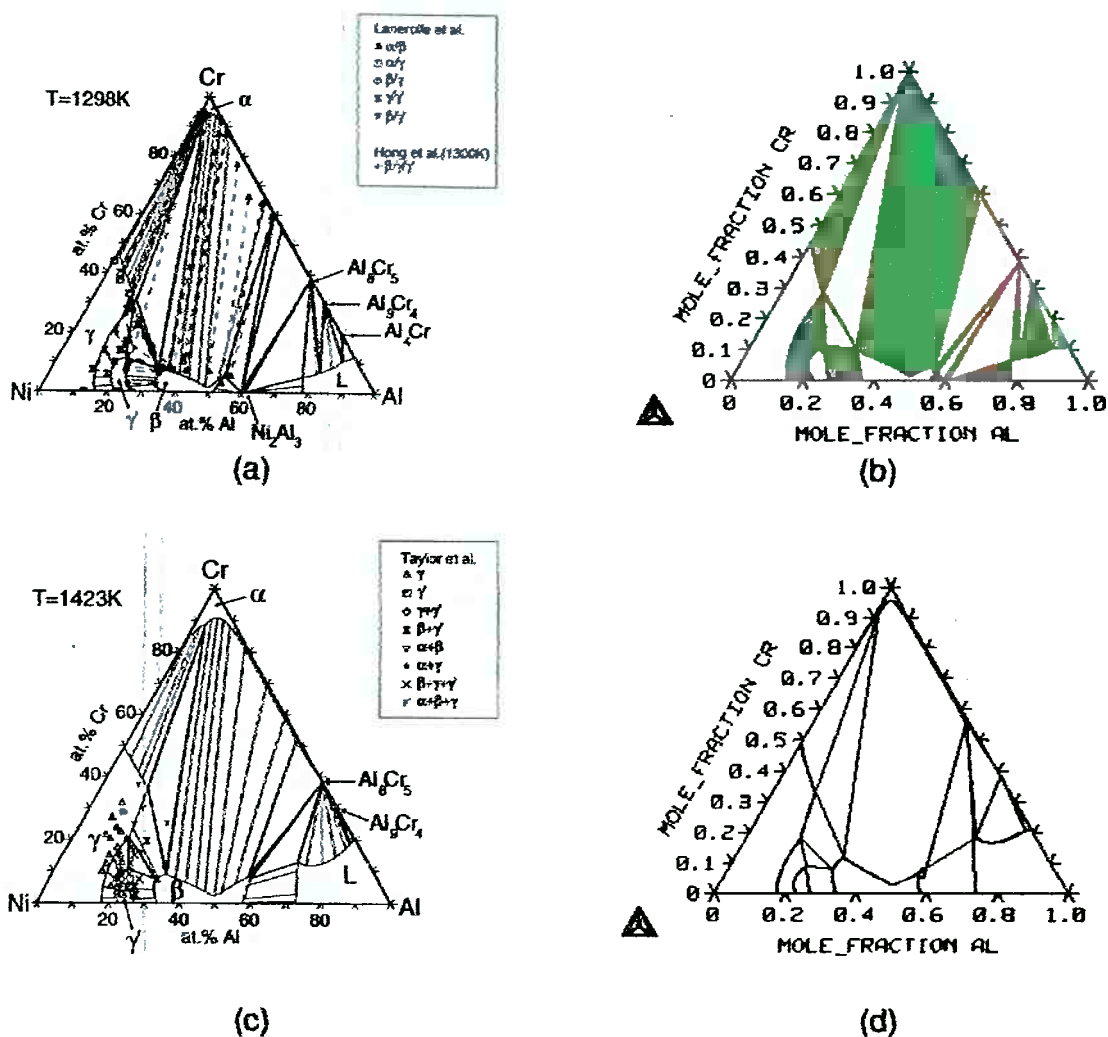


Figura 5.9: Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-Cr-Ni. (a) Isotherma de 1000°C da literatura, (b) Isotherma de 1000°C calculada com o banco de dados alcmi.tdb, (c) isoterma de 1150°C da literatura e (d) isoterma de 1150°C calculada com o banco de dados alcmi.tdb.

O sistema ternário Al-Cr-C foi construído a partir dos sistemas binários Al-Cr, Al-C e Cr-C. O sistema binário Al-Cr foi extraído do banco de dados alcmi.tdb, o sistema binário Cr-C foi extraído dos bancos de dados alcmi.tdb (Cr) e SSOL (versão de 1997) (C), sendo que houve a alteração do parâmetro referente à fase grafita e, o sistema binário Al-C foi extraído dos bancos de dados alcmi.tdb (Al), TCFE (versão de 1997) (C) e SSOL (versão de 1997) (Al-C), sendo que houve a inclusão dos parâmetros desenvolvidos para este sistema. Os parâmetros ternários para este sistema foram desenvolvidos somente no sistema quaternário, para as fases BCC_B2 (β), FCC_L12 (γ) e FCC_A1 (γ), quando estas foram otimizadas para inclusão da solubilidade do carbono em sua descrição. As isotermas de 1000° C do diagrama de equilíbrio de fases ternário para o sistema Al-Cr-C calculada e da literatura são apresentadas na figura 5.10.

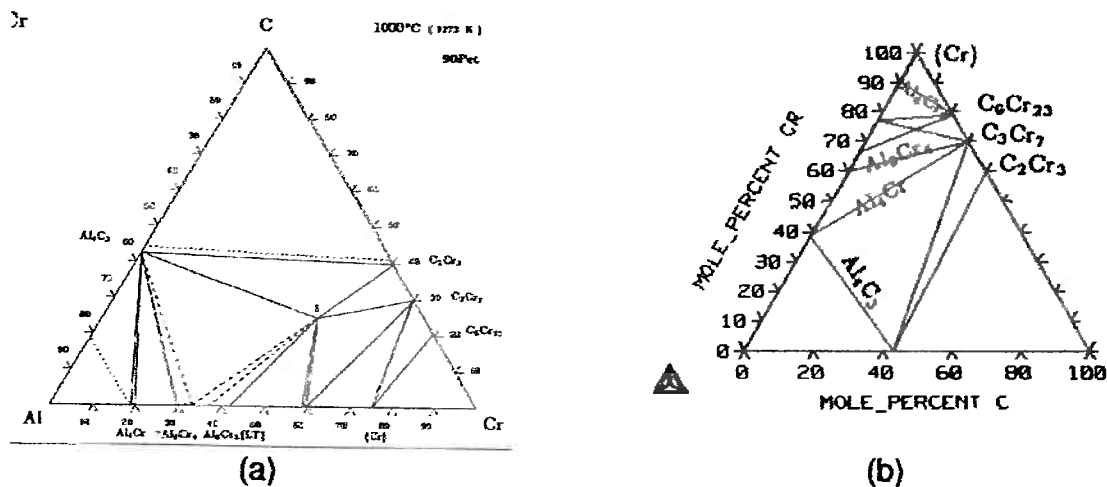


Figura 5.10: Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-Cr-C. (a) Isoterma de 1000 °C da literatura⁽¹¹⁾, (b) Isoterma de 1000 °C calculada com o banco de dados NICRALC.

O sistema ternário C-Cr-Ni foi construído a partir dos sistemas binários C-Cr, C-Ni e Cr-C. O sistema binário Cr-Ni foi extraído do banco de dados alcmi.tdb, os sistemas binários C-Ni e C-Cr foram extraídos dos bancos de dados alcmi.tdb (Cr e Ni) e do banco de dados SSOL (versão de 1997) (C), sendo que houve a alteração do parâmetro relativo à fase grafita, obtida a partir de Hillert e Kajihara⁽¹²⁾. Os parâmetros ternários para este sistema são provenientes do banco de dados SSOL (versão de

1997) (fases FCC_A1 e BCC_A2). As isotermas do diagrama de equilíbrio de fases ternário para o sistema C-Cr-Ni calculada e da literatura são apresentadas na figura 5.11.

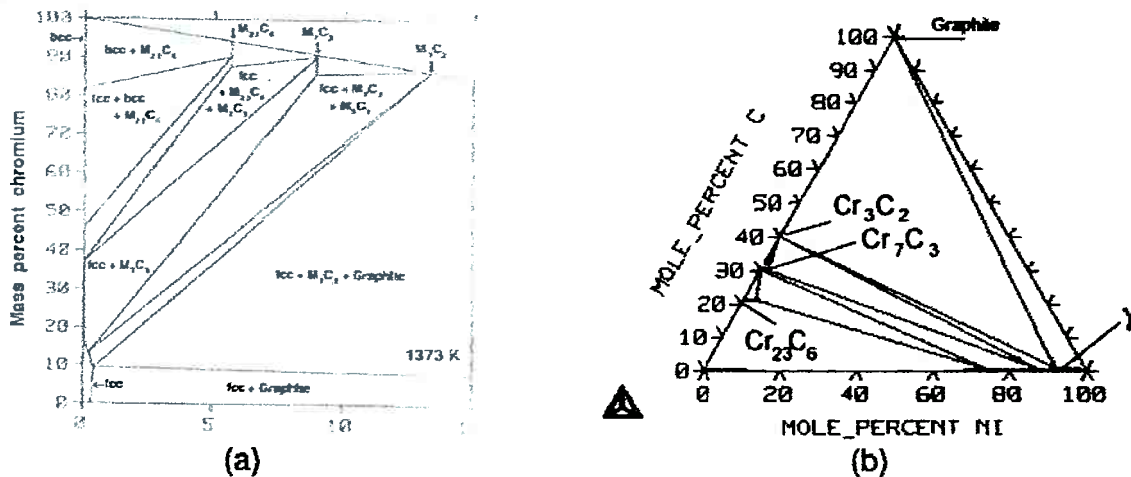


Figura 5.11: Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-C-Cr. (a) Isoterma de 1100°C da literatura⁽¹²⁾, (b) Isoterma de 1000°C calculada com o banco de dados NICRALC.

O sistema ternário Al-C-Ni foi construído a partir dos sistemas binários Al-C, C-Ni e Al-Ni. O sistema binário Al-Ni foi extraído do banco de dados alcmi.tdb e os sistemas binários Al-C e C-Ni foram extraídos dos bancos de dados alcmi.tdb (Al e Ni) e SSOL (versão de 1997) e TCFE (versão de 1997) (C). Os parâmetros desenvolvidos para o sistema Al-C foram adicionados. Os parâmetros ternários são provenientes do banco de dados SSOL (versão de 1997) (fases FCC_A1 e BCC_A2). As isotermas de 1000°C do diagrama de equilíbrio de fases ternário para o sistema Al-C-Ni calculada e da literatura são apresentadas na figura 5.12.

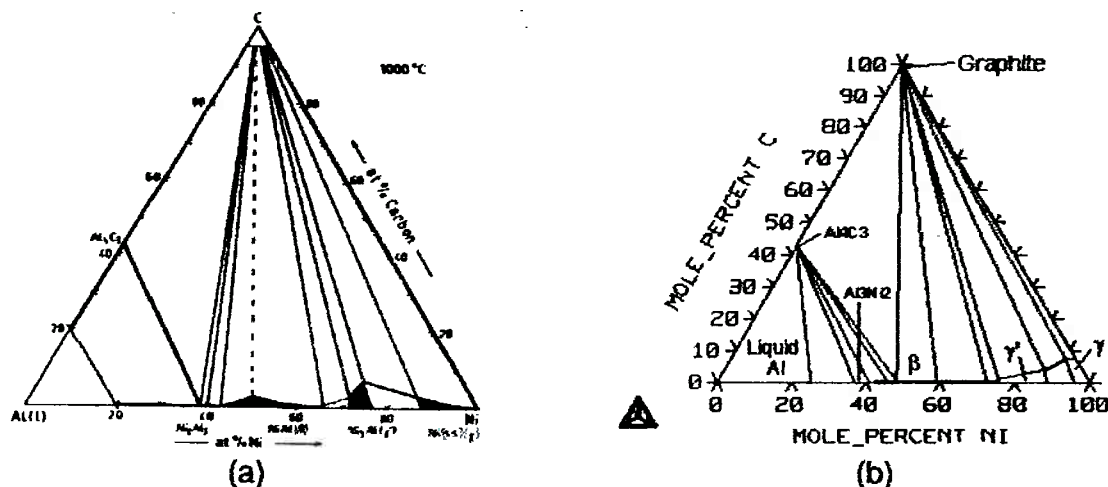


Figura 5.12: Isotermas do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-C-Cr. (a) Isotherma de 1100 °C da literatura ⁽¹³⁾, (b) Isotherma de 1000 °C calculada com o banco de dados NICRALC.

Faz-se aqui uma ressalva quanto ao diagrama de equilíbrio de fases do sistema ternário Al-C-Ni, em relação à existência de um desvio relativo às fases intermediárias Al_3Ni , Al_2Ni e Al_3Ni_2 , as quais se encontram deslocadas em relação ao diagrama obtido da literatura ⁽¹³⁾. Estes desvios não comprometem este estudo, uma vez que as ligas abordadas apresentam teores de níquel maiores de 50% em átomos e estas fases não são estáveis para estas ligas. O estudo deste desvio ainda está em andamento, visando a correta descrição termodinâmica deste sistema ternário. Verifica-se também uma discordância na literatura a respeito dos limites de solubilidade das fases γ e γ' ^(132; 13) os quais estão sendo alvo de projeto do grupo de pesquisas do prof. Hélio Goldenstein.

5.2.3 Sistema quaternário

A descrição termodinâmica do sistema quaternário Al-C-Cr-Ni foi construída a partir da união dos dados dos sistemas ternários. As fases γ e β são estáveis somente nos sistemas contendo Al e Ni, porém, para uma correta descrição termodinâmica dos demais sistemas, estas fases devem existir como fases metaestáveis.

Outro fator de importância para este sistema são as relações existentes entre as fases FCC_A1 e FCC_L12 e entre as fases BCC_A2 e BCC_B2, que são relacionadas

através de reações de ordem-desordem e, portanto, obrigatoriamente devem existir em todos os sistemas binários e ternários ⁽¹³³⁾, bem como no sistema quaternário.

Deste modo, o desenvolvimento dos parâmetros termodinâmicos relativos à solubilidade do carbono nas fases FCC_A1, FCC_L12 e BCC_B2 deve ser realizado no sistema quaternário e visando o desenvolvimento dos parâmetros ternários de 1ª e 2ª ordem.

Os parâmetros de 1ª ordem descrevem a estabilidade das fases, enquanto os parâmetros de 2ª ordem descrevem a solubilidade e a estabilidade visto sua dependência da composição. Para as fases que se relacionam através de mecanismos de ordem-desordem, a solubilidade geralmente é descrita através da fase desordenada (FCC_A1 e BCC_A2), visando a manutenção do modelo termodinâmico utilizado para a descrição deste mecanismo ⁽¹³³⁾. Entretanto, verificou-se que com a utilização de parâmetros relativos ao carbono na fase FCC_L12, a solubilidade é descrita com maior facilidade e atinge valores próximos aos indicados pela literatura ⁽¹³⁾. Porém, o desenvolvimento inicial destes parâmetros é puramente empírico, sendo posteriormente otimizados, com a utilização de dados experimentais de saturação de carbono nas fases em desenvolvimento, para obtenção de embasamento termodinâmico.

Na tabela 5.2 apresentam-se os parâmetros iniciais desenvolvidos para a fase FCC_L12. Faz-se a ressalva de que estes parâmetros são empíricos, e foram desenvolvidos visando à convergência matemática dos equilíbrios calculados para possibilitar a otimização dos mesmos. O desenvolvimento destes parâmetros ainda está em andamento, visto a inexistência dos dados necessários à realização das otimizações na literatura e a necessidade de geração de novos dados experimentais.

Tabela 5.2: Parâmetros de interação para a fase γ

${}^0L_{Al:AlC}^{FCC_L12} = {}^0L_{AlC}^{FCC_A1} + 10500$	${}^0L_{Ni:NEC}^{FCC_L12} = {}^0L_{NEC}^{FCC_A1} + 10500$	${}^0L_{Cr:CrC}^{FCC_L12} = {}^0L_{CrC}^{FCC_A1} + 10000$	
${}^0L_{Al:NEC}^{FCC_L12} = 3 \times {}^0L_{AlC}^{FCC_A1} + 1 \times {}^0L_{NEC}^{FCC_A1}$		${}^0L_{Ni:AlC}^{FCC_L12} = 3 \times {}^0L_{NEC}^{FCC_A1} + 1 \times {}^0L_{AlC}^{FCC_A1} + 1000$	
${}^0L_{Al:CrC}^{FCC_L12} = 3 \times {}^0L_{AlC}^{FCC_A1} + 1 \times {}^0L_{CrC}^{FCC_A1}$		${}^0L_{Cr:AlC}^{FCC_L12} = 3 \times {}^0L_{CrC}^{FCC_A1} + 1 \times {}^0L_{AlC}^{FCC_A1}$	
${}^0L_{Cr:NEC}^{FCC_L12} = 3 \times {}^0L_{CrC}^{FCC_A1} + 1 \times {}^0L_{NEC}^{FCC_A1}$		${}^0L_{NEC:CrC}^{FCC_L12} = 3 \times {}^0L_{NEC}^{FCC_A1} + 1 \times {}^0L_{CrC}^{FCC_A1}$	
${}^0L_{Al:NEC:Va}^{FCC_L12} = -5000$		${}^0L_{Ni:AlC:Va}^{FCC_L12} = -10000$	
${}^1L_{Ni:AlC}^{FCC_L12} = +5000$	${}^1L_{Cr:CrC}^{FCC_L12} = +0.00$	${}^1L_{Al:AlC}^{FCC_L12} = +5000$	${}^1L_{Ni:NEC}^{FCC_L12} = +150000$
A fase γ está descrita por FCC_A1 e a fase γ por FCC_L12 - Os valores no sistema SI			

Na tabela 5.3 apresentam-se os dados das fases dos sistemas abordados.

Tabela 5.3: Dados das fases dos sistemas abordados

Fase	Distribuição dos elementos nos sub-reticulados	Referência	
Líquida	$(Al,C,Cr,Ni)_{1.0}$	(9; 127; 133; 134; 66; 135)	
FCC_A1 (γ)	$(Al,Cr,Ni)_{1.0}(C, VA)_{1.0}$	(9; 127; 133; 134; 66; 135)	
FCC L12 (γ')	$(Al,Cr,Ni)_{0.75}(Al,Cr,Ni)_{0.25}(C, VA)_{1.0}$	(9; 133)	
BCC_A2	$(Al,Cr,Ni,VA)_{1.0}(C, VA)_{3.0}$	(9; 127; 133; 134; 66; 135)	
BCC_B2 (β)	$(Al,Cr,Ni,VA)_{0.5}(Al,Cr,Ni,VA)_{0.5}(C, VA)_{3.0}$	(127)	
C (Grafita)	$(C)_{1.0}$	(12)	
$(Cr,Ni)_{23}C_6$	$(Cr,Ni)_{20.0}(Cr,Ni)_{3.0}(C)_{6.0}$	(122; 134)	
$(Cr,Ni)_7C_3$	$(Cr,Ni)_{7.0}(C)_{3.0}$	(136)	
Cr_3C_2	$(Cr)_{3.0}(C)_{2.0}$	(136)	
$Al_{11}Cr_2$	$(Al)_{10.0}(Al)_{1.0}(Cr)_{2.0}$	(135)	
$Al_{13}Cr_2$	$(Al)_{13.0}(Cr)_{2.0}$		
Al_4Cr	$(Al)_{4.0}(Cr)_{1.0}$		
Al_8Cr_5 H	$(Al)_{8.0}(Cr)_{5.0}$		
Al_8Cr_5 L	$(Al)_{8.0}(Cr)_{5.0}$		
Al_9Cr_4 H	$(Al)_{9.0}(Cr)_{4.0}$		
Al_9Cr_4 L	$(Al)_{9.0}(Cr)_{4.0}$		
$AlCr_2$	$(Al)_{1.0}(Cr)_{2.0}$		
Al_3Ni	$(Al)_{0.75}(Ni)_{0.25}$		(9)
Al_3Ni_2	$(Al)_{3.0}(Al,Ni)_{2.0}(Ni,VA)_{1.0}$		
Al_3Ni_5	$(Al)_{0.375}(Ni)_{0.625}$		
Al_4C_3	$(Al)_{4.0}(C)_{3.0}$	(130; 131)	

No apêndice IV o banco de dados NICRALC é apresentado.

5.3 Modelagem das Ligas com o banco de dados NICRALC

Desde o início dos projetos realizados pelo grupo de pesquisas do Prof. Dr. Hélio Goldenstein, foram fundidas 33 ligas cujas composições são apresentadas na tabela 5.4. Destas ligas foram selecionadas 5 ligas pertencentes à série de ligas C. As composições da ligas da série C são apresentadas na tabela 5.5. Estas ligas têm por

objetivo a avaliação dos teores de Fe e Si no sistema quaternário Al-C-Cr-Ni. Todas as ligas desta série foram fundidas no forno de indução do PMT-EPUSP.

Tabela 5.4: Composição das ligas da família NICRALC

Liga	Composição Química(% peso)									Fundição
	Ni	Al	Cr	C	B	Si	Fe	Mn	Y	
YN1	88.50	11.50	-	-	-	-	-	-	-	FI-PMT
YN2	83.37	9.00	7.60	0.03	-	-	-	-	-	
YN3	82.65	9.00	7.90	0.45	-	-	-	-	-	
YN4	80.55	8.90	9.60	0.95	-	-	-	-	-	
YN5	82.22	8.50	8.00	1.28	-	-	-	-	-	
YN6	77.94	8.20	12.40	1.46	-	-	-	-	-	
YN7	74.44	7.50	16.50	1.56	-	-	-	-	-	
YN8	70.34	7.20	20.50	1.96	-	-	-	-	-	
YN9	66.31	6.20	25.30	2.19	-	-	-	-	-	
YN10	62.24	10.10	25.20	2.45	-	-	-	-	-	
AF1	89.83	10.17	-	-	-	-	-	-	-	FA-PMT
AF2	82.53	8.52	8.95	-	-	-	-	-	-	
AF3	80.10	7.94	10.98	0.98	-	-	-	-	-	
AF4	29.56	65.92	2.73	1.79	-	-	-	-	-	
AF5	78.90	6.02	13.83	1.25	-	-	-	-	-	
AF6	88.52	6.88	4.05	0.55	-	-	-	-	-	
TF1	72.00	24.00	4.00	0.00	-	-	-	-	-	FI-PMT
TF2	71.50	24.00	4.00	0.50	-	-	-	-	-	
TF3	74.70	11.00	13.00	1.30	-	-	-	-	-	
TF4	78.00	8.00	13.00	1.00	-	-	-	-	-	
C1	75.62	7.63	12.18	0.84	-	2.29	1.44	-	-	
C4-1	70.00	7.78	9.97	0.93	-	-	11.32	-	-	
C4-2	84.53	8.84	11.53	0.97	-	0.38	2.59	-	-	
C5-1	78.03	8.55	12.40	1.02	-	-	-	-	-	
C5-2	77.24	7.37	12.38	0.96	2.05	-	-	-	-	
WS5	82.17	10.08	7.10	0.57	0.01	0.03	-	0.04	-	
WS7	78.93	9.21	11.08	0.67	0.04	0.05	-	0.04	-	
WS10	78.47	8.55	12.01	0.86	0.02	0.05	-	0.05	-	
WS13	78.17	9.28	11.10	1.31	0.05	0.05	-	0.04	-	
TL1	82.90	9.29	7.79	-	0.02	0.00	-	-	0.00	FA-PMT
TL2	82.55	9.28	7.78	-	0.02	0.00	-	-	0.37	
TL3	83.64	6.55	7.94	-	0.02	1.85	-	-	0.00	
TL4	82.61	7.19	7.76	-	0.02	2.04	-	-	0.37	
Legenda Referente a Fundição das Ligas da família NICRALC										
FI-PMT	Forno de Indução do PMT				FI-IPT	Forno de Indução do IPT				
FA-PMT	Forno a arco do PMT									

Tabela 5.5: Composição química da série de ligas C

Liga	Composição Química(% peso)						
	Ni	Al	Cr	C	B	Si	Fe
C1	75.62	7.63	12.18	0.84	-	2.29	1.44
C4-1	70.00	7.78	9.97	0.93	-	-	11.32
C4-2	84.53	8.84	11.53	0.97	-	0.38	2.59
C5-1	78.03	8.55	12.40	1.02	-	-	-
C5-2	77.24	7.37	12.38	0.96	2.05	-	-

O forno de indução do PMT é um forno de indução do tipo VIP Power-melt Inductotherm com atmosfera protetora de argônio e sistema de refrigeração a água. Este forno apresenta potência de 35 KW e a proteção de argônio é feita através da introdução do gás através de uma lança cerâmica a vazão de 10L/min. A temperatura de vazamento objetivada foi de 1550°C em todos os casos, de forma a se trabalhar com superaquecimento da ordem de 200°C. Neste forno foram fundidas ligas com massas entre 30 e 50g. A preparação das cargas seguiu o procedimento EXOMELT®. Na figura 5.14 são apresentadas fotos do forno utilizado ^(1; 14).



(a)



(b)

Figura 5.14: Fotos do forno de indução do PMT. (a) Forno de indução do tipo VIP Power-melt Inductotherm com a caixa de controle de tensão e (b) Forno de indução sem a caixa de controle de tensão ⁽¹⁴⁾.

Este forno apresenta como principal inconveniente o pequeno controle da temperatura, e a dificuldade de incorporação do carbono na forma de grafita em pó

durante a fusão da carga. A dificuldade de incorporação da grafita foi em parte resolvida através do uso do procedimento EXOMELT ⁽¹⁾ para a preparação da carga e através do uso de pedaços de grafita ao invés de grafita em pó ⁽¹⁴⁾. A dificuldade de incorporação da grafita é proveniente da elevada tensão superficial da liga no estado líquido o que gera a flutuação da grafita na superfície do líquido. Esta dificuldade é agravada pela atuação simultânea do efeito Marangoni no líquido. Na figura 5.15 são apresentadas macrografias revelando a presença de grafita na superfície das ligas (a) TF1, (b) TF2 e (c) TF3 ⁽¹⁴⁾.

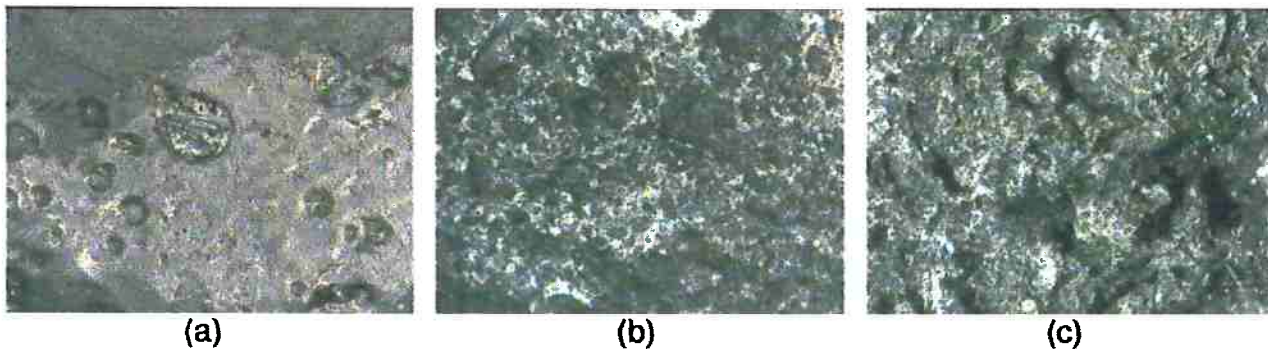


Figura 5.15: Macrografias das ligas (a) TF1, (b) TF2 e (c) TF3 revelando a presença de grafita na superfície das ligas fundidas com o FI-PMT.

5.3.1 Caracterização metalográfica das ligas da série C

5.3.1.1 Procedimento da caracterização metalográfica das ligas

As ligas foram cortadas em uma serra de disco ISOMET 100 e foram embutidas em baquelite. As ligas foram lixadas com seqüência de lixas 100#, 180#, 220#, 400# e 600#. O polimento foi realizado em politrizes com pasta de diamante de granulometrias 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m.

As ligas foram analisadas em microscópio ótico (MO) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com e sem ataque químico. O ataque químico quando realizado, foi feito com uso do reagente Marble (50mL de ácido clorídrico, 50mL de água destilada e 10g de sulfato de cobre), imersão por 5 segundos.

As ligas também foram analisadas por espectrografia de energia dispersiva (EDS) no MEV para determinação da composição química.

5.3.1.2 Resultados da caracterização metalográfica das ligas

As microestruturas típicas das ligas C1-1 (Ni-7.63Al-12.18Cr-0.84C) são apresentadas na figura 5.16. Nestas micrografias verifica-se que a liga C1-1 é uma liga hipoeutética dado ao seu aspecto dendrítico bem definido.



Figura 5.16: Micrografia da liga C1 em MO, com ataque metalográfico Marble.

As microestruturas típicas das ligas C5-1 (Ni-8.55Al-12.4Cr-1.02C) são apresentadas na figura 5.17. Na micrografia (a) observa-se que a liga C5-1 apresenta uma estrutura bastante refinada. Com aumento de 1000x (b) observa-se a presença de carbonetos alongados em meio a uma matriz eutética γ/γ' .

A microestrutura típica da liga C5-2 (Ni-7.37Al-12.38Cr-2.05B-0.96C) é apresentada na figura 5.18. Assim como a liga C5-1 esta liga apresenta uma estrutura bastante refinada onde se observa a presença de carbonetos alongados em meio a uma matriz eutética γ/γ' .

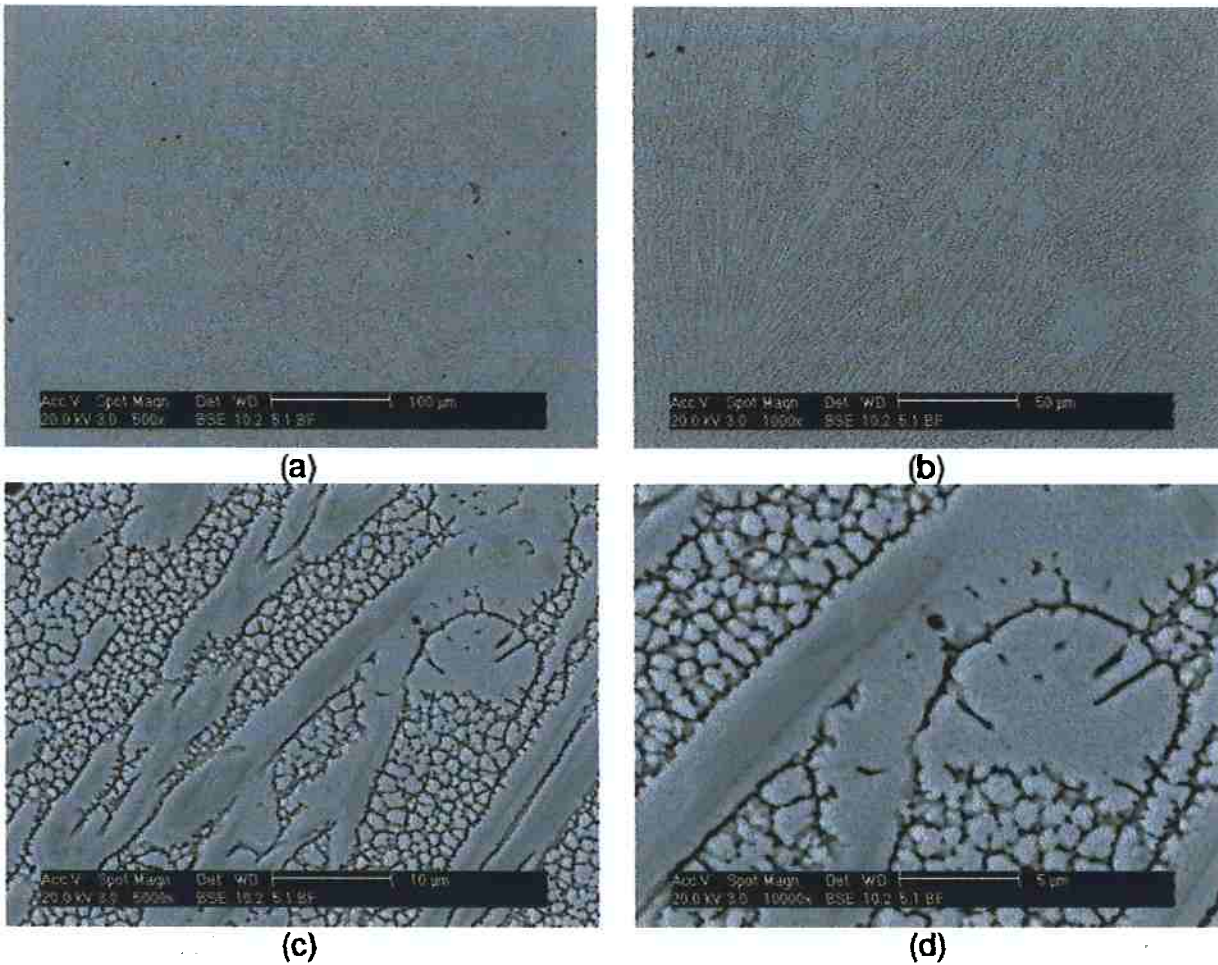


Figura 5.17: Micrografia da liga C5-1 em MEV, sem ataque, elétrons retroespalhados. (a) Aumento de 500x, (b) Aumento de 1000x, (c) Aumento de 5000x e (d) Aumento de 10000x.

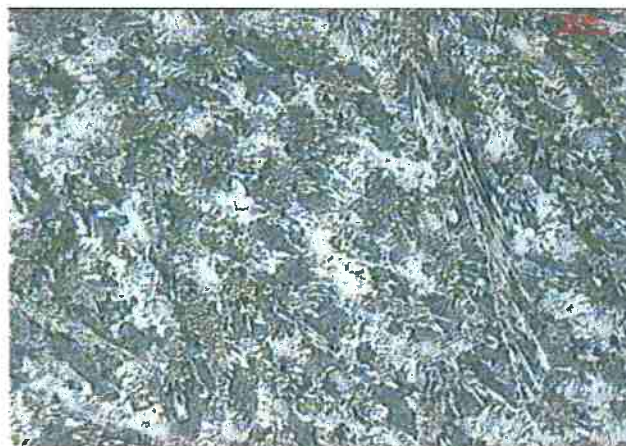


Figura 5.18: Micrografia da liga C5-2 em MO, com ataque metalográfico Marble.

5.3.2 Modelagem termodinâmica das ligas da série C

Na figura 5.19 apresentam-se os diagramas de equilíbrio para a liga C1.

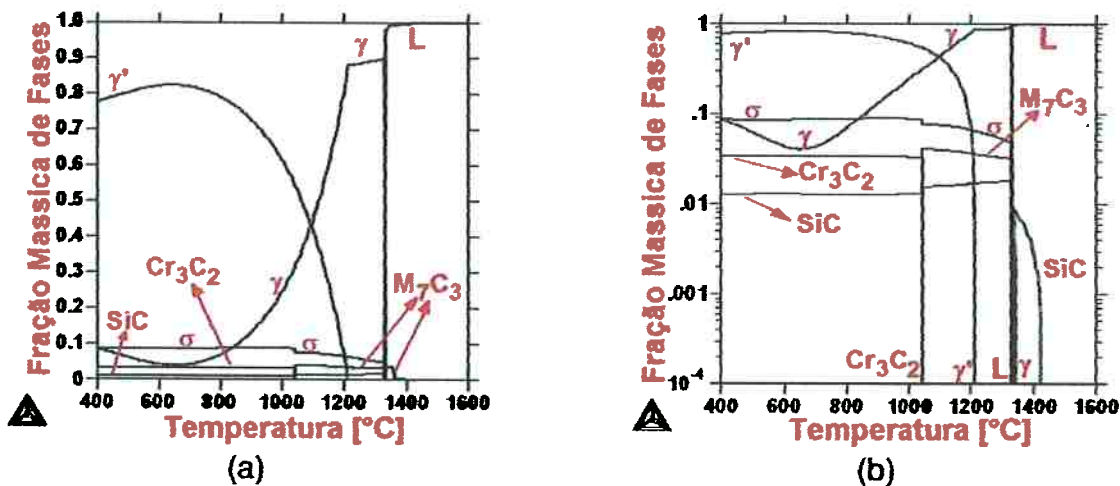


Figura 5.19: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C1. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.

A liga C1 apresenta-se como uma liga praticamente eutética com precipitação primária do carboneto de silício (SiC) seguido pela precipitação de células eutéticas ($\gamma + M_7C_3$). Verifica-se a precipitação da fase sigma logo no final da solidificação em equilíbrio. Em torno de 1200°C ocorre a reação de ordenação da fase γ , a fase γ' . A cerca de 1000°C observa-se a transformação de todo o carboneto M_7C_3 em carboneto do tipo Cr_3C_2 indicando uma reação $\gamma + M_7C_3 \rightarrow \gamma' + Cr_3C_2$. Na tabela 5.6 são apresentados os resultados do ensaio de difração de raios-X para a liga C1 no estado bruto de fundição.

Tabela 5.6: Resultados das análises por DR-X dada liga C1.

Liga	Condição	Fases Presentes				
		γ	γ'	β	Cr_3C_2	Cr_7C_3
C1	Bruta de Fundição	ND	D	ND	T	D

D: Detectada; T: Traços; ND: Não Detectada.

Dos resultados da tabela 5.6, não se observou a presença das fases sigma e SiC e verificou-se traços do carboneto Cr_3C_2 indicando a ocorrência parcial da reação

indicada. Tais fatos indicam que o banco de dados utilizado apresenta desvios relativos a descrição do Si e do carbono nas fases γ e γ' .

Na figura 5.20 apresenta-se a superfície liquidus calculada para a liga C1. Nesta figura observa-se que a liga C1 apresenta-se como uma liga ligeiramente hipereutética. Da comparação entre o mecanismo de solidificação em equilíbrio com a estrutura de solidificação observada na figura 5.16 verifica-se que a liga C1 apresentou-se hipoeutética, contrariamente ao resultado da modelagem termodinâmica. Esta discrepância é justificada pela descrição incompleta do carbono nas fases γ e γ' .

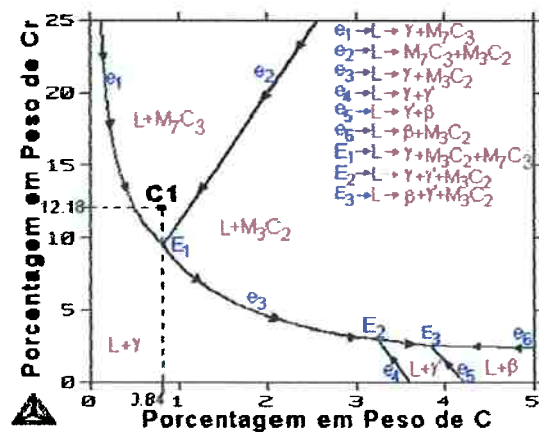


Figura 5.20: Superfície liquidus calculada com o banco de dados NICRALC para a liga C1.

Na figura 5.21 apresentam-se os diagramas de equilíbrio para a liga C4-1.

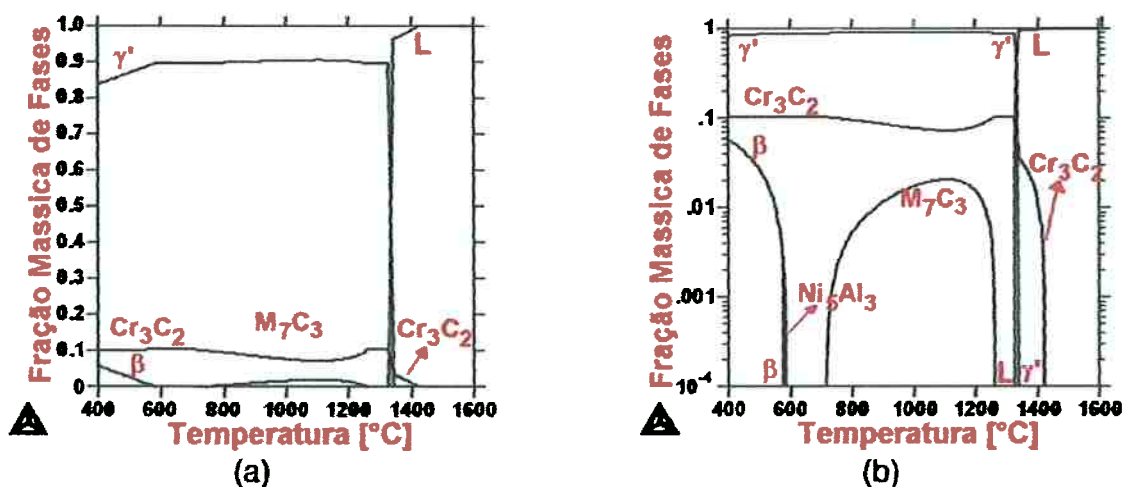


Figura 5.21: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C4-1. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.

A liga C4-1 apresenta-se como uma liga hipereutética apresentando precipitação primária do carboneto do tipo Cr_3C_2 seguido pela precipitação de células eutéticas ($\gamma+Cr_3C_2$). Em torno de 1300°C observa-se um pequeno campo onde ocorre a reação $\gamma+Cr_3C_2 \rightarrow M_7C_3$. A baixa temperatura observa-se a precipitação da fase β a partir da fase γ' e do carboneto Cr_3C_2 sugerindo-se a reação $\gamma'+Cr_3C_2 \rightarrow \beta$. A análise dos ensaios de difração de raios-X das amostras tratadas termicamente da liga C4-1 sugerem que o diagrama de equilíbrio calculado para esta liga é coerente visto que as ligas envelhecidas a baixa temperatura apresentam a fase β e as ligas apresentam carbonetos do tipo M_7C_3 em adição ao carboneto Cr_3C_2 ⁽¹⁵⁾.

Tabela 5.7: Resultados das análises por DR-X da liga C4-1, submetida aos diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento⁽¹⁵⁾.

Liga	Tratamentos Térmicos	Fases Presentes				
		γ	γ'	β	Cr_3C_2	Cr_7C_3
C4-1	Bruta de Fundição	ND	D	ND	T	D
	TTI	ND	D	ND	T	D
	TTII	ND	D	T	T	D
	TTIII	ND	D	ND	T	D
	TTIV	ND	D	T	T	D

D: Detectada; T: Traços; ND: Não Detectada.

Na figura 5.22 apresentam-se os diagramas de equilíbrio para a liga C4-2. A liga C4-2 apresenta-se hipereutética com a precipitação primária do carboneto M_7C_3 . Ao final da solidificação observa-se a precipitação de células eutéticas ($\gamma+M_7C_3$). Observam-se no diagrama de equilíbrio a presença das fases SiC e Cr_3Si . Estas fases indicam a má descrição dos elementos C e Si nas fases γ e γ' . A cerca de 1300°C observa-se a reação de ordenação da fase γ à fase γ' e a cerca de 1000°C observa-se a transformação do carboneto do tipo M_7C_3 em Cr_3C_2 seguindo a transformação peritetóide do tipo II $\gamma+M_7C_3 \rightarrow \gamma'+Cr_3C_2$. Das análises de difração de raios-X (tabela 5.5) observa-se que a seqüência de solidificação calculada é coerente com os resultados obtidos.

Tabela 5.8: Resultados das análises por DR-X da liga C4-2, submetida aos diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.

Liga	Tratamentos Térmicos	Fases Presentes				
		γ	γ'	β	Cr_3C_2	Cr_7C_3
C4-2	Bruta de Fundição	ND	D	ND	T	D

D: Detectada; T: Traços; ND: Não Detectada.

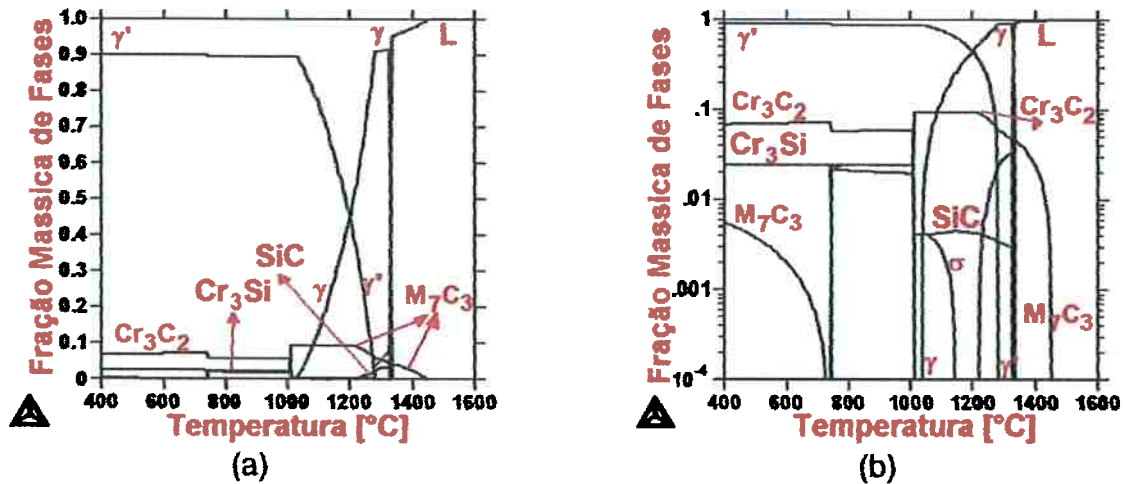


Figura 5.22: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C4-2. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.

Na figura 5.23 apresentam-se os diagramas de equilíbrio para a liga C5-1. A liga C5-1 apresenta-se como uma liga hipereutética. Na solidificação em equilíbrio verifica-se a precipitação primária do carboneto M_7C_3 seguida pela precipitação de células eutéticas ($\gamma + \text{M}_7\text{C}_3$). Em torno de 1250°C inicia-se a reação de ordenação da fase γ à fase γ' , e observa-se um vasto campo onde ocorre a transformação peritética do tipo II $\gamma + \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \gamma' + \text{Cr}_3\text{C}_2$.

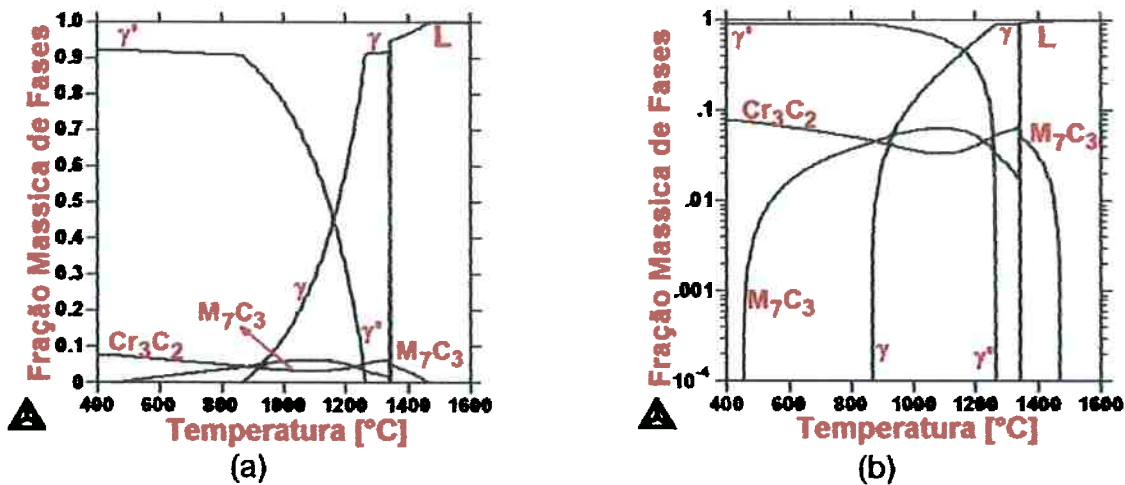


Figura 5.23: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C5-1. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.

Na figura 5.24 apresentam-se os diagramas de equilíbrio para a liga C5-2. A liga C5-2 apresenta-se como uma liga hipereutética. Na solidificação em equilíbrio verifica-se a precipitação primária do carboneto M₇C₃ seguida pela precipitação de células eutéticas (γ +M₇C₃). Em torno de 1150°C inicia-se a reação de ordenação da fase γ à fase γ' , e observa-se um vasto campo onde ocorre a transformação peritética do tipo II γ + M₇C₃ \rightarrow γ' +Cr₃C₂.

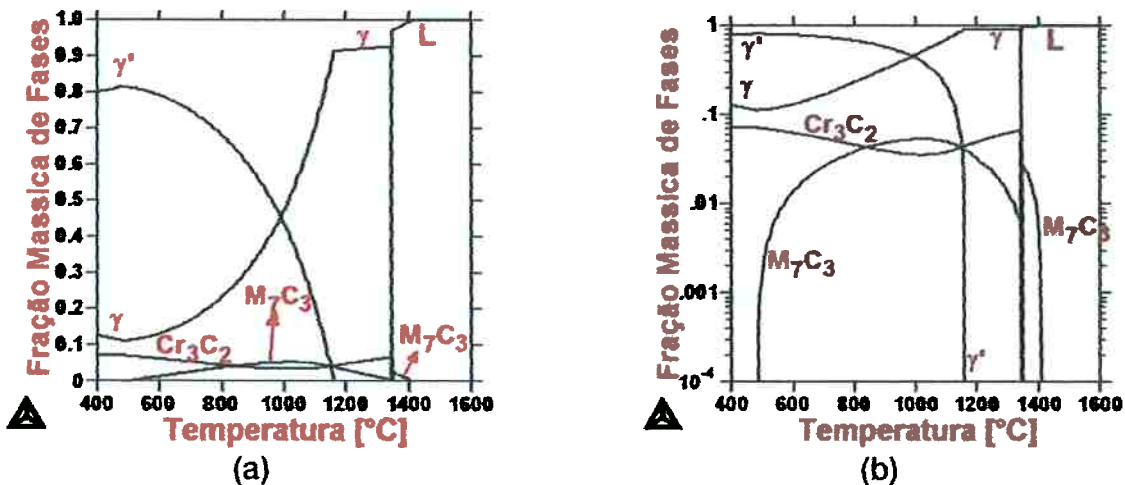


Figura 5.24: Diagramas de equilíbrio calculados com o banco de dados NICRALC para a liga C5-2. (a) Escala linear e (b) escala logarítmica.

5.4 Avaliação do banco de dados NICRALC

Os resultados obtidos da modelagem termodinâmica das ligas com o banco de dados NICRALC mostraram-se em geral coerentes com os resultados experimentais. Alguns desvios foram encontrados especialmente relacionados com a descrição do carbono nas fases da matriz das ligas da família NICRALC.

A ausência da descrição do carbono faz com que as curvas da superfície liquidus da figura 5.20 sejam deslocadas para teores menores de carbono, produzindo como efeito principal a avaliação de uma maior quantidade de ligas como hipereutéticas, como se verificou na liga C1.

Outro desvio encontrado refere-se a modelagem termodinâmica de ligas da família NICRALC as quais foi adicionado silício. Este elemento foi adicionado com o objetivo de melhorar a fundibilidade das ligas visto a grande quantidade de porosidades formadas durante a solidificação. A liga C4-2 apresentou a presença da fase Cr_3Si em equilíbrio, no entanto, esta fase não foi verificada experimentalmente. Em função da equivalência entre a estequiometria das fases γ e Cr_3Si , aliada a proximidade entre os elementos Al e Si na tabela periódica conduzem a conclusão de que a estabilidade desta fase é causada pela ausência da descrição do Si na fase γ , ou seja, este elemento apresenta certa solubilidade nesta fase que não está descrita.

6.0 Desenvolvimento de Bancos de dados para Soluções Diluídas à base de Cu, Co e Ni

O estudo das soluções diluídas de metais é um campo de pesquisas importante na área da metalurgia extrativa. Verifica-se que a maioria dos processos de refino dos metais ocorre no estado líquido, visando-se a retirada das impurezas para obtenção do metal puro ou a redução dos teores destas quando se deseja obter ligas.

Através de cálculos de equilíbrios químicos pode-se demonstrar que a obtenção de uma solução totalmente pura é impossível. Estes cálculos mostram que quando se adiciona um componente a uma solução, esta se torna mais estável do ponto de vista químico em face à redução da energia livre de Gibbs da solução em relação ao metal puro. Deste modo, pode-se concluir que todos os metais de pureza comercial são soluções diluídas.

O grupo francês de pesquisa IRSID (L'Institut de Recherche Sidérurgique), atualmente ARSA incorporado ao grupo Arcelor-Mittal, desenvolveu um banco de dados termodinâmicos para soluções diluídas à base de ferro e soluções óxidas, o banco de dados SLAG⁽⁵⁾. Este banco de dados tem se mostrado particularmente útil ao cálculo de equilíbrios de reações de refino de aços, permitindo cálculos de equilíbrios em sistemas multicomponentes em especial de reações metal / escória.

Verifica-se que o banco de dados SLAG pode ser dividido em duas frentes independentes de estudo: o estudo das fases óxidas (líquidas e sólidas) e o estudo da fase líquida do metal base com seus solutos em porcentagens da ordem de 1% (soluções diluídas). Esta propriedade deste banco de dados permite sua utilização em cálculos de equilíbrios de outros sistemas além dos sistemas à base de ferro, desde que sejam incluídas as fases relacionadas às soluções diluídas dos metais e as respectivas fases óxidas de interesse.

Neste item será apresentada a metodologia empregada para o desenvolvimento de três bancos de dados termodinâmicos referentes às soluções diluídas à base de cobalto, cobre e níquel. O desenvolvimento destes bancos de dados teve como matéria-prima os dados termodinâmicos das compilações de Sigworth e Elliott^(27; 28; 29; 30). O emprego destas compilações já foi feito pelo ARSA para obter a descrição

termodinâmica das soluções diluídas à base de ferro. Este procedimento utiliza-se da metodologia CALPHAD de modo a propiciar um embasamento físico aos parâmetros gerados e propiciar a aplicação destes bancos de dados termodinâmicos no programa ThermoCalc®.

O desenvolvimento dos bancos de dados para soluções diluídas à base de Co, Cu e Ni será feito seguindo-se o formalismo de Hillert apresentado no item 2.3.3.3, segundo as equações 2.66 e 2.67.

$$\begin{aligned} \text{líquido } G_m &= \text{líquido } G_{\text{referência}} + \text{líquido } G_{\text{mistura}} + \text{líquido } G_{\text{excesso}} \\ \text{líquido } G_{\text{referência}} &= y_{\text{solvente}} {}^0G_{\text{solvente}} + \sum_i y_i ({}^0G_i + M_i) \\ &= x_{\text{solvente}} {}^0G_{\text{solvente}} + \sum_i x_i ({}^0G_i + M_i) \end{aligned} \quad \text{Equação 2.66}$$

$$\text{líquido } G_{\text{mistura}} = RT \sum_i y_i \ln(y_i) = RT \sum_i x_i \ln(x_i)$$

$$\text{líquido } G_{\text{excesso}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} y_i y_j {}^0L_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j {}^0L_{i,j}$$

$${}^0L_{ii} = \frac{-\varepsilon_i^j}{2} RT \quad {}^0L_{ikj} = \frac{\varepsilon_k^j - (\varepsilon_j^j + \varepsilon_k^k)}{2} RT \quad M_i = \left(\ln({}^0\gamma_i) + \frac{\varepsilon_i^i}{2} \right) RT \quad \text{Equação 2.67}$$

Assim como foi apresentado nos itens 2 e 3, os parâmetros que são necessários para a descrição dos elementos nos bancos de dados são os parâmetros de energia livre de referência e de excesso, quando as soluções não apresentam transformações de segunda ordem.

Os parâmetros de energia livre de referência foram extraídos do banco de dados SSUB3⁽⁶⁵⁾, porém, seguindo-se o formalismo de Hillert⁽⁵⁷⁾ é necessária a adição de um termo de mudança do estado de referência para que o estado de referência seja o estado hipotético M_i . Para realizar esta mudança de estado, devemos obter os dados de atividade raoultiana a diluição infinita (${}^0\gamma_i$) e os coeficientes ε_i^j para cada elemento.

Os parâmetros de energia livre de excesso baseiam-se unicamente nos coeficientes ε_i^j , equação 2.67. Assim, conhecendo-se os valores destes coeficientes pode-se facilmente obter estes parâmetros.

Baseado nas equações 2.53 e 2.54 podem-se converter os dados dos coeficientes e_i^j para os coeficientes ε_i^j , para cada um dos solutos destas soluções.

$$\varepsilon_i^j = 230 \frac{M_i}{M_1} e_i^j + \frac{M_1 - M_i}{M_1} \quad \text{Equação 2.53}$$

$$\varepsilon_i^j = 230 \frac{M_j}{M_1} e_i^j + \frac{M_1 - M_j}{M_1} \quad \text{Equação 2.54}$$

O cálculo dos parâmetros de energia livre de referência e de excesso é realizado em três etapas:

- Obtenção dos coeficientes ε_i^j a partir dos coeficientes e_i^j .
- Cálculo dos parâmetros M_i com os dados dos coeficientes e_i^j e ${}^0\gamma_i$, sendo estes parâmetros somados aos respectivos parâmetros de energia livre de referência (0G_i).
- Cálculo dos parâmetros de energia livre de excesso a partir dos coeficientes ε_i^j .

Na equação 6.1, explicita-se o cálculo do coeficiente de interação ε_{Au}^{Au} a partir do coeficiente e_{Au}^{Au} , contido na tabulação da referência (28). Esta tabulação se refere às soluções diluídas à base de cobre. O cálculo é realizado através do emprego da equação 2.53.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Au}^{Au} &= 230 \frac{M_{Au}}{M_{Cu}} e_{Au}^{Au} + \frac{M_{Cu} - M_{Au}}{M_{Cu}} = 230 \frac{196.97}{63.55} 0.008 + \frac{63.55 - 196.97}{63.55} \\ &= 3.6037 \quad \text{assim} \quad \varepsilon_{Au}^{Au} = 3.6037 \end{aligned} \quad \text{Equação 6.1}$$

Na equação 6.2, explicita-se o cálculo do coeficiente de interação ε_C^{Al} a partir do coeficiente e_C^{Al} , contido na tabulação da referência (30). Esta tabulação se refere às soluções diluídas à base de níquel. O cálculo é realizado através do emprego da equação 2.54.

$$\begin{aligned} \varepsilon_C^{Al} &= 230 \frac{M_{Al}}{M_{Ni}} e_{Au}^{Au} + \frac{M_{Ni} - M_{Al}}{M_{Ni}} = 230 \frac{26.98}{58.69} 0.027 + \frac{58.69 - 26.98}{58.69} \\ &= 3.3952 \quad \text{assim} \quad \varepsilon_C^{Al} = 3.3952 \end{aligned} \quad \text{Equação 6.2}$$

Na equação 6.3, explicita-se o cálculo do parâmetro de mudança do estado de referência, M_{Au} a partir do coeficiente e_{Au}^{Au} , contido na tabulação da referência (28). Esta tabulação se refere às soluções diluídas à base de cobre. O cálculo é realizado através do emprego da equação 2.67.

$$M_{Au} = \left(\ln(\gamma_{Au}) + \frac{\varepsilon_{Au}^{Au}}{2} \right) RT = \left(\ln(0.14) + \frac{3.6037}{2} \right) 8.31451T$$

Equação 6.3

$$= -1.3660T \quad \text{assim} \quad M_{Au} = -1.3660T$$

Na equação 6.4, explicita-se o cálculo do parâmetro de energia livre de excesso binário ${}^0L_{Co,As}$ a partir do coeficiente ε_{As}^{As} , o qual foi calculado a partir da equação 2.54 (como exemplificado na equação 6.1). Este parâmetro se refere às soluções diluídas à base de cobalto. O cálculo é realizado através do emprego da equação 2.67.

$${}^0L_{Co,As} = \frac{-\varepsilon_{As}^{As}}{2} RT = \frac{-0.2713}{2} 8.31451T = 1.1279T$$

Equação 6.4

$$\text{assim} \quad {}^0L_{Co,As} = 1.1279T$$

Na equação 6.5, explicita-se o cálculo do parâmetro de energia livre de excesso ternário ${}^0L_{Co,Cr,Si}$ a partir dos coeficientes ε_{Cr}^{Si} , ε_{Cr}^{Si} e ε_{Cr}^{Si} , os quais foram calculados a partir das equações 2.54 e 2.55 (como exemplificados nas equações 6.1 e 6.2). Este parâmetro se refere às soluções diluídas à base de cobalto. O cálculo é realizado através do emprego da equação 2.67.

$${}^0L_{Co,Cr,Si} = \frac{\varepsilon_{Cr}^{Si} - (\varepsilon_{Cr}^{Cr} + \varepsilon_{Si}^{Si})}{2} RT = \frac{10.2787 - (0.1177 + 6.6039)}{2} 8.31451T$$

Equação 6.5

$$= 60.0133T \quad \text{assim} \quad {}^0L_{Co,Cr,Si} = 60.0133T$$

6.1 Cálculo dos coeficientes ε_i^j a partir dos coeficientes e_i^j

Nos itens 6.1.1 a 6.1.3 apresentam-se os cálculos dos coeficientes ε_i^j a partir dos coeficientes e_i^j , para os sistemas a base de cobalto, cobre e níquel, respectivamente. As equações utilizadas para efetuar estes cálculos são as equações 2.54 e 2.55, as quais foram exemplificadas pelas equações 6.1 e 6.2.

Os valores apresentados nas tabelas a seguir, na cor vermelha, refletem a falta de dados nas tabulações de Sigworth e Elliott sobre alguns sistemas e, portanto, estes valores foram admitidos como nulos.

6.1.1 Cálculo dos coeficientes ε_i^j para as soluções a base de cobalto

Tabela 6.1: Coeficientes ε_i^j para soluções diluídas a base de cobalto

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_i^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_i^j = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0760	0.0000	8.5451
As	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2713
Au	0.0000	0.0000	0.0000	-2.3422
B	0.0000	0.0000	0.0000	0.8166
C	0.0000	0.0000	0.0000	0.7962
Ce	0.0000	0.0000	0.0000	-1.3775
Cr	0.0000	0.0000	0.0000	0.1177
Cu	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0783
Fe	0.0000	-0.0062	0.0000	-1.2990
Ge	0.0000	0.0330	0.0000	9.1194
H	0.0000	0.0000	0.0000	0.9829
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0678
Mo	0.0000	0.0000	0.0000	-0.6279
N	0.0000	0.0000	0.0000	0.7623
Nb	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5765
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0041
O	0.0000	0.0000	0.0000	0.7285
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.4744
Pb	0.0000	0.0000	0.0000	-2.5158
Pd	0.0000	0.0020	0.0000	0.0249
Rh	0.0000	0.0000	0.0000	-0.7461
Ru	0.0000	0.0000	0.0000	-0.7150
S	0.0000	-0.0036	0.0000	0.0054
Si	0.0000	0.0500	0.0000	6.0039
Sn	0.0000	0.0000	0.0000	-1.0143
Ta	0.0000	0.0000	0.0000	-2.0704
Te	0.0000	0.0000	0.0000	-1.1652
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	0.1876
U	0.0000	0.0000	0.0000	-3.0390
V	0.0000	0.0000	0.0000	0.1356
W	0.0000	0.0000	0.0000	-2.1196

Tabela 6.2: Coeficientes ε_{Cr}^j para soluções diluídas a base de cobalto

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_{Cr}^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_{Cr}^j = A/T + B$	
	A	B	A	B
Si	0.0000	0.0890	0.0000	10.2787
Ti	0.0000	0.0380	0.0000	7.2883

Os valores escritos em vermelho não estão tabulados na literatura, portanto, assumidos como nulos.

Tabela 6.3: Coeficientes ϵ_C^i para soluções diluídas a base de cobalto

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\epsilon_C^i = A/T + B$		Coeficiente $\epsilon_C^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0170	0.0000	2.3323
As	0.0000	0.0170	0.0000	4.6995
Au	0.0000	0.0050	0.0000	1.5013
B	0.0000	0.0680	0.0000	3.6856
Ce	0.0000	-0.0080	0.0000	-5.7522
Cr	0.0000	-0.0150	0.0000	-2.9262
Cu	0.0000	0.0070	0.0000	1.6577
Fe	0.0000	-0.0013	0.0000	-0.2310
Ge	0.0000	0.0083	0.0000	2.1200
Mn	0.0000	-0.0035	0.0000	-0.6826
Mo	0.0000	-0.0053	0.0000	-2.6124
Ni	0.0000	0.0009	0.0000	0.2103
O	0.0000	-0.5100	0.0000	-31.1165
P	0.0000	0.0290	0.0000	3.9800
Pb	0.0000	0.0018	0.0000	-1.0603
Pd	0.0000	0.0044	0.0000	1.0217
Rh	0.0000	0.0019	0.0000	0.0169
Ru	0.0000	-0.0008	0.0000	-1.0306
S	0.0000	0.0340	0.0000	4.7108
Si	0.0000	0.0240	0.0000	3.1541
Sn	0.0000	0.0100	0.0000	3.6186
Ta	0.0000	-0.0023	0.0000	-3.6946
Te	0.0000	0.0140	0.0000	5.8067
U	0.0000	-0.0019	0.0000	-4.8040
V	0.0000	-0.0210	0.0000	-4.0394
W	0.0000	-0.0006	0.0000	-2.5501

Tabela 6.4: Coeficientes ϵ_H^i para soluções diluídas a base de cobalto

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\epsilon_H^i = A/T + B$		Coeficiente $\epsilon_H^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0140	0.0000	2.0164
B	0.0000	0.0900	0.0000	4.6139
Cr	0.0000	0.0000	0.0000	0.1177
Cu	0.0000	-0.0031	0.0000	-0.8471
Fe	0.0000	0.0014	0.0000	0.3575
Mn	0.0000	-0.0035	0.0000	-0.6826
Mo	0.0000	0.0041	0.0000	0.9072
Nb	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5765
Ni	0.0000	-0.0020	0.0000	-0.4540
Si	0.0000	0.0210	0.0000	2.8252
Sn	0.0000	0.0060	0.0000	1.7654
Ta	0.0000	0.0054	0.0000	1.7430
W	0.0000	0.0064	0.0000	2.4725

Tabela 6.5: Coeficientes ε_N^i para soluções diluídas a base de cobalto

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_N^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_N^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0400	0.0000	4.7542
Cr	0.0000	-0.0430	0.0000	-8.6081
Cu	0.0000	-0.0090	0.0000	-2.3103
Fe	0.0000	-0.0100	0.0000	-2.1272
Mo	0.0000	-0.0080	0.0000	-3.6234
Nb	0.0000	-0.0420	0.0000	-15.8051
Ni	0.0000	0.0240	0.0000	5.5013
Si	0.0000	0.1200	0.0000	13.6766
Ta	0.0000	-0.0290	0.0000	-22.5499
Ti	0.0000	-0.4500	0.0000	-83.9005
V	0.0000	-0.1000	0.0000	-19.7455
W	0.0000	-0.0070	0.0000	-7.1422

Tabela 6.6: Coeficientes ε_O^i para soluções diluídas a base de cobalto

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_O^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_O^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Au	0.0000	0.0026	0.0000	-0.3436
Cr	0.0000	-0.0700	0.0000	-14.0871
Cu	0.0000	-0.0090	0.0000	-2.3103
Fe	0.0000	-0.0190	0.0000	-4.0888

Tabela 6.7: Coeficientes ε_S^i para soluções diluídas a base de cobalto

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_S^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_S^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Cu	0.0000	-0.0160	0.0000	-4.0463
Fe	0.0000	-0.0034	0.0000	-0.6887
Ni	0.0000	-0.0070	0.0000	-1.5992

6.1.2 Cálculo dos coeficientes ε_i^j para as soluções a base de cobre

Tabela 6.8: Coeficientes ε_S^i para soluções diluídas a base de cobre

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_S^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_S^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Au	0.0000	0.0120	0.0000	6.4553
Co	0.0000	-0.0230	0.0000	-4.8334
Fe	-125.0000	0.0420	-25266.7556	8.6108
Ni	-159.0000	0.0690	-33775.4272	14.7337
P	0.0000	0.0190	0.0000	2.6426
Si	0.0000	0.0620	0.0000	6.8605

Tabela 6.9: Coeficientes ε_i^j para soluções diluídas a base de cobre

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_i^j = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_i^j = A/T + B$	
	A	B	A	B
Ag	0.0000	-0.0050	0.0000	-2.6496
Al	0.0000	0.1400	0.0000	14.2475
Au	0.0000	0.0080	0.0000	3.6037
Bi	-9.0000	0.0052	-6807.4875	1.6446
Ca	0.0000	0.1400	0.0000	20.6776
Co	0.0000	0.0000	0.0000	0.0726
Cr	0.0000	0.0000	0.0000	0.1818
Fe	0.0000	-0.0290	0.0000	-5.7407
Ga	0.0000	0.0280	0.0000	6.9688
Ge	0.0000	0.0510	0.0000	13.2605
H	0.0000	0.0000	0.0000	0.9841
Mg	0.0000	0.1000	0.0000	9.4145
Mn	0.0000	0.0300	0.0000	6.1008
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0764
O	-414.0000	0.1220	-23974.1741	7.8131
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.5126
Pb	0.0000	-0.0006	0.0000	-2.7106
Pt	0.0000	0.0000	0.0000	-2.0699
S	-179.0000	-0.0040	-20774.8280	0.0311
Sb	0.0000	0.0400	0.0000	16.7107
Si	0.0000	0.0000	0.0000	0.5580
Sn	0.0000	0.0250	0.0000	9.8735
Te	0.0000	0.0000	0.0000	-1.0080
Tl	0.0000	-0.0080	0.0000	-8.1342
Zn	0.0000	0.0170	0.0000	3.9944

Tabela 6.10: Coeficientes ε_H^j para soluções diluídas a base de cobre

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_H^j = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_H^j = A/T + B$	
	A	B	A	B
Ag	0.0000	0.0006	0.0000	-0.4632
Al	0.0000	0.0058	0.0000	1.1418
Au	0.0000	0.0003	0.0000	-1.8857
Co	0.0000	0.0150	0.0000	3.2722
Cr	0.0000	0.0092	0.0000	1.9132
Fe	0.0000	-0.0150	0.0000	-2.9109
Mn	0.0000	-0.0060	0.0000	-1.0576
Ni	0.0000	-0.0260	0.0000	-5.4466
P	0.0000	0.0880	0.0000	10.3780
Pb	0.0000	0.0310	0.0000	20.9877
Pt	0.0000	-0.0084	0.0000	-8.0010
S	0.0000	0.0730	0.0000	8.9678
Sb	0.0000	0.0310	0.0000	12.7447
Si	0.0000	0.0420	0.0000	4.8275
Sn	0.0000	0.0160	0.0000	6.0065
Te	0.0000	-0.0120	0.0000	-6.5501
Zn	0.0000	0.0290	0.0000	6.8345

Tabela 6.11: Coeficientes ε_o^i para soluções diluídas a base de cobre

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_o^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_o^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Ag	0.0000	0.0000	0.0000	-0.6975
Au	0.0000	0.0150	0.0000	8.5940
Co	0.0000	-0.3200	0.0000	-68.1848
Fe	-20000.0000	10.8000	-4042680.8926	2183.1688
Ni	-169.0000	0.0790	-35899.6680	16.8579
P	6230.0000	3.4300	698427.9667	385.0403
Pb	0.0000	-0.0070	0.0000	-7.5102
Pt	0.0000	0.0570	0.0000	38.1765
S	0.0000	-0.1640	0.0000	-18.5385
Si	0.0000	-62.0000	0.0000	-6301.9509
Sn	0.0000	-0.0090	0.0000	-4.7351

6.1.3 Cálculo dos coeficientes ε_i^j para as soluções a base de níquel

Tabela 6.12: Coeficientes ε_c^i para soluções diluídas a base de níquel

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_c^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_c^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0270	0.0000	3.3952
As	0.0000	0.0170	0.0000	4.7148
Au	0.0000	0.0040	0.0000	0.7315
B	0.0000	0.0640	0.0000	3.5273
Ce	0.0000	-0.0060	0.0000	-4.6820
Co	0.0000	-0.0010	0.0000	-0.2351
Cr	0.0000	-0.0130	0.0000	-2.5349
Cu	0.0000	0.0040	0.0000	0.9134
Fe	0.0000	0.0040	0.0000	0.9239
Ga	0.0000	0.0120	0.0000	3.0908
Ge	0.0000	0.0210	0.0000	5.7384
In	0.0000	0.0090	0.0000	3.0933
Mn	0.0000	0.0017	0.0000	0.4299
Mo	0.0000	-0.0050	0.0000	-2.5146
P	0.0000	0.0400	0.0000	5.3276
Pd	0.0000	0.0020	0.0000	0.0208
Pt	0.0000	0.0030	0.0000	-0.0304
Sb	0.0000	0.0120	0.0000	4.6510
Se	0.0000	0.0110	0.0000	3.0584
Si	0.0000	0.0310	0.0000	3.9334
Sn	0.0000	0.0100	0.0000	3.6295
Te	0.0000	0.0080	0.0000	2.8263
Ti	0.0000	-0.0220	0.0000	-3.9438
V	0.0000	-0.0150	0.0000	-2.8625
W	0.0000	-0.0010	0.0000	-2.8530
Zn	0.0000	0.0080	0.0000	1.9359

Tabela 6.13: Coeficientes ε_i^i para soluções diluídas a base de níquel

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_i^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_i^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0800	0.0000	8.9993
As	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2766
Au	0.0000	0.0030	0.0000	-0.0404
B	0.0000	0.0000	0.0000	0.8158
C	0.0000	0.0000	0.0000	0.7953
Ca	0.0000	0.0040	0.0000	0.9454
Ce	0.0000	0.0000	0.0000	-1.3874
Co	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0041
Cr	0.0000	0.0083	0.0000	1.8053
Cu	0.0000	0.0076	0.0000	1.8099
Fe	0.0000	0.0130	0.0000	2.8936
Ga	0.0000	0.0000	0.0000	-0.1879
Ge	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2372
H	0.0000	0.0000	0.0000	0.9828
In	0.0000	0.0000	0.0000	-0.9564
Mg	0.0000	0.0000	0.0000	0.5859
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0639
Mo	0.0000	0.0000	0.0000	-0.6347
N	0.0000	0.0000	0.0000	0.7613
O	0.0000	0.0000	0.0000	0.7274
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.4722
Pb	0.0000	0.0000	0.0000	-2.5304
Pt	0.0000	0.0000	0.0000	-2.3239
Pd	0.0000	0.0000	0.0000	-0.8133
S	-1453.0000	0.7480	-182588.7978	94.4498
Se	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3454
Sb	0.0000	0.0000	0.0000	-1.0745
Si	0.0000	0.1100	0.0000	12.6285
Sn	0.0000	0.0000	0.0000	-1.0227
Te	0.0000	0.0000	0.0000	-1.1741
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	0.1842
V	0.0000	0.0000	0.0000	0.1320
W	0.0000	0.0000	0.0000	-2.1326
Zn	0.0000	0.0000	0.0000	-0.1142
Zr	0.0000	0.0000	0.0000	-0.5543

Tabela 6.14: Coeficientes ε_s^i para soluções diluídas a base de níquel

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_s^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_s^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.1330	0.0000	14.6034
Co	0.0000	0.0070	0.0000	1.6125
Cr	0.0000	0.0300	0.0000	6.2271
Cu	0.0000	0.0003	0.0000	-0.0080
Fe	0.0000	0.0050	0.0000	1.1427
Mo	0.0000	0.0530	0.0000	19.2922
Si	0.0000	0.0480	0.0000	5.8045
Ti	0.0000	0.1600	0.0000	30.2061

Tabela 6.15: Coeficientes ε_{Ca}^i para soluções diluídas a base de níquel

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_{Ca}^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_{Ca}^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Cr	0.0000	0.0590	0.0000	12.1363
Fe	0.0000	0.0350	0.0000	7.7085
Mn	0.0000	0.0400	0.0000	8.6758
Mo	0.0000	0.0860	0.0000	31.6995

Tabela 6.16: Coeficientes ε_{Cr}^j para soluções diluídas a base de níquel

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_{Cr}^j = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_{Cr}^j = A/T + B$	
	A	B	A	B
Fe	0.0000	0.0100	0.0000	2.2370
Si	0.0000	0.0900	0.0000	10.4272
Ti	0.0000	0.0600	0.0000	11.4424

Tabela 6.17: Coeficientes ε_H^i para soluções diluídas a base de níquel

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_H^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_H^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0140	0.0000	2.0206
Au	0.0000	0.0076	0.0000	3.5103
Co	0.0000	0.0031	0.0000	0.7118
Cr	0.0000	0.0036	0.0000	0.8476
Cu	0.0000	0.0017	0.0000	0.3406
Fe	0.0000	0.0024	0.0000	0.5737
Mn	0.0000	-0.0096	0.0000	-2.0029
Mo	0.0000	0.0110	0.0000	3.5011
Si	0.0000	0.0330	0.0000	4.1536
V	0.0000	0.0130	0.0000	2.7273
W	0.0000	0.0110	0.0000	5.7928

Tabela 6.18: Coeficientes ε_N^i para soluções diluídas a base de níquel

Elemento <i>i</i>	Coeficiente $\varepsilon_N^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_N^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0000	0.0000	0.5403
Ce	0.0000	-0.5500	0.0000	-303.3902
Co	0.0000	-0.0054	0.0000	-1.2513
Cr	0.0000	-0.1100	0.0000	-22.3003
Fe	0.0000	-0.0200	0.0000	-4.3287
Mo	0.0000	-0.0400	0.0000	-15.6738
Ti	0.0000	-0.2000	0.0000	-37.3432
W	0.0000	-0.2600	0.0000	-189.4597
Zr	0.0000	-0.2400	0.0000	-86.3537

Tabela 6.19: Coeficientes $\varepsilon_{M_S}^i$ para soluções diluídas a base de níquel

Elemento i	Coeficiente $\varepsilon_{M_S}^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_{M_S}^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Fe	0.0000	0.0300	0.0000	6.6142

Tabela 6.20: Coeficientes ε_O^i para soluções diluídas a base de níquel

Elemento i	Coeficiente $\varepsilon_O^i = A/T + B$		Coeficiente $\varepsilon_O^i = A/T + B$	
	A	B	A	B
Al	0.0000	0.0000	0.0000	0.5403
C	0.0000	-0.5700	0.0000	-26.0345
Co	0.0000	-0.0060	0.0000	-1.3899
Cr	0.0000	-0.2000	0.0000	-40.6394
Cu	0.0000	-0.0080	0.0000	-2.0750
Fe	0.0000	-0.0290	0.0000	-6.2985
Mn	0.0000	-0.4500	0.0000	-96.8195
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.4722
S	0.0000	-0.0890	0.0000	-10.7304
Si	0.0000	-0.1370	0.0000	-14.5573
Ti	0.0000	-0.4600	0.0000	-86.1287
V	0.0000	-0.4000	0.0000	-79.7217

6.2 Cálculo dos parâmetros de mudança de estado de referência (M_i)

Nos itens 6.2.1 a 6.2.3 apresentam-se os cálculos dos parâmetros M_i a partir dos coeficientes ε_i^j e ${}^0\gamma_i$ para os sistemas a base de cobalto, cobre e níquel, respectivamente. A equação utilizada para efetuar estes cálculos é a equação 2.67, a qual foi exemplificada pela equação 6.3.

Os valores escritos em vermelho, para a atividade raoultiana à diluição infinita (${}^0\gamma_i$), refletem a falta de dados nas tabulações sobre estes, e estes então foram admitidos como unitários, considerando que a ausência destes indica que os sistemas são ideais.

Os dados escritos em azul representam as atividades químicas à diluição infinita calculadas a partir das equações de energia livre de Gibbs para as reações de diluição como apresentado na equação 6.6.

$$A_{\text{para}} = A_{\text{infinitamente diluído}} \quad \Delta G_A^0 = f(T) \quad \text{Equação 6.6}$$

Este cálculo baseia-se na equação proposta por Sigworth e Elliott para descrição da atividade à diluição infinita, equação 6.7.

$$\Delta G_A^0 = RT \ln(\gamma_A^0)$$

Equação 6.7

6.2.1 Cálculo dos parâmetros M_i para as soluções diluídas a base de cobalto

Tabela 6.21: Parâmetros M_i para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento i	$\gamma_i^{1600^\circ C}$	$M_i = A + BT$ [J]	
		A [J]	B [J/K]
Al	0.005000	0.0000	-8.5288
As	1.000000	0.0000	-1.1279
Au	3.300000	0.0000	0.1898
B	1.000000	0.0000	3.3946
C	6.700000	0.0000	19.1251
Ce	1.000000	0.0000	-5.7267
Cr	0.530000	0.0000	-4.7893
Cu	1.000000	0.0000	-0.3254
Fe	1.600000	0.0000	-1.4922
Ge	0.120000	0.0000	20.2826
H	742.623300	0.0000	59.0466
Mn	1.000000	0.0000	0.2818
Mo	1.000000	0.0000	-2.6105
N	4874.569300	0.0000	73.7742
Nb	1.000000	0.0000	-2.3965
Ni	0.530000	0.0000	-5.2615
O	0.161500	0.0000	-12.1308
P	1.000000	0.0000	1.9723
Pb	370.000000	0.0000	38.7089
Pd	1.900000	0.0000	5.4401
Rh	1.000000	0.0000	-3.1019
Ru	1.000000	0.0000	-2.9724
S	0.351700	0.0000	-8.6661
Si	0.001700	0.0000	-28.0628
Sn	0.430000	0.0000	-11.2340
Ta	1.000000	0.0000	-8.6071
Te	1.000000	0.0000	-4.8439
Ti	0.000900	0.0000	-57.5309
U	1.000000	0.0000	-12.6337
V	0.048000	0.0000	-24.6837
W	1.400000	0.0000	-6.0143

6.2.2 Cálculo dos parâmetros M_i para as soluções diluídas a base de cobre

Tabela 6.22: Parâmetros M_i para soluções diluídas à base de cobre

Elemento i	${}^0\gamma_i^{1473^\circ\text{C}}$	$M_i = A + BT$ [J]	
		A [J]	B [J/K]
Ag	3.2300	0.0000	-1.2664
Al	0.0028	0.0000	10.3566
Au	0.1400	0.0000	-1.3660
Bi	1.2500	-28300.4614	8.6922
Ca	0.0005	0.0000	22.9290
Co	15.4000	0.0000	23.0367
Cr	43.0000	0.0000	32.0281
Fe	19.5000	0.0000	0.8319
Ga	0.0340	0.0000	0.8564
Ge	0.0090	0.0000	15.9615
H	2394.2000	0.0000	68.7849
Mg	0.0440	0.0000	13.1677
Mn	0.5100	0.0000	19.7640
Ni	2.2200	0.0000	6.9486
O	0.2199	-99666.7552	19.8879
Pb	5.2700	0.0000	2.5503
Pt	0.0500	0.0000	-33.5132
S	0.0599	-86366.2576	-23.2765
Sb	0.0140	0.0000	33.9784
Si	0.0060	0.0000	-40.2171
Sn	0.0480	0.0000	15.7990
Te	0.0328	0.0000	-32.6039
Tl	8.5000	0.0000	-16.0222
Zn	0.1460	0.0000	0.6076

6.2.3 Cálculo dos parâmetros M_i para as soluções diluídas à base de níquel

Tabela 6.23: Parâmetros M_i para soluções diluídas à base de níquel

Elemento i	${}^0\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$	$M_i = A + BT$ [J]	
		A [J]	B [J/K]
Al	0.000200	0.0000	-33.4039
As	1.000000	0.0000	-1.1498
Au	1.620000	0.0000	3.8433
B	0.009000	0.0000	-35.7743
C	0.310000	0.0000	-6.4313
Ca	0.600000	0.0000	-0.3171
Ce	1.000000	0.0000	-5.7677
Co	0.450000	0.0000	-6.6564
Cr	0.390000	0.0000	-0.3238
Cu	2.180000	0.0000	14.0039
Fe	0.360000	0.0000	3.5349
Ga	1.000000	0.0000	-0.7813
Ge	0.130000	0.0000	-17.9494
H	479.962100	0.0000	55.4172
In	1.000000	0.0000	-3.9759
Mg	0.320000	0.0000	-7.0382
Mn	1.000000	0.0000	0.2658
Mo	1.000000	0.0000	-2.6386
N	16949.571000	0.0000	84.1318
O	0.354400	0.0000	-5.6009
P	1.000000	0.0000	1.9633
Pb	1.400000	0.0000	-7.7220
Pd	1.350000	0.0000	-0.8857
Pt	1.000000	0.0000	-9.6611
S	0.166560	-759068.1924	377.7490
Sb	1.000000	0.0000	-4.4668
Se	1.000000	0.0000	-1.4358
Si	0.000015	0.0000	-39.8531
Sn	0.140000	0.0000	-20.5987
Te	1.000000	0.0000	-4.8812
Ti	0.000190	0.0000	-70.4770
V	0.009000	0.0000	-38.6169
W	11.300000	0.0000	11.2954
Zn	1.000000	0.0000	-0.4746
Zr	0.000070	0.0000	-81.8496

6.3 Cálculo dos parâmetros de energia livre de excesso binários (${}^0L_{i,j}$)

Nos itens 6.3.1 a 6.3.3 apresentam-se os cálculos dos parâmetros ${}^0L_{i,j}$ a partir dos coeficientes ϵ_i^j , para os sistemas a base de cobalto, cobre e níquel,

respectivamente. A equação utilizada para efetuar estes cálculos é a equação 2.67, a qual foi exemplificada pela equação 6.4.

6.3.1 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Co,i}$ para as soluções diluídas à base de cobalto

Tabela 6.24: Parâmetros ${}^0L_{Co,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento i	${}^0L_{Co,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-35.5241
As	0.0000	1.1279
Au	0.0000	9.7371
B	0.0000	-3.3946
C	0.0000	-3.3100
Ce	0.0000	5.7267
Cr	0.0000	-0.4894
Cu	0.0000	0.3254
Fe	0.0000	5.4001
Ge	0.0000	-37.9115
H	0.0000	-4.0862
Mn	0.0000	-0.2818
Mo	0.0000	2.6105
N	0.0000	-3.1692
Nb	0.0000	2.3965
Ni	0.0000	-0.0172
O	0.0000	-3.0286
P	0.0000	-1.9723
Pb	0.0000	10.4590
Pd	0.0000	-0.1034
Rh	0.0000	3.1019
Ru	0.0000	2.9724
S	0.0000	-0.0223
Si	0.0000	-24.9599
Sn	0.0000	4.2168
Ta	0.0000	8.6071
Te	0.0000	4.8439
Ti	0.0000	-0.7797
U	0.0000	12.6337
V	0.0000	-0.5637
W	0.0000	8.8119

6.3.2 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Cu,i}$ para as soluções diluídas à base de cobre

Tabela 6.25: Parâmetros ${}^0L_{Cu,i}$ para soluções diluídas à base de cobre

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Cu,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Ag	0.0000	11.0150
Al	0.0000	-59.2304
Au	0.0000	-14.9813
Bi	28300.4614	-6.8369
Ca	0.0000	-85.9621
Co	0.0000	-0.3018
Cr	0.0000	-0.7556
Fe	0.0000	23.8657
Ga	0.0000	-28.9711
Ge	0.0000	-55.1273
H	0.0000	-4.0913
Mg	0.0000	-39.1386
Mn	0.0000	-25.3625
Ni	0.0000	-0.3177
O	99666.7552	-32.4810
P	0.0000	-2.1309
Pb	0.0000	11.2686
Pt	0.0000	8.6051
S	86366.2576	-0.1295
Sb	0.0000	-69.4705
Si	0.0000	-2.3199
Sn	0.0000	-41.0465
Te	0.0000	4.1905
Tl	0.0000	33.8158
Zn	0.0000	-16.6059

6.3.3 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Ni,i}$ para as soluções diluídas à base de níquel

Tabela 6.26: Parâmetros ${}^0L_{Ni,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento i	${}^0L_{Ni,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-37.4124
As	0.0000	1.1498
Au	0.0000	0.1679
B	0.0000	-3.3915
C	0.0000	-3.3065
Ca	0.0000	-3.9301
Ce	0.0000	5.7677
Co	0.0000	0.0172
Cr	0.0000	-7.5052
Cu	0.0000	-7.5242
Fe	0.0000	-12.0294
Ga	0.0000	0.7813
Ge	0.0000	0.9860
H	0.0000	-4.0859
In	0.0000	3.9759
Mg	0.0000	-2.4356
Mn	0.0000	-0.2658
Mo	0.0000	2.6386
N	0.0000	-3.1651
O	0.0000	-3.0240
P	0.0000	-1.9633
Pb	0.0000	10.5196
Pt	0.0000	9.6611
Pd	0.0000	3.3809
S	759068.1924	-392.6519
Se	0.0000	1.4358
Sb	0.0000	4.4668
Si	0.0000	-52.5000
Sn	0.0000	4.2515
Te	0.0000	4.8812
Ti	0.0000	-0.7657
V	0.0000	-0.5489
W	0.0000	8.8656
Zn	0.0000	0.4746
Zr	0.0000	2.3045

6.4 Cálculo dos parâmetros de energia livre de excesso ternários (${}^0L_{i,j,k}$)

Nos itens 6.4.1 a 6.4.3 apresentam-se os cálculos dos parâmetros ${}^0L_{i,j,k}$ a partir dos coeficientes ε_j^k , para os sistemas a base de cobalto, cobre e níquel,

respectivamente. A equação utilizada para efetuar estes cálculos é a equação 2.67, a qual foi exemplificada pela equação 6.5.

6.4.1 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Co,j,k}$ para as soluções diluídas à base de cobalto

Tabela 6.27: Parâmetros ${}^0L_{Co,C,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Co,C,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-19.4422
As	0.0000	36.8919
Au	0.0000	18.9100
B	0.0000	23.9396
Ce	0.0000	-45.4097
Cr	0.0000	-28.1291
Cu	0.0000	10.7988
Fe	0.0000	0.1697
Ge	0.0000	-23.5951
Mn	0.0000	-9.2676
Mo	0.0000	-22.4204
Ni	0.0000	-1.5788
O	0.0000	-265.0572
P	0.0000	27.8095
Pb	0.0000	-1.6667
Pd	0.0000	5.0813
Rh	0.0000	-0.0674
Ru	0.0000	-8.9061
S	0.0000	35.8358
Si	0.0000	-2.0453
Sn	0.0000	30.9937
Ta	0.0000	-25.4219
Te	0.0000	49.8135
U	0.0000	-30.6191
V	0.0000	-37.4595
W	0.0000	-15.7013

Tabela 6.28: Parâmetros ${}^0L_{Co,Cr,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Co,Cr,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Si	0.0000	60.0133
Ti	0.0000	59.3298

Tabela 6.29: Parâmetros ${}^0L_{Co,H,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Co,H,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-22.8450
B	0.0000	30.8813
Cr	0.0000	-3.5968
Cu	0.0000	-10.8038
Fe	0.0000	4.2864
Mn	0.0000	-10.0438
Mo	0.0000	6.0674
Nb	0.0000	-6.4827
Ni	0.0000	-7.8779
Si	0.0000	-5.5555
Sn	0.0000	14.8094
Ta	0.0000	19.0135
W	0.0000	25.2831

Tabela 6.30: Parâmetros ${}^0L_{Co,N,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Co,N,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	0.8358
Cr	0.0000	-75.2309
Cu	0.0000	-22.0528
Fe	0.0000	-15.4556
Mo	0.0000	-30.6852
Nb	0.0000	-132.1843
Ni	0.0000	42.5547
Si	0.0000	85.5854
Ta	0.0000	-182.0534
Ti	0.0000	-701.5407
V	0.0000	-167.9067
W	0.0000	-53.7416

Tabela 6.31: Parâmetros ${}^0L_{Co,S,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Co,S,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Au	0.0000	3.8519
Cr	0.0000	-120.6456
Cu	0.0000	-21.9122
Fe	0.0000	-31.6248

Tabela 6.32: Parâmetros ${}^0L_{Co,S,i}$ para soluções diluídas à base de cobalto

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Co,S,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Cu	0.0000	-33.3400
Fe	0.0000	-0.3483
Ni	0.0000	-13.3363

6.4.2 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Cu,j,k}$ para as soluções diluídas à base de cobre

Tabela 6.33: Parâmetros ${}^0L_{Cu,H,i}$ para soluções diluídas à base de cobre

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Cu,H,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Ag	0.0000	5.1729
Al	0.0000	-61.4113
Au	0.0000	-36.2346
Co	0.0000	23.3539
Cr	0.0000	11.5381
Fe	0.0000	-0.5557
Mn	0.0000	-41.1615
Ni	0.0000	-49.1565
P	0.0000	80.3543
Pb	0.0000	183.8151
Pt	0.0000	-60.2417
S	86366.2576	70.9065
Sb	0.0000	23.4090
Si	0.0000	33.9893
Sn	0.0000	-0.2731
Te	0.0000	-53.2014
Zn	0.0000	34.4215

Tabela 6.34: Parâmetros ${}^0L_{Cu,O,i}$ para soluções diluídas à base de cobre

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Cu,O,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Ag	99666.7552	-29.0782
Au	99666.7552	18.5957
Co	99666.7552	-603.0790
Fe	-33513243.9530	18143.3224
Ni	-198821.3930	103.9913
P	5906753.0683	3163.1845
Pb	99666.7552	-85.4344
Pt	99666.7552	291.3979
S	186033.0128	-190.0987
Si	99666.7552	-52436.0857
Sn	99666.7552	-121.8872

Tabela 6.35: Parâmetros ${}^0L_{Cu,S,j}$ para soluções diluídas à base de cobre

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Cu,S,j} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Au	86366.2576	37.6247
Co	86366.2576	-39.5319
Fe	-123714.4344	99.7491
Ni	-194459.8700	123.1407
P	86366.2576	20.5463
Si	86366.2576	55.4012

6.4.3 Cálculo dos parâmetros ${}^0L_{Ni,j,k}$ para as soluções diluídas à base de níquel

Tabela 6.36: Parâmetros ${}^0L_{Ni,C,j}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,C,j} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-12.4895
As	0.0000	37.0448
Au	0.0000	2.9436
B	0.0000	22.6298
Ce	0.0000	-36.4669
Co	0.0000	-5.2440
Cr	0.0000	-31.8883
Cu	0.0000	-3.2363
Fe	0.0000	-7.6543
Ga	0.0000	23.1731
Ge	0.0000	45.3915
In	0.0000	26.3890
Mn	0.0000	0.0024
Mo	0.0000	-21.5754
P	0.0000	39.0264
Pd	0.0000	0.2477
Pt	0.0000	6.1018
Sb	0.0000	39.8315
Se	0.0000	23.5586
Si	0.0000	-23.1017
Sn	0.0000	31.1222
Te	0.0000	25.0738
Ti	0.0000	-36.8631
V	0.0000	-27.6555
W	0.0000	-18.1626
Zn	0.0000	13.2641

Tabela 6.37: Parâmetros ${}^0L_{Ni,Mg,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,Mg,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Fe	0.0000	40.5287

Tabela 6.38: Parâmetros ${}^0L_{Ni,Cu,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,Cu,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Cr	0.0000	89.4723
Fe	0.0000	48.1327
Mn	0.0000	67.9390
Mo	0.0000	262.2742

Tabela 6.39: Parâmetros ${}^0L_{Ni,H,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,H,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-24.6979
Au	0.0000	25.2686
Co	0.0000	1.8497
Cr	0.0000	-4.5435
Cu	0.0000	-8.7780
Fe	0.0000	-11.3453
Mn	0.0000	-21.0049
Mo	0.0000	27.6625
Si	0.0000	-22.0509
V	0.0000	18.0412
W	0.0000	52.9442

Tabela 6.40: Parâmetros ${}^0L_{Ni,N,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,N,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-36.0854
Ce	0.0000	-2519.9385
Co	0.0000	-13.5517
Cr	0.0000	-196.0868
Fe	0.0000	-51.1858
Mo	0.0000	-130.8469
Ti	0.0000	-314.4209
W	0.0000	-1569.5641
Zr	0.0000	-718.8493

Tabela 6.41: Parâmetros ${}^0L_{Ni,Cr,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,Cr,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Fe	0.0000	-0.9349
Si	0.0000	26.6922
Ti	0.0000	86.8670

Tabela 6.42: Parâmetros ${}^0L_{Ni,O,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,O,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	0.0000	-35.9442
C	0.0000	-222.7943
Co	0.0000	-14.5627
Cr	0.0000	-348.4259
Cu	0.0000	-27.8006
Fe	0.0000	-67.4220
Mn	0.0000	-808.2964
P	0.0000	-1.0607
S	759068.1924	-484.8938
Si	0.0000	-176.5610
Ti	0.0000	-719.9077
V	0.0000	-666.4201

Tabela 6.43: Parâmetros ${}^0L_{Ni,S,i}$ para soluções diluídas à base de níquel

Elemento <i>i</i>	${}^0L_{Ni,S,i} = A + BT$ [J]	
	A [J]	B [J/K]
Al	759068.1924	80.7013
Co	759068.1924	10.1181
Cr	759068.1924	40.9634
Cu	759068.1924	-10.8974
Fe	759068.1924	-5.8346
Mo	759068.1924	159.7372
Si	759068.1924	-7.5445
Ti	759068.1924	247.0765

6.5 Construção dos bancos de dados

Seguindo-se o procedimento descrito no item 3, apresentam-se nos apêndices I a III os bancos de dados gerados com os parâmetros acima desenvolvidos. Estes bancos de dados estão na formatação utilizada pelo programa ThermoCalc[®].

6.6 Verificação dos parâmetros e dos bancos de dados desenvolvidos

Utilizando os bancos de dados desenvolvidos, foram calculadas as atividades químicas raoultianas e estas foram comparadas aos dados da literatura, com o intuito de verificar a validade dos parâmetros dos sistemas binários. No item 6.6.1 apresenta-se a seqüência de comandos necessários à realização deste cálculo no programa ThermoCalc®.

Para efetuar a verificação dos sistemas ternários, foram calculadas as atividades químicas dos solutos através do emprego dos coeficientes e atividades à diluição infinita. Este cálculo será apresentado em detalhes no item 6.6.2.

6.6.1 Verificação da validade dos sistemas binários

A verificação dos sistemas binários foi efetuada através do cálculo da atividade raoultiana à diluição infinita com os parâmetros desenvolvidos, através do uso do programa. Para realizar este cálculo é necessária a adoção de uma seqüência de comandos no programa:

- Comando GOTO_MODULE: para realizar a mudança de módulo;
- Comando DATABASE_RETRIEVAL: módulo de definição dos dados termodinâmicos do sistema desejado;
- Comando SWITCH-DATABASE: realiza a mudança do banco de dados do banco de dados pré-estabelecido para o banco desejado;
- Comando DEFINE_SYSTEM: define os elementos do sistema desejado;
- Comando GET_DATA: armazena na memória do programa os dados dos sistemas definidos;
- Comando GOTO_MODULE: para realizar a mudança de módulo;
- Comando POLY_3: módulo de cálculo do programa que utiliza os dados pré-definidos no módulo DATABASE_RETRIEVAL;
- Comando SET_CONDITION: define as condições de contorno do sistema, tais como a fração molar dos elementos, temperatura absoluta, pressão, total de mols do sistema, etc. (Para o cálculo das atividades à diluição infinita,

adota-se como condições de contorno os dados referentes à fração molar do soluto (em torno de 10^{-7}), temperatura absoluta (igualada a 1600°C para o cobalto e níquel e 1200°C para o cobre), pressão total do sistema (1 atmosfera), número total de moles do sistema unitário);

- Comando SET_REFERENCE_STATE: este comando estabelece as referências de cada um dos elementos do sistema, exemplo, cobalto referenciado à fase líquida. No presente cálculo adotou-se ambos os componentes (soluto e solvente, referenciados à fase líquida);
- Comando COMPUTE_EQUILÍBRIUM: calcula os equilíbrios para os dados definidos no sistema;
- Comando LIST-EQUILIBRIUM: lista as informações do equilíbrio como as frações de fases, atividades químicas, energia livre das fases, etc. A atividade química raoultiana à diluição infinita é calculada através do quociente entre a atividade raoultiana do elemento dividido pela fração molar deste na solução.

Tabela 6.44: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de Co.

Elementos <i>i</i>	$\gamma_i^{1600^{\circ}\text{C}}$ Calculado	$\gamma_i^{1600^{\circ}\text{C}}$ Literatura	Diferença porcentual em relação à literatura
Al	0.0050	0.0050	0.0000
Au	3.3000	3.3000	0.0000
C	6.7000	6.7000	0.0000
Cr	0.5300	0.5300	0.0000
Fe	1.6000	1.6000	0.0000
Ge	0.1200	0.1200	0.0000
H	745.5000	742.6233	-0.3874
Mn	1.0000	1.0000	0.0000
N	4906.7000	4874.5693	-0.6591
Ni	0.5300	0.5300	0.0000
O	0.1626	0.1615	-0.6749
Pb	370.0000	370.0000	0.0000
Pd	1.9000	1.9000	0.0000
S	0.3539	0.3517	-0.6255
Si	0.0017	0.0017	0.0000
Sn	0.4300	0.4300	0.0000
Ti	0.0009	0.0009	0.0000
V	0.0480	0.0480	0.0000
W	1.4000	1.4000	0.0000

Os dados referentes as atividades químicas à diluição infinita apresentam-se nas tabelas 6.44 a 6.46 para as soluções diluídas à base de cobalto, cobre e níquel; respectivamente. A avaliação dos resultados obtidos foi realizada através do cálculo da diferença percentual entre a atividade química à diluição infinita calculada com os bancos de dados e a apresentada pela literatura, com relação ao valor da literatura (27; 28; 30)

Tabela 6.45: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de cobre.

Elementos <i>i</i>	${}^0\gamma_i^{1200^\circ\text{C}}$ Calculado	${}^0\gamma_i^{1200^\circ\text{C}}$ Literatura	Diferença percentual em relação à literatura
Ag	3.230000	3.23000	0.0000
Al	0.002800	0.00280	0.0000
Au	0.140000	0.14000	0.0000
Bi	1.250000	1.25000	0.0000
Ca	0.000510	0.00051	0.0000
Fe	19.500000	19.50000	0.0000
Ga	0.034000	0.03400	0.0000
Ge	0.009000	0.00900	0.0000
H	2410.100000	2394.20000	-0.6641
Mg	0.044000	0.04400	0.0000
Mn	0.510000	0.51000	0.0000
Ni	2.220000	2.22000	0.0000
O	0.221400	0.2199	-0.6821
Pb	5.270000	5.27000	0.0000
Pt	0.050000	0.05000	0.0000
S	0.060149	0.0599	-0.4157
Sb	0.014000	0.01400	0.0000
Si	0.006000	0.00600	0.0000
Sn	0.048000	0.04800	0.0000
Te	0.032800	0.03280	0.0000
Tl	8.500000	8.50000	0.0000
Zn	0.146000	0.14600	0.0000

Tabela 6.46: Verificação das atividades químicas a diluição infinita para sistemas a base de níquel.

Elementos <i>i</i>	$\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Calculado	$\gamma_i^{1600^\circ\text{C}}$ Literatura	Diferença percentual em relação à literatura
Al	0.00020	0.00020	0.00000
Au	1.62000	1.62000	0.00000
B	0.00900	0.00900	0.00000
C	0.31000	0.31000	0.00000
Ca	0.60000	0.60000	0.00000
Co	0.45000	0.45000	0.00000
Cr	0.39000	0.39000	0.00000
Cu	2.18000	2.18000	0.00000
Fe	0.36000	0.36000	0.00000
Ge	0.13000	0.13000	0.00000
H	483.14000	479.96210	-0.66211
Mg	0.32000	0.32000	0.00000
Mn	1.00000	1.00000	0.00000
Mo	1.00000	1.00000	0.00000
N	17061.00000	16949.57100	-0.65741
O	0.35679	0.35440	-0.67438
Pb	1.40000	1.40000	0.00000
Pd	1.35000	1.35000	0.00000
S	0.1676	0.166560	-0.62440
Si	0.00002	0.00002	0.00000
Sn	0.14000	0.14000	0.00000
Ti	0.00019	0.00019	0.00000
V	0.00900	0.00900	0.00000
W	11.30000	11.30000	0.00000
Zr	0.00007	0.00007	0.00000

6.6.1.1 Avaliação dos resultados dos sistemas binários

Verificou-se que nos sistemas diluídos à base de cobalto, cobre e níquel ocorreram diferenças somente nas atividades químicas dos gases presentes no banco de dados (H, N, O e S). Esta diferença é fruto do método de obtenção dos coeficientes de atividade química raoultianas utilizados no desenvolvimento do banco de dados. Estes elementos não apresentam dados imediatos de atividade química na literatura, isto é, estes dados não são tabelados. Para obtenção destes dados, foi utilizado o método apresentado no item 6.0.

A explicação para esta diferença reside no erro associado à definição de gases no banco de dados através do emprego de modelos associados exclusivamente aos metais, ou seja, os gases desenvolvidos nestes bancos se comportam na solução metálica como metais. Porém, como o erro associado é da ordem de 0.5% de diferença,

entre os valores calculados com o banco e os gerados pela definição dos gases como metais, este modelo pode ser considerado como satisfatório. Outra informação relevante, consiste na aplicação da lei de Henry aos sistemas Metal (solvente) / Gás (soluto). Considerando que o erro em relação à lei de Raoult, diminui com a redução da fração molar do soluto, pode-se inferir que a aproximação realizada quando da definição dos gases com solubilidades nos solventes muito pequenas, o erro será tão menor quanto menor for a fração de gás na solução, validando também o modelo utilizado, visto que ambos são aproximações de um modelo mais complexo (lei de Raoult).

6.6.2 Verificação da validade dos sistemas ternários

A verificação dos sistemas ternários foi realizada através da comparação entre as atividades raoultianas calculadas para cada sistema, utilizando os parâmetros desenvolvidos e comparando estas às atividades calculadas com os dados da literatura.

Para realizar o cálculo das atividades, foi empregada a equação 6.8 a qual calcula o coeficiente de atividade raoultiana para um sistema de ordem qualquer.

$$\ln(\gamma_2)_{x_2, x_3, x_4, \dots} = \ln(\gamma_2^0) + (x_2 \epsilon_2^2 + x_3 \epsilon_2^3 + x_4 \epsilon_2^4 + \dots) \quad \text{Equação 6.8}$$

Multiplicando-se o coeficiente de atividade raoultiana pela fração molar de um componente na solução, obtemos a atividade química raoultiana deste na solução, o que significa a aplicação da lei de Raoult a um sistema multicomponente, como mostrado pela equação 6.9.

$$a_i = x_i \gamma_i = x_i \exp\left(\ln(\gamma_i^0) + x_i \epsilon_i^i + x_j \epsilon_i^j + x_k \epsilon_i^k + \dots\right) \quad \text{Equação 6.9}$$

Para realizar o cálculo das atividades dos solutos dos sistemas ternários adotou-se a seguinte seqüência de comandos no programa:

- Comando GOTO_MODULE: para realizar a mudança de módulo;
- Comando DATABASE_RETRIEVAL: módulo de definição dos dados termodinâmicos do sistema desejado;
- Comando SWITCH-DATABASE: realiza a mudança do banco de dados do banco de dados pré-estabelecido para o banco desejado;
- Comando DEFINE_SYSTEM: define os elementos do sistema desejado;

- Comando GET_DATA: armazena na memória do programa os dados dos sistemas definidos;
- Comando GOTO_MODULE: para realizar a mudança de módulo;
- Comando POLY_3: módulo de cálculo do programa que utiliza os dados pré-definidos no módulo DATABASE_RETRIEVAL;
- Comando SET_CONDITION: define as condições de contorno do sistema, tais como a fração molar dos elementos, temperatura absoluta, pressão, total de mols do sistema, etc. (Para o cálculo das atividades raoultianas, adota-se como condições de contorno os dados referentes à fração molar dos solutos (em torno de 10^{-4}), temperatura absoluta em Kelvin (igualada a 1600°C para o cobalto e níquel e 1200°C para o cobre), pressão total do sistema (1 atmosfera), número total de moles do sistema (unitário para simplificação);
- Comando SET_REFERENCE_STATE: este comando estabelece as referências de cada um dos elementos do sistema, exemplo, cobalto referenciado à fase líquida. No presente cálculo adotaram-se todos os componentes (solutos e solvente, referenciados à fase líquida);
- Comando COMPUTE_EQUILÍBRIUM: calcula os equilíbrios para os dados definidos no sistema;
- Comando LIST-EQUILIBRIUM: lista as informações do equilíbrio como as frações de fases, atividades químicas, energia livre das fases, etc. A atividade química raoultiana é apresentada diretamente pelo programa não havendo necessidade de cálculos.

Nos itens 6.6.2.1 a 6.6.2.3 apresentam-se às verificações para os sistemas ternários desenvolvidos, respectivamente para as soluções diluídas à base de cobalto, cobre e níquel. A avaliação dos resultados obtidos foi realizada através do cálculo da diferença porcentual entre a atividade química raoultiana calculada com os bancos de dados e a calculada com os dados da literatura, com relação ao valor calculado com os dados da literatura.

6.6.2.1 Verificação dos sistemas ternários à base de cobalto

Tabela 6.47: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-C-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_C	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$5.0054 \cdot 10^{-7}$	$5.0054 \cdot 10^{-7}$	0.001
As	0.0001	0.0001	$1.1458 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-14.580
Au	0.0001	0.0001	$3.2897 \cdot 10^{-4}$	$3.2997 \cdot 10^{-4}$	0.304
B	0.0001	0.0001	$6.6510 \cdot 10^{-5}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	33.490
Ce	0.0001	0.0001	$1.9898 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-98.980
Cr	0.0001	0.0001	$5.2985 \cdot 10^{-5}$	$5.2985 \cdot 10^{-5}$	0.000
Cu	0.0001	0.0001	$1.0401 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-4.010
Fe	0.0001	0.0001	$1.5998 \cdot 10^{-4}$	$1.5998 \cdot 10^{-4}$	-0.003
Ge	0.0001	0.0001	$1.2014 \cdot 10^{-5}$	$1.2013 \cdot 10^{-5}$	-0.004
Mn	0.0001	0.0001	$9.9994 \cdot 10^{-5}$	$9.9994 \cdot 10^{-5}$	0.000
Mo	0.0001	0.0001	$1.3684 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-36.840
Ni	0.0001	0.0001	$5.3001 \cdot 10^{-5}$	$5.3001 \cdot 10^{-5}$	0.000
O	0.0001	0.0001	$1.6210 \cdot 10^{-5}$	$1.6101 \cdot 10^{-5}$	-0.677
P	0.0001	0.0001	$7.8918 \cdot 10^{-5}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	21.082
Pb	0.0001	0.0001	$3.6987 \cdot 10^{-2}$	$3.6987 \cdot 10^{-2}$	-0.001
Pd	0.0001	0.0001	$1.9002 \cdot 10^{-4}$	$1.9002 \cdot 10^{-4}$	0.000
Rh	0.0001	0.0001	$1.4521 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-45.210
Ru	0.0001	0.0001	$1.4295 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-42.950
S	0.0001	0.0001	$3.5407 \cdot 10^{-5}$	$3.5187 \cdot 10^{-5}$	-0.626
Si	0.0001	0.0001	$1.7016 \cdot 10^{-7}$	$1.7016 \cdot 10^{-7}$	-0.002
Sn	0.0001	0.0001	$4.3011 \cdot 10^{-5}$	$4.3011 \cdot 10^{-5}$	0.000
Ta	0.0001	0.0001	$2.8140 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-181.400
Te	0.0001	0.0001	$1.7915 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-79.150
U	0.0001	0.0001	$4.5662 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	-356.620
V	0.0001	0.0001	$4.7982 \cdot 10^{-5}$	$4.7981 \cdot 10^{-5}$	-0.002
W	0.0001	0.0001	$1.3993 \cdot 10^{-4}$	$1.3993 \cdot 10^{-4}$	0.003

Tabela 6.48: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-Cr-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_{Cr}	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Si	0.0001	0.0001	$1.7028 \cdot 10^{-7}$	$1.7028 \cdot 10^{-7}$	-0.002
Ti	0.0001	0.0001	$9.0068 \cdot 10^{-8}$	$9.0067 \cdot 10^{-8}$	-0.001

Tabela 6.49: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-H-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_H	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$5.0053 \cdot 10^{-7}$	$5.0053 \cdot 10^{-7}$	0.000
Cr	0.0001	0.0001	$5.3001 \cdot 10^{-5}$	$5.3001 \cdot 10^{-5}$	0.000
Fe	0.0001	0.0001	$1.5999 \cdot 10^{-4}$	$1.5998 \cdot 10^{-4}$	-0.003
Mn	0.0001	0.0001	$9.9994 \cdot 10^{-5}$	$9.9994 \cdot 10^{-5}$	0.000
Ni	0.0001	0.0001	$5.2998 \cdot 10^{-5}$	$5.2998 \cdot 10^{-5}$	-0.001
Si	0.0001	0.0001	$1.7015 \cdot 10^{-7}$	$1.7015 \cdot 10^{-7}$	0.000
Sn	0.0001	0.0001	$4.3003 \cdot 10^{-5}$	$4.3003 \cdot 10^{-5}$	0.001
W	0.0001	0.0001	$1.4000 \cdot 10^{-4}$	$1.4000 \cdot 10^{-4}$	0.004

Tabela 6.50: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-N-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_N	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$5.0067 \cdot 10^{-7}$	$5.0067 \cdot 10^{-7}$	-0.001
Cr	0.0001	0.0001	$5.2955 \cdot 10^{-5}$	$5.2955 \cdot 10^{-5}$	0.000
Fe	0.0001	0.0001	$1.5995 \cdot 10^{-4}$	$1.5995 \cdot 10^{-4}$	-0.003
Ni	0.0001	0.0001	$5.3029 \cdot 10^{-5}$	$5.3029 \cdot 10^{-5}$	0.000
Si	0.0001	0.0001	$1.7033 \cdot 10^{-7}$	$1.7033 \cdot 10^{-7}$	0.003
Ti	0.0001	0.0001	$8.9250 \cdot 10^{-8}$	$8.9250 \cdot 10^{-8}$	0.000
V	0.0001	0.0001	$4.7906 \cdot 10^{-6}$	$4.7906 \cdot 10^{-6}$	0.000
W	0.0001	0.0001	$1.3987 \cdot 10^{-4}$	$1.3987 \cdot 10^{-4}$	0.000

Tabela 6.51: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-O-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_O	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Au	0.0001	0.0001	$3.2990 \cdot 10^{-4}$	$3.2991 \cdot 10^{-4}$	0.003
Cr	0.0001	0.0001	$5.2926 \cdot 10^{-5}$	$5.2926 \cdot 10^{-5}$	0.000
Fe	0.0001	0.0001	$1.5991 \cdot 10^{-4}$	$1.5991 \cdot 10^{-4}$	0.002
Au	0.0001	0.0001	$3.2990 \cdot 10^{-4}$	$3.2991 \cdot 10^{-4}$	0.003

Tabela 6.52: Verificação das atividades dos sistemas ternários Co-S-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_S	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Fe	0.0001	0.0001	$1.5997 \cdot 10^{-4}$	$1.5997 \cdot 10^{-4}$	-0.001
Ni	0.0001	0.0001	$5.3000 \cdot 10^{-5}$	$5.2992 \cdot 10^{-5}$	-0.016

6.6.2.2 Verificação dos sistemas ternários à base de cobre

Tabela 6.53: Verificação das atividades dos sistemas ternários Cu-O-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_O	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Ag	0.0001	0.0001	$3.2288 \cdot 10^{-4}$	$3.2288 \cdot 10^{-4}$	-0.001
Au	0.0001	0.0001	$1.4018 \cdot 10^{-5}$	$1.3910 \cdot 10^{-5}$	0.768
Co	0.0001	0.0001	$1.5295 \cdot 10^{-3}$	$1.5450 \cdot 10^{-3}$	-1.012
Fe	0.00001	0.00001	$1.9929 \cdot 10^{-4}$	$1.9390 \cdot 10^{-4}$	2.705
Ni	0.0001	0.0001	$2.2237 \cdot 10^{-4}$	$2.2183 \cdot 10^{-4}$	0.244
Pb	0.0001	0.0001	$5.2643 \cdot 10^{-4}$	$5.2645 \cdot 10^{-4}$	-0.003
Pt	0.0001	0.0001	$5.0179 \cdot 10^{-4}$	$5.0179 \cdot 10^{-4}$	-0.001
S	0.0001	0.0001	$5.9788 \cdot 10^{-6}$	$5.9951 \cdot 10^{-6}$	-0.272
Si	0.0001	0.0001	$3.1951 \cdot 10^{-7}$	$3.1958 \cdot 10^{-7}$	-0.022
Sn	0.0001	0.0001	$4.8031 \cdot 10^{-5}$	$4.8004 \cdot 10^{-5}$	0.055

Tabela 6.54: Verificação das atividades dos sistemas ternários Cu-H-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_H	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Ag	0.0001	0.0001	$3.2291 \cdot 10^{-4}$	$3.2290 \cdot 10^{-4}$	-0.004
Al	0.0001	0.0001	$2.8041 \cdot 10^{-7}$	$2.8045 \cdot 10^{-7}$	0.014
Au	0.0001	0.0001	$1.3902 \cdot 10^{-5}$	$1.4006 \cdot 10^{-5}$	0.739
Co	0.0001	0.0001	$1.5561 \cdot 10^{-3}$	$1.5400 \cdot 10^{-3}$	-1.046
Cr	0.0001	0.0001	$4.3009 \cdot 10^{-3}$	$4.3000 \cdot 10^{-3}$	-0.020
Fe	0.0001	0.0001	$1.9484 \cdot 10^{-3}$	$1.9487 \cdot 10^{-3}$	0.015
Mn	0.0001	0.0001	$5.1049 \cdot 10^{-3}$	$5.1035 \cdot 10^{-3}$	-0.028
Ni	0.0001	0.0001	$2.2188 \cdot 10^{-4}$	$2.2200 \cdot 10^{-4}$	0.053
Pb	0.0001	0.0001	$5.2797 \cdot 10^{-4}$	$5.2683 \cdot 10^{-4}$	-0.216
Pt	0.0001	0.0001	$4.9950 \cdot 10^{-6}$	$4.9987 \cdot 10^{-6}$	0.075
S	0.0001	0.0001	$6.0119 \cdot 10^{-6}$	$5.9900 \cdot 10^{-6}$	-0.366
Sb	0.0001	0.0001	$1.4040 \cdot 10^{-6}$	$1.4026 \cdot 10^{-6}$	-0.096
Si	0.0001	0.0001	$6.0032 \cdot 10^{-7}$	$6.0003 \cdot 10^{-7}$	-0.048
Sn	0.0001	0.0001	$4.8058 \cdot 10^{-6}$	$4.8053 \cdot 10^{-6}$	-0.010
Te	0.0001	0.0001	$4.8086 \cdot 10^{-5}$	$3.2757 \cdot 10^{-5}$	-46.794
Zn	0.0010	0.0010	$1.4616 \cdot 10^{-5}$	$1.4606 \cdot 10^{-5}$	-0.065

Tabela 6.55: Verificação das atividades dos sistemas ternários Cu-S-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_S	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Au	0.0001	0.0001	$1.4015 \cdot 10^{-5}$	$1.3908 \cdot 10^{-5}$	0.761
Co	0.0001	0.0001	$1.5392 \cdot 10^{-3}$	$1.5549 \cdot 10^{-3}$	-1.017
Fe	0.0001	0.0001	$1.9504 \cdot 10^{-3}$	$1.9473 \cdot 10^{-3}$	0.158
Ni	0.0001	0.0001	$2.2233 \cdot 10^{-4}$	$2.2182 \cdot 10^{-4}$	0.228
Si	0.0001	0.0001	$6.0044 \cdot 10^{-7}$	$6.0045 \cdot 10^{-7}$	-0.001

6.6.2.3 Verificação dos sistemas ternários à base de níquel

Tabela 6.56: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-Ca-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_{Ca}	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Cr	0.0001	0.0001	$3.9054 \cdot 10^{-5}$	$3.9054 \cdot 10^{-5}$	0.001
Fe	0.0001	0.0001	$3.6038 \cdot 10^{-5}$	$3.6038 \cdot 10^{-5}$	0.001
Mn	0.0001	0.0001	$1.0009 \cdot 10^{-4}$	$1.0009 \cdot 10^{-4}$	-0.003
Mo	0.0001	0.0001	$1.0031 \cdot 10^{-4}$	$1.0031 \cdot 10^{-4}$	0.001

Tabela 6.57: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-Cr-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_{Cr}	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Fe	0.0001	0.0001	$3.6019 \cdot 10^{-5}$	$3.6018 \cdot 10^{-5}$	-0.001
Si	0.0001	0.0001	$1.5035 \cdot 10^{-9}$	$1.5035 \cdot 10^{-9}$	-0.003
Ti	0.0001	0.0001	$1.9022 \cdot 10^{-8}$	$1.9022 \cdot 10^{-8}$	0.001

Tabela 6.58: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-C-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença percentual em relação à literatura
	x_i	x_C	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$2.0025 \cdot 10^{-8}$	$2.0025 \cdot 10^{-8}$	-0.001
Au	0.0001	0.0001	$1.6201 \cdot 10^{-4}$	$1.6201 \cdot 10^{-4}$	0.001
B	0.0001	0.0001	$9.0039 \cdot 10^{-7}$	$9.0039 \cdot 10^{-7}$	0.000
Co	0.0001	0.0001	$4.4999 \cdot 10^{-5}$	$4.4999 \cdot 10^{-5}$	0.000
Cr	0.0001	0.0001	$3.8997 \cdot 10^{-5}$	$3.8997 \cdot 10^{-5}$	0.000
Cu	0.0001	0.0001	$2.1806 \cdot 10^{-4}$	$2.1806 \cdot 10^{-4}$	0.000
Fe	0.0001	0.0001	$3.6014 \cdot 10^{-5}$	$3.6014 \cdot 10^{-5}$	-0.001
Ge	0.0001	0.0001	$1.3007 \cdot 10^{-5}$	$1.3007 \cdot 10^{-5}$	0.001
Mn	0.0001	0.0001	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	0.005
Mo	0.0001	0.0001	$9.9969 \cdot 10^{-5}$	$9.9969 \cdot 10^{-5}$	0.000
Pd	0.0001	0.0001	$1.3499 \cdot 10^{-4}$	$1.3499 \cdot 10^{-4}$	-0.001
Si	0.0001	0.0001	$1.5025 \cdot 10^{-9}$	$1.5025 \cdot 10^{-8}$	-0.001
Sn	0.0001	0.0001	$1.4004 \cdot 10^{-5}$	$1.4004 \cdot 10^{-5}$	-0.002
Ti	0.0001	0.0001	$1.8993 \cdot 10^{-8}$	1.8993E-08	-0.001
V	0.0001	0.0001	$8.9975 \cdot 10^{-7}$	$8.9975 \cdot 10^{-7}$	0.000
W	0.0001	0.0001	$1.1294 \cdot 10^{-3}$	$1.1294 \cdot 10^{-3}$	0.003

Tabela 6.59: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-H-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença percentual em relação à literatura
	x_i	x_H	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$2.0022 \cdot 10^{-8}$	$2.0022 \cdot 10^{-8}$	0.000
Au	0.0001	0.0001	$1.6206 \cdot 10^{-4}$	$1.6206 \cdot 10^{-4}$	-0.002
Co	0.0001	0.0001	$4.5003 \cdot 10^{-5}$	$4.5003 \cdot 10^{-5}$	0.000
Cr	0.0001	0.0001	$3.9010 \cdot 10^{-5}$	$3.9010 \cdot 10^{-5}$	0.001
Cu	0.0001	0.0001	$2.1805 \cdot 10^{-4}$	$2.1805 \cdot 10^{-4}$	-0.001
Fe	0.0001	0.0001	$3.6013 \cdot 10^{-5}$	$3.6012 \cdot 10^{-5}$	-0.001
Mn	0.0001	0.0001	$9.9981 \cdot 10^{-5}$	$9.9981 \cdot 10^{-5}$	0.000
Mo	0.0001	0.0001	$1.0003 \cdot 10^{-4}$	$1.0003 \cdot 10^{-4}$	-0.001
Si	0.0001	0.0001	$1.5025 \cdot 10^{-9}$	$1.5025 \cdot 10^{-9}$	-0.001
V	0.0001	0.0001	$9.0025 \cdot 10^{-7}$	$9.0026 \cdot 10^{-7}$	0.000
W	0.0001	0.0001	$1.1304 \cdot 10^{-3}$	$1.1304 \cdot 10^{-3}$	-0.001

Tabela 6.60: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-N-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença percentual em relação à literatura
	x_i	x_N	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$2.0019 \cdot 10^{-8}$	$2.0019 \cdot 10^{-8}$	0.000
Co	0.0001	0.0001	$4.4994 \cdot 10^{-5}$	$4.4994 \cdot 10^{-5}$	0.001
Cr	0.0001	0.0001	$3.8920 \cdot 10^{-5}$	$3.8920 \cdot 10^{-5}$	0.000
Fe	0.0001	0.0001	$3.5995 \cdot 10^{-5}$	$3.5995 \cdot 10^{-5}$	0.000
Mo	0.0001	0.0001	$9.9837 \cdot 10^{-5}$	$9.9837 \cdot 10^{-5}$	0.000
Ti	0.0001	0.0001	$1.8930 \cdot 10^{-8}$	$1.8930 \cdot 10^{-8}$	-0.002
W	0.0001	0.0001	$1.1086 \cdot 10^{-3}$	$1.1086 \cdot 10^{-3}$	-0.004
Zr	0.0001	0.0001	$6.9394 \cdot 10^{-9}$	$6.9394 \cdot 10^{-9}$	0.000

Tabela 6.61: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-Mg-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_{Mg}	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Fe	0.0001	0.0001	$3.6034 \cdot 10^{-5}$	$3.6034 \cdot 10^{-5}$	0.001

Tabela 6.62: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-O-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_O	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$2.0019 \cdot 10^{-8}$	$2.0019 \cdot 10^{-8}$	0.000
C	0.0001	0.0001	$3.0922 \cdot 10^{-5}$	$3.0922 \cdot 10^{-5}$	0.000
Co	0.0001	0.0001	$4.4994 \cdot 10^{-5}$	$4.4994 \cdot 10^{-5}$	-0.001
Cr	0.0001	0.0001	$3.8849 \cdot 10^{-5}$	$3.8849 \cdot 10^{-5}$	0.000
Cu	0.0001	0.0001	$2.1799 \cdot 10^{-4}$	$2.1799 \cdot 10^{-4}$	0.002
Fe	0.0001	0.0001	$3.5988 \cdot 10^{-5}$	$3.5988 \cdot 10^{-5}$	-0.001
Mn	0.0001	0.0001	$9.9037 \cdot 10^{-5}$	$9.9037 \cdot 10^{-5}$	0.000
S	0.0001	0.0001	$1.6658 \cdot 10^{-5}$	$1.6796 \cdot 10^{-5}$	0.822
Si	0.0001	0.0001	$1.4997 \cdot 10^{-9}$	$1.4997 \cdot 10^{-9}$	0.001
Ti	0.0001	0.0001	$1.8838 \cdot 10^{-8}$	$1.8837 \cdot 10^{-8}$	-0.003
V	0.0001	0.0001	$8.9286 \cdot 10^{-7}$	$8.9287 \cdot 10^{-7}$	0.001

Tabela 6.63: Verificação das atividades dos sistemas ternários Ni-S-i

Elemento <i>i</i>	Frações molares		Atividades raoultianas		Diferença porcentual em relação à literatura
	x_i	x_S	$a_i^{calculada}$	$a_i^{literatura}$	
Al	0.0001	0.0001	$2.0141 \cdot 10^{-8}$	$2.0047 \cdot 10^{-8}$	-0.468
Co	0.0001	0.0001	$4.5218 \cdot 10^{-5}$	$4.5007 \cdot 10^{-5}$	-0.468
Cr	0.0001	0.0001	$3.9215 \cdot 10^{-5}$	$3.9031 \cdot 10^{-5}$	-0.471
Cu	0.0001	0.0001	$2.1906 \cdot 10^{-4}$	$2.1804 \cdot 10^{-4}$	-0.468
Fe	0.0001	0.0001	$3.6184 \cdot 10^{-5}$	$3.6015 \cdot 10^{-5}$	-0.471
Mo	0.0001	0.0001	$1.0066 \cdot 10^{-4}$	$1.0019 \cdot 10^{-4}$	-0.472
Si	0.0001	0.0001	$1.5098 \cdot 10^{-9}$	$1.5028 \cdot 10^{-9}$	-0.468
Ti	0.0001	0.0001	$1.9147 \cdot 10^{-8}$	$1.9058 \cdot 10^{-8}$	-0.468

6.6.2.4 Avaliação da verificação dos sistemas ternários

Com exceção dos sistemas ternários Co-C-X ($X=As, B, Ce, Mo, P, Ta, Te, U$) e Co-H-Te, que apresentaram grandes diferenças em relação aos valores calculados com os dados da literatura, os demais sistemas mostraram-se totalmente coerentes com os dados utilizados.

As diferenças observadas nos demais sistemas refletem o método empregado para avaliação dos coeficientes de atividade à diluição infinita dos elementos gasosos dos sistemas. Os demais erros relacionam-se com a adoção dos coeficientes de atividade química raoultiana unitários nos sistemas que não apresentaram os dados de

atividade tabulados. Estes erros, entretanto, podem ser desprezados visto que são da ordem de 0.001% em relação as atividades calculadas com dados da literatura, e refletem também os erros de aproximação de casas decimais pelos programas utilizados para efetuar os cálculos.

6.7 Avaliação gráfica dos parâmetros de interação binários

Na figuras 6.1 a 6.3 apresentam-se respectivamente os parâmetros de interação binários para as soluções diluídas à base de Co (${}^0L_{Coj}^{Co-UQUID}$), Cu (${}^0L_{Cuj}^{Cu-UQUID}$) e Ni (${}^0L_{Nij}^{Ni-UQUID}$)⁽¹³⁷⁾.

6.8 Avaliação Geral dos bancos desenvolvidos

Verificou-se que nos sistemas diluídos à base de cobalto, cobre e níquel ocorreram diferenças somente nas atividades químicas dos gases presentes no banco de dados (H, N, O e S). Esta diferença é fruto do método de obtenção dos coeficientes de atividade química raoultianas utilizados no desenvolvimento do banco de dados. Estes elementos não apresentam dados imediatos de atividade química na literatura, isto é, estes dados foram calculados a partir das equações de energia livre de Gibbs apresentadas na literatura.

Outra explicação para esta diferença reside no erro associado à definição de gases no banco de dados através do emprego de modelos associados exclusivamente aos metais, ou seja, os gases descritos nestes bancos se comportam na solução metálica como metais. Porém, como o erro associado é da ordem de 0.5% de diferença, entre os valores calculados com o banco e os gerados pela definição dos gases como metais, este modelo pode ser considerado como satisfatório.

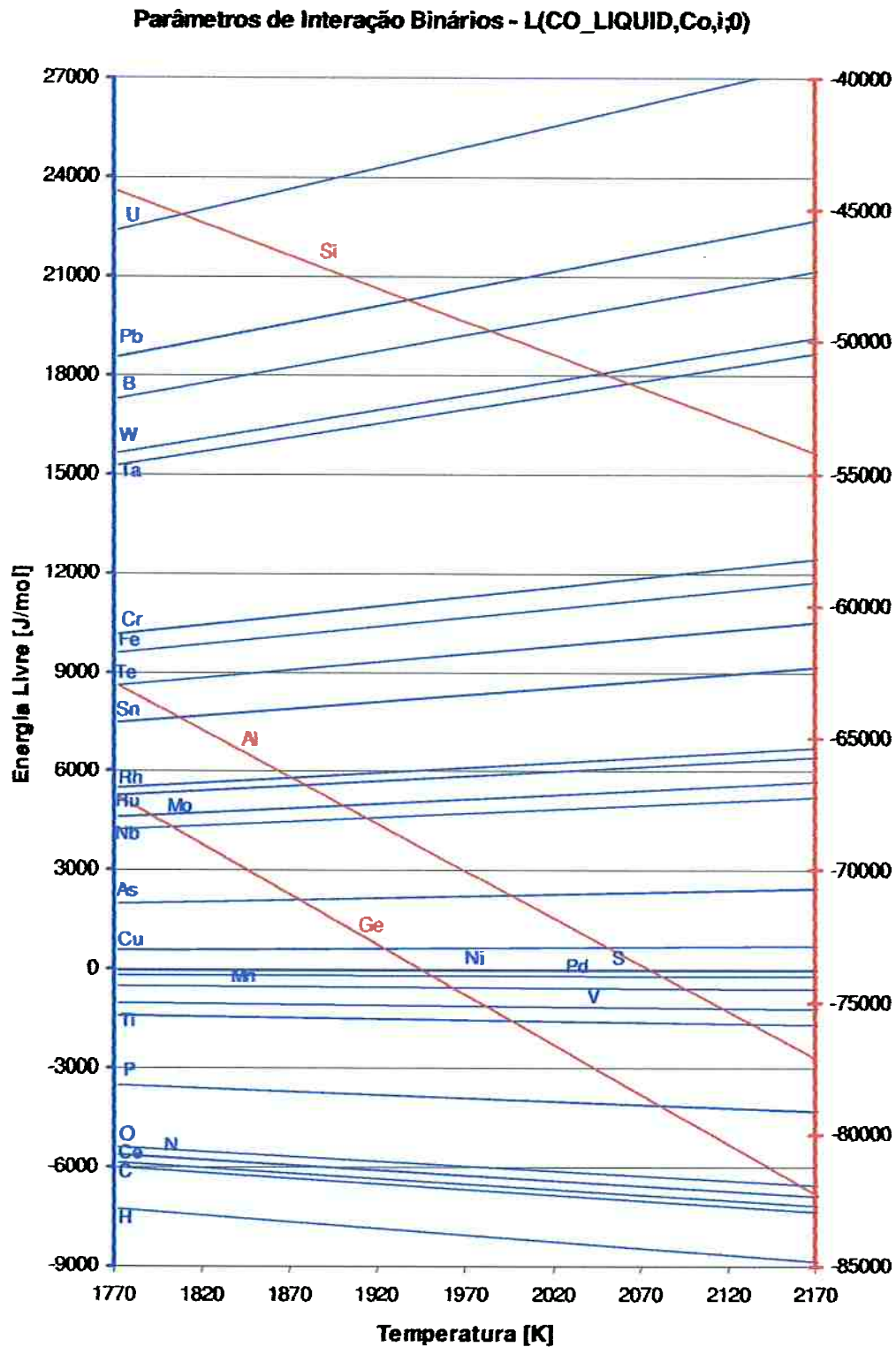


Figura 6.1: Parâmetros de interação binários para as soluções líquidas diluídas à base de Co (${}^0L_{Co,i}^{CO_LIQUID}$).

Parâmetros de Interação Binários - L(CU_LIQUID,Cu,i;0)

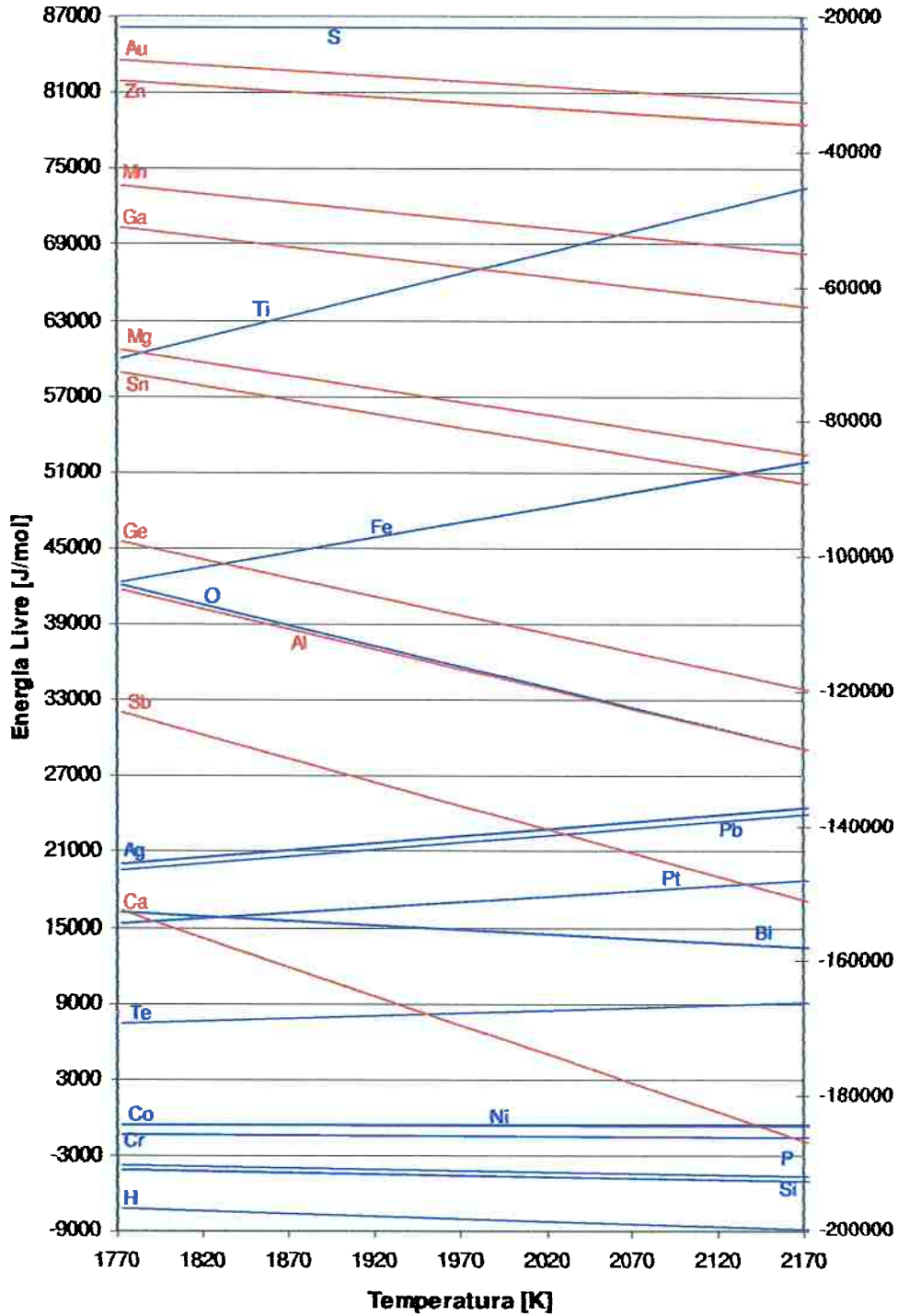


Figura 6.2: Parâmetros de interação binários para as soluções diluídas: à base de Cu (${}^0L_{Cu,i}^{CU_LIQUID}$)

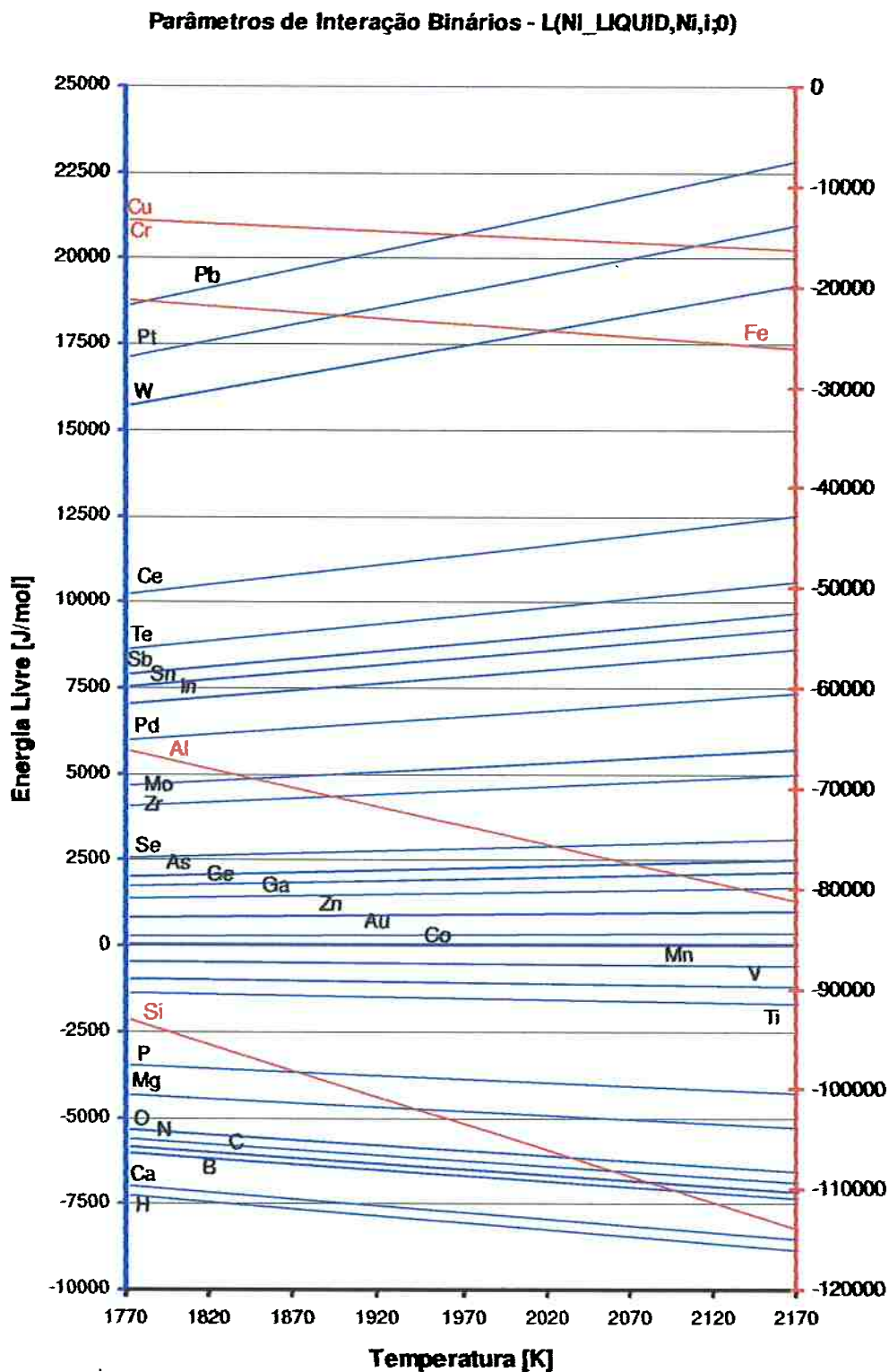


Figura 6.3: (a) Parâmetros de interação binários para as soluções diluídas à base de Ni (${}^0L_{Ni,i}^{Ni_LIQUID}$).

7.0 Conclusões

7.1 Modelagem do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$

Neste trabalho foi apresentada a modelagem do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ com a fase líquida (SLAG) modelada pelo modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye (KFG). Nesta modelagem foram verificadas inconsistências no diagrama de atividade química do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ bem como na superfície liquidus pseudo-ternária. Estas inconsistências foram associadas às ausências da descrição da solubilidade das fases sólidas (Al_2O_3 , MnO e $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}$) e das interações pseudo-ternárias na fase SLAG. No entanto, esta modelagem mostrou-se eficaz para os sistemas pseudo-binários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e MnO-TiO_2 , visto a boa correlação entre os dados experimentais e os calculados.

Com o intuito de corrigir as inconsistências encontradas no sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, os modelos termodinâmicos empregados na descrição das fases sólidas (CEM) e da fase SLAG (KFG) foram alterados para o modelo iônico.

O modelo iônico permitiu a descrição das fases através da interação entre os íons que formam estas fases de modo a especificar e elevar o número e os tipos de interações entre espécies. No entanto, este modelo elevou significativamente o número de parâmetros termodinâmicos e, por consequência, o número de variáveis na otimização, necessitando, portanto, modelar as fases independentemente de modo a encontrar relações que permitissem simplificar a modelagem.

A modelagem termodinâmica das fases sólidas visando sua descrição pelo modelo iônico iniciou-se com a verificação dos modelos adotados para as fases que permitissem a descrição da solubilidade destas, considerada a restrição de eletro-neutralidade imposta pelo modelo iônico. Com a certeza da descrição dos intervalos de solubilidade de cada fase, foram estabelecidas correlações entre as energias livres de Gibbs dos compostos energéticos que formam cada fase, de modo a possibilitar a otimização de um menor número de variáveis por fase. A fase SLAG foi modelada com o modelo iônico com dois sub-reticulados, assim como a literatura sugere. No reticulado aniônico da fase SLAG foi adotada a espécie Al_2O^{2-} , assim como sugerido por Mao et al⁽⁹²⁾, de modo a permitir a integração desta fase em sistemas de ordem superior já

descritos pela literatura. A adição desta espécie segundo Mao et al⁽⁹²⁾ evita a formação de gap's de imiscibilidade em sistemas de ordem superior, e está em acordo com os recentes resultados apresentados pela literatura⁽⁹²⁾ referentes a estrutura de soluções líquidas contendo o óxido Al_2O_3 .

A otimização do sistema pseudo-binário Al_2O_3 -MnO com o modelo iônico seguiu os procedimentos apresentados no item 3.3, e os arquivos da otimização foram apresentados no apêndice VII. Os resultados obtidos indicam uma boa correlação entre os dados calculados e experimentais, obtendo-se desvios inferiores a 20% em relação aos dados experimentais sendo que a otimização realizada privilegiou os dados de atividade química.

O sistema pseudo-binário Al_2O_3 -MnO foi integralmente descrito e otimizado utilizando-se apenas o modelo iônico. As descrições termodinâmicas das fases sólidas foram desenvolvidas para a descrição da solubilidade utilizando-se o modelo iônico. A fase Al_2O_3 foi descrita por $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(O^{2-}, Va)_3$, a fase MnO por $(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_1$, a fase $Al_2O_3 \cdot MnO$ por $(Al^{3+}, Mn^{2+})_2(Al^{3+}, Mn^{2+}, Va)_1(O^{2-})_4$ e a fase líquida por $(Al^{3+}, Mn^{2+})_P(Al_2O^{2-}, O^{2-})_Q$.

Verificou-se que a hipótese⁽²⁵⁾ feita referente às inconsistências do diagrama de atividade química do sistema pseudo-binário Al_2O_3 -MnO otimizado com o modelo de KFG não foram verificadas quanto a descrição da solubilidade das fases. Uma explicação para as diferenças encontradas, entre os dados experimentais de atividade química e calculados, ainda está em desenvolvimento.

De um modo geral, neste trabalho pode-se observar a influência do modelo termodinâmico adotado nas propriedades físico-químicas passíveis de descrição. Quando a fase óxida líquida (SLAG) é descrita pelo modelo de KFG, somente as interações entre as células óxidas podem ser descritas, diferentemente das possíveis interações quando esta fase é modelada com o modelo iônico. Observa-se também, a restrição imposta pelo modelo CEM para a descrição dos óxidos como espécies, ou seja, a necessidade de modelar estes óxidos como compostos estequiométricos. Quando as fases óxidas são modeladas pelo modelo iônico, os intervalos solubilidade destas podem ser descritos com relativa facilidade. Uma possibilidade não abordada neste trabalho é a descrição do equilíbrio entre duas ou mais espécies iônicas de um

mesmo elemento como, por exemplo, o óxido Fe_3O_4 o qual pode ser tratado como $(\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3)$, ou seja, um espinélio constituído pelos íons Fe^{3+} , Fe^{2+} e O^{2-} .

Um aspecto interessante da modelagem do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com o modelo iônico é a metodologia empregada para a escolha do modelo das fases sólidas. Esta metodologia embora sempre presente na literatura ^(92; 44; 138; 139; 140) sobre modelagem iônica de fases, raramente é apresentada em detalhes. Neste trabalho, no entanto, faltou uma verificação aprofundada da relação entre a estrutura cristalina e o número de sub-reticulados de cada fase modelada. Porém, para que esta verificação seja feita é necessário dispor de dados sobre a estrutura cristalina que não estão disponíveis para as fases modeladas.

7.2 Desenvolvimento do banco de dados NICRALC

Os resultados obtidos da modelagem termodinâmica das ligas com o banco de dados NICRALC mostraram-se em geral coerentes com os resultados experimentais. Alguns desvios foram encontrados especialmente relacionados com a descrição do carbono nas fases da matriz das ligas da família NICRALC.

A ausência da descrição do carbono fez com que as curvas da superfície liquidus da figura 5.20 fossem deslocadas para teores menores de carbono, produzindo como efeito principal a avaliação de uma maior quantidade de ligas como hipereutéticas, como se verificou com a liga C1.

Com a verificação experimental da baixa fundibilidade das ligas da família NICRALC, tem-se adicionado pequenos teores (~2% em peso) de Fe e Si as ligas de modo a reduzir a tensão superficial da fase líquida e conseqüentemente eliminar/reduzir a porosidade das peças fundidas. Para que as adições de Si e Fe sejam consideradas nos cálculos é necessário que estes elementos sejam descritos no banco de dados, especialmente nas fases da matriz (γ , γ' e β).

Quando a liga C4-2 foi simulada com o banco de dados NICRALC, observou-se a presença da fase Cr_3Si em equilíbrio, no entanto, esta fase não foi verificada experimentalmente. Em função da equivalência entre a estequiometria das fases γ' e Cr_3Si , aliada a proximidade entre os elementos Al e Si na tabela periódica conduzem a

conclusão de que a estabilidade desta fase é causada pela ausência da descrição do Si na fase γ' , ou seja, este elemento apresenta certa solubilidade nesta fase que não está descrita.

De um modo geral, para que os elementos Fe, Si, B, etc. sejam incluídos no banco de dados NICRALC, há necessidade da avaliação de diversos sistemas ternários e quaternários, que a princípio causam pouca ou nenhuma influência no comportamento global das ligas, porém são indispensáveis para obtenção de um banco de dados termodinâmicos coerente. Ao se associar os elementos em sistemas ternários do tipo Al-Ni-X onde X representa Cr, Si, Fe, etc., verifica-se que as fases γ , γ' e β apresentam solubilidade dos elementos X. A descrição da solubilidade dos elementos X nestas fases é importante dada à correta descrição dos equilíbrios com as demais fases das ligas. Como exemplo cita-se o equilíbrio entre a fase γ' e o carboneto M_7C_3 no sistema quaternário Al-C-Cr-Ni. Neste sistema ao se colocar estas fases em equilíbrio observa-se que o potencial químico do carbono deve ser o mesmo nas fases γ' e M_7C_3 , ou seja: $\mu_C^\gamma = \mu_C^{M_7C_3}$. Caso o carbono não esteja descrito na fase γ' esta relação não poderá ser aplicada diretamente, ou seja, o equilíbrio não será corretamente descrito.

7.3 Desenvolvimento de Bancos de dados para Soluções Diluídas à base de Cu, Co e Ni

Neste trabalho foram desenvolvidos três bancos de dados relativos às fases líquidas para soluções diluídas a base de Cu, Co e Ni. Estes parâmetros foram avaliados quanto a sua veracidade em relação aos dados da literatura ^(27; 28; 30) mostrando-se coerentes com estes. Com exceção aos sistemas ternários Co-C-X (X=As, B, Ce, Mo, P, Ta, Te, U) e Co-H-Te, que apresentaram grandes diferenças em relação aos valores calculados com os dados da literatura, os demais sistemas mostraram-se totalmente coerentes com os dados utilizados.

Os desvios encontrados entre os dados da literatura e calculados com os bancos de dados refletem dois fatores de aproximação, a aproximação das casas decimais pelos programas utilizados e a hipótese realizada sobre os elementos que não apresentam dados do coeficiente de atividade à diluição infinita tabulados.

O modelo termodinâmico empregado durante a modelagem mostrou-se consistente com os cálculos realizados à maneira tradicional, validando este para as soluções diluídas aqui descritas.

7.4 Aspectos Gerais

No item 4.0 foi apresentada a modelagem termodinâmica do sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$ utilizando-se os modelos termodinâmicos de KFG, CEM e Iônico. No item 5.0 foram apresentadas as etapas e os resultados da construção do banco de dados termodinâmicos NICRALC para modelagem das ligas da família NICRALC. No item 6.0 foi apresentada a construção de três bancos de dados para soluções líquidas diluídas à base de Co, Cu e Ni. Estes três trabalhos apresentam como ponto central o emprego da metodologia CALPHAD para a realização da modelagem termodinâmica das fases e sistemas considerados.

Neste trabalho foram apresentadas as modelagens termodinâmicas de três sistemas de características completamente distintas. As modelagens realizadas mostram claramente a versatilidade da termodinâmica computacional, especificamente da metodologia CALPHAD, para a avaliação dos diferentes sistemas e fases.

Mostrou-se neste trabalho que o modelo KFG embora apresente simplificações interessantes à modelagem das fases óxidas líquidas não permite a descrição de interações pseudo-ternárias, dificultando a modelagem de sistemas pseudo-ternários e superiores. Esta limitação pode ser resolvida através do uso do modelo iônico, que embora seja mais preciso, necessita de um grande número de dados termodinâmicos.

Verificou-se também, quando da construção do banco de dados NICRALC, que a modelagem de sistemas multicomponentes embora seja facilitada pela metodologia CALPHAD apresenta diversas dificuldades. As dificuldades estão em geral associadas a necessidade de se ter uma sólida descrição dos sistemas binários e ternários que compõem o sistema multicomponente. No entanto, estas dificuldades são fortemente aumentadas com a inclusão de sistemas que apresentam transformações do tipo ordem-desordem como o sistema Al-Ni.

O desenvolvimento dos bancos de dados para as soluções diluídas à base de Co, Cu e Ni apresentaram um modo interessante de conectar a termodinâmica estatística, comumente utilizada para os cálculos de refino, com a termodinâmica computacional.

Um exemplo de aplicação onde todos os tipos de modelagens desenvolvidas neste trabalho são utilizados é apresentado na figura 7.1. Nesta figura apresenta-se um exemplo da previsão da seqüência de solidificação de um aço rápido do tipo AISI M2 modificado onde através do uso do banco de dados SLAG⁽⁵⁾ acoplado ao banco de dados TCFE2⁽⁶³⁾ é feita a previsão de inclusões de Al_2O_3 .

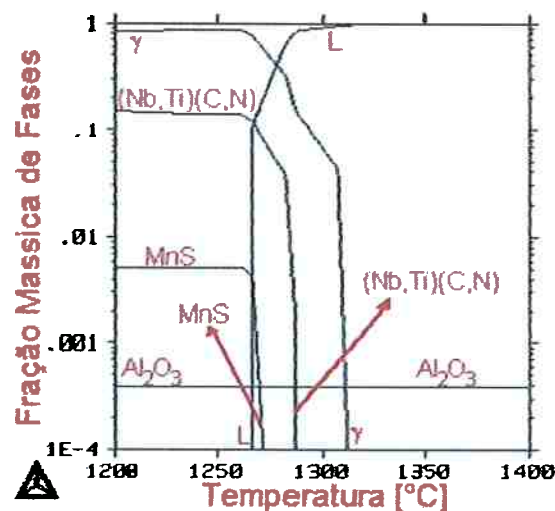


Figura 7.1: Seqüência de solidificação de um aço AISI M2 modificado apresentando a precipitação de Al_2O_3 em equilíbrio.

A verificação da precipitação de Al_2O_3 a partir da fase líquida apresenta como principal característica tecnológica, assim como verificado por Silva⁽¹⁴¹⁾ em seu mestrado, a nucleação de carbonitretos de titânio sobre as partículas de Al_2O_3 os quais formam os sítios de nucleação de carbonetos de nióbio, importantes para as propriedades tribológicas destes aços. A avaliação da presença da fase Al_2O_3 é feita através do uso da fase líquida do banco TCFE2⁽⁶³⁾ a qual descreve espécies óxidas, em conjunto com as fases óxidas presentes no banco de dados SLAG⁽⁵⁾ e as fases sólidas (carbonetos e austenita) descritas no banco de dados TCFE2⁽⁶³⁾. Entre as fases austenita e carboneto do tipo M(C,N) existe uma relação de gap de imiscibilidade que

gera a partição da fase austenita em duas fases quando há presença dos elementos formadores de carbonetos como o Nb e o Ti, similar do ponto de vista da programação do banco de dados a encontrada no banco de dados NICRALC entre as fases γ e γ' . Na figura 7.2 apresenta-se a micrografia e o padrão de EDS obtidos por Silva ⁽¹⁴¹⁾ que constata a presença da fase Al_2O_3 no centro de carbonitretos do tipo Nb(C,N).

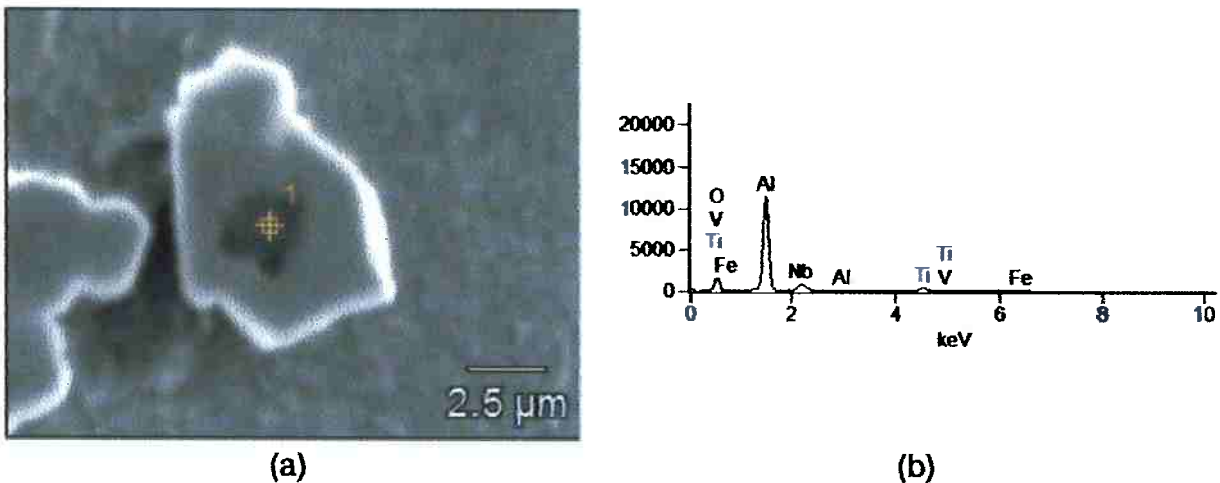


Figura 7.2: (a) Micrografia em MEV de um carboneto do tipo Nb(C,N) onde verifica-se no centro a presença de uma partícula de Al_2O_3 e (b) Padrão de EDS confirmando a presença da fase Al_2O_3 ⁽¹⁴²⁾.

8.0 Sugestões trabalhos futuros

8.1 Modelagem do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$

Assim como foi exposto no item 7.1, para que a modelagem do sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com o modelo iônico seja completa, é necessário fazer uma verificação aprofundada da relação entre a estrutura cristalina e o número de sub-reticulados de cada fase modelada. Porém, para que esta verificação seja feita é necessário dispor de dados sobre a estrutura cristalina que não estão disponíveis para as fases modeladas. Assim é necessário obter dados experimentais da distribuição dos elementos Al e Mn e O nas estruturas cristalinas das fases Al_2O_3 , MnO e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.MnO}$.

Como até o momento foi feita somente a otimização do sistema pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com o modelo iônico e com descrição da solubilidade, seria interessante fazer a modelagem dos sistemas pseudo-binários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ e MnO-TiO_2 seguindo-se o mesmo princípio e adotando-se os resultados obtidos do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ de modo a descrever o sistema pseudo-ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2$, e possibilitar comparação com os resultados obtidos com a modelagem deste sistema com o modelo de KFG.

8.2 Desenvolvimento do banco de dados NICRALC

Para completar o desenvolvimento do banco de dados NICRALC é necessário incorporar a descrição dos elementos recentemente adicionados as ligas da família NICRALC na descrição das fases já descritas. Esta incorporação da descrição destes novos elementos deve ser feita através da adição dos respectivos sistemas binários e ternários pertencentes ao sistema multicomponente.

O sistema Al-C-Ni está sendo atualmente avaliado experimentalmente pelo grupo de pesquisas e necessita ser otimizado e adicionado ao banco de dados termodinâmicos.

A grande dificuldade de incorporação de novos sistemas ao banco de dados termodinâmicos NICRALC tem sido em relação aos modelos termodinâmicos

empregados para a descrição das transformações de ordem-desordem existentes entre as fases γ e γ' e entre as fases α e β , não serem comumente encontrados na literatura para os sistemas necessários. Assim é necessário transcrever os dados da literatura para o modelo atualmente empregado ou otimizar novamente estes sistemas.

8.3 Desenvolvimento de Bancos de dados para Soluções Diluídas à base de Cu, Co e Ni

Como descrito durante a etapa de cálculos, há necessidade de avaliação de diversos coeficientes de atividade não descritos pela literatura até o presente momento. Estes coeficientes foram admitidos como unitários, ou seja, os sistemas foram admitidos como ideais. No entanto, verifica-se a possibilidade destes sistemas não serem ideais, invalidando deste modo alguns dos cálculos deste trabalho. Assim sugere-se que os sistemas que se encaixam neste problema devem ser avaliados via estudos experimentais.

Dada as constantes inovações em equipamentos e técnicas experimentais, sugere-se aqui também, a reavaliação dos sistemas contidos neste trabalho de modo a realizar a atualização dos dados, os quais foram gerados antes dos anos 80, e alguns sistemas podem ter suas descrições modificadas.

Apêndices

Apêndice I: Banco de dados CO_LIQUID para soluções diluídas à base de cobalto

```

$-----
$ CO_LIQUID DATABASE FOR DILUTE SOLUTIONS OF COBALT
$ Developed by A. Farina and F. Beneduce
$-----
$
$

```

	Massa atômica	Entalpia	Entropia
ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT AL FCC(A1)	26.9820	0.0000	6.7690 !
ELEMENT AS RHOMBOHEDRAL(A7)	74.9220	0.0000	8.5300 !
ELEMENT AU FCC(A1)	196.9700	0.0000	11.3500 !
ELEMENT B BCC(A2)	10.8000	0.0000	14.0300 !
ELEMENT C HEXAGONAL(A9)	12.0100	0.0000	1.3590 !
ELEMENT CE FCC(A1)	140.120	0.0000	16.6000 !
ELEMENT CO HCP(A3)	58.9330	0.0000	7.1800 !
ELEMENT CR BCC(A2)	51.9960	0.0000	5.6450 !
ELEMENT CU FCC(A1)	63.5460	0.0000	7.9230 !
ELEMENT FE BCC(A2)	55.8470	0.0000	6.5200 !
ELEMENT GE FCC(A4)	72.5900	0.0000	7.4300 !
ELEMENT H 1/2_MOLE_H2(G)	1.0079	0.0000	15.6030 !
ELEMENT MN BCC(A12)	54.9380	0.0000	7.6500 !
ELEMENT MO BCC(A2)	95.9400	0.0000	6.8370 !
ELEMENT N 1/2_MOLE_N2(G)	14.0070	0.0000	22.8850 !
ELEMENT NB BCC(A2)	92.9060	0.0000	8.7150 !
ELEMENT NI FCC(A1)	58.6900	0.0000	7.1400 !
ELEMENT O 1/2_MOLE_O2(G)	15.9990	0.0000	24.5020 !
ELEMENT P WHITE	30.9740	0.0000	5.4500 !
ELEMENT PB FCC(A1)	207.2000	0.0000	15.4840 !
ELEMENT PD FCC(A1)	106.4200	0.0000	9.0400 !
ELEMENT RH FCC(A1)	102.9100	0.0000	7.5300 !
ELEMENT RU HCP(A3)	101.0700	0.0000	6.8200 !
ELEMENT S FC_ORTHORHOMBIC	32.0600	0.0000	7.6300 !
ELEMENT SI FCC(A4)	28.0850	0.0000	4.4980 !
ELEMENT SN BC_TETRAGONAL(A5)	118.6900	0.0000	12.2360 !
ELEMENT TA BCC(A2)	180.9500	0.0000	9.9120 !
ELEMENT TE TRIGONAL(A8)	127.6000	0.0000	11.8300 !
ELEMENT TI HCP(A3)	47.8800	0.0000	7.3200 !
ELEMENT U ORTHORHOMBIC(A20)	238.0300	0.0000	12.0000 !
ELEMENT V BCC(A2)	50.9410	0.0000	6.9150 !
ELEMENT W BCC(A2)	183.8500	0.0000	7.8060 !

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT CO !

```

DATABASE_INFO ''

BASE TC-Co Dilute Solutions, version 09-22-04

ELEMENTS: Al, As, Au, B, C, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, H, Mn,
Mo, N, Nb, Ni, O, P, Pb, Pd, Rh, Ru, S, Si, Sn, Ta,
Te, Ti, U, V, W'

ASSESSED SYSTEMS :'

BINARIES'

CO-AL, CO-AS, CO-AU, CO-B, CO-C, CO-CE, CO-CR, CO-CU,
CO-FE, CO-GE, CO-H, CO-MN, CO-MO, CO-N, CO-NB, CO-NI,
CO-O, CO-P, CO-PB, CO-PD, CO-RH, CO-RU, CO-S, CO-SI,
CO-SN, CO-TA, CO-TE, CO-TI, CO-U, CO-V, CO-W'

TERNARIES'

AL-C-CO, AS-C-CO, AU-C-CO, B-C-CO, C-CE-CO, C-CO-CR, C-CO-CU,
C-CO-FE, C-CO-GE, C-CO-MN, C-CO-MO, C-CO-NI, C-CO-O, C-CO-P,
C-CO-PB, C-CO-PD, C-CO-RH, C-CO-RU, C-CO-S, C-CO-SI, C-CO-SN,
C-CO-TA, C-CO-TE, C-CO-U, C-CO-V, C-CO-W, CO-CR-SI, CO-CR-TI,
AL-CO-H, B-CO-H, CO-CR-H, CO-CU-H, CO-FE-H, CO-H-MN, CO-H-MO,
CO-H-NB, CO-H-NI, CO-H-SI, CO-H-SN, CO-H-TA, CO-H-W, AL-CO-N,
CO-CR-N, CO-CU-N, CO-FE-N, CO-MO-N, CO-N-NB, CO-N-NI, CO-N-SI,
CO-N-TA, CO-N-TI, CO-N-V, CO-N-W, AL-CO-O, CO-CR-O, CO-CU-O,
CO-FE-O, CO-CU-S, CO-FE-S, CO-NI-S'

!

\$

\$ Functions for CO_LIQUID PHASE

\$

FUN F106T 298.14 -7976.1511+137.093055*T-24.3672*T*LN(T)-0.001884662*T**2
-8.77663667E-07*T**3+74092.35*T**(-1); 700.00 Y -11276.2397
+223.048449*T-38.58443*T*LN(T)+0.01853198*T**2-5.76422667E-06*T**3
+74092.35*T**(-1); 933.40 Y -11507.1871+188.90476*T-31.74819*T*LN(T);
6000.00 N !
FUN F885T 298.14 -7270.44663+122.211569*T-23.3144*T*LN(T)-0.00271613*T**2
+11599.85*T**(-1); 1090.00 Y -10454.916+163.457957*T-29.21604*T*LN(T);
1200.00 N !
FUN F1259T 298.14 -7735.28375+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)
-0.006864515*T**2+6.188775E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100.00 Y
-16649.4744+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2
-2.55601667E-08*T**3+1748269.5*T**(-1); 2348.00 Y -21357.9884
+222.327208*T-31.4*T*LN(T); 6000.00 N !
FUN F5570T 298.14 -7160.5224+84.2302873*T-22.36641*T*LN(T)-0.0067103*T**2
-3.20773333E-07*T**3-18116.72*T**(-1); 1000.00 Y -15092.6992
+190.441276*T-37.6142*T*LN(T); 1072.00 Y -15182.3184+191.108177*T
-37.6978*T*LN(T); 4000.00 N !
FUN F6981T 298.14 +310.27189+133.366011*T-25.0861*T*LN(T)

-0.0026547385*T**2-1.7348E-07*T**3+72526.9*T**(-1); 694.90 Y +727.752966
+133.065622*T-25.0861*T*LN(T)-.0026547385*T**2-1.7348E-07*T**3
-72526.9*T**(-1); 1768.00 Y -8177.55796+246.25638*T-40.5*T*LN(T);
6000.00 N!

FUN F7116T 298.14 -8854.53031+157.473267*T-26.908*T*LN(T)+0.00189435*T**2
-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2180.00 Y -37105.2158+345.113713*T
-50*T*LN(T); 6000.00 N!

FUN F7644T 298.14 -7770.45775+130.485222*T-24.11239*T*LN(T)
-0.00265684*T**2+1.29222833E-07*T**3+52477.8*T**(-1); 1357.70 Y
-13309.7197+183.649837*T-31.38*T*LN(T); 3.20000E+03 N!

FUN F3683T 298.14 -17368.4408+170.730318*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2
+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 4765.30 Y -17368.4408
+170.730318*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2562600*T**(-1)
-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000.00 N!

FUN F9449T 298.14 +1225.73315+124.13367*T-23.5143*T*LN(T)-0.00439752*T**2
-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1184.80 Y -1249.64059+133.270634*T
-24.6643*T*LN(T)-.00375752*T**2-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1667.50
Y -613.084238+125.483902*T-23.5143*T*LN(T)-0.00439752*T**2
-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1.81100E+03 Y..-25628.1275
+299.878719*T-46*T*LN(T); 6000.00 N!

FUN F9760T 298.14 -9486.15337+165.635587*T-29.53377*T*LN(T)
+0.005568295*T**2-1.5136945E-06*T**3+163297.95*T**(-1); 900.00 Y
-5689.23328+102.860835*T-19.85362*T*LN(T)-.003672527*T**2; 1211.40 Y
-9701.24567+156.821723*T-27.6144*T*LN(T); 3200.00 N!

FUN F11838T 298.14 -8115.27966+130.059572*T-23.4582*T*LN(T)
-0.00734768*T**2+69827.1*T**(-1); 980.00 Y -8048.30359+138.290503*T
-24.8785*T*LN(T)-0.00583359*T**2+70269.1*T**(-1); 1360.00 Y -7854.45335
+135.772853*T-24.5177*T*LN(T)-.006*T**2+69600*T**(-1); 1411.00 Y
-9558.75196+133.091291*T-23.7*T*LN(T)-.00744271*T**2+60000*T**(-1);
1519.00 Y -29207.8747+312.76547*T-48*T*LN(T); 2000.00 N!

FUN F11938T 298.14 -7746.30203+131.919619*T-23.56414*T*LN(T)
-0.003443396*T**2+5.66283333E-07*T**3+65812.4*T**(-1)-1.309265E-10*T**4;
2896.00 Y -33940.896+284.611514*T-42.63829*T*LN(T); 5000.00 N!

FUN F12422T 298.15 -8519.35193+142.045473*T-26.4711*T*LN(T)
+2.034748E-04*T**2-3.50119167E-07*T**3+93398.8*T**(-1); 2750.00 Y
-37499.4096+271.665244*T-41.77*T*LN(T); 6000.00 N!

FUN F12532T 298.14 -5179.1535+117.853453*T-22.096*T*LN(T)-0.0048407*T**2;
1728.30 Y -27028.9756+278.711321*T-43.1*T*LN(T); 3000.00 N!

FUN F13728T 298.14 -7650.08388+101.700224*T-24.52422*T*LN(T)
-0.00365895*T**2-2.43950167E-07*T**3; 6.00600E+02 Y
-10451.8907+154.124521*T-32.4914*T*LN(T)+.0015461305*T**2; 1200.00 Y
+4236.82916+53.0203493*T-18.96406*T*LN(T)-.0028829435*T**2
+9.81440833E-08*T**3-2696755.5*T**(-1); 2100.00 N!

FUN F13772T 298.14 -10204.0268+176.076675*T-32.211*T*LN(T)
+0.007120975*T**2-1.919875E-06*T**3+168687*T**(-1); 9000.00 Y
+917.06244+49.6602523*T-13.5708*T*LN(T)-0.00717522*T**2
+1.91115333E-07*T**3-1112464.5*T**(-1); 1828.00 Y -29109.637

+260.572624*T-41.17*T*LN(T); 4000.00 N!
 FUN F13630T 250.00 -43821.7994+1026.69389*T-178.426*T*LN(T)+.290708*T**2
 -1.04022667E-04*T**3+1632695*T**(-1); 317.30 Y -7891.44867+135.368772*T
 -26.326*T*LN(T); 3000.00 N!
 FUN F13949T 298.15 -7848.82692+132.020627*T
 -24.01783*T*LN(T)-0.0034241855*T**2-1.680315E-07*T**3+55845.95*T**(-1);
 1.20000E+03 Y -28367.8521+305.770726*T-48.37666*T*LN(T)
 +0.00966345*T**2-1.512774E-06*T**3+3348162.5*T**(-1); 2.23700E+03 Y
 -44802.0507+344.862589*T-50.58456*T*LN(T); 2.50000E+03 N!
 FUN F13978T 298.15 -7561.87298+127.866617*T-22.91433*T*LN(T)
 -0.0040625655*T**2+1.76409833E-07*T**3+56377.35*T**(-1);1500.00 Y
 -59448.1026+489.516576*T-72.32412*T*LN(T)+0.018726245*T**2
 -1.95243333E-06*T**3+11063885*T**(-1); 2607.00 Y -55750.8279
 +364.476014*T-51.8816*T*LN(T); 4500.00 N!
 FUN F14336T 298.14 -8162.60783+137.236869*T-22.83175*T*LN(T)
 -0.001912904*T**2-3.55178333E-09*T**3+176667.1*T**(-1); 1687.00 Y
 -9837.48152+167.484043*T-27.196*T*LN(T); 3600.00 N!
 FUN F14419T 298.14 -10019.8999+169.791719*T-33.71943*T*LN(T)
 +0.01400296*T**2-8.16320167E-06*T**3+116057.1*T**(-1); 5051.00 Y
 -5358.1801+115.006413*T-25.18406*T*LN(T)-0.0010525155*T**2
 +2.71676167E-08*T**3-409413.05*T**(-1); 4.70000E+03 N!
 FUN F14480T 298.15 -7285.88855+119.13965*T-23.75926*T*LN(T)
 -0.0026230335*T**2+1.70108833E-07*T**3-3292.808*T**(-1); 300.00 Y
 -22389.9624+243.886592*T-41.13709*T*LN(T)+00616757*T**2
 -6.55135667E-07*T**3+2429586*T**(-1); 2500.00 Y +229382.916
 -722.597463*T+78.52448*T*LN(T)-.017983375*T**2+1.95033E-07*T**3
 -93813650*T**(-1); 3290.00 Y -42882.7014+269.225623*T-41.84*T*LN(T);
 6000.00 N!
 FUN F14525T 298.14 -6677.08403+85.0187936*T-19.10034*T*LN(T)
 -.01105051*T**2; 722.60 Y -14315.3717+209.753491*T-37.656*T*LN(T);
 1261.00 N!
 FUN F14585T 298.14 -8059.92092+133.615208*T-23.9933*T*LN(T)-.004777975*T**2
 +1.06715833E-07*T**3+72636*T**(-1); 900.00 Y -7811.81466+132.988068*T
 -23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.08763333E-08*T**3+42680*T**(-1); 1155.00
 Y +2497.40902+108.976786*T-22.3771*T*LN(T)+.00121707*T**2
 -8.4534E-07*T**3-2002750*T**(-1); 1941.00 Y -38203.0421+309.635109*T
 -46.29*T*LN(T); 4000.00 N!
 FUN F14639T 298.15 -8407.73425+130.955152*T-26.9182*T*LN(T)+.00125156*T**2
 -4.42605E-06*T**3+38568.1*T**(-1); 942.00 Y -17118.0383+247.1305*T
 -42.9278*T*LN(T); 1049.00 Y -12246.2725+210.183137*T-38.2836*T*LN(T);
 1408.00 Y -26856.2437+295.787664*T-48.66*T*LN(T); 3000.00 N!
 FUN F14660T 298.14 -7930.43027+133.346053*T-24.134*T*LN(T)-.003098*T**2
 +1.2175E-07*T**3+69460*T**(-1); 790.00 Y -7967.84215+143.291094*T
 -25.9*T*LN(T)+6.25E-05*T**2-6.8E-07*T**3; 2183.00 Y -41117.5102
 +320.904815*T-47.43*T*LN(T); 4000.00 N!
 FUN F14680T 298.14 -7646.31119+130.399565*T-24.1*T*LN(T)-.001936*T**2
 +2.07E-07*T**3+44500*T**(-1)-5.33E-11*T**4; 3695.00 Y -82749.736

+389.332897*T-54*T*LN(T); 6000.00 N !
 FUN Z5971T 298.14 -9522.97478+56582.324*T**(-1)+78.6373115*T
 -31.3570717*T*LN(T)+.00275899236*T**2-7.46390733E-07*T**3; 1000.00 Y
 +180.11312-1280036.22*T**(-1)-15.5029365*T-17.8485674*T*LN(T)
 -.00584167988*T**2+3.14618669E-07*T**3; 2100.00 Y -18840.1699
 +3561002.4*T**(-1)+92.4219441*T-32.0508207*T*LN(T)-.00107282362*T**2
 +1.14281776E-08*T**3; 6000.00 N !
 FUN Z7286T 298.14 -8000.12601-38326.6952*T**(-1)-8.70687347*T
 -27.2233215*T*LN(T)-.00125991746*T**2-5.39381057E-07*T**3; 800.00 Y
 -10569.6428+416969.072*T**(-1)+2.88463409*T-28.4238366*T*LN(T)
 -.00318927492*T**2+2.06637997E-07*T**3; 2200.00 Y -22468.6452
 +3427511.88*T**(-1)+71.9269909*T-37.5501448*T*LN(T)-6.15899444E-06*T**2
 -4.22547041E-09*T**3; 6000.00 N !
 FUN Z7514T 298.14 -6961.74451-76729.7484*T**(-1)-51.0057202*T
 -22.2710136*T*LN(T)-.0101977469*T**2+1.32369208E-06*T**3; 1000.00 Y
 -13137.5203+525809.556*T**(-1)+25.3200332*T-33.627603*T*LN(T)
 -.00119159274*T**2+1.35611111E-08*T**3; 3300.00 Y -27973.4908
 +8766421.4*T**(-1)+62.5195726*T-37.9072074*T*LN(T)-8.50483772E-04*T**2
 +2.14409777E-08*T**3; 6000.00 N !
 FUN Z8330T 298.14 +117449.263+118252.852*T**(-1)-.419293919*T
 -33.5337056*T*LN(T)-.00302026852*T**2+3.47567809E-07*T**3; 950.00 Y
 +118791.742-114698.481*T**(-1)-7.72116497*T-32.6728434*T*LN(T)
 -.00254370882*T**2+1.16712331E-07*T**3; 3350.00 Y +102932.359
 +3948947.06*T**(-1)+75.1568703*T-43.3802978*T*LN(T)+4.73974398E-04*T**2
 -3.5291789E-08*T**3; 6000.00 N !

\$-----
 \$Parameters for CO_LIQUID PHASE
 \$-----

PHASE CO_LIQUID:L % 1 1.0 !
 CONSTITUENT CO_LIQUID:L :AL,AS,AU,B,C,CE,CO%,CR,CU,FE,GE,H,MN,MO,
 N,NB,NI,O,P,PB,PD,RH,RU,S,SI,SN,TA,TE,TI,U,V,W : !

\$-----
 \$PARAM = G(CO_LIQUID,XX;0) = M(j) + FUN + G(LIQ,xx)
 \$-----

\$ Reference state for Al is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,AL;0) 298.15 -8.5288*T+F106T+10711-11.4752518*T;
 6000.00 N REF: 90 !

\$ Reference state for As is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,AS;0) 298.15 +F885T+24442.9-22.4246789*T; 6000.00 N
 REF: 547 !

\$ Reference state for Au is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,AU;0) 298.15 +0.1898*T+F1161T+12552-9.38607642*T;
 6000.00 N REF785 !

\$ Reference state for B is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,B;0) 298.15 +F1259T+50200-21.3798978*T; 6000.00 N
 REF866 !

\$ Reference state for C is liquid

PARAM G(CO_LIQUID,C;0) 298.15 +19.1251*T+F3683T+117369-24.6299289*T;
 6000.00 N REF1893 !
 \$ Reference state for Ce is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,CE;0) 298.15 +F5570T+8451.7-8.08497687*T; 6000.00 N
 REF2658 !
 \$ Reference state for Co is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,CO;0) 298.15 +F6981T+16627.6-9.77823626*T; 6000.00 N
 REF3366 !
 \$ Reference state for Cr is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,CR;0) 298.15 -4.7893*T+F7116T+21004-9.63486238*T;
 6000.00 N REF3446 !
 \$ Reference state for Cu is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,CU;0) 298.15 +F7644T+13263.3-9.76894749*T; 6000.00 N
 REF3645 !
 \$ Reference state for Fe is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,FE;0) 298.15 -1.4922*T+F9449T+15644.6-8.97347268*T;
 6000.00 N REF4361 !
 \$ Reference state for Ge is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,GE;0) 298.15 +20.2826*T+F9760T+36944.7-30.4975235*T;
 6000.00 N REF4551 !
 \$ Reference state for H is gas
 PARAM G(CO_LIQUID,H;0) 298.15 +59.0466*T+.5*Z5971T; 6000.00 N REF0 !
 \$ Reference state for Mn is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,MN;0) 298.15 +0.2818*T+F11838T+19236.4-13.7426497*T;
 6000.00 N REF5422 !
 \$ Reference state for Mo is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,MO;0) 298.15 +F11938T+37479.8-12.9419199*T; 6000.00 N
 REF5500 !
 \$ Reference state for N is gas
 PARAM G(CO_LIQUID,N;0) 298.15 +73.7742*T+.5*Z7286T; 6000.00 N REF0 !
 \$ Reference state for Nb is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,NB;0) 298.15 +F12422T+30000-10.9090909*T; 6000.00 N
 REF5681 !
 \$ Reference state for Ni is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,NI;0) 298.15 -5.2615*T+F12532T+17479.8-10.1138691*T;
 6000.00 N REF5723 !
 \$ Reference state for O is gas
 PARAM G(CO_LIQUID,O;0) 298.15 -12.1308*T+.5*Z7514T; 6000.00 N REF0 !
 \$ Reference state for P is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,P;0) 298.15 +F13630T+659-2.07689883*T; 6000.00 N
 REF6126 !
 \$ Reference state for Pb is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,PB;0) 298.15 +38.7089*T+F13728T+4773.9-7.94855145*T;
 6000.00 N REF6175 !
 \$ Reference state for Pd is liquid
 PARAM G(CO_LIQUID,PD;0) 298.15 +5.4401*T+F13772T+16736-9.15536105*T;
 6000.00 N REF6189 !

\$ Reference state for Rh is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,RH;0) 298.15 +F13949T+26593.5-11.8880197*T; 6000.00 N
REF6263 !

\$ Reference state for Ru is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,RU;0) 298.15 +F13978T+38589-14.8020714*T; 6000.00 N
REF6269 !

\$ Reference state for S is gas
PARAM G(CO_LIQUID,S;0) 298.15 -8.6661*T+.5*Z8330T; 6000.00 N REF0 !

\$ Reference state for Si is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,SI;0) 298.15 -28.0628*T+F14336T+50208-29.7617072*T;
6000.00 N REF6392 !

\$ Reference state for Sn is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,SN;0) 298.15 -11.2340*T+F14419T+7194-14.2427242*T;
6000.00 N REF6442 !

\$ Reference state for Ta is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,TA;0) 298.15 +F14480T+36568.2-11.1149544*T; 6000.00 N
REF6457 !

\$ Reference state for Te is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,TE;0) 298.15 +F14525T+17489.1-24.2030169*T; 6000.00 N
REF6466 !

\$ Reference state for Ti is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,TI;0) 298.15 -57.5309*T+F14585T+18316-10.8983855*T;
6000.00 N REF6486 !

\$ Reference state for U is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,U;0) 298.15 +F14639T+16689.9-13.99041*T; 6000.00 N
REF6499 !

\$ Reference state for V is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,V;0) 298.15 -24.6837*T+F14660T+21500-9.84883188*T;
6000.00 N REF6503 !

\$ Reference state for W is liquid
PARAM G(CO_LIQUID,W;0) 298.15 -6.0143*T+F14680T+52313.7-14.1579702*T;
6000.00 N REF6507 !

\$ Binary interactionPARAMeters between solute and solvent

PARAM G(CO_LIQUID,AL,CO;0) 298.15 -35.5241*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,AS,CO;0) 298.15 +1.1279*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,AU,CO;0) 298.15 +9.7371*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,B,CO;0) 298.15 -3.3946*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,C,CO;0) 298.15 -3.3100*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CE,CO;0) 298.15 +5.7267*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CR;0) 298.15 -0.4894*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CU;0) 298.15 +0.3254*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,FE;0) 298.15 +5.4001*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,GE;0) 298.15 -37.9115*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H;0) 298.15 -4.0862*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,MN;0) 298.15 -0.2818*T; 6000.00 N REF01 !

PARAM G(CO_LIQUID,CO,MO;0) 298.15 +2.6105*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,N;0) 298.15 -3.1692*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,NB;0) 298.15 +2.3965*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,NI;0) 298.15 -0.0172*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,O;0) 298.15 -3.0286*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,P;0) 298.15 -1.9723*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,PB;0) 298.15 +10.4590*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,PD;0) 298.15 -0.1034*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,RH;0) 298.15 +3.1019*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,RU;0) 298.15 +2.9724*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,S;0) 298.15 -0.0223*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,SI;0) 298.15 -24.9599*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,SN;0) 298.15 +4.2168*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,TA;0) 298.15 +8.6071*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,TE;0) 298.15 +4.8439*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,TI;0) 298.15 -0.7797*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,U;0) 298.15 +12.6337*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,V;0) 298.15 -0.5637*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,CO,W;0) 298.15 +8.8119*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
 \$Ternary parameters for systems CO-C-X where X could be: Al, As, Au, B, Ce, Cr, Cu,
 \$Fe, Ge, Mn, Mo, Ni, O, P, Pb, Pd, Rh, Ru, S, Si, Sn, Ta, Te, U, V, W

\$-----
 PARAM G(CO_LIQUID,AL,C,CO;0) 298.15 -19.4422*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,AS,C,CO;0) 298.15 +36.8919*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,AU,C,CO;0) 298.15 +18.9100*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,B,C,CO;0) 298.15 +23.9396*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CE,CO;0) 298.15 -45.4097*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,CR;0) 298.15 -28.1291*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,CU;0) 298.15 +10.7988*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,FE;0) 298.15 +0.1697*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,GE;0) 298.15 -23.5951*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,MN;0) 298.15 -9.2676*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,MO;0) 298.15 -22.4204*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,NI;0) 298.15 -1.5788*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,O;0) 298.15 -265.0572*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,P;0) 298.15 +27.8095*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,PB;0) 298.15 -1.6667*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,PD;0) 298.15 +5.0813*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,RH;0) 298.15 -0.0674*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,RU;0) 298.15 -8.9061*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,S;0) 298.15 +35.8358*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,SI;0) 298.15 -2.0453*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,SN;0) 298.15 +30.9937*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,TA;0) 298.15 -25.4219*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,TE;0) 298.15 +49.8135*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,U;0) 298.15 -30.6191*T; 6000.00 N REF01 !

PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,V;0) 298.15 -37.4595*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,C,CO,W;0) 298.15 -15.7013*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$Ternary parameters for systems Co-Cr-X where X could be: Si, Ti

\$-----
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CR,SI;0) 298.15 +60.0133*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CR,TI;0) 298.15 +59.3298*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$Ternary parameters for systems Co-H-X where X could be: Al, B, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo,
\$Nb, Ni,Si,Sn,Ta,W

\$-----
PARAM G(CO_LIQUID,AL,CO,H;0) 298.15 -22.8450*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,B,CO,H;0) 298.15 +30.8813*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CR,H;0) 298.15 -3.5968*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CU,H;0) 298.15 -10.8038*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,FE,H;0) 298.15 +4.2864*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,MN;0) 298.15 -10.0438*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,MO;0) 298.15 +6.0674*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,NB;0) 298.15 -6.4827*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,NI;0) 298.15 -7.8779*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,SI;0) 298.15 -5.5555*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,SN;0) 298.15 +14.8094*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,TA;0) 298.15 +19.0135*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,H,W;0) 298.15 +25.2831*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$TernaryPARAMeters for systems Co-N-X where X could be: Al, Cr, Cu, Fe, Mo, Nb, Ni,
\$Si, Ta, Ti, V, W

\$-----
PARAM G(CO_LIQUID,AL,CO,N;0) 298.15 +0.8358*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CR,N;0) 298.15 -75.2309*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CU,N;0) 298.15 -22.0528*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,FE,N;0) 298.15 -15.4556*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,MO,N;0) 298.15 -30.6852*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,N,NB;0) 298.15 -132.1843*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,N,NI;0) 298.15 +42.5547*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,N,SI;0) 298.15 +85.5854*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,N,TA;0) 298.15 -182.0534*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,N,TI;0) 298.15 -701.5407*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,N,V;0) 298.15 -167.9067*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,N,W;0) 298.15 -53.7416*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Co-O-X where X could be: Al, Cr, Cu, Fe

\$-----
PARAM G(CO_LIQUID,AL,CO,O;0) 298.15 +3.8519*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CR,O;0) 298.15 -120.6456*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CU,O;0) 298.15 -21.9122; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,FE,O;0) 298.15 -31.6248*T; 6000.00 N REF01 !

\$Ternary parameters for systems Co-S-X where X could be: Cu, Fe, Ni

\$
PARAM G(CO_LIQUID,CO,CU,S;0) 298.15 -33.3400*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,FE,S;0) 298.15 -0.3483*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(CO_LIQUID,CO,NI,S;0) 298.15 -13.3363; 6000.00 N REF01 !

\$
LIST_OF_REFERENCES
NUMBER SOURCE

REF0 'SLAG DATABASE FROM IRSID, V.N VERSION, 1997'
REF01 'SIGWORTH AND ELLIOTT Metal. Soc. of CIM, annual
vol. 1977,pp.104-110'
REF90 'AL1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
AT WEIGHT 26.9815 - U.D. 30/10/85 CODATA KEY VALUES FOR
298.15K'
REF547 'AS1 S.G.T.E. **
>From SGTE unary, originally from J.of Cryst.Growth 69
(1984) 421-441 Cp (liq) and Lf modified by ATD'
REF785 'AU1 HULTGREN SELECTED VAL. 1973 SGTE **
ATOMIC WEIGHT : 196.967 -- U.D. 30/10/85
ON THE 1968 IPTS: MELTING POINT=1337.33K IS A PRIMARY
REFERENCE POINT.'
REF866 'B1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF2658 'CE1 HULTGREN SELECTED VAL.1973'
REF3366 'CO1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF3446 'CR1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF3645 'CU1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
PUBLISHED BY JANAF AT 12/1968 -- U.D. 30/10/85'
REF1893 'C1 S.G.T.E ** Data from SGTE Unary DB'
REF4361 'FE1 S.G.T.E ** Data from SGTE Unary DB'
REF4551 'GE1 HULTGREN SELECTED VAL.1973 SGTE **
ATOMIC WEIGHT : 72.59 -- U.D. 30/10/85
SHOMATE REPRESENTATION FOR SOLID UP TO 900 K'
REF5422 'MN1 S.G.T.E. **
Data from SGTE Unary DB'
REF5500 'MO1 S.G.T.E. ***'
REF5681 'NB1 IVTAN SGTE ** ATOMIC WEIGHT :92.906 -- U.D. 31/10/85
-- DATA FROM IVTAN'
REF5723 'NI1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6175 'PB1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
PUBLISHED BY JANAF AT 3/62.MPT FROM NBS BULLETIN
U.D. 31/10/85'
REF6189 'PD1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6126 'P1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6263 'RH1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6269 'RU1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6392 'SI1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **

PUBLISHED BY JANAF AT 12/66 . MPT FROM NBS BULL
(IPTS-68) - U.D. 31/

REF6442 'SN1 T.C.R.A.S Class: 6'
REF6457 'TA1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES((1975 SUPPI.)) SGT
PUBLISHED BY JANAF AT 12/72'
REF6466 'TE1 HULTGREN SUPPLEMENT SGT'
REF6486 'TI1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6499 'U1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6503 'V1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF6507 'W1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'

Apêndice II: Banco de dados CU_LIQUID para soluções diluídas à base de cobre

\$ CU_LIQUID DATABASE FOR DILUTE SOLUTIONS OF COOPER

\$ Developed by A. Farina and F. Beneduce

\$	Massa atômica	Entalpia	Entropia
ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT AG FCC(A1)	107.8700	0.0000	10.1700 !
ELEMENT AL FCC(A1)	26.9820	0.0000	6.7690 !
ELEMENT AU FCC(A1)	196.9700	0.0000	11.3500 !
ELEMENT BI RHOMBOHEDRAL(A7)	208.9800	0.0000	13.5600 !
ELEMENT CA FCC(A1)	40.0800	0.0000	9.9320 !
ELEMENT CO HCP(A3)	58.9330	0.0000	7.1800 !
ELEMENT CR BCC(A2)	51.9960	0.0000	5.6450 !
ELEMENT CU FCC(A1)	63.5460	0.0000	7.9230 !
ELEMENT GA ORTHOROMBIC	69.7200	0.0000	9.7580 !
ELEMENT GE FCC(A4)	72.5900	0.0000	7.4300 !
ELEMENT H 1/2_MOLE_H2(G)	1.0079	0.0000	15.6030 !
ELEMENT FE BCC(A2)	55.8470	0.0000	6.5200 !
ELEMENT MG HCP(A3)	24.3050	0.0000	7.8140 !
ELEMENT MN BCC(A12)	54.9380	0.0000	7.6500 !
ELEMENT NI FCC(A1)	58.6900	0.0000	7.1400 !
ELEMENT O 1/2_MOLE_O2(G)	15.999	0.0000	24.5020 !
ELEMENT P WHIT	30.9740	0.0000	5.4500 !
ELEMENT PB FCC(A1)	207.2000	0.0000	15.4840 !
ELEMENT PT FCC(A1)	195.0800	0.0000	9.9500 !
ELEMENT S FC_ORTHORHOMBIC	32.0600	0.0000	7.6300 !
ELEMENT SB RHOMBOHEDRAL(A7)	121.7500	0.0000	10.8800 !
ELEMENT SI FCC(A4)	28.0850	0.0000	4.4980 !
ELEMENT SN BC_TETRAGONAL(A5)	118.6900	0.0000	12.2360 !
ELEMENT TE TRIGONAL(A8)	127.6000	0.0000	11.8300 !
ELEMENT TL HCP(A3)	204.3800	0.0000	15.3400 !
ELEMENT ZN HCP(A3)	65.3800	0.0000	9.9500 !

DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !

DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT CU !

DATABASE_INFO ''

BASE TC-CU Dilute Solutions, version 10-06-04

ELEMENTS : AG,AL,AU,BI,CA,CO,CR,CU%,FE,GA,GE,H,MG,MN,NI,O,P,PB,
PT,S,SB,SI,SN,TE,TL,ZN'

ASSESSED SYSTEMS :'

BINARIES'

CU-AG, CU-AL, CU-AU, CU-BI, CU-CA, CU-CO, CU-CR, CU-FE, CU-GA,

CU-GE, CU-H, CU-MG, CU-MN, CU-NI, CU-O, CU-P, CU-PB, CU-PT,
CU-S, CU-SB,
CU-SI, CU-SN, CU-TE, CU-TL, CU-ZN'

TERNARIES'

CU-H-AG, CU-H-AL, CU-H-AU, CU-H-CO, CU-H-CR, CU-H-FE, CU-H-MN,
CU-H-NI, CU-H-P, CU-H-P, CU-H-PB, CU-H-PT, CU-H-S, CU-H-SB, CU-H-SI,
CU-H-SN, CU-H-TE, CU-H-ZN, CU-O-AG, CU-O-AU, CU-O-CO, CU-O-FE,
CU-O-NI, CU-O-P, CU-O-PB, CU-O-PT, CU-O-S, CU-O-SI, CU-O-SN,
CU-S-AG, CU-S-CO, CU-S-FE, CU-S-NI, CU-S-P, CU-S-SI'

!

\$

\$ Functions for CU_LIQUID PHASE

\$

- FUN F20T 298.15 -7209.51134+118.201004*T-23.84633*T*LN(T)-0.0017905845*T**2
-3.98587333E-07*T**3-12011.115*T**(-1); 1234.90 Y -14883.8664
+190.111346*T-33.472*T*LN(T); 3000.00 N!
- FUN F143T 298.15 -7976.15095+137.093054*T-24.3672*T*LN(T)-0.001884662*T**2
-8.77663667E-07*T**3+74092.35*T**(-1); 700.00 Y -11276.2396
+223.048449*T-38.58443*T*LN(T)+.01853198*T**2-5.76422667E-06*T**3
+74092.35*T**(-1); 933.40 Y -11507.187+188.904759*T-31.74819*T*LN(T);
2.90000E+03 N!
- FUN F1252T 298.15 -6938.85564+106.830498*T-22.75455*T*LN(T)-0.00385924*T**2
+3.79625E-07*T**3-25097*T**(-1); 929.40 Y -93586.4375+1021.69547*T
-155.7067*T*LN(T)+0.08756015*T**2-1.15187117E-05*T**3+10637210*T**(-1);
1337.30 Y +314067.852-2016.37812*T+263.2523*T*LN(T)-.11821685*T**2
+8.923845E-06*T**3-67999850*T**(-1); 1735.80 Y -12133.7926+165.272936*T
-30.9616*T*LN(T); 3.20000E+03 N!
- FUN F2743T 298.15 -7817.77545+128.418905*T-28.40965*T*LN(T)
+0.01233889*T**2-8.38159833E-06*T**3; 544.50 Y +30247.2657
-393.714719*T+51.85566*T*LN(T)-.075312*T**2+1.3499885E-05*T**3
-3616168.5*T**(-1); 800.00 Y -11005.8858+182.48327*T-35.9824*T*LN(T)
+0.0074266*T**2-1.046E-06*T**3; 1200.00 Y -7541.53379+124.705739*T
-27.196*T*LN(T); 3000.00 N!
- FUN F5363T 298.15 -4955.06914+72.7944608*T-16.31383*T*LN(T)
-0.011104545*T**2-133574.2*T**(-1); 716.00 Y +711.643359+3.2968729*T
-6.276*T*LN(T)-0.01619208*T**2-523000*T**(-1); 1115.00 Y -12123.3346
+197.878311*T-35*T*LN(T); 3000.00 N!
- FUN F7277T 298.15 +310.272324+133.366011*T-25.0861*T*LN(T)
-0.0026547385*T**2-1.7348E-07*T**3+72526.9*T**(-1); 694.90 Y +310.272324
+133.366011*T-25.0861*T*LN(T)-0.0026547385*T**2-1.7348E-07*T**3
+72526.9*T**(-1); 1768.00 Y -8430.95032+246.510363*T-40.5*T*LN(T);
6000.00 N!
- FUN F7480T 298.15 -8854.53016+157.473267*T-26.908*T*LN(T)+0.00189435*T**2
-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2180.00 Y -37105.2156+345.113712*T
-50*T*LN(T); 6000.00 N!
- FUN F8025T 298.15 -7770.4576+130.485221*T-24.11239*T*LN(T)
-0.00265684*T**2+1.29222833E-07*T**3+52477.8*T**(-1); 1357.70 Y

-13309.7195+183.649837*T-31.38*T*LN(T); 3200.00 N!
 FUN F9947T 298.15 +1225.7335+124.133669*T-23.5143*T*LN(T)-.000439752*T**2
 -5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1184.80 Y -1249.64042+133.270633*T
 -24.6643*T*LN(T)-0.00375752*T**2-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1);
 1667.50 Y -613.084014+125.483901*T-23.5143*T*LN(T)-0.00439752*T**2
 -5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1811.00 Y -25628.1272+299.878718*T
 -46*T*LN(T); 6000.00 N!
 FUN F10191T 200.00 -21312.3344+585.263849*T-108.2288*T*LN(T)
 +0.22715565*T**2
 -1.1857525E-04*T**3+439953.9*T**(-1); 302.90 Y
 -6978.9783+132.50245*T-26.06929*T*LN(T)+1.5059995E-04*T**2
 -4.01731667E-08*T**3-118332.1*T**(-1); 4000.00 N!
 FUN F10324T 298.15 -9486.15323+165.635587*T-29.53377*T*LN(T)
 +0.005568295*T**2-1.5136945E-06*T**3+163297.95*T**(-1); 900.00 Y
 -5689.23313+102.860835*T-19.85362*T*LN(T)-0.003672527*T**2;
 1211.40 Y -9701.24552+156.821722*T-27.6144*T*LN(T); 3200.00 N!
 FUN F12426T 298.15 -8367.34085+143.675559*T-26.18498*T*LN(T)
 +4.8580005E-04*T**2-1.3936695E-06*T**3+78950*T**(-1); 923.00 Y
 -13916.6517+204.508003*T-34.3088*T*LN(T); 3000.00 N!
 FUN F12546T 298.15 -8115.2795+130.059572*T-23.4582*T*LN(T)-0.00734768*T**2
 +69827.1*T**(-1); 980.00 Y -8048.14701+138.290375*T-24.8785*T*LN(T)
 -0.00583359*T**2+70269.1*T**(-1); 1360.00 Y -7854.33894+135.77275*T
 -24.5177*T*LN(T)-0.006*T**2+69600*T**(-1); 1411.00 Y -9558.63755
 +133.091187*T-23.7*T*LN(T)-0.00744271*T**2+60000*T**(-1); 1519.00 Y
 -29207.7603+312.765366*T-48*T*LN(T); 2000.00 N!
 FUN F13303T 298.15 -5179.15328+117.853452*T-22.096*T*LN(T)-0.0048407*T**2;
 1728.30 Y -27028.9593+278.711313*T-43.1*T*LN(T); 3000.00 N!
 FUN F14664T 298.15 -7650.08372+101.700223*T-24.52422*T*LN(T)
 -0.00365895*T**2-2.43950167E-07*T**3; 600.60 Y -10451.8906+154.12452*T
 -32.4914*T*LN(T)+0.0015461305*T**2; 1200.00 Y +4236.82932
 +53.0203488*T-18.96406*T*LN(T)-0.0028829435*T**2+9.81440833E-08*T**3
 -2696755.5*T**(-1); 2100.00 N!
 FUN F14803T 298.15 -7595.63118+124.388075*T-24.5526*T*LN(T)-0.00248297*T**2
 -2.01378333E-08*T**3+7973.5*T**(-1); 1300.00 Y -9253.17378+161.529415*T
 -30.2527*T*LN(T)+0.002321665*T**2-6.569465E-07*T**3-272106*T**(-1);
 2041.50E+03 Y -20770.5324+216.720873*T-36.5*T*LN(T); 4000.00 N!
 FUN F14548T 250.00 -43821.7993+1026.69389*T-178.426*T*LN(T)+.290708*T**2
 -1.04022667E-04*T**3+1632695*T**(-1); 317.30 Y -7891.44853+135.368771*T
 -26.326*T*LN(T); 3000.00 N!
 FUN F15223T 298.15 -9242.85957+156.15464*T-30.51308*T*LN(T)
 +0.00774877*T**2-3.003415E-06*T**3+100625.2*T**(-1); 903.70 Y
 -11698.6069+169.445732*T-31.38*T*LN(T); 2000.00 N!
 FUN F15356T 298.15 -8162.60771+137.236869*T-22.83175*T*LN(T)
 -0.001912904*T**2-3.55178333E-09*T**3+176667.1*T**(-1); 1687.00 Y
 -9837.4814+167.484043*T-27.196*T*LN(T); 3600.00 N!
 FUN F15571T 298.15 -10544.6751+183.372884*T-35.6687*T*LN(T)
 +0.01583435*T**2-5.24041667E-06*T**3+155014.5*T**(-1); 722.60 Y

+162951.933-1476.53594*T+202.743*T*LN(T)-0.142016*T**2
+1.61297333E-05*T**3-24238450*T**(-1); 1150.00 Y -11046.3393
+172.751454*T-32.5596*T*LN(T); 1600.00 N !

FUN F15848T 298.15 -7285.78605+118.469042*T-23.70131*T*LN(T)
-0.001712034*T**2-1.26496267E-06*T**3; 692.60 Y -10942.2592
+172.177943*T-31.38*T*LN(T); 1700.00E+03 N !

FUN F15446T 298.15 -10019.8997+169.791719*T-33.71943*T*LN(T)
+0.01400296*T**2-8.16320167E-06*T**3+116057.1*T**(-1); 505.00 Y
-5358.3542+115.006758*T-25.18406*T*LN(T)-0.0010525155*T**2
+2.71676167E-08*T**3-409413.05*T**(-1); 4700.00 N !

FUN F15659T 298.15 -8104.04674+107.140306*T-25.22743*T*LN(T)
-0.0033063015*T**2-1.218067E-07*T**3+42057.57*T**(-1); 507.00 Y
-9554.30879+150.728908*T-33.0508*T*LN(T)+0.017231805*T**2
-1.0115935E-05*T**3+82152.85*T**(-1); 577.00 Y -5116.71456+106.360721*T
-25.84369*T*LN(T)-8.3662E-04*T**2+9.16665667E-12*T**3-612569*T**(-1);
1800.00 N !

FUN Z5971T 298.15 -9522.97478+56582.324*T**(-1)+78.6373115*T
-31.3570717*T*LN(T)+0.00275899236*T**2-7.46390733E-07*T**3; 1000.00 Y
+180.11312-1280036.22*T**(-1)-15.5029365*T-17.8485674*T*LN(T)
-0.00584167988*T**2+3.14618669E-07*T**3; 2100.00 Y -18840.1699
+3561002.4*T**(-1)+92.4219441*T-32.0508207*T*LN(T)-0.00107282362*T**2
+1.14281776E-08*T**3; 6000.00 N !

FUN Z7514T 298.14 -6961.74451-76729.7484*T**(-1)-51.0057202*T
-22.2710136*T*LN(T)-0.0101977469*T**2+1.32369208E-06*T**3; 1000.00 Y
-13137.5203+525809.556*T**(-1)+25.3200332*T-33.627603*T*LN(T)
-0.00119159274*T**2+1.35611111E-08*T**3; 3300.00 Y -27973.4908
+8766421.4*T**(-1)+62.5195726*T-37.9072074*T*LN(T)-8.50483772E-04*T**2
+2.14409777E-08*T**3; 6000.00 N !

FUN Z8330T 298.14 +117449.263+118252.852*T**(-1)-.419293919*T
-33.5337056*T*LN(T)-0.00302026852*T**2+3.47567809E-07*T**3; 950.00 Y
+118791.742-114698.481*T**(-1)-7.72116497*T-32.6728434*T*LN(T)
-0.00254370882*T**2+1.16712331E-07*T**3; 3350.00 Y +102932.359
+3948947.06*T**(-1)+75.1568703*T-43.3802978*T*LN(T)+4.73974398E-04*T**2
-3.5291789E-08*T**3; 6000.00 N !

\$-----

\$Parameters for CU_LIQUID PHASE

\$-----

\$PARAM = G(CU_LIQUID,XX;0) = M(j) + FUN + G(LIQ,xx)

\$-----

PHASE CU_LIQUID:L % 1 1.0 !

CONSTITUENT CU_LIQUID:L :AG,AL,AU,BI,CA,CO,CR,CU%,FE,GA,GE,H,MG,
MN,NI,O,P,PB,PT,S,SB,SI,SN,TE,TL,ZN : !

\$Reference state for Ag is liquid

PARAM G(CU_LIQUID,AG;0) 298.15 -1.2664*T+F20T+11296.8-9.1479472*T;6000.00
N REF8 !

\$ Reference state for Al is liquid

PARAM G(CU_LIQUID,AL;0) 298.15 +10.3566*T+F143T+10711-11.4752518*T;
 6000.00 N REF165 !
 \$ Reference state for Au is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,AU;0) 298.15 -1.3660*T+F1252T+12552-9.38607642*T;6000.00
 N REF982 !
 \$ Reference state for Bi is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,BI;0) 298.15 -28300.4614+8.6922*T+F2743T+11296.8
 -20.7471074*T; 6000.00 N REF1813 !
 \$ Reference state for Ca is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,CA;0) 298.15 +22.9290*T+F5363T+9468.3-8.9559511*T;
 6000.00 N REF3058 !
 \$ Reference state for Co is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,CO;0) 298.15 +23.0367*T+F7277T+16627.6-9.77823626*T;
 6000.00 N REF4286 !
 \$ Reference state for Cr is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,CR;0) 298.15 +32.0281*T+F7480T+21004-9.63486238*T;
 6000.00 N REF4412 !
 \$ Reference state for Cu is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,CU;0) 298.15 +F8025T+13263.3-9.76894748*T;6000.00 N
 REF4678 !
 \$ Reference state for Fe is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,FE;0) 298.15 +0.8319*T+F9947T+15644.6-8.97347268*T;
 6000.00 N REF5619 !
 \$ Reference state for Ga is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,GA;0) 298.15 +0.8564*T+F10191T+5589.8-18.4542753*T;
 6000.00 N REF5812 !
 \$ Reference state for Ge is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,GE;0) 298.15 +15.9615*T+F10324T+36944.7-30.4975235*T;
 6000.00 N REF5896 !
 \$ Reference state for H is gas
 PARAM G(CU_LIQUID,H;0) 298.15 +68.7849*T+.5*Z5971T;6000.00 N REF5896 !
 \$ Reference state for Mg is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,MG;0) 298.15 +13.1677*T+F12426T+8476.8-9.18396533*T;
 6000.00 N REF7103 !
 \$ Reference state for Mn is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,MN;0) 298.15 +19.7640*T+F12546T+19236.4-13.7426497*T;
 6000.00 N REF7103 !
 \$ Reference state for Ni is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,NI;0) 298.15 +6.9486*T+F13303T+17479.8-10.1138691*T;
 6000.00 N REF7559 !
 \$ Reference state for O is gas
 PARAM G(CU_LIQUID,O;0) 298.15 -99666.7552+19.8879*T+0.5*Z7514T; 6000.00 N
 REF0 !
 \$ Reference state for P is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,P;0) 298.15 +F14548T+659-2.07689883*T;6000.00 N
 REF8185 !
 \$ Reference state for Pb is liquid

PARAM G(CU_LIQUID,PB;0) 298.15 +2.5503*T+F14664T+4773.9-7.94855145*T;
 6000.00 N REF8253 !
 \$Reference state Pt is solid - FCC(A1)
 PARAM G(CU_LIQUID,PT;0) 298.15 -33.5132*T+F14803T+22175-10.8621112*T;
 6000.00 N REF8329 !
 \$ Reference state for S is gas
 PARAM G(CU_LIQUID,S;0) 298.15 -86366.2576-23.2765*T+.5*Z8330T; 6000.00 N
 REF0 !
 \$ Reference state for Sb is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,SB;0) 298.15 +33.9784*T+F15223T+19874-21.9918114*T;
 6000.00 N REF8557 !
 \$ Reference state for Si is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,SI;0) 298.15 -40.2171*T+F15356T+50208-29.7617072*T;
 6000.00 N REF8636 !
 \$ Reference state for Sn is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,SN;0) 298.15 +15.7990*T+F15446T+7194-14.2455445*T;
 6000.00 N REF8715 !
 \$ Reference state for Te is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,TE;0) 298.15 -32.6039*T+F15571T+17376-24.0464988*T;
 6000.00 N REF8764 !
 \$ Reference state for Tl is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,TL;0) 298.15 -16.0222*T+F15659T+4502-7.88852085*T;
 6000.00 N REF8810 !
 \$ Reference state for Zn is liquid
 PARAM G(CU_LIQUID,ZN;0) 298.15 +0.6076*T+F15848T+7322-10.5717586*T;
 6000.00 N REF8875 !

\$-----

\$ Binary interaction between solute and solvente

\$-----

PARAM G(CU_LIQUID,AG,CU;0) 298.15 +11.0150*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,AL,CU;0) 298.15 -59.2304*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,AU,CU;0) 298.15 -14.9813*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,BI,CU;0) 298.15 +28300.4614-6.8369*T;6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CA,CU;0) 298.15 -85.9621*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CO,CU;0) 298.15 -0.3018*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CR,CU;0) 298.15 -0.7556*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,FE;0) 298.15 +23.8657*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,GA;0) 298.15 -28.9711*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,GE;0) 298.15 -55.1273*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H;0) 298.15 -4.0913*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,MG;0) 298.15 -39.1386*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,MN;0) 298.15 -25.3625*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,NI;0) 298.15 -0.3177*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,O;0) 298.15 +99666.7552-32.4810*T;6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,P;0) 298.15 -2.1309*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,PB;0) 298.15 +11.2686*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,PT;0) 298.15 +8.6051*T; 6000.00 N REF01 !

PARAM G(CU_LIQUID,CU,S;0) 298.15 +86366.2576-0.1295*T;6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,SB;0) 298.15 -69.4705*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,SI;0) 298.15 -2.3199*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,SN;0) 298.15 -41.0465*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,TE;0) 298.15 +4.1905*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,TL;0) 298.15 +33.8158*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,ZN;0) 298.15 -16.6059*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----

\$ Ternary parameters for systems Cu-H-X

\$-----

PARAM G(CU_LIQUID,AG,CU,H;0) 298.15 +5.1729*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,AL,CU,H;0) 298.15 -61.4113*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,AU,CU,H;0) 298.15 -36.2346; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CO,CU,H;0) 298.15 +23.3539*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CR,CU,H;0) 298.15 +11.5381*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,FE,H;0) 298.15 -0.5557*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,MN;0) 298.15 -41.1615; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,NI,H;0) 298.15 -49.1565*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,P,H;0) 298.15 +80.3543*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,PB;0) 298.15 +183.8151*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,PT;0) 298.15 -60.2417*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,S;0) 298.15 +86366.2576+70.9065*T;
 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,SB;0) 298.15 +23.4090*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,SI;0) 298.15 +33.9893*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,SN;0) 298.15 -0.2731*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,TE;0) 298.15 -53.2014*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,H,ZN;0) 298.15 +34.4215*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----

\$ Ternary parameters for systems Cu-O-X

\$-----

PARAM G(CU_LIQUID,AG,CU,O;0) 298.15 +99666.7552-29.0782*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,AU,CU,O;0) 298.15 +99666.7552+18.5957*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CO,CU,O;0) 298.15 +99666.7552-603.0790*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,FE,O;0) 298.15 -33513243.9530+18143.3224*T; 6000.00
 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,NI,O;0) 298.15 -198821.3930+103.9913*T;
 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,P,O;0) 298.15 +5906753.0683+3163.1845*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,O,PB;0) 298.15 +99666.7552-85.4344*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,O,PT;0) 298.15 +99666.7552+291.3979*T; 6000.00 N
 REF01 !

PARAM G(CU_LIQUID,CU,O,S;0) 298.15 +186033.0128-190.0987*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,O,SI;0) 298.15 +99666.7552-52436.0857*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,O,SN;0) 298.15 +99666.7552-121.8872*T; 6000.00 N
 REF01 !

\$-----
 \$ Ternary parameters for systems Cu-S-X where X may be Ag and Fe
 \$-----

PARAM G(CU_LIQUID,AU,CU,S;0) 298.15 +86366.2576+37.6247*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CO,CU,S;0) 298.15 +86366.2576-39.5319*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,FE,S;0) 298.15 -123714.4344+99.7491*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,NI,S;0) 298.15 -194459.8700+123.1407*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,P,S;0) 298.15 +86366.2576+20.5463*T; 6000.00 N
 REF01 !
 PARAM G(CU_LIQUID,CU,SI,S;0) 298.15 +86366.2576+55.4012*T; 6000.00 N
 REF01 !

\$-----
 LIST_OF_REFERENCES
 NUMBER SOURCE

REF0 'SLAG DATABASE FROM IRSID, V.N VERSION'
 REF01 'SIGWORTH AND ELLIOTT Can. Metal Quarterly v.13 n.3 (1974)'
 REF8 'AG1 HULTGREN SELECTED VAL. SGTE **
 SILVER CODATA KEY VALUE.MPT=1234.93K.
 --U.D. 30/10/85'
 REF165 'AL1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
 ALUMINIUM
 AT WEIGHT 26.9815 - U.D. 30/10/85 CODATA KEY VALUES
 FOR 298.15K'
 REF982 'AU1 CALPHAD
 A. Dinsdale, Calphad, 15, 4 (1991) 331-332'
 REF1813 'BI1 HULTGREN SELECTED VAL.1973 SGTE **
 BISMUTH
 ATOMIC WEIGHT : 208.980 . MPT=544.59K .
 BPT=1837K : GAS(BI+BI2) -- U.D. 30/10/8'
 REF3058 'CA1 THERMOCHEMICAL DATA EUROPE ** CALCIUM
 DATA FROM CODATA THERMOCHEMICAL TABLES
 TRANSFORMATION:ALPHA-BETA : 716 K'
 REF4286 'CO1 S.G.T.E. **
 Data from SGTE Unary DB. Error sign corrected from
 1.450538E+05 to -1.450538E+05 for T>694.99'
 REF4412 'CR1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF4678 'CU1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **

COPPER PUBLISHED BY JANAF AT 12/1968 -- U.D. 30/10/85'

REF5619 'FE1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'

REF5812 'GA1 S.G.T.E. ** GALLIUM
Data from SGTE Unary DB , based on 81GLU/GUR (Ivtan Vol. 3)'

REF5896 'GE1 HULTGREN SELECTED VAL.1973 SGTE ** GERMANIUM
U.D. 30/10/85 .SHOMATE REPRESENTATION FOR SOLID
UP TO 900 K.'

REF7018 'MG1 THERMODATA EUROPE SGT MAGNESIUM
CODATA TASK GROUP ON THE THERMOCHEMICAL
TABLES .U.D.20/10/86'

REF7103 'MN1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'

REF7559 'NI1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'

REF8253 'PB1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE ** LEAD
PUBLISHED BY JANAF AT 3/62.MPT FROM NBS BULLETIN
-- U.D. 31/10/85'

REF8329 'PT1 S.G.T.E. ** PLATINUM Data from SGTE Unary DB'

REF8185 'P1 S.G.T.E. ** PHOSPHORUS <WHITE>
Data from SGTE Unary DB'

REF8557 'SB1 HULTGREN SELECTED VAL.1973 SGTE **
ANTIMONY MPT (IPTS-90) -- U.D. 31/10/85 corrected in August for Tm'

REF8636 'SI1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
SILICON PUBLISHED BY JANAF AT 12/66 . MPT FROM NBS BULL. (IPTS-68)
--U.D. 31/10/85'

REF8715 'SN1 T.C.R.A.S. Class: 6
T FUSION revised to be consistent with ITS90. (ATD)'

REF8764 'TE1 N.P.L. Data provided by ATD based on data published
by Davydov, Rand and Argent CALPHAD, 1995, 19(3), 375.
The data are consistent with version 3.00 of the UNARY database.'

REF8875 'ZN1 HULTGREN SELECTED VAL. 1973 SGTE ** ZINC
STANDARD STATE : CODATA KEY VALUE.'

REF8810 'TL1 N.P.L. SGTE THALLIUM ASSESSED BU N.
SAUNDERS APRIL 1968'

Apêndice III: Banco de dados NI_LIQUID para soluções diluídas à base de Níquel

\$ NI_LIQUID DATABASE FOR DILUTE SOLUTIONS OF NICKEL

\$ Developed by A. Farina and F. Beneduce

\$-----

\$	Massa atômica	Entalpia	Entropia
ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT AL FCC(A1)	26.9820	0.0000	6.7690 !
ELEMENT AS RHOMBOHEDRAL(A7)	74.9220	0.0000	8.5300 !
ELEMENT AU FCC(A1)	196.9700	0.0000	11.3500 !
ELEMENT B BCC(A2)	10.8000	0.0000	1.4030 !
ELEMENT C HEXAGONAL(A9)	12.0100	0.0000	1.3590 !
ELEMENT CA FCC(A1)	40.0800	0.0000	9.9320 !
ELEMENT CE FCC(A1)	140.1200	0.0000	16.6000 !
ELEMENT CO HCP(A3)	58.9330	0.0000	7.1800 !
ELEMENT CR BCC(A2)	51.9960	0.0000	5.6450 !
ELEMENT CU FCC(A1)	63.5460	0.0000	7.9230 !
ELEMENT FE BCC(A2)	55.8470	0.0000	6.5200 !
ELEMENT GA ORTHOROMBIC	69.7200	0.0000	9.7580 !
ELEMENT GE FCC(A4)	72.5900	0.0000	7.4300 !
ELEMENT H 1/2_MOLE_H2(G)	1.0079	0.0000	15.6030 !
ELEMENT IN BC_TETRAGONAL(A6)	114.8200	0.0000	13.8200 !
ELEMENT MG HCP(A3)	24.3050	0.0000	7.8140 !
ELEMENT MN BCC(A12)	54.9380	0.0000	7.6500 !
ELEMENT MO BCC(A2)	95.9400	0.0000	6.8370 !
ELEMENT N 1/2_MOLE_N2(G)	14.0070	0.0000	22.8850 !
ELEMENT NI FCC(A1)	58.6900	0.0000	7.1400 !
ELEMENT O 1/2_MOLE_O2(G)	15.9990	0.0000	24.5020 !
ELEMENT P WHITE	30.9740	0.0000	5.4500 !
ELEMENT PB FCC(A1)	207.2000	0.0000	15.4840 !
ELEMENT PD FCC(A1)	106.4200	0.0000	9.0400 !
ELEMENT PT FCC(A1)	195.0800	0.0000	9.9500 !
ELEMENT S FC_ORTHORHOMBIC	32.0600	0.0000	7.6300 !
ELEMENT SB RHOMBOHEDRAL(A7)	121.7500	0.0000	10.8800 !
ELEMENT SE TRIGONAL(A8)	78.9600	0.0000	10.1000 !
ELEMENT SI FCC(A4)	28.085	0.0000	4.4980 !
ELEMENT SN BC_TETRAGONAL(A5)	118.6900	0.0000	12.2360 !
ELEMENT TE TRIGONAL(A8)	127.6000	0.0000	11.8300 !
ELEMENT TI HCP(A3)	47.8800	0.0000	7.3200 !
ELEMENT V BCC(A2)	50.9410	0.0000	6.9150 !
ELEMENT W BCC(A2)	183.8500	0.0000	7.8060 !
ELEMENT ZN HCP(A3)	65.3800	0.0000	9.9500 !
ELEMENT ZR HCP(A3)	91.2200	0.0000	9.3140 !

TYPE_DEFINITION % SEQ *!

DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !

DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT NI !

DATABASE_INFO '''

BASE TC-Ni Dilute Solutions, version 10-06-04

ELEMENTS : AL,AS,AU,B,C,CA,CE,CO,CR,CU,FE,GA,GE,H,IN,MG,'
MN,MO,N,NI,O,P,PB,PT,PD,S,SE,SB,SI,SN,TE,TI,V,W,ZN,ZR'

ASSESSED SYSTEMS :'

BINARIES'

NI-AL, NI-AS, NI-AU, NI-B, NI-C, NI-CA, NI-CE, NI-CO,'
NI-CR, NI-CU, NI-FE, NI-GA, NI-GE, NI-H, NI-IN, NI-MG,'
NI-MN, NI-MO, NI-N, NI-O, NI-P, NI-PB, NI-PT, NI-PD,'
NI-S, NI-SE, NI-SB, NI-SI, NI-SN, NI-TE, NI-TI, NI-V,'
NI-W, NI-ZN, NI-ZR'

TERNARIES'

NI-C-AL, NI-C-AS, NI-C-AU, NI-C-B, NI-C-CE, NI-C-CO, NI-C-CR,'
NI-C-CU, NI-C-FE, NI-C-GA, NI-C-IN, NI-C-MN, NI-C-MO, NI-C-P,'
NI-C-PD, NI-C-PT, NI-C-SB, NI-C-SE, NI-C-SI, NI-C-SN, NI-C-TE,'
NI-C-TI, NI-C-V, NI-C-W, NI-C-ZN, NI-CA-CR, NI-CA-FE, NI-CA-MN,'
NI-CA-MO, NI-CR-FE, NI-CR-SI, NI-CR-TI, NI-H-AL, NI-H-AU, NI-H-CO,'
NI-H-CR, NI-H-CU, NI-H-FE, NI-H-MN, NI-H-MO, NI-H-SI, NI-H-V,'
NI-H-W, NI-MG-FE, NI-N-AL, NI-N-CE, NI-N-CO, NI-N-CR, NI-N-FE,'
NI-N-MO, NI-N-TI, NI-N-W, NI-N-ZR, NI-O-AL, NI-O-C, NI-O-CO,'
NI-O-CR, NI-O-CU, NI-O-FE, NI-O-MN, NI-O-P, NI-O-SI, NI-O-TI,'
NI-O-V, NI-S-AL, NI-S-CO, NI-S-CR, NI-S-CU, NI-S-FE, NI-S-MO,'
NI-S-SI, NI-S-TI'

MODELLING DILUTE SOLUTION:'

aaa'

!

\$-----
\$ Functions for NI_LIQUID PHASE

\$-----

FUN F106T 298.14 -7976.1511+137.093055*T-24.3672*T*LN(T)-0.001884662*T**2
-8.77663667E-07*T**3+74092.35*T**(-1); 700.00 Y -11276.2397
+223.048449*T-38.58443*T*LN(T)+0.01853198*T**2-5.76422667E-06*T**3
+74092.35*T**(-1); 933.40 Y -11507.1871+188.90476*T-31.74819*T*LN(T);
6000.00 N !

FUN F885T 298.14 -7270.44663+122.211569*T-23.3144*T*LN(T)-0.00271613*T**2
+11599.85*T**(-1); 1090.00 Y -10454.916+163.457957*T-29.21604*T*LN(T);
1200.00 N !

FUN F1259T 298.14 -7735.28375+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)-0.006864515*T**2
+6.188775E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100.00 Y -16649.4744+184.801744*T

-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.55601667E-08*T**3+1748269.5*T**(-1);
2348.00 Y -21357.9884+222.327208*T-31.4*T*LN(T); 6000.00 N!

FUN F5170T 298.14 -4955.0693+72.7944613*T-16.31383*T*LN(T)-0.011104545*T**2
-133574.2*T**(-1); 716.00 Y +711.643201+3.29687343*T-6.276*T*LN(T)
-0.01619208*T**2-523000*T**(-1); 1115.00 Y -12123.3347+197.878312*T
-35*T*LN(T); 3000.00 N!

FUN F5570T 298.14 -7160.5224+84.2302873*T-22.36641*T*LN(T)-0.0067103*T**2
-3.20773333E-07*T**3-18116.72*T**(-1); 1000.00E+03 Y -15092.6992
+190.441276*T-37.6142*T*LN(T); 1072.00 Y -15182.3184+191.108177*T
-37.6978*T*LN(T); 4000.00 N!

FUN F6981T 298.14 +310.27189+133.366011*T-25.0861*T*LN(T)
-0.0026547385*T**2-1.7348E-07*T**3+72526.9*T**(-1); 694.90 Y +727.752966
+133.065622*T-25.0861*T*LN(T)-0.0026547385*T**2-1.7348E-07*T**3
-72526.9*T**(-1); 1768.00 Y -8177.55796+246.25638*T-40.5*T*LN(T); 6000.00
N!

FUN F7116T 298.14 -8854.53031+157.473267*T-26.908*T*LN(T)+0.00189435*T**2
-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2180.00 Y -37105.2158+345.113713*T
-50*T*LN(T); 6000.00 N!

FUN F7644T 298.14 -7770.45775+130.485222*T-24.11239*T*LN(T)-0.00265684*T**2
+1.29222833E-07*T**3+52477.8*T**(-1); 1357.70 Y -13309.7197
+183.649837*T-31.38*T*LN(T); 3200.00 N!

FUN F3683T 298.14 -17368.4408+170.730318*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2
+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 4765.30 Y -17368.4408
+170.730318*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2562600*T**(-1)
-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000.00 N!

FUN F9449T 298.14 +1225.73315+124.13367*T-23.5143*T*LN(T)-0.00439752*T**2
-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1184.80 Y -1249.64059+133.270634*T
-24.6643*T*LN(T)-0.00375752*T**2-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1);
1.66750E+03 Y -613.084238+125.483902*T-23.5143*T*LN(T)-0.00439752*T**2
-5.89269E-08*T**3+77358.5*T**(-1); 1811.00 Y -25628.1275+299.878719*T
-46*T*LN(T); 6000.00 N!

FUN F9629T 200.00 -21312.3346+585.26385*T-108.2288*T*LN(T)+0.22715565*T**2
-1.1857525E-04*T**3+439953.9*T**(-1); 302.89 Y -6978.97846+132.50245*T
-26.06929*T*LN(T)+1.5059995E-04*T**2-4.01731667E-08*T**3
-118332.1*T**(-1); 4000.00 N!

FUN F9760T 298.14 -9486.15337+165.635587*T-29.53377*T*LN(T)
+0.005568295*T**2-1.5136945E-06*T**3+163297.95*T**(-1); 900.00 Y
-5689.23328+102.860835*T-19.85362*T*LN(T)-0.003672527*T**2;
1211.40 Y -9701.24567+156.821723*T-27.6144*T*LN(T); 3200.00 N!

FUN F11167T 298.14 -6978.89011+92.3381153*T-21.8386*T*LN(T)-0.00572566*T**2
-2.12032167E-06*T**3-22906*T**(-1); 429.70 Y -7032.8091+124.475108*T
-27.4562*T*LN(T)+5.4607E-04*T**2-8.36698333E-08*T**3-211707.5*T**(-1);
3800.00 N!

FUN F11713T 298.14 -8367.341+143.67556*T-26.18498*T*LN(T)
+4.8580005E-04*T**2-1.3936695E-06*T**3+78950*T**(-1); 923.00 Y
-13916.6518+204.508003*T-34.3088*T*LN(T); 3000.00 N!

FUN F11838T 298.14 -8115.27966+130.059572*T-23.4582*T*LN(T)-0.00734768*T**2

+69827.1*T**(-1); 980.00 Y -8048.30359+138.290503*T-24.8785*T*LN(T)
 -0.00583359*T**2+70269.1*T**(-1); 1360.00 Y -7854.45335+135.772853*T
 -24.5177*T*LN(T)-0.006*T**2+69600*T**(-1); 1411.00 Y -9558.75196
 +133.091291*T-23.7*T*LN(T)-0.00744271*T**2+60000*T**(-1); 1519.00 Y
 -29207.8747+312.76547*T-48*T*LN(T); 2000.00 N !
 FUN F11938T 298.14 -7746.30203+131.919619*T-23.56414*T*LN(T)
 -0.003443396*T**2+5.66283333E-07*T**3+65812.4*T**(-1)-1.309265E-10*T**4;
 2896.00 Y -33940.896+284.611514*T-42.63829*T*LN(T); 5000.00 N !
 FUN F12532T 298.14 -5179.1535+117.853453*T-22.096*T*LN(T)-0.0048407*T**2;
 1728.30 Y -27028.9756+278.711321*T-43.1*T*LN(T); 3000.00 N !
 FUN F13728T 298.14 -7650.08388+101.700224*T-24.52422*T*LN(T)
 -0.00365895*T**2-2.43950167E-07*T**3; 600.60 Y -10451.8907+154.124521*T
 -32.4914*T*LN(T)+0.0015461305*T**2; 1200.00 Y +4236.82916+53.0203493*T
 -18.96406*T*LN(T)-0.0028829435*T**2+9.81440833E-08*T**3
 -2696755.5*T**(-1); 2100.00 N !
 FUN F13772T 298.14 -10204.0268+176.076675*T-32.211*T*LN(T)
 +0.007120975*T**2-1.919875E-06*T**3+168687*T**(-1); 900.00 Y +917.06244
 +49.6602523*T-13.5708*T*LN(T)-0.00717522*T**2+1.91115333E-07*T**3
 -1112464.5*T**(-1); 1828.00 Y -29109.637+260.572624*T-41.17*T*LN(T);
 4000.00 N !
 FUN F13844T 298.14 -7595.63134+124.388076*T-24.5526*T*LN(T)-0.00248297*T**2
 -2.01378333E-08*T**3+7973.5*T**(-1); 1300.00 Y -9253.17393+161.529416*T
 -30.2527*T*LN(T)+0.002321665*T**2-6.569465E-07*T**3-272106*T**(-1);
 2041.50 Y -20770.5326+216.720874*T-36.5*T*LN(T); 4000.00 N !
 FUN F13630T 250.00 -43821.7994+1026.69389*T-178.426*T*LN(T)+0.290708*T**2
 -1.04022667E-04*T**3+1632695*T**(-1); 317.30 Y -7891.44867+135.368772*T
 -26.326*T*LN(T); 3000.00 N !
 FUN F14207T 298.14 -9242.85973+156.15464*T-30.51308*T*LN(T)
 +0.00774877*T**2-3.003415E-06*T**3+100625.2*T**(-1); 903.70 Y
 -11698.6071+169.445732*T-31.38*T*LN(T); 2000.00 N !
 FUN F14276T 298.14 -9376.38657+174.205733*T-33.65275*T*LN(T)
 +0.02424314*T**2-1.531846E-05*T**3+102248.6*T**(-1); 494.00 Y
 -11922.6948+197.276503*T-35.1456*T*LN(T); 1000.00 N !
 FUN F14336T 298.14 -8162.60783+137.236869*T-22.83175*T*LN(T)
 -0.001912904*T**2-3.55178333E-09*T**3+176667.1*T**(-1); 1687.00 Y
 -9837.48152+167.484043*T-27.196*T*LN(T); 3600.00 N !
 FUN F14419T 298.14 -10019.8999+169.791719*T-33.71943*T*LN(T)
 +0.01400296*T**2-8.16320167E-06*T**3+116057.1*T**(-1); 505.10 Y
 -5358.1801+115.006413*T-25.18406*T*LN(T)-0.0010525155*T**2
 +2.71676167E-08*T**3-409413.05*T**(-1); 4700.00 N !
 FUN F14525T 298.14 -6677.08403+85.0187936*T-19.10034*T*LN(T)
 -0.01105051*T**2; 7.22600E+02 Y -14315.3717+209.753491*T
 -37.656*T*LN(T); 1261.00 N !
 FUN F14585T 298.14 -8059.92092+133.615208*T-23.9933*T*LN(T)
 -0.004777975*T**2+1.06715833E-07*T**3+72636*T**(-1); 900.00 Y
 -7811.81466+132.988068*T-23.9887*T*LN(T)-0.0042033*T**2
 -9.08763333E-08*T**3+42680*T**(-1); 1155.00 Y +2497.40902+108.976786*T

-22.3771*T*LN(T)+0.00121707*T**2-8.4534E-07*T**3-2002750*T**(-1);
1.94100E+03 Y -38203.0421+309.635109*T-46.29*T*LN(T); 4000.00 N!
FUN F14660T 298.14 -7930.43027+133.346053*T-24.134*T*LN(T)-0.003098*T**2
+1.2175E-07*T**3+69460*T**(-1); 790.00 Y -7967.84215+143.291094*T
-25.9*T*LN(T)+6.25E-05*T**2-6.8E-07*T**3; 2183.00 Y -41117.5102
+320.904815*T-47.43*T*LN(T); 4000.00 N!
FUN F14680T 298.14 -7646.31119+130.399565*T-24.1*T*LN(T)-0.001936*T**2
+2.07E-07*T**3+44500*T**(-1)-5.33E-11*T**4; 3695.00 Y -82749.736
+389.332897*T-54*T*LN(T); 6000.00 N!
FUN F14772T 298.15 -7827.65343+125.650277*T-24.162*T*LN(T)-0.0043779*T**2
+34971*T**(-1); 1139.40 Y -4629.21464+128.548394*T-25.60741*T*LN(T)
-3.40084E-04*T**2-9.72897333E-09*T**3+25233*T**(-1)-7.61428917E-11*T**4;
2127.80 Y -33382.4028+267.283165*T-42.144*T*LN(T); 6000.00 N!
FUN Z5971T 298.14 -9522.97478+56582.324*T**(-1)+78.6373115*T
-31.3570717*T*LN(T)+.00275899236*T**2-7.46390733E-07*T**3; 1000.00 Y
+180.11312-1280036.22*T**(-1)-15.5029365*T-17.8485674*T*LN(T)
-0.00584167988*T**2+3.14618669E-07*T**3; 2100.00 Y -18840.1699
+3561002.4*T**(-1)+92.4219441*T-32.0508207*T*LN(T)-0.00107282362*T**2
+1.14281776E-08*T**3; 6000.00 N!
FUN Z7286T 298.14 -8000.12601-38326.6952*T**(-1)-8.70687347*T
-27.2233215*T*LN(T)-0.00125991746*T**2-5.39381057E-07*T**3; 800.00 Y
-10569.6428+416969.072*T**(-1)+2.88463409*T-28.4238366*T*LN(T)
-0.00318927492*T**2+2.06637997E-07*T**3; 2200.00 Y -22468.6452
+3427511.88*T**(-1)+71.9269909*T-37.5501448*T*LN(T)-6.15899444E-06*T**2
-4.22547041E-09*T**3; 6000.00 N!
FUN Z7514T 298.14-6961.74451-76729.7484*T**(-1)-51.0057202*T
-22.2710136*T*LN(T)-0.0101977469*T**2+1.32369208E-06*T**3; 1000.00 Y
-13137.5203+525809.556*T**(-1)+25.3200332*T-33.627603*T*LN(T)
-0.00119159274*T**2+1.35611111E-08*T**3; 3300.00 Y -27973.4908
+8766421.4*T**(-1)+62.5195726*T-37.9072074*T*LN(T)-8.50483772E-04*T**2
+2.14409777E-08*T**3; 6000.00 N!
FUN Z8330T 298.14 +117449.263+118252.852*T**(-1)-0.419293919*T
-33.5337056*T*LN(T)-0.00302026852*T**2+3.47567809E-07*T**3; 950.00 Y
+118791.742-114698.481*T**(-1)-7.72116497*T-32.6728434*T*LN(T)
-0.00254370882*T**2+1.16712331E-07*T**3; 3350.00 Y +102932.359
+3948947.06*T**(-1)+75.1568703*T-43.3802978*T*LN(T)+4.73974398E-04*T**2
-3.5291789E-08*T**3; 6000.00 N!
FUN F14760T 298.15 -7285.7862+118.469042*T-23.70131*T*LN(T)
-0.001712034*T**2-1.26496267E-06*T**3; 692.60 Y -10942.2594
+172.177943*T-31.38*T*LN(T); 1700.00 N!

\$Parameters for NI_LIQUID PHASE

\$
PHASE NI_LIQUID:L % 1 1.0 !

CONSTITUENT	NI_LIQUID:L
:AL,AS,AU,B,C,CA,CE,CO,CR,CU,FE,GA,GE,H,IN,MG, MN,MO,N,NI%,O,P,PB,PT,PD,S,SE,SB,SI,SN,TE,TI,V,W,ZN,ZR : !	

\$PARAM = G(NI_LIQUID,XX;0) = M(j) + FUN + G(LIQ,xx)

\$ Reference state for Al is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,AL;0) 298.15 -33.4039*T+F106T+10711-11.4752518*T;
6000.00 N REF: 90 !
\$ Reference state for As is liquid - As DOES NOT HAVE MjPARAMETER
PARAM G(NI_LIQUID,AS;0) 298.15 +F885T+24442.9-22.4246789*T;
6000.00 N REF: 547 !
\$ Reference state for Au is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,AU;0) 298.15 +3.8433*T+F1161T+12552-9.38607642*T;
6000.00 N REF785 !
\$ Reference state for B is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,B;0) 298.15 -35.7743*T+F1259T+50200-21.3798978*T;
6000.00 N REF: 866 !
\$ Reference state for C is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,C;0) 298.15 -6.4313*T+F3683T+117369-24.6299289*T;
6000.00 N REF1893 !
\$ Reference state for Ca is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,CA;0) 298.15 -0.3171*T+F5170T+9468.3-8.9559511*T;
6000.00 N REF2407 !
\$ Reference state for Ce is liquid - Ce DOES NOT HAVE MjPARAMETER
PARAM G(NI_LIQUID,CE;0) 298.15 +F5570T+8451.7-8.08497687*T; 6000.00 N
REF2658 !
\$ Reference state for Co is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,CO;0) 298.15 -6.6564*T+F6981T+16627.6-9.77823626*T;
6000.00 N REF3366 !
\$ Reference state for Cr is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,CR;0) 298.15 -0.3238*T+F7116T+21004-9.63486238*T;
6000.00 N REF3446 !
\$ Reference state for Cu is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,CU;0) 298.15 +14.0039*T+F7644T+13263.3-9.76894749*T;
6000.00 N REF3645 !
\$ Reference state for Fe is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,FE;0) 298.15 +3.5349*T+F9449T+15644.6-8.97347268*T;
6000.00 N REF4361 !
\$ Reference state for Ga is liquid - Ga DOES NOT HAVE MjPARAMETER
PARAM G(NI_LIQUID,GA;0) 298.15 +F9629T+5589.8-18.4542753*T; 6000.00 N
REF4481 !
\$ Reference state for Ge is liquid
PARAM G(NI_LIQUID,GE;0) 298.15 -17.9494*T+F9760T+36944.7-30.4975235*T;
6000.00 N REF4551 !
\$ Reference state for H is gas
PARAM G(NI_LIQUID,H;0) 298.15 +55.4172*T+.5*Z5971T; 6000.00 N REF0 !
\$ Reference state for In is liquid - In DOES NOT HAVE MjPARAMETER
PARAM G(NI_LIQUID,IN;0) 298.15 +F11167T+3283-7.6402141*T; 6000.00 N
REF5123 !

\$ Reference state for Mg is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,MG;0) 298.15 -7.0382*T+F11713T+8476.8-9.18396533*T;
 6000.00 N REF5357 !

\$ Reference state for Mn is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,MN;0) 298.15 +0.2658*T+F11838T+19236.4-13.7426497*T;
 6000.00 N REF5422 !

\$ Reference state for Mo is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,MO;0) 298.15 -2.6386*T+F11938T+37479.8-12.9419199*T;
 6000.00 N REF5500 !

\$ Reference state for N is gas
 PARAM G(NI_LIQUID,N;0) 298.15 +84.1318*T+.5*Z7286T; 6000.00 N REF0 !

\$ Reference state for Ni is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,NI;0) 298.15 +F12532T+17479.8-10.1138691*T; 6000.00 N
 REF5723 !

\$ Reference state for O is gas
 PARAM G(NI_LIQUID,O;0) 298.15 -5.6009*T+.5*Z7514T; 6000.00 N REF0 !

\$ Reference state for P is liquid - P DOES NOT HAVE MjPARAMETER
 PARAM G(NI_LIQUID,P;0) 298.15 +F13630T+659-2.07689883*T; 6000.00 N
 REF6126 !

\$ Reference state for Pb is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,PB;0) 298.15 -7.7220*T+F13728T+4773.9-7.94855145*T;
 6000.00 N REF6175 !

\$ Reference state for Pd is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,PD;0) 298.15 -0.8857*T+F13772T+16736-9.15536105*T;
 6000.00 N REF6189 !

\$ Reference state for Pt is liquid - Pt DOES NOT HAVE MjPARAMETER
 PARAM G(NI_LIQUID,PT;0) 298.15 +F13844T+22175-10.8621112*T; 6000.00 N
 REF6214 !

\$ Reference state for S is gas
 PARAM G(NI_LIQUID,S;0) 298.15 -759068.1924+377.7490*T+.5*Z8330T; 6000.00 N
 REF0 !

\$ Reference state for Sb is liquid - Sb DOES NOT HAVE MjPARAMETER
 PARAM G(NI_LIQUID,SB;0) 298.15 +F14207T+19874-21.9918114*T; 6000.00 N
 REF6341 !

\$ Reference state for Se is liquid - Se DOES NOT HAVE MjPARAMETER
 PARAM G(NI_LIQUID,SE;0) 298.15 +F14276T+6694.4-13.551417*T; 6000.00 N
 REF6361 !

\$ Reference state for Si is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,SI;0) 298.15 -39.8531*T+F14336T+50208-29.7617072*T;
 6000.00 N REF6392 !

\$ Reference state for Sn is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID,SN;0) 298.15 -20.5987*T+F14419T+7194-14.2427242*T;
 6000.00 N REF6442 !

\$ Reference state for Te is liquid - Te DOES NOT HAVE MjPARAMETER
 PARAM G(NI_LIQUID,TE;0) 298.15 +F14525T+17489.1-24.2030169*T; 6000.00 N
 REF6466 !

\$ Reference state for Ti is liquid

PARAM G(NI_LIQUID, TI;0) 298.15 -70.4770*T+F14585T+18316-10.8983855*T;
 6000.00 N REF6486 !
 \$ Reference state for V is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID, V;0) 298.15 -38.6169*T+F14660T+21500-9.84883188*T;
 6000.00 N REF6503 !
 \$ Reference state for W is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID, W;0) 298.15 +11.2954*T+F14680T+52313.7-14.1579702*T;
 6000.00 N REF6507 !
 \$ Reference state for Zn is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID, ZN;0) 298.15 +F14760T+7322-10.5717586*T; 6000.00 N
 REF6522 !
 \$ Reference state for Zr is liquid
 PARAM G(NI_LIQUID, ZR;0) 298.15 -81.8496*T+F14772T+25101.1-13.4695961*T;
 6000.00 N REF6526 !

\$ Binary interaction parameters between solute and solvent

PARAM G(NI_LIQUID, AL, NI;0) 298.15 -37.4124*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, AS, NI;0) 298.15 +1.1498*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, AU, NI;0) 298.15 +0.1679*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, B, NI;0) 298.15 -3.3915*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, C, NI;0) 298.15 -3.3065*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, CA, NI;0) 298.15 -3.9301*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, CE, NI;0) 298.15 +5.7677*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, CO, NI;0) 298.15 +0.0172*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, CR, NI;0) 298.15 -7.5052*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, CU, NI;0) 298.15 -7.5242*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, FE, NI;0) 298.15 -12.0294*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, GA, NI;0) 298.15 +0.7813*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, GE, NI;0) 298.15 +0.9860*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, H, NI;0) 298.15 -4.0859*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, IN, NI;0) 298.15 +3.9759*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, MG, NI;0) 298.15 -2.4356*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, MN, NI;0) 298.15 -0.2658*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, MO, NI;0) 298.15 +2.6386*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, N, NI;0) 298.15 -3.1651*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, O;0) 298.15 -3.0240*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, P;0) 298.15 -1.9633*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, PB;0) 298.15 +10.5196*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, PD;0) 298.15 +3.3809*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, PT;0) 298.15 +9.6611*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, S;0) 298.15 +759068.1924-392.6519*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, SB;0) 298.15 +4.4668*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, SE;0) 298.15 +1.4358*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, SI;0) 298.15 -52.5000*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, SN;0) 298.15 +4.2515*T; 6000.00 N REF01 !
 PARAM G(NI_LIQUID, NI, TE;0) 298.15 +4.8812*T; 6000.00 N REF01 !

PARAM G(NI_LIQUID,NI,TI;0) 298.15 -0.7657*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,V;0) 298.15 -0.5489*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,W;0) 298.15 +8.8656*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,ZN;0) 298.15 +0.4746*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,ZR;0) 298.15 +2.3045*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-C-X where X could be: Al, As, Au, B, Ce, Co,
\$ Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, P, Pd, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W, Zn

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,AL,C,NI;0) 298.15 -12.4895*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,AS,C,NI;0) 298.15 +37.0448*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,AU,C,NI;0) 298.15 +2.9436*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,B,C,NI;0) 298.15 +22.6298*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,CE,NI;0) 298.15 -36.4669*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,CO,NI;0) 298.15 -5.2440*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,CR,NI;0) 298.15 -31.8883*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,CU,NI;0) 298.15 -3.2363*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,FE,NI;0) 298.15 -7.6543*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,GAL,NI;0) 298.15 +23.1731*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,GE,NI;0) 298.15 +45.3915*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,IN,NI;0) 298.15 +26.3890*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,MN,NI;0) 298.15 +0.0024*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,MO,NI;0) 298.15 -21.5754*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,P;0) 298.15 +39.0264*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,PD;0) 298.15 +0.2477*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,PT;0) 298.15 +6.1018*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,SB;0) 298.15 +39.8315*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,SE;0) 298.15 +23.5586*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,SI;0) 298.15 -23.1017*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,SN;0) 298.15 +31.1222*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,TE;0) 298.15 +25.0738*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,TI;0) 298.15 -36.8631*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,V;0) 298.15 -27.6555*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,W;0) 298.15 -18.1626*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,ZN;0) 298.15 +13.2641*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-Ca-X where X could be: Cr, Fe, Mn, Mo

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,CA,CR,NI;0) 298.15 +89.4723*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CA,FE,NI;0) 298.15 +48.1327*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CA,MN,NI;0) 298.15 +67.9390*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CA,MO,NI;0) 298.15 +262.2742*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-Cr-X where X could be: Fe, Si, Ti

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,CR,FE,NI;0) 298.15 -0.9349*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CR,NI,SI;0) 298.15 +26.6922*T; 6000.00 N REF01 !

PARAM G(NI_LIQUID,CR,NI,TI;0) 298.15 +86.8670*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-H-X where X could be: Al, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mn,
\$ Mo, Si, V, W

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,AL,H,NI;0) 298.15 -24.6979*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,AU,H,NI;0) 298.15 +25.2686*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CO,H,NI;0) 298.15 +1.8497*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CR,H,NI;0) 298.15 -4.5435*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CU,H,NI;0) 298.15 -8.7780*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,FE,H,NI;0) 298.15 -11.3453*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,H,MN,NI;0) 298.15 -21.0049*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,H,MO,NI;0) 298.15 +27.6625*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,H,SI,NI;0) 298.15 -22.0509*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,H,V,NI;0) 298.15 +18.0412*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,H,W,NI;0) 298.15 +52.9442*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-Mg-X where X could be: Fe

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,FE,MG,NI;0) 298.15 +40.5287*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-N-X where X could be: Al, Ce, Co, Cr, Fe, Mo, Ti,
\$ W, Zr

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,AL,N,NI;0) 298.15 -36.0854*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CE,N,NI;0) 298.15 -2519.9385*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CO,N,NI;0) 298.15 -13.5517*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CR,N,NI;0) 298.15 -196.0868*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,FE,N,NI;0) 298.15 -51.1858*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,MO,N,NI;0) 298.15 -130.8469*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,N,NI,TI;0) 298.15 -314.4209*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,N,NI,W;0) 298.15 -1569.5641*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,N,NI,ZR;0) 298.15 -718.8493*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-O-X where X could be: Al, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mn,
\$ P, S, Si, Ti, V

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,AL,NI,O;0) 298.15 -35.9442*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,C,NI,O;0) 298.15 -222.7943*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CO,NI,O;0) 298.15 -14.5627*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CR,NI,O;0) 298.15 -348.4259*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CU,NI,O;0) 298.15 -27.8006*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,FE,NI,O;0) 298.15 -67.4220*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,MN,NI,O;0) 298.15 -808.2964*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,O,P;0) 298.15 -1.0607*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,O,S;0) 298.15 +759068.1924-484.8938*T; 6000.00 N
REF01 !

PARAM G(NI_LIQUID,NI,O,SI;0) 298.15 -176.5610*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,O,TI;0) 298.15 -719.9077*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,O,V;0) 298.15 -666.4201*T; 6000.00 N REF01 !

\$-----
\$ Ternary parameters for systems Ni-S-X where X could be: Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Si,
\$ Ti

\$-----
PARAM G(NI_LIQUID,AL,NI,S;0) 298.15 +759068.1924+80.7013*T; 6000.00 N REF01
!
PARAM G(NI_LIQUID,CO,NI,S;0) 298.15 +759068.1924+10.1181*T; 6000.00 N
REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CR,NI,S;0) 298.15 +759068.1924+40.9634*T; 6000.00 N
REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,CU,NI,S;0) 298.15 +759068.1924-10.8974*T; 6000.00 N REF01
!
PARAM G(NI_LIQUID,FE,NI,S;0) 298.15 +759068.1924-5.8346*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,MO,NI,S;0) 298.15 +759068.1924+159.7372*T; 6000.00 N
REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,S,SI;0) 298.15 +759068.1924-7.5445*T; 6000.00 N REF01 !
PARAM G(NI_LIQUID,NI,S,TI;0) 298.15 +759068.1924+247.0765*T; 6000.00 N
REF01 !

\$-----
LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

- REF0 'SLAG DATABASE FROM IRSID, V.N VERSION, 1997'
REF01 'SIGWORTH AND ELLIOTT Metal. Soc. of CIM, annual
vol. 1977,pp.104-110'
REF90 'AL1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
AT WEIGHT 26.9815 - U.D. 30/10/85 CODATA KEY VALUES FOR
298.15K'
REF547 'AS1 S.G.T.E. **
>From SGTE unary, originally from J.of Cryst.Growth 69
(1984) 421-441
Cp (liq) and Lf modified by ATD'
REF785 'AU1 HULTGREN SELECTED VAL. 1973 SGTE **
ATOMIC WEIGHT : 196.967 -- U.D. 30/10/85
ON THE 1968 IPTS: MELTING POINT=1337.33K IS A PRIMARY
REFERENCE POINT.'
REF866 'B1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF2407 'CA1 SCIENTIFIC GROUP THERMODATA EUROPE **
DATA FROM CODATA THERMOCHEMICAL TABLES
TRANSFORMATION:ALPHA-BETA : 716 K'
REF2658 'CE1 HULTGREN SELECTED VAL.1973'
REF3366 'CO1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF3446 'CR1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
REF3645 'CU1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
PUBLISHED BY JANAF AT 12/1968 -- U.D. 30/10/85'

REF1893 'C1 S.G.T.E ** Data from SGTE Unary DB'
 REF4361 'FE1 S.G.T.E ** Data from SGTE Unary DB'
 REF4481 'GA1 S.G.T.E. **
 Data from SGTE Unary DB , based on 81GLU/GUR (Ivtan Vol. 3)
 REF4551 'GE1 HULTGREN SELECTED VAL.1973 SGTE **
 ATOMIC WEIGHT : 72.59 -- U.D. 30/10/85
 SHOMATE REPRESENTATION FOR SOLID UP TO 900 K'
 REF5123 'IN1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF5357 'MG1 SCIENTIFIC GROUP THERMODATA EUROPE SGT
 CODATA TASK GROUP ON THE THERMOCHEMICAL TABLES
 .U.D.20/10/86'
 REF5422 'MN1 S.G.T.E. **
 Data from SGTE Unary DB'
 REF5500 'MO1 S.G.T.E. **
 REF5723 'NI1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6175 'PB1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
 PUBLISHED BY JANAF AT 3/62.MPT FROM NBS BULLETIN -- U.D.
 31/10/85'
 REF6189 'PD1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6214 'PT1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6126 'P1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6341 'SB1 HULTGREN SELECTED VAL.1973 SGTE **
 MPT (IPTS-90) -- U.D. 31/10/85 corrected in August for Tm'
 REF6361 'SE1 HULTGREN SELECTED VAL 1973. SGT'
 REF6392 'SI1 JANAF THERMOCHEMICAL TABLES SGTE **
 PUBLISHED BY JANAF AT 12/66 . MPT FROM NBS BULL. (IPTS-68) -
 -U.D. 31/'
 REF6442 'SN1 T.C.R.A.S Class: 6'
 REF6466 'TE1 HULTGREN SUPPLEMENT SGT'
 REF6486 'TI1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6503 'V1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6507 'W1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6522 'ZN1 HULTGREN SELECTED VAL. 1973 SGTE **
 AT.WEIGHT:65.37,STANDARD STATE : CODATA KEY VALUE.'
 REF6526 'ZR1 S.G.T.E. ** Data from SGTE Unary DB'
 REF6274 'S1 T.C.R.A.S Class: 5'
 !

Apêndice IV: Banco de dados NICRALC

```

$-----
$ Banco de dados para as ligas da familia NICRALC
$-----
$ Descrição termodinâmica do sistema Ni-Cr-Al do banco alcmi.tdb (N.Dupin)
$ Descrição termodinâmica do sistema Al-C-Cr-Fe-Ni-Si-S do SSOL e TCFE2
$ Descrição termodinâmica do sistema Al-C de A. Farina (Otimizado)
$ Descrição termodinâmica do sistema Al-Ni-Cr-Ti incorporada do ALL.TDB
$ Descrição termodinâmica do sistemas com Ti e Nb do SSOL
$-----
$ Atualizações:
$ 1) 27/06/2006 - Confecção do banco de dados
$ 2) 30/06/2006 - Inclusão dos dados do TCFE e otimizados para Al-C (liq)
$ 3) 07/07/2006 - Inclusão dos dados do ALL.TDB para o Ti
$ 4) 10/07/2006 - Inclusão dos dados do SSOL para Nb e Ti
$-----
$ Descrição dos elementos - Proveniente de A. Disndale
$-----
$
$          Massa atômica      Entalpia      Entropia
ELEMENT /- ELECTRON_GAS      0.0000      0.0000      0.0000 !
ELEMENT VA VACUUM            0.0000      0.0000      0.0000 !
ELEMENT AL FCC_A1            26.982      4577.3      28.322 !
ELEMENT C GRAPHITE           12.011      1054.0      5.7400 !
ELEMENT CR BCC_A2            51.996      4050.0      23.560 !
ELEMENT FE BCC_A2            55.847      4489.0      27.280 !
ELEMENT NB BCC_A2            92.906      5220.0      36.270 !
ELEMENT NI FCC_A1            58.690      4787.0      29.796 !
ELEMENT S FC_ORTHORHOMBIC    32.066      0.0000      0.0000 !
ELEMENT SI DIAMOND_A4        28.085      3217.5      18.820 !
ELEMENT TI HCP_A3            47.880      4810.0      30.648 !

SPECIES AL2          AL2!
SPECIES CR2          CR2!
SPECIES NI2          NI2!

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT E 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !

DATABASE_INFO ""
BASE NICRALC, version 30-06-06'

ELEMENTS : Al, C, Cr, Fe, Nb, Ni, S, Si, Ti'

MODELLING ORDER/DISORDER:'

```

A1 and L12 phases are modelled with a single Gibbs energy curve.
They are FCC_L12#1 (A1) based on (Ni) and FCC_L12#2 (L12) based on Ni3Al, differing by their site occupation.'

The same type of relation exists for the A2 and B2 phases. There are several possible sets for the phase named BCC_B2. They are either disordered (A2) and correspond to the solid solution based on Cr, or ordered based on the B2 compound AlNi.'

!

ASSESSED_SYSTEMS

AL-CR(;G5 MAJ:BCC_B2/CR:CR:VA ;P3 STP:.75/1200/1)

AL-NI(;P3 STP:.75/1200/1)

CR-NI(;G5 MAJ:BCC_B2/CR:CR:VA C_S:BCC_B2/NI:NI:VA;P3 STP:.5/1200/2) !

```
$-----
$ Parâmetros magnéticos das fases
$-----
TYPE_DEFINITION A GES A_P_D @ MAGNETIC -3.0 .28 !
TYPE_DEFINITION B GES A_P_D @ MAGNETIC -1.0 .40 !
$-----
$ Relações de Ordem/Desordem
$-----
TYPE_DEFINITION C GES A_P_D BCC_B2 DIS_PART BCC_A2 !
TYPE_DEFINITION D GES A_P_D FCC_L12 DIS_PART FCC_A1 !
TYPE_DEFINITION E GES A_P_D DO19_HCP DIS_PART HCP_A3 !
$-----
$ Preferência de sítios nas fases BCC_B2 e FCC_L12
$-----
TYPE_DEFINITION G IF (AL AND NI) THEN GES A_P_D FCC_L12 C_S 2 NI:AL:VA !
TYPE_DEFINITION G IF (NI) THEN GES A_P_D FCC_L12 MAJ 1 NI:NI:VA !
TYPE_DEFINITION W IF (CR AND AL AND NI) THEN GES A_P_D BCC_B2 C_S,,
    NI:AL:VA !
TYPE_DEFINITION W IF (CR) THEN GES A_P_D BCC_B2 MAJ 1 CR:CR:VA !
$-----
$ Descrição dos carbonetos dos tipos MC e M2C
$-----
TYPE_DEFINITION S IF((CR OR NB OR TI) AND (C)) THEN GES
    AMEND_PHASE_DESCRIPTION @ C_S ,, CR NB TI:C:!
TYPE_DEFINITION U IF((CR OR TI) AND (C)) THEN GES
    AMEND_PHASE_DESCRIPTION @ C_S ,, CR TI:C:!
$-----
$ Funções do banco de dados
$-----
FUN ZERO 298.15 0,,,N !
FUN DP 298.15 +P-101325,,,N !
FUN TROIS 298.15 3,,,N !
```

FUN UNTIER 298.15 TROIS*(-1);,N!

FUN UNASS 298.15 0;,N!

\$-----
FUN F154T 298.15 +323947.58-25.1480943*T-20.859*T*LN(T)+4.5665E-05*T**2
-3.942E-09*T**3-24275.5*T*(-1); 4300.0 Y +342017.233-54.0526109*T
-17.7891*T*LN(T)+6.822E-05*T**2-1.91111667E-08*T**3-14782200*T*(-1);
8200.0 Y +542396.07-411.214335*T+22.2419*T*LN(T)-0.00349619*T**2
+4.0491E-08*T**3-2.0366965E+08*T*(-1); 10000.0 N!

FUN F625T 298.15 +496408.232+35.479739*T-41.6397*T*LN(T)+0.00249636*T**2
-4.90507333E-07*T**3+85390.3*T*(-1); 900.00 Y +497613.221+17.368131*T
-38.85476*T*LN(T)-2.249805E-04*T**2-9.49003167E-09*T**3-5287.23*T*(-1);
2800.00 N!

FUN F7454T 298.15 +390765.331-31.5192154*T-21.36083*T*LN(T)
+7.253215E-04*T**2-1.588679E-07*T**3+10285.15*T*(-1); 1100.0 Y
+393886.928-44.107465*T-19.96003*T*LN(T)+0.001513089*T**2
-4.23648333E-07*T**3-722515*T*(-1); 2000.0 Y +421372.003
-231.888524*T+5.362886*T*LN(T)-0.00848877*T**2+2.984635E-07*T**3
-6015405*T*(-1); 3300.0 Y +305164.698+251.019831*T-55.20304*T*LN(T)
+0.005324585*T**2-2.850405E-07*T**3+34951485*T*(-1); 5100.0 Y
+1069921.1-1708.93262*T+175.0508*T*LN(T)-0.025574185*T**2
+4.94447E-07*T**3-4.4276355E+08*T*(-1); 7600.0 Y -871952.838
+1686.47356*T-204.5589*T*LN(T)+0.007475225*T**2-4.618745E-08*T**3
+1.423504E+09*T*(-1); 10000.0 N!

FUN F7735T 298.15 +598511.402+41.5353219*T-40.56798*T*LN(T)
+0.004961847*T**2-1.61216717E-06*T**3+154422.85*T*(-1); 800.00 Y
+613345.232-104.20799*T-19.7643*T*LN(T)-0.007085085*T**2
-4.69883E-07*T**3-1738066.5*T*(-1); 1400.0 Y +642608.843-369.286259*T
+17.64743*T*LN(T)-0.02767321*T**2+1.605906E-06*T**3-5831655*T*(-1);
2300.0 Y +553119.895+159.188556*T-52.07969*T*LN(T)-0.004229401*T**2
+1.5939925E-07*T**3+14793625*T*(-1); 3900.0 Y +347492.339
+623.137624*T-105.0428*T*LN(T)+3.9699545E-04*T**2+1.51783483E-07*T**3
+1.4843765E+08*T*(-1); 5800.0 Y -484185.055+2598.25559*T
-334.7145*T*LN(T)+0.028597625*T**2-4.97520167E07*T**3
+7.135805E+08*T*(-1); 6000.00 N!

FUN F13191T 298.15 +417658.868-44.7777921*T-20.056*T*LN(T)-0.0060415*T**2
+1.24774E-06*T**3-16320*T*(-1); 800.00 Y +413885.448+9.41787679*T
-28.332*T*LN(T)+0.00173115*T**2-8.399E-08*T**3+289050*T*(-1); 3900.0 Y
+440866.732-62.5810038*T-19.819*T*LN(T)+5.067E-04*T**2
-4.93233333E08*T**3-15879735*T*(-1); 7600.0 Y +848806.287-813.398164*T
+64.69*T*LN(T)-0.00731865*T**2+8.71833333E-08*T**3-3.875846E+08*T*(-1);
10000. N!

FUN F13265T 298.15 +638073.279-68.1901928*T-24.897*T*LN(T)-0.0313584*T**2
+5.93355333E-06*T**3-14215*T*(-1); 800.00 Y +611401.772+268.084821*T
-75.25401*T*LN(T)+0.01088525*T**2-7.08741667E-07*T**3+2633835*T*(-1);
2100.0 Y +637459.339+72.0712678*T-48.587*T*LN(T)-9.09E-05*T**2
+9.12933333E-08*T**3-1191755*T*(-1); 4500.0 Y +564540.781+329.599011*T
-80.11301*T*LN(T)+0.00578085*T**2-1.08841667E-07*T**3+29137900*T*(-1);

6000.0 N!

\$-----
FUN GHSERAL 298.15 -7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T)
-0.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T*(-1); 700.00 Y -11276.24
+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+0.018531982*T**2-5.764227E-06*T**3
+74092*T*(-1); 933.60 Y -11278.378+188.684153*T-31.748192*T*LN(T)
-1.231E+28*T*(-9);,, N!
FUN GHSERCC 298.15 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-04*T**2
+2562600*T*(-1)-2.643E+08*T*(-2)+1.2E+10*T*(-3); 6000.00 N!
FUN GHSERCR 298.14 -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)+0.00189435*T**2
-1.47721E-06*T**3+139250*T*(-1); 2180.0 Y -34869.344+344.18*T
-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T*(-9);,,N!
FUN GHSERFE 298.14 +1225.7+124.134*T-23.5143*T*LN(T)-0.00439752*T**2
-5.8927E-08*T**3+77359*T*(-1); 1811.00 Y -25383.581+299.31255*T
-46*T*LN(T)+2.29603E+31*T*(-9); 6000.00 N!
FUN GHSERNB 298.14 -8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)
+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T*(-1); 2750.00 Y -37669.3
+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T*(-9); 6000.00 N!
FUN GHSERNI 298.14 -5179.159+117.854*T-22.096*T*LN(T)-0.0048407*T**2;
1728.0 Y -27840.655+279.135*T-43.1*T*LN(T)+1.12754E+31*T*(-9);,, N!
FUN GHSERSS 298.14 -5228.956+55.417762*T-11.007*T*LN(T)-0.026529*T**2
+7.754333E-06*T**3; 368.30 Y -6513.769+94.692922*T-17.941839*T*LN(T)
-0.010895125*T**2+1.402558E-06*T**3+39910*T*(-1); 1300.00 N!
FUN GHSERSI 298.14 -8162.609+137.227259*T-22.8317533*T*LN(T)
-0.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T*(-1); 1687.00 Y -9457.642
+167.271767*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T*(-9); 3600.00 N!
FUN GHSERTI 298.15 -8059.921+133.615208*T-23.9933*T*LN(T)-0.004777975*T**2
+1.06716E-07*T**3+72636*T*(-1); 900.00 Y -7811.815+132.988068*T
-23.9887*T*LN(T)-0.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3+42680*T*(-1); 1155.00 Y
+908.837+66.976538*T-14.9466*T*LN(T)-0.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3
-1477660*T*(-1); 1941.00 Y -124526.786+638.806871*T-87.2182461*T*LN(T)
+0.008204849*T**2-3.04747E-07*T**3+36699805*T*(-1); 6000.00 N!

\$-----
FUN GLIQAL 298.14 +11005.029-11.841867*T+7.934E-20*T**7+GHSERAL; 933.59
Y +10482.282-11.253974*T+1.231E+28*T*(-9)+GHSERAL;,,N!
FUN GCRLIQ 298.15 +24339.955-11.420225*T+2.37615E-21*T**7+GHSERCR;
2180.0 Y -16459.984+335.616316*T-50*T*LN(T);,,N!
FUN GFELIQ 298.14 +12040.17-6.55843*T-3.6751551E-21*T**7+GHSERFE;
1.81100E+03 Y -10839.7+291.302*T-46*T*LN(T); 6000.00 N!
FUN GSSLIQ 298.14 -4001.549+77.889686*T-15.504*T*LN(T)-0.018629*T**2
-2.4942E-07*T**3-113945*T*(-1); 3.88360E+02 Y -5285183.35
+118449.585*T-19762.4*T*LN(T)+32.79275*T**2-0.0102214167*T**3
+2.646735E+08*T*(-1); 428.15 Y -8174995.23+319914.078*T
-57607.3*T*LN(T)+135.3045*T**2-0.0529973333*T**3; 432.25 Y
-219408.801+7758.83993*T-1371.85*T*LN(T)+2.845035*T**2
-0.00101380333*T**3; 453.15 Y +92539.872-1336.36627*T+202.958*T*LN(T)
-0.2531915*T**2+5.18835E-05*T**3-8202200*T*(-1); 717.00 Y -6889.972

+176.35482*T-32*T*LN(T); 1300.00 N!

\$-----
FUN ACRLIQ 298.15 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2;;;N!
FUN BCRLIQ 298.15 +1+4.65E-11*P;;;N!
FUN CCRLIQ 298.15 3.72E-11;;;N!
FUN DCRLIQ 298.15 +1*LN(BCRLIQ);;;N!
FUN VCRLIQ 298.15 +7.653E-06*EXP(ACRLIQ);;;N!
FUN ECRLIQ 298.15 +1*LN(CCRLIQ);;;N!
FUN XCRLIQ 298.15 +1*EXP(.8*DCRLIQ)-1;;;N!
FUN YCRLIQ 298.15 +VCRLIQ*EXP(-ECRLIQ);;;N!
FUN ZCRLIQ 298.15 +1*LN(XCRLIQ);;;N!
FUN GPCRLIQ 298.15 +YCRLIQ*EXP(ZCRLIQ);;;N!
\$-----

FUN ACLIQ 298.15 +2.32E-05*T+2.85E-09*T**2; 6000.00 N!
FUN BCLIQ 298.15 +1+3.2E-10*P; 6000.00 N!
FUN CCLIQ 298.15 1.6E-10; 6000.00 N!
FUN DCLIQ 298.15 +1*LN(BCLIQ); 6000.00 N!
FUN ECLIQ 298.15 +1*LN(CCLIQ); 6000.00 N!
FUN VCLIQ 298.15 +7.626E-06*EXP(ACLIQ); 6000.00 N!
FUN XCLIQ 298.15 +1*EXP(.5*DCLIQ)-1; 6000.00 N!
FUN YCLIQ 298.15 +VCLIQ*EXP(-ECLIQ); 6000.00 N!
FUN ZCLIQ 298.15 +1*LN(XCLIQ); 6000.00 N!
FUN GPCLIQ 298.15 +YCLIQ*EXP(ZCLIQ); 6000.00 N!
\$-----

FUN AFELIQ 298.15 +1.135E-04*T; 6000.00 N!
FUN BFELIQ 298.15 +1+4.98009787E-12*P+3.20078924E-14*T*P; 6000.0 N!
FUN CFELIQ 298.15 +4.22534787E-12+2.71569924E-14*T; 6000.00 N!
FUN DFELIQ 298.15 +1*LN(BFELIQ); 6000.00 N!
FUN EFELIQ 298.15 +1*LN(CFELIQ); 6000.00 N!
FUN VFELIQ 298.15 +6.46677E-06*EXP(AFELIQ); 6000.00 N!
FUN XFELIQ 298.15 +1*EXP(.8484467*DFELIQ)-1; 6000.00 N!
FUN YFELIQ 298.15 +VFELIQ*EXP(-EFELIQ); 6000.00 N!
FUN ZFELIQ 298.15 +1*LN(XFELIQ); 6000.00 N!
FUN GPFELIQ 298.15 +YFELIQ*EXP(ZFELIQ); 6000.00 N!
\$-----

FUN ACGRA 298.15 +2.32E-05*T+2.85E-09*T**2; 6000.00 N!
FUN BCGRA 298.15 +1+3.6E-10*P; 6000.00 N!
FUN CCGRA 298.15 3.3E-10; 6000.00 N!
FUN DCGRA 298.15 +1*LN(BCGRA); 6000.00 N!
FUN ECGRA 298.15 +1*LN(CCGRA); 6000.00 N!
FUN VCGRA 298.15 +5.259E-06*EXP(ACGRA); 6000.00 N!
FUN XCGRA 298.15 +1*EXP(.9166667*DCGRA)-1; 6000.00 N!
FUN YCGRA 298.15 +VCGRA*EXP(-ECGRA); 6000.00 N!
FUN ZCGRA 298.15 +1*LN(XCGRA); 6000.00 N!
FUN GPCGRA 298.15 +YCGRA*EXP(ZCGRA); 6000.00 N!
\$-----

FUN AFEBC 298.15 +2.3987E-05*T+1.2845E-08*T**2; 6000.00 N!

FUN BFEBCC 298.15 +1+2.80599565E-11*P+3.06481523E-16*T*P; 6000.0 N!
 FUN CFEBCC 298.15 +2.20949565E-11+2.41329523E-16*T; 6000.00 N!
 FUN DFEBCC 298.15 +1*LN(BFEBCC); 6000.00 N!
 FUN EFEBCC 298.15 +1*LN(CFEBCC); 6000.00 N!
 FUN VFEBCC 298.15 +7.042095E-06*EXP(AFEBCC); 6000.00 N!
 FUN XFEBCC 298.15 +1*EXP(.7874195*DFEBCC)-1; 6000.00 N!
 FUN YFEBCC 298.15 +VFEBCC*EXP(-EFEBCC); 6000.00 N!
 FUN ZFEBCC 298.15 +1*LN(XFEBCC); 6000.00 N!
 FUN GPFEBCC 298.15 +YFEBCC*EXP(ZFEBCC); 6000.00 N!
 \$-----
 FUN AFEFCC 298.15 +7.3097E-05*T; 6000.00 N!
 FUN BFEFCC 298.15 +1+3.25236341E-11*P+3.36607808E-16*T*P; 6000.0 N!
 FUN CFEFCC 298.15 +2.62285341E-11+2.71455808E-16*T; 6000.00 N!
 FUN DFEFCC 298.15 +1*LN(BFEFCC); 6000.00 N!
 FUN EFEFCC 298.15 +1*LN(CFEFCC); 6000.00 N!
 FUN VFEFCC 298.15 +6.688726E-06*EXP(AFEFCC); 6000.00 N!
 FUN XFEFCC 298.15 +1*EXP(.8064454*DFEFCC)-1; 6000.00 N!
 FUN YFEFCC 298.15 +VFEFCC*EXP(-EFEFCC); 6000.00 N!
 FUN ZFEFCC 298.15 +1*LN(XFEFCC); 6000.00 N!
 FUN GPFEFCC 298.15 +YFEFCC*EXP(ZFEFCC); 6000.00 N!
 \$-----
 FUN AFEHCP 298.15 +7.3646E-05*T; 6000.00 N!
 FUN BFEHCP 298.15 +1+3.25236341E-11*P+3.36607808E-16*T*P; 6000.0 N!
 FUN CFEHCP 298.15 +2.62285341E-11+2.71455808E-16*T; 6000.00 N!
 FUN DFEHCP 298.15 +1*LN(BFEHCP); 6000.00 N!
 FUN EFEHCP 298.15 +1*LN(CFEHCP); 6000.00 N!
 FUN VFEHCP 298.15 +6.59121E-06*EXP(AFEHCP); 6000.00 N!
 FUN XFEHCP 298.15 +1*EXP(.8064454*DFEHCP)-1; 6000.00 N!
 FUN YFEHCP 298.15 +VFEHCP*EXP(-EFEHCP); 6000.00 N!
 FUN ZFEHCP 298.15 +1*LN(XFEHCP); 6000.00 N!
 FUN GPFEHCP 298.15 +YFEHCP*EXP(ZFEHCP); 6000.00 N!
 \$-----
 FUN GFCCCR 298.15 +7284+.163*T+GHSERCR;,,N!
 FUN GFEFCC 298.14 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2+GHSERFE;
 1.81100E+03 Y -27098.266+300.25256*T-46*T*LN(T)+2.78854E+31*T**(-9);
 6000.00 N!
 FUN GSIFCC 298.15 +51000-21.8*T+GHSERSI; 6000.00 N!
 \$-----
 FUN ACFCC 298.15 +1.44E-04*T; 6000.00 N!
 FUN VCFCC 298.15 +1.031E-05*EXP(ACFCC); 6000.00 N!
 FUN YCFCC 298.15 +VCFCC*EXP(-EFEFCC); 6000.00 N!
 FUN GPCFCC 298.15 +YCFCC*EXP(ZFEFCC); 6000.00 N!
 \$-----
 FUN ACEM1 298.15 -1.36E-05*T+4E-08*T**2; 6000.00 N!
 FUN VCEM1 298.15 +2.339E-05*EXP(ACEM1); 6000.00 N!
 FUN GPCEM1 298.15 +VCEM1*P; 6000.00 N!
 FUN GFCEM1 298.15 -10745+706.04*T-120.6*T*LN(T)+GPCEM1; 6000.00 N!

 \$
 FUN GBCCAL 298.15 +10083-4.813*T+GHSERAL;,,N!
 FUN GBCCNI 298.15 +8715.084-3.556*T+GHSERNI;,,, N!
 FUN GSIBCC 298.15 +47000-22.5*T+GHSERSI; 6000.00 N!

\$
 FUN ACRBCC 298.15 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2;,,N!
 FUN BCRBCC 298.15 +1+2.6E-11*P;,,N!
 FUN CCRBCC 298.15 2.08E-11;,,N!
 FUN DCRBCC 298.15 +1*LN(BCRBCC);,,N!
 FUN VCRBCC 298.15 +7.188E-06*EXP(ACRBCC);,,N!
 FUN ECRBCC 298.15 +1*LN(CCRBCC);,,N!
 FUN XCRBCC 298.15 +1*EXP(.8*DCRBCC)-1;,,N!
 FUN YCRBCC 298.15 +VCRBCC*EXP(-ECRBCC);,,N!
 FUN ZCRBCC 298.15 +1*LN(XCRBCC);,,N!
 FUN GPCRBCC 298.15 +YCRBCC*EXP(ZCRBCC);,,N!

\$
 FUN GCRM23C6 298.15 -521983+3622.24*T-620.965*T*LN(T)-0.126431*T**2;
 6000.00 N!
 FUN GFEM23C6 298.15 +7.666667*GFECM-1.666667*GHSERCC+66920-40*T;
 6000.00 N!
 FUN GNIM23C6 298.15 +23*GHSERNI+6*GHSERCC+210000-84.71*T;6000.00 N!
 FUN GCRM3C2 298.15 -100823.8+530.66989*T-89.6694*T*LN(T)-0.0301188*T**2;
 6000.00 N!
 FUN GCRM7C3 298.15 -201690+1103.128*T-190.177*T*LN(T)-0.0578207*T**2;
 6000.00 N!

\$
 FUN GHCPAL 298.15 +5481-1.8*T+GHSERAL;,,N!
 FUN GHPCPR 298.15 +4438+GHSERCR;,,N!
 FUN GHCPNI 298.15 +1046+1.2552*T+GHSERNI;,,N!

\$
 FUN B2ALVA 295.15 10000-T;,,N!
 FUN LB2ALVA 298.15 150000;,,N!
 FUN B2NIVA 295.15 +162397.3-27.40575*T;,,N!
 FUN LB2NIVA 298.15 -64024.38+26.49419*T;,,N!
 FUN B2ALNI 295.15 -152397.3+26.40575*T;,,N!
 FUN LB2ALNI 298.15 -52440.88+11.30117*T;,,N!

\$
 FUN U1ALCR 298.15 -830;,,N 99DUP6!
 FUN U3ALCR 298.15 0.0; 6000.00 99DUP6!
 FUN U4ALCR 298.15 0.0; 6000.00 N 99DUP6!
 FUN L04ALCR 298.15 U3ALCR;,,N!
 FUN L14ALCR 298.15 U4ALCR;,,N!
 FUN ALCR3 298.15 3*U1ALCR;,,N!
 FUN AL2CR2 298.15 4*U1ALCR;,,N!
 FUN AL3CR 298.15 3*U1ALCR;,,N!
 FUN UALNI 298.15 -22212.8931+4.39570389*T;,,,N 99DUP3!
 FUN U1ALNI 298.15 2*UNTIER*UALNI;,,,N 99DUP3!

FUN U3ALNI 298.15 0;,,,N 99DUP3 !
 FUN U4ALNI 298.15 7203.60609-3.74273030*T;,,,N 99DUP3 !
 FUN L04ALNI 298.15 U3ALNI;,,,N 99DUP3 !
 FUN L14ALNI 298.15 U4ALNI;,,,N 99DUP3 !
 FUN ALNI3 298.15 +3*U1ALNI;,,,N 99DUP3 !
 FUN AL2NI2 298.15 +4*U1ALNI;,,,N 99DUP3 !
 FUN AL3NI 298.15 +3*U1ALNI;,,,N 99DUP3 !
 FUN U1CRNI 298.15 -1980;,,,N 99DUP6 !
 \$ FUN U1CRNI 298.15 -7060+3.63*T;,,,N 99DUP6 !
 FUN U3CRNI 298.15 0;,,,N 99DUP6 !
 FUN U4CRNI 298.15 0;,,,N 99DUP6 !
 FUN L04CRNI 298.15 U3CRNI;,,,N 99DUP6 !
 FUN L14CRNI 298.15 U4CRNI;,,,N 99DUP6 !
 FUN CRNI3 298.15 +3*U1CRNI;,,,N 99DUP6 !
 FUN CR2NI2 298.15 +4*U1CRNI;,,,N 99DUP6 !
 FUN CR3NI 298.15 +3*U1CRNI;,,,N 99DUP6 !
 FUN U1ALCRNI 298.15 6650;,,,N 99DUP6 !
 FUN U2ALCRNI 298.15 0;,,,N 99DUP6 !
 FUN U3ALCRNI 298.15 0;,,,N 99DUP6 !
 FUN ALCRNI2 298.15 U1ALCR+2*U1ALNI+2*U1CRNI+U1ALCRNI;,,,N 99DUP6 !
 FUN ALCR2NI 298.15 2*U1ALCR+U1ALNI+2*U1CRNI+U2ALCRNI;,,,N 99DUP6 !
 FUN AL2CRNI 298.15 2*U1ALCR+2*U1ALNI+U1CRNI+U3ALCRNI;,,,N 99DUP6 !
 \$-----
 FUN ETCFESI 298.15 63; 6000.00 N !
 FUN ETCALFE 298.15 63; 6000.00 N !
 \$-----
 FUN GPSIG1 298.15 +1.09E-04*P; 6000.00 N !
 FUN GPSIG2 298.15 +1.117E-04*P; 6000.00 N !
 \$-----
 FUN ALFEW1 298.15 +860*R; 6000.00 N !
 FUN FESIW1 298.15 +1260*R; 6000.00 N !
 \$-----
 FUN LALFEB0 298.15 -30740+7.9972*T+ALFEW1; 6000.00 N !
 FUN LALFEB1 298.15 368.15; 6000.00 N !
 FUN L0BCC 298.15 -27809+11.62*T; 6000.00 N !
 FUN L1BCC 298.15 -11544; 6000.00 N !
 FUN L2BCC 298.15 3890; 6000.00 N !
 \$-----
 FUN GMU 298.15 -45106; 6000.00 N !
 FUN LMU 298.15 -39730; 6000.00 N !
 FUN GHALNI 298.15 -152397.3+26.40575*T+GBCCAL+GBCCNI; 6000.00 N !
 FUN AALCRNI2 298.15 -18500+20.2*T; 6000.00 N !
 FUN AALNI2TI 298.15 +33396-1.86*T; 6000.00 N !
 FUN GHTINI 298.15 -67800+6.46*T+GHSEINI+GHSERTI; 6000.00 N !
 FUN U1NITI 298.15 -14414+8.55*T; 6000.00 N !
 FUN U3NITI 298.15 0.0; 6000.00 N !
 FUN U4NITI 298.15 -8620+2.94*T; 6000.00 N !

FUN ANIT3 298.15 11082; 6000.00 N!
 FUN ANI2TI2 298.15 33621; 6000.00 N!
 FUN GBCCTI 298.15 +6787.856+1.098972*T-1.5835*T*LN(T)+0.00411413*T**2
 -3.85519E-07*T**3-65428*T**(-1)+GHSERTI; 900.00 Y +6539.75+1.726111*T
 -1.5881*T*LN(T)+0.003539455*T**2-1.87927E-07*T**3-35472*T**(-1)
 +GHSERTI; 1155.00 Y +5758.548+38.389841*T-7.4305*T*LN(T)
 +0.00936357*T**2-1.048055E-06*T**3-525090*T**(-1)+GHSERTI; 1.94100E+03
 Y +151010.046-821.233343*T+106.308337*T*LN(T)-0.030213169*T**2
 +1.533611E-06*T**3-35299304*T**(-1)+GHSERTI; 6000.00 N!
 FUN GFCCTI 298.15 +6000-.1*T+GHSERTI; 6000.00 N!
 FUN GHALNITI 298.15 -160940+37.1*T; 6000.00 N!
 FUN GHEXTNB 298.15 -8519.35+142.048*T-26.4711*T*LN(T)+2.03475E-04*T**2
 -3.50119E-07*T**3+93398.8*T**(-1); 6000.00 N!

\$-----
 \$ Descrição das fases

\$-----
 PHASE GAS:G % 1 1.0 !
 CONST GAS:G :AL,AL2,CR,CR2,NI,NI2,FE : !

PARAM G(GAS,AL;0) 298.15 +F154T+R*T*LN(1E-05*P);,, N REF184 !
 PARAM G(GAS,AL2;0) 298.15 +F625T+R*T*LN(1E-05*P);,, N REF448 !
 PARAM G(GAS,CR;0) 298.15 +F7454T+R*T*LN(1E-05*P);,, N REF4465 !
 PARAM G(GAS,CR2;0) 298.15 +F7735T+R*T*LN(1E-05*P);,, N REF4591 !
 PARAM G(GAS,NI;0) 298.15 +F13191T+R*T*LN(1E-05*P);,, N REF7504 !
 PARAM G(GAS,NI2;0) 298.15 +F13265T+R*T*LN(1E-05*P);,, N REF7553 !
 PARAM G(GAS,FE;0) 298.14 +406417-59.0479*T-33.0079*T*LN(T)+0.0092758*T**2
 -1.37996E-06*T**3+112882*T**(-1)+R*T*LN(P); 950.00 Y +415082.7-149.23*T
 -19.9029*T*LN(T)+1.35653E-04*T**2-1.38831E-07*T**3-996892*T**(-1)
 +R*T*LN(P); 2350.00 Y +407130.1-128.688*T-22.1594*T*LN(T)
 -1.41918E-04*T**2-6.89897E-08*T**3+2445910*T**(-1)+R*T*LN(P); 6000.00 N
 REF:7 !

\$-----
 PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
 CONST LIQUID:L :AL,C,CR,FE,NB,NI,S,SI,TI : !

PARAM G(LIQUID,AL;0) 298.13 +11005.029-11.841867*T+7.934E-20*T**7
 +GHSERAL; 933.60 Y +10482.382-11.253974*T+1.231E+28*T**(-9)
 +GHSERAL;,,N 91DIN !
 PARAM G(LIQUID,C;0) 298.15 +117369-24.63*T+GHSERCC+GPCLIQ; 6000.00 N
 REF:283 !
 PARAM G(LIQUID,CR;0) 298.15 +GCRLIQ+GPCRLIQ;,, N 91DIN !
 PARAM G(LIQUID,FE;0) 298.15 +GFELIQ+GPFELIQ; 6000.00 N REF:283 !
 PARAM G(LIQUID,NB;0) 298.14 +29781.555-10.816418*T-3.06098E-23*T**7
 +GHSERNB; 2750.00 Y +30169.902-10.964695*T-1.528238E+32*T**(-9)
 +GHSERNB; 6000.00 N REF:283 !
 PARAM G(LIQUID,NI;0) 298.13 +16414.686-9.397*T-3.82318E-21*T**7+GHSERNI;
 1728.0 Y +18290.88-10.537*T-1.12754E+31*T**(-9)+GHSERNI;,,N 91DIN !

PARAM G(LIQUID,S;0) 298.14 +GSSLIQ; 1.30000E+03 N REF:283 !
 PARAM G(LIQUID,SI;0) 298.14 +50696.36-30.099439*T+2.09307E-21*T**7
 +GHSERSI; 1687.00 Y +49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)
 +GHSERSI; 3600.00 N REF:283 !
 PARAM G(LIQUID,TI;0) 298.14 +4134.494+126.7062*T-23.9933*T*LN(T)
 -0.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 900.00 Y +4382.601
 +126.0791*T-23.9887*T*LN(T)-0.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3+42680*T**(-1);
 1155.00 Y +13103.253+60.0676*T-14.9466*T*LN(T)-0.0081465*T**2
 +2.02715E-07*T**3-1477660*T**(-1); 1300.00 Y +369519.198-2553.9505*T
 +342.059267*T*LN(T)-0.163409355*T**2+1.2457117E-05*T**3
 -67034516*T**(-1); 1941.00 Y -19887.066+298.8087*T-46.29*T*LN(T);
 4000.00 N REF:283 !

\$-----
 PARAM L(LIQUID,AL,CR;0) 298.15 -29000;,,N 91SAU1 !
 PARAM L(LIQUID,AL,CR;1) 298.15 -11000;,,N 91SAU1 !
 PARAM L(LIQUID,AL,FE;0) 298.15 -91976.5+22.1314*T; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM L(LIQUID,AL,FE;1) 298.15 -5672.58+4.8728*T; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM L(LIQUID,AL,FE;2) 298.15 121.9; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI;0) 298.15 -207109.28+41.31501*T;,,N 95DUP3 !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI;1) 298.15 -10185.79+5.8714*T;,,N 95DUP3 !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI;2) 298.15 +81204.81-31.95713*T;,,N 95DUP3 !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI;3) 298.15 +4365.35-2.51632*T;,,N 95DUP3 !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI;4) 298.15 -22101.64+13.16341*T;,,N 95DUP3 !
 PARAM L(LIQUID,AL,SI;0) 298.14 -11179.2-1.28614*T; 2000.00 N REF:247 !
 PARAM L(LIQUID,AL,SI;1) 298.14 -4179.35+2.03811*T; 2000.00 N REF:247 !
 PARAM L(LIQUID,AL,SI;2) 298.14 -3148.35+4.9527*T; 2000.00 N REF:247 !
 PARAM L(LIQUID,AL,SI;3) 298.14 +8698.25-8.57643*T; 2000.00 N REF:247 !
 PARAM L(LIQUID,AL,TI;0) 298.15 -108250+38*T; 6000.00 N REF:293 !
 PARAM L(LIQUID,AL,TI;1) 298.15 -6000+5*T; 6000.00 N REF:293 !
 PARAM L(LIQUID,AL,TI;2) 298.15 15000; 6000.00 N REF:293 !
 PARAM L(LIQUID,CR,NI;0) 298.15 +318-7.3318*T;,,N 91LEE !
 PARAM L(LIQUID,CR,NI;1) 298.15 +16941-6.3696*T;,,N 91LEE !
 PARAM L(LIQUID,CR,TI;0) 298.15 5250; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,CR,TI;1) 298.15 1500; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,C,CR;0) 298.15 -90526-25.9116*T; 6000.00 N REF:101 !
 PARAM L(LIQUID,C,CR;1) 298.15 80000; 6000.00 N REF:101 !
 PARAM L(LIQUID,C,CR;2) 298.15 80000; 6000.00 N REF:101 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE;0) 298.15 -124320+28.5*T; 6000.00 N REF:190 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE;1) 298.15 19300; 6000.00 N REF:190 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE;2) 298.15 +49260-19*T; 6000.00 N REF:190 !
 PARAM L(LIQUID,C,NB;0) 298.15 -307547+33.826*T; 6000.00 N REF:257 !
 PARAM L(LIQUID,C,NB;1) 298.15 38733; 6000.00 N REF:257 !
 PARAM L(LIQUID,C,NB;2) 298.15 79703; 6000.00 N REF:257 !
 PARAM L(LIQUID,C,NI;0) 298.15 -111479+35.2685*T; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM L(LIQUID,C,SI;0) 298.15 -133000+30.97*T; 6000.00 N REF:99 !
 PARAM L(LIQUID,C,TI;0) 298.15 -155000-33.3*T; 6000.00 N REF:44 !
 PARAM L(LIQUID,C,TI;1) 298.15 -20000+9.62*T; 6000.00 N REF:44 !

PARAM L(LIQUID,CR,FE;0) 298.15 -14550+6.65*T; 6000.00 N REF:107 !
 PARAM L(LIQUID,CR,SI;0) 298.15 -120157.52+16.63891*T; 6000.00 N REF:90 !
 PARAM L(LIQUID,CR,SI;1) 298.15 -49502.35+13.76967*T; 6000.00 N REF:90 !
 PARAM L(LIQUID,FE,NB;0) 298.15 -56553+10.828*T; 6000.00 N REF:264 !
 PARAM L(LIQUID,FE,NB;1) 298.15 13400; 6000.00 N REF:264 !
 PARAM L(LIQUID,FE,NI;0) 298.15 -18378.86+6.03912*T; 6000.00 N REF:158 !
 PARAM L(LIQUID,FE,NI;1) 298.15 +9228.1-3.54642*T; 6000.00 N REF:158 !
 PARAM L(LIQUID,FE,SI;0) 298.15 -164435+41.977*T; 6000.00 N REF:99 !
 PARAM L(LIQUID,FE,SI;1) 298.15 -21.523*T; 6000.00 N REF:99 !
 PARAM L(LIQUID,FE,SI;2) 298.15 -18821+22.07*T; 6000.00 N REF:99 !
 PARAM L(LIQUID,FE,SI;3) 298.15 9696; 6000.00 N REF:99 !
 PARAM L(LIQUID,FE,TI;0) 298.15 -51000; 6000.00 N REF:43 !
 PARAM L(LIQUID,FE,TI;1) 298.15 -5460; 6000.00 N REF:43 !
 PARAM L(LIQUID,NI,TI;0) 298.15 -152500+43*T; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,NI,TI;1) 298.15 -52000+5.5*T; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,NI,TI;2) 298.15 -22500+4.125*T; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,SI,TI;0) 298.15 -231214.1+12.49618*T; 6000.00 N REF:242 !
 PARAM L(LIQUID,SI,TI;1) 298.15 42498.6; 6000.00 N REF:242 !
 PARAM L(LIQUID,SI,TI;2) 298.15 58469.4; 6000.00 N REF:242 !
 PARAM L(LIQUID,SI,TI;3) 298.15 -25331.5; 6000.00 N REF:242 !

\$-----

PARAM L(LIQUID,AL,CR,NI;0) 298.15 16000;,,N 99DUP6 !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI,TI;0) 298.15 -93870; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI,TI;1) 298.15 -34870; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,AL,NI,TI;2) 298.15 -24890; 6000.00 N !
 PARAM L(LIQUID,CR,FE,NI;0) 298.15 14510; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM L(LIQUID,CR,FE,NI;1) 298.15 11977; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM L(LIQUID,CR,FE,NI;2) 298.15 5147; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM L(LIQUID,C,CR,FE;0) 298.15 -496063; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM L(LIQUID,C,CR,FE;1) 298.15 57990; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM L(LIQUID,C,CR,FE;2) 298.15 61404; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE,NI;0) 298.15 +122200-58.8*T; 6000.00 N REF:192 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE,NI;1) 298.15 +92200-58.8*T; 6000.00 N REF:192 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE,NI;2) 298.15 +152200-58.8*T; 6000.00 N REF:192 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE,SI;0) 298.15 445740; 6000.00 N REF:99 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE,SI;1) 298.15 -6065-35.33*T; 6000.00 N REF:99 !
 PARAM L(LIQUID,C,FE,SI;2) 298.15 +2545792-1450.6*T; 6000.00 N REF:99 !

\$ Parâmetros do banco ALL.TDB

\$PARAM L(LIQUID,AL,CR,NI;0) 298.15 117000; 6000.00 N !
 \$PARAM L(LIQUID,AL,CR,NI;1) 298.15 7000; 6000.00 N !
 \$PARAM L(LIQUID,AL,CR,NI;2) 298.15 -10400; 6000.00 N !

\$Parâmetros otimizados/incluídos

PARAM L(LIQUID,AL,C;0) 298.15 +40861.02-33.21138*T;,,N RAGHAVAM !
 PARAM L(LIQUID,AL,C;1) 298.15 -4.11588742E-06
 -1.10907953E+01*T;,,N ALEXANDRE !

\$-----
PHASE FCC_A1 %AS 2 1 1 > This is also the MC(1-x) carbide or nitride !
CONST FCC_A1 :AL%,CR,FE%,NB,NI%,S,SI,TI : C,VA% : !

PARAM G(FCC_A1,AL:VA;0) 298.15 +GHSERAL;;;N 91DIN !
PARAM G(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 +GFCCCR+GPCRBCC;;;N 89DIN !
PARAM G(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 +GFEECC+GPFEECC; 6000.00 N REF:283 !
PARAM G(FCC_A1,NB:VA;0) 298.15 +13500+1.7*T+GHEXTNB; 6000.00 N REF:283 !
PARAM G(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 +GHSERNI;;;N 91DIN !
PARAM G(FCC_A1,SI:VA;0) 298.14 +51000-21.8*T+GHSERSI; 3600.0 N REF:283 !
PARAM G(FCC_A1,TI:VA;0) 298.15 +GFCCTI; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,S:VA;0) 298.15 +105000+GHSERSS; 6000.00 N REF:0 !
PARAM G(FCC_A1,CR:C;0) 298.15 +GHSERCR+GHSERCC+1200-1.94*T; 6000.00
N REF:322 !
PARAM G(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 +77207-15.877*T+GFEECC+GHSERCC
+GPCFCC; 6000.00 N REF:190 !
PARAM G(FCC_A1,NB:C;0) 298.15 -136399+43.8135*T-5.497*T*LN(T)
+0.00173994*T**2+GHEXTNB+GHSERCC; 6000.00 N REF:257 !
PARAM G(FCC_A1,NI:C;0) 298.15 +GHSERNI+GHSERCC+62000-7.6*T; 6000.00
N REF:322 !
PARAM G(FCC_A1,SI:C;0) 298.15 +GHSERSI+GHSERCC-20510+38.7*T; 6000.00 N
REF:98 !
PARAM G(FCC_A1,TI:C;0) 298.15 -182000+43.841*T-5.06254*T*LN(T)
+0.0036942*T**2+GHSERCC+GHSERTI; 6000.00 N REF:44 !

\$-----
PARAM TC(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -1109;;;N 89DIN !
PARAM TC(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -201; 6000.00 N REF:281 !
PARAM TC(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 633;;;N 89DIN !
PARAM TC(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 -201; 6000.00 N REF:190 !
PARAM TC(FCC_A1,NI:C;0) 298.15 633; 6000.00 N REF:71 !
PARAM TC(FCC_A1,AL,NI:VA;0) 298.15 -1112;;;N 95DUP3 !
PARAM TC(FCC_A1,AL,NI:VA;1) 298.15 1745;;;N 95DUP3 !
PARAM TC(FCC_A1,CR,NI:VA;0) 298.15 -3605;;;N 86DIN !
PARAM TC(FCC_A1,FE,NI:VA;0) 298.15 2133; 6000.00 N REF:158 !
PARAM TC(FCC_A1,FE,NI:VA;1) 298.15 -682; 6000.00 N REF:158 !
PARAM TC(FCC_A1,CR,NI:C;0) 298.14 3605; 3000.00 N REF:175 !

\$-----
PARAM BMAGN(FCC_A1,CR:VA;0) 298.15 -2.46;;;N 89DIN !
PARAM BMAGN(FCC_A1,NI:VA;0) 298.15 .52;;;N 89DIN !
PARAM BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -2.1; 6000.00 N REF:281 !
PARAM BMAGN(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 -2.1; 6000.00 N REF:190 !
PARAM BMAGN(FCC_A1,NI:C;0) 298.15 .52; 6000.00 N REF:71 !
PARAM BMAGN(FCC_A1,CR,NI:VA;0) 298.15 -1.91;;;N 86DIN !
PARAM BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;0) 298.15 9.55; 6000.00 N REF:158 !
PARAM BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;1) 298.15 7.23; 6000.00 N REF:158 !
PARAM BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;2) 298.15 5.93; 6000.00 N REF:158 !
PARAM BMAGN(FCC_A1,FE,NI:VA;3) 298.15 6.18; 6000.00 N REF:158 !

PARAM BMAGN(FCC_A1,CR,NI:C;0) 298.14 -1.91; 3000.00 N REF:175 !

\$-----
PARAM L(FCC_A1,AL,CR:VA;0) 298.15 -45900+6*T;;;N 91SAU1 !
PARAM L(FCC_A1,AL,NI:VA;0) 298.15 -162407.75+16.212965*T;;;N 95DUP3 !
PARAM L(FCC_A1,AL,NI:VA;1) 298.15 +73417.798-34.914168*T;;;N 95DUP3 !
PARAM L(FCC_A1,AL,NI:VA;2) 298.15 +33471.014-9.8373558*T;;;N 95DUP3 !
PARAM L(FCC_A1,AL,NI:VA;3) 298.15 -30758.01+10.25267*T;;;N 95DUP3 !
PARAM L(FCC_A1,CR,NI:VA;0) 298.15 +8030-12.8801*T;;;N 91LEE !
PARAM L(FCC_A1,CR,NI:VA;1) 298.15 +33080-16.0362*T;;;N 91LEE !
PARAM L(FCC_A1,AL,CR,NI:VA;0) 298.15 30300;;;N 99DUP6 !
PARAM L(FCC_A1,CR,FE:C;0) 298.15 -74319+3.2353*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(FCC_A1,CR,NI:C;0) 298.15 -125935+95*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(FCC_A1,CR:C,VA;0) 298.15 -11977+6.8194*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(FCC_A1,FE,NI:C;0) 298.15 +49074-7.32*T; 6000.00 N REF:192 !
PARAM L(FCC_A1,FE,NI:C;1) 298.15 -25800; 6000.00 N REF:192 !
PARAM L(FCC_A1,FE,SI:C;0) 298.15 +143220+39.31*T; 6000.00 N REF:99 !
PARAM L(FCC_A1,FE,SI:C;1) 298.15 -216321; 6000.00 N REF:99 !
PARAM L(FCC_A1,FE:C,VA;0) 298.15 -34671; 6000.00 N REF:190 !
PARAM L(FCC_A1,NI:C,VA;0) 298.15 -14902+7.5*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(FCC_A1,AL,FE:VA;0) 298.15 -76066.1+18.6758*T; 6000.0 N REF:287 !
PARAM L(FCC_A1,AL,FE:VA;1) 298.15 +21167.4+1.3398*T; 6000.00 N REF:287 !
PARAM L(FCC_A1,AL,SI:VA;0) 298.14 -3749.9-2.58962*T; 2000.00 N REF:247 !
PARAM L(FCC_A1,CR,FE:VA;0) 298.15 +10833-7.477*T; 6000.00 N REF:107 !
PARAM L(FCC_A1,CR,FE:VA;1) 298.15 1410; 6000.00 N REF:107 !
PARAM L(FCC_A1,CR,FE,NI:VA;0) 298.15 +16580-9.783*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(FCC_A1,CR,SI:VA;0) 298.15 -122850+9.85457*T; 6000.00 N REF:58 !
PARAM L(FCC_A1,CR,SI:VA;1) 298.15 -49502+13.76967*T; 6000.00 N REF:58 !
PARAM L(FCC_A1,FE,NI:VA;0) 298.15 -12054.355+3.27413*T; 6000.00 N REF:158 !
PARAM L(FCC_A1,FE,NI:VA;1) 298.15 +11082.1315-4.45077*T; 6000.00 N REF:158

!
PARAM L(FCC_A1,FE,NI:VA;2) 298.15 -725.805174; 6000.00 N REF:158 !
PARAM L(FCC_A1,FE,SI:VA;0) 298.15 -125248+41.116*T; 6000.00 N REF:98 !
PARAM L(FCC_A1,FE,SI:VA;1) 298.15 -142708; 6000.00 N REF:98 !
PARAM L(FCC_A1,FE,SI:VA;2) 298.15 89907; 6000.00 N REF:98 !
PARAM L(FCC_A1,FE,S:VA;0) 298.15 -108733-18*T; 6000.00 N REF:0 !
PARAM L(FCC_A1,FE,NB:C,VA;0) 298.15 -40000; 6000.00 N REF:264 !
PARAM L(FCC_A1,NB:C,VA;0) 298.15 -98823+11.525*T; 6000.00 N REF:257 !
PARAM L(FCC_A1,TI:C,VA;0) 298.15 -75800; 6000.00 N REF:44 !
PARAM L(FCC_A1,TI:C,VA;1) 298.15 -76000; 6000.00 N REF:44 !
PARAM L(FCC_A1,AL,TI:VA;0) 298.15 -128970+39*T; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(FCC_A1,AL,TI:VA;1) 298.15 -5000; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(FCC_A1,AL,TI:VA;2) 298.15 20000; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(FCC_A1,FE,NB:VA;0) 298.15 -4784; 6000.00 N REF:264 !
PARAM L(FCC_A1,FE,TI:VA;0) 298.15 -49400+5*T; 6000.00 N REF:156 !

\$-----
\$ Parâmetros do banco de dados ALL.TDB

\$-----

PARAM G(FCC_A1,AL,NI,TI:VA;0) 298.15 77090; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,AL,NI,TI:VA;2) 298.15 -250830; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,CR,TI:VA;0) 298.15 32000; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,NI,TI:VA;0) 298.15 -123085+30*T; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,NI,TI:VA;1) 298.15 -66000; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,NI,TI:VA;2) 298.15 +22500-9.5*T; 6000.00 N !

\$Parâmetros otimizados/incluídos

PARAM G(FCC_A1,AL:C;0) 298.15 +GHSERAL +GHSERCC +80*T,,, N TCFE !
PARAM G(FCC_A1,AL:C,VA;0) 298.15 +80*T,,, N TCFE !

\$-----

PHASE BCC_A2 %B 2 1 3 !

CONST BCC_A2 :AL,CR%,FE%,NI,NB%,S,SI,TI%,VA : C,VA% : !

PARAM G(BCC_A2,AL:VA;0) 298.15 +GBCCAL,,,N 91DIN !
PARAM G(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 +GHSERCR+GPCRBCC,,,N 91DIN !
PARAM G(BCC_A2,NB:VA;0) 298.15 +GHSEARNB; 6000.00 N REF:283 !
PARAM G(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 +GBCCNI,,,N 91DIN !
PARAM G(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +GHSERFE+GPFEBCC; 6000.00 N REF:283 !
PARAM G(BCC_A2,SI:VA;0) 298.14 +GSIBCC; 3.60000E+03 N REF:283 !
PARAM G(BCC_A2,S:VA;0) 298.15 +105000+GHSEARSS; 6000.00 N REF:0 !
PARAM G(BCC_A2,TI:VA;0) 298.14 -1272.064+134.78618*T-25.5768*T*LN(T)
-6.63845E-04*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T*(-1); 1155.00 Y +6667.385
+105.438379*T-22.3771*T*LN(T)+0.00121707*T**2-8.4534E-07*T**3
-2002750*T*(-1); 1941.00 Y +26483.26-182.354471*T+19.0900905*T*LN(T)
-0.02200832*T**2+1.228863E-06*T**3+1400501*T*(-1); 4000.00 N REF:283 !
PARAM G(BCC_A2,CR:C;0) 298.15 +GHSERCR+3*GHSERCC+GPCRBCC
+3*GPCGRA+416000; 6000.00 N REF:101 !
PARAM G(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 +322050+75.667*T+GHSERFE+GPFEBCC
+3*GHSERCC+3*GPCGRA; 6000.00 N REF:190 !
PARAM G(BCC_A2,NB:C;0) 298.15 +313790-50*T+GHSEARNB+3*GHSERCC;
6000.00 N REF:257 !
PARAM G(BCC_A2,NI:C;0) 298.15 +400000-100*T+GHSEARNI+3*GHSERCC;
6000.00 N REF:71 !
PARAM G(BCC_A2,SI:C;0) 298.15 +322050-75.667*T+GSIBCC+3*GHSERCC
+3*GPCGRA; 6000.00 N REF:98 !
PARAM G(BCC_A2,TI:C;0) 298.14 +GHSERTI+3*GHSERCC+29981; 4000.0 N
REF:44 !

\$-----

PARAM TC(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -311.5,,,N 89DIN !
PARAM TC(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 575,,,N 89DIN !
PARAM TC(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 1043; 6000.00 N REF:281 !
PARAM TC(BCC_A2,CR:C;0) 298.15 -311.5; 6000.00 N REF:101 !
PARAM TC(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 1043; 6000.00 N REF:190 !
PARAM TC(BCC_A2,NI:C;0) 298.15 575; 6000.00 N REF:71 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,FE:C;0) 298.15 1650; 6000.00 N REF:102 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,FE:C;1) 298.15 550; 6000.00 N REF:102 !

PARAM TC(BCC_A2,CR,NI:C;0) 298.14 2373; 3000.00 N REF:175 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,NI:C;1) 298.14 617; 3000.00 N REF:175 !
PARAM TC(BCC_A2,AL,FE:VA;1) 298.15 +8*ETCALFE; 6000.00 N REF:287 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 1650; 6000.00 N REF:107 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,FE:VA;1) 298.15 550; 6000.00 N REF:107 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,NI:VA;0) 298.15 2373; 6000.00 N REF:162 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,NI:VA;1) 298.15 617; 6000.00 N REF:162 !
PARAM TC(BCC_A2,FE,SI:VA;1) 298.15 +8*ETCFESI; 6000.00 N REF:98 !
PARAM TC(BCC_A2,CR,NI:VA;0) 298.15 2373;,,N 86DIN !
PARAM TC(BCC_A2,CR,NI:VA;1) 298.15 617;,,N 86DIN !
\$-----
PARAM BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -0.008;,,N 89DIN !
PARAM BMAGN(BCC_A2,NI:VA;0) 298.15 0.85;,,N 89DIN !
PARAM BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 2.22; 6000.00 N REF:281 !
PARAM BMAGN(BCC_A2,CR:C;0) 298.15 -.008; 6000.00 N REF:101 !
PARAM BMAGN(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 2.22; 6000.00 N REF:190 !
PARAM BMAGN(BCC_A2,NI:C;0) 298.15 .85; 6000.00 N REF:71 !
PARAM BMAGN(BCC_A2,CR,FE:C;0) 298.15 -.85; 6000.00 N REF:102 !
PARAM BMAGN(BCC_A2,CR,NI:C;0) 298.14 4; 3000.00 N REF:175 !
PARAM BMAGN(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 -.85; 6000.00 N REF:107 !
PARAM BMAGN(BCC_A2,CR,NI:VA;0) 298.15 4.0;,,N 86DIN !
\$-----
PARAM L(BCC_A2,AL,VA:VA;0) 298.15 B2ALVA+LB2ALVA;,,N 99DUP !
PARAM L(BCC_A2,AL,FE:VA;0) 298.15 +4*LALFEB0-4*ALFEW1; 6000.00 N REF:287
!
PARAM L(BCC_A2,AL,FE:VA;1) 298.15 +8*LALFEB1; 6000.00 N REF:287 !
PARAM L(BCC_A2,AL,TI:VA;0) 298.15 -128500+39*T; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(BCC_A2,AL,TI:VA;1) 298.15 6000; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(BCC_A2,AL,TI:VA;2) 298.15 21200; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(BCC_A2,CR,VA:VA;0) 298.15 100000;,,N 99DUP6 !
PARAM L(BCC_A2,NI,VA:VA;0) 298.15 B2NIVA+LB2NIVA;,,N 99DUP !
PARAM L(BCC_A2,AL,NI:VA;0) 298.15 B2ALNI+LB2ALNI;,,N 99DUP !
PARAM L(BCC_A2,AL,CR:VA;0) 298.15 -54900+10*T;,,N 91SAU1 !
PARAM L(BCC_A2,CR,NI:VA;0) 298.15 +17170-11.8199*T;,,N 91LEE !
PARAM L(BCC_A2,CR,NI:VA;1) 298.15 +34418-11.8577*T;,,N 91LEE !
PARAM L(BCC_A2,CR:C,VA;0) 298.15 -190*T; 6000.00 N REF:101 !
PARAM L(BCC_A2,FE,NI:C;0) 298.15 -956.63-1.28726*T; 6000.0 N REF:192 !
PARAM L(BCC_A2,FE,NI:C;1) 298.15 +1789.03-1.92912*T; 6000.0 N REF:192 !
PARAM L(BCC_A2,FE,SI:C;0) 298.15 78866; 6000.00 N REF:99 !
PARAM L(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 298.15 +20500-9.68*T; 6000.00 N REF:107 !
PARAM L(BCC_A2,CR,FE:C;0) 298.15 -1250000+667.7*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(BCC_A2,CR,FE,NI:VA;0) 298.15 -2673+2.0415*T; 6000.0 N REF:322 !
PARAM L(BCC_A2,CR,SI:VA;0) 298.15 -102850.19+9.85457*T; 6000.00 N REF:90 !
PARAM L(BCC_A2,CR,SI:VA;1) 298.15 -49502.35+13.76967*T; 6000.00 N REF:90 !
PARAM L(BCC_A2,FE,NI:VA;0) 298.15 -956.63-1.28726*T; 6000.00 N REF:158 !
PARAM L(BCC_A2,FE,NI:VA;1) 298.15 +1789.03-1.92912*T; 6000.0 N REF:158 !
PARAM L(BCC_A2,FE,S:VA;0) 298.15 -119675-18.7201*T; 6000.00 N REF:0 !

PARAM L(BCC_A2,FE,SI:VA;0) 298.15 +4*L0BCC-4*FESIW1; 6000.00 N REF:98 !
 PARAM L(BCC_A2,FE,SI:VA;1) 298.15 +8*L1BCC; 6000.00 N REF:98 !
 PARAM L(BCC_A2,FE,SI:VA;2) 298.15 +16*L2BCC; 6000.00 N REF:98 !
 PARAM L(BCC_A2,AL,CR,NI:VA;0) 298.15 +42500,,,N 99DUP6 !
 PARAM L(BCC_A2,FE:C,VA;0) 298.15 -190*T; 6000.00 N REF:190 !
 PARAM L(BCC_A2,AL,NI,TI:VA;0) 298.15 -95720; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,AL,NI,TI:VA;1) 298.15 -95720; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,AL,NI,TI:VA;2) 298.15 -95720; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,CR,TI:VA;0) 298.15 19100; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,CR,TI:VA;1) 298.15 5500; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,CR,TI:VA;2) 298.15 1750; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,NI,TI:VA;0) 298.15 -118500+30*T; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,NI,TI:VA;1) 298.15 -40000; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,NB:C,VA;0) 298.15 -452303; 6000.00 N REF:257 !
 PARAM L(BCC_A2,TI:C,VA;0) 298.15 -687000+166*T; 6000.00 N REF:44 !
 PARAM G(BCC_A2,FE,NB:VA;0) 298.15 -4400+6.333*T; 6000.00 N REF:264 !
 PARAM G(BCC_A2,FE,TI:VA;0) 298.15 -58000+17.2*T; 6000.00 N REF:156 !
 PARAM G(BCC_A2,FE,TI:VA;1) 298.15 -9670; 6000.00 N REF:156 !
 PARAM G(BCC_A2,SI,TI:VA;0) 298.15 -248595.5+45.0677*T; 6000.00 N REF:242 !

\$-----
 PHASE HCP_A3 %AU 2 1 .5 > This is also the M2C carbide and M2N nitride !
 CONST HCP_A3 :AL,CR,FE,NB,NI,SI,TI% : C,VA% : !

PARAM G(HCP_A3,AL:VA;0) 298.15 +GHCPAL,,,N 91DIN !
 PARAM G(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 +GHPCPCR,,,N 91DIN !
 PARAM G(HCP_A3,NI:VA;0) 298.15 +GHCPNI,,,N 91DIN !
 PARAM G(HCP_A3,NB:VA;0) 298.15 +10000+2.4*T+GHEXTNB; 6000.00 N REF:283 !
 PARAM G(HCP_A3,FE:VA;0) 298.14 -3705.78+12.591*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2
 +GHSEFE+GPFHCP; 1811.00 Y -3957.199+5.24951*T+4.9251E+30*T**(-9)
 +GHSEFE+GPFHCP; 6000.00 N REF:283 !
 PARAM G(HCP_A3,SI:VA;0) 298.14 +49200-20.8*T+GHSERSI; 3600.0 N REF:283 !
 PARAM G(HCP_A3,TI:VA;0) 298.14 +GHSERTI; 4000.00 N REF:283 !
 PARAM G(HCP_A3,CR:C;0) 298.15 +GHSERCR+.5*GHSERCC-18504+9.4173*T
 -2.4997*T*LN(T)+0.001386*T**2; 6000.00 N REF:322 !
 PARAM G(HCP_A3,FE:C;0) 298.15 +52905-11.9075*T+GFEEFCC+0.5*GHSERCC
 +GPCFCC; 6000.00 N REF:190 !
 PARAM G(HCP_A3,NB:C;0) 298.15 -98671+29.362*T-3.5148*T*LN(T)
 +0.00138537*T**2+GHEXTNB+.5*GHSERCC; 6000.00 N REF:257 !
 PARAM G(HCP_A3,NI:C;0) 298.15 +34796+2.665*T+GHSERNI+0.5*GHSERCC;
 6000.00 N REF:26 !
 PARAM G(HCP_A3,TI:C;0) 298.15 +GHSERTI+.5*GHSERCC+12400+7.84*T;
 6000.00 N REF:44 !

\$-----
 PARAM TC(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -1109,,,N 89DIN !
 PARAM TC(HCP_A3,NI:VA;0) 298.15 633,,,N 86FER1 !
 PARAM TC(HCP_A3,AL,NI:VA;0) 298.15 -1112,,,N 95DUP8 !
 PARAM TC(HCP_A3,AL,NI:VA;1) 298.15 1745,,,N 95DUP8 !

PARAM TC(HCP_A3,CR,NI:VA;0) 298.15 -3605;,,N 95DUP6 !

\$-----
PARAM BMAGN(HCP_A3,CR:VA;0) 298.15 -2.46;,,N 89DIN !
PARAM BMAGN(HCP_A3,NI:VA;0) 298.15 .52;,,N 86FER1 !
PARAM BMAGN(HCP_A3,CR,NI:VA;0) 298.15 -1.91;,,N 95DUP6 !
PARAM BMAGN(HCP_A3,NI:C;0) 298.15 .52; 6000.00 N REF:26 !

\$-----
PARAM L(HCP_A3,AL,NI:VA;0) 298.15 -162407.75+16.212965*T;,,N 95DUP8 !
PARAM L(HCP_A3,AL,NI:VA;1) 298.15 +73417.798-34.914168*T;,,N 95DUP8 !
PARAM L(HCP_A3,AL,NI:VA;2) 298.15 +33471.014-9.8373558*T;,,N 95DUP8 !
PARAM L(HCP_A3,AL,NI:VA;3) 298.15 -30758.01+10.25267*T;,,N 95DUP8 !
PARAM L(HCP_A3,CR,NI:VA;0) 298.15 50000;,,N 95DUP6 !
PARAM L(HCP_A3,CR:C,VA;0) 298.15 4165; 6000.00 N REF:207 !
PARAM L(HCP_A3,FE,NI:C;0) 298.15 +49074-7.32*T; 6000.00 N REF:192 !
PARAM L(HCP_A3,FE,NI:C;1) 298.15 -25800; 6000.00 N REF:192 !
PARAM L(HCP_A3,FE:C,VA;0) 298.15 -22126; 6000.00 N REF:319 !
PARAM L(HCP_A3,CR,FE:VA;0) 298.15 +10833-7.477*T; 6000.00 N REF:126 !
PARAM L(HCP_A3,FE,NI:VA;0) 298.15 -12054.355+3.27413*T; 6000.00 N REF:158 !
PARAM L(HCP_A3,FE,NI:VA;1) 298.15 +11082-4.45077*T; 6000.00 N REF:158 !
PARAM L(HCP_A3,FE,NI:VA;2) 298.15 -725.8; 6000.00 N REF:158 !
PARAM L(HCP_A3,FE,SI:VA;0) 298.15 -123468+41.116*T; 6000.00 N REF:42 !
PARAM L(HCP_A3,FE,SI:VA;1) 298.15 -142708; 6000.00 N REF:42 !
PARAM L(HCP_A3,FE,SI:VA;2) 298.15 89907; 6000.00 N REF:42 !
PARAM G(HCP_A3,FE,NB:C,VA;0) 298.15 -20000; 6000.00 N REF:264 !
PARAM G(HCP_A3,NB:C,VA;0) 298.15 +14389-5.26*T; 6000.00 N REF:257 !
PARAM G(HCP_A3,TI:C,VA;0) 298.15 -99726-14.389*T; 6000.00 N REF:44 !
PARAM G(HCP_A3,AL,TI:VA;0) 298.15 -133500+39*T; 6000.00 N REF:293 !
PARAM G(HCP_A3,AL,TI:VA;1) 298.15 750; 6000.00 N REF:293 !
PARAM G(HCP_A3,AL,TI:VA;2) 298.15 17500; 6000.00 N REF:293 !
PARAM G(HCP_A3,FE,NB:VA;0) 298.15 -4784; 6000.00 N REF:264 !
PARAM G(HCP_A3,FE,TI:VA;0) 298.15 +15000-5.66*T; 6000.00 N REF:156 !

\$-----
\$ Parâmetros do banco de dados ALL TDB
PARAM L(HCP_A3,CR,TI:VA;0) 298.15 +32500; 6000.00 N !
PARAM L(HCP_A3,NI,TI:VA;0) 298.15 -26300+10*T; 6000.00 N !

\$-----
PHASE BCC_B2 %BCFW 3.5.5 3 !
CONST BCC_B2 :AL,CR,FE%,NB,NI%,S,SI,TI%,VA :
AL%,CR,FE,NB,NI,S,SI%,TI,VA : C,VA : !

PARAM G(BCC_B2,AL:VA:VA;0) 298.15 .5*B2ALVA-.5*LB2ALVA;,,N 99DUP !
PARAM G(BCC_B2,VA:AL:VA;0) 298.15 .5*B2ALVA-.5*LB2ALVA;,,N 99DUP !
PARAM G(BCC_B2,CR:VA:VA;0) 298.15 0;,,N 99DUP6 !
PARAM G(BCC_B2,VA:CR:VA;0) 298.15 0;,,N 99DUP6 !
PARAM G(BCC_B2,VA:NI:VA;0) 298.15 .5*B2NIVA-.5*LB2NIVA;,,N 99DUP !
PARAM G(BCC_B2,NI:VA:VA;0) 298.15 .5*B2NIVA-.5*LB2NIVA;,,N 99DUP !
PARAM G(BCC_B2,AL:CR:VA;0) 298.15 -2000;,,N 99DUP6 !

PARAM G(BCC_B2,CR:AL:VA;0) 298.15 -2000;;;N 99DUP6 !
 PARAM G(BCC_B2,AL:NI:VA;0) 298.15 .5*B2ALNI-.5*LB2ALNI;;;N 99DUP !
 PARAM G(BCC_B2,NI:AL:VA;0) 298.15 .5*B2ALNI-.5*LB2ALNI;;;N 99DUP !
 PARAM G(BCC_B2,CR:NI:VA;0) 298.15 4000;;;N 99DUP6 !
 PARAM G(BCC_B2,NI:CR:VA;0) 298.15 4000;;;N 99DUP6 !
 PARAM G(BCC_B2,FE:AL:VA;0) 298.15 -2*ALFEW1; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM G(BCC_B2,AL:FE:VA;0) 298.15 -2*ALFEW1; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM G(BCC_B2,SI:FE:VA;0) 298.15 -2*FESIW1; 6000.00 N REF:98 !
 PARAM G(BCC_B2,FE:SI:VA;0) 298.15 -2*FESIW1; 6000.00 N REF:98 !

\$-----

\$ Parâmetros do banco de dados ALL.TDB

\$-----

PARAM G(BCC_B2,TI:AL:VA;0) 298.15 +GBCCAL+GBCCTI; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:CR:VA;0) 298.15 +GBCCTI+GHSERCR; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:NI:VA;0) 298.15 -67800+6.46*T+GHSERNI+GHSERTI;
 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,AL:TI:VA;0) 298.15 +GBCCAL+GBCCTI; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,CR:TI:VA;0) 298.15 +GBCCTI+GHSERCR; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI:TI:VA;0) 298.15 -67800+6.46*T+GHSERNI+GHSERTI;
 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:TI:VA;0) 298.15 +2*GBCCTI; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,VA:TI:VA;0) 298.15 +60000+GHSERTI; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:VA:VA;0) 298.15 +60000+GHSERTI; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI,TI:AL:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI:AL,TI:VA;0) 298.15 -75846+29.7*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI:AL,TI:VA;1) 298.15 -1020; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,VA:AL,TI:VA;0) 298.15 -75846+29.7*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,VA:AL,TI:VA;1) 298.15 -1020; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,CR,TI:CR:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,CR:CR,TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI,VA:CR:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:CR,TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:CR,VA:VA;0) 298.15 200000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,AL,TI:NI:VA;0) 298.15 -75846+29.7*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,AL,TI:NI:VA;1) 298.15 -1020; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,AL:NI,TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI,TI:NI:VA;0) 298.15 -103000+32*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI,TI:NI:VA;2) 298.15 23000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI:NI,TI:VA;0) 298.15 -103000+32*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI:NI,TI:VA;2) 298.15 23000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:NI,VA:VA;0) 298.15 -58640+16*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:NI,TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,VA:NI,TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,AL,NI:TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,CR,TI:TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,CR,VA:TI:VA;0) 298.15 200000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,CR:TI,VA:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !

PARAM G(BCC_B2,NI,VA:TI:VA;0) 298.15 -58640+16*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI,TI:TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI,VA:TI:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,TI:TI,VA:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,AL,TI:VA:VA;0) 298.15 -75846+29.7*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,AL,TI:VA:VA;1) 298.15 -1020; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_B2,NI,TI:VA:VA;0) 298.15 100000; 6000.00 N !

\$-----

PHASE FCC_L12 %ADG 3.75 .25 1 !
 CONST FCC_L12 :AL,CR,FE,NB,NI%,S,SI,TI :
 AL%,CR,FE%,NB,NI,S,SI,TI : C,VA : !

PARAM G(FCC_L12,CR:AL:VA;0) 298.15 +ALCR3,,, N 99DUP6 !
 PARAM G(FCC_L12,AL:CR:VA;0) 298.15 +AL3CR,,, N 99DUP6 !
 PARAM G(FCC_L12,NI:AL:VA;0) 298.15 +ALNI3,,,N 99DUP3 !
 PARAM G(FCC_L12,AL:NI:VA;0) 298.15 +AL3NI,,,N 99DUP3 !
 PARAM G(FCC_L12,NI:CR:VA;0) 298.15 +CRNI3,,, N 99DUP6 !
 PARAM G(FCC_L12,CR:NI:VA;0) 298.15 +CR3NI,,, N 99DUP6 !

\$-----

PARAM L(FCC_L12,AL,CR:AL:VA;0) 298.15 -1.5*ALCR3+1.5*AL2CR2+1.5*AL3CR,,,N
 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,CR:CR:VA;0) 298.15 +1.5*ALCR3+1.5*AL2CR2-1.5*AL3CR,,,
 N 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,CR:AL:VA;1) 298.15 +0.5*ALCR3-1.5*AL2CR2+1.5*AL3CR,,,N
 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,CR:CR:VA;1) 298.15 -1.5*ALCR3+1.5*AL2CR2-0.5*AL3CR,,,N
 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,NI:AL:VA;0) 298.15 -1.5*ALNI3+1.5*AL2NI2+1.5*AL3NI,,,N
 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,NI:NI:VA;0) 298.15 +1.5*ALNI3+1.5*AL2NI2-1.5*AL3NI,,,N
 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,NI:AL:VA;1) 298.15 +0.5*ALNI3-1.5*AL2NI2+1.5*AL3NI,,,N
 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,NI:NI:VA;1) 298.15 -1.5*ALNI3+1.5*AL2NI2-0.5*AL3NI,,,N
 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,CR,NI:CR:VA;0) 298.15 -1.5*CRNI3+1.5*CR2NI2+1.5*CR3NI,,,N
 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,CR,NI:NI:VA;0) 298.15 +1.5*CRNI3+1.5*CR2NI2-1.5*CR3NI,,,N
 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,CR,NI:CR:VA;1) 298.15 +0.5*CRNI3-1.5*CR2NI2+1.5*CR3NI,,,N
 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,CR,NI:NI:VA;1) 298.15 -1.5*CRNI3+1.5*CR2NI2-0.5*CR3NI,,,N
 99DUP6 !

\$-----

PARAM L(FCC_L12,*:AL,CR:VA;0) 298.15 +L04ALCR,,,N 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,*:AL,CR:VA;1) 298.15 +L14ALCR,,,N 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,CR:*:VA;0) 298.15 +3*L04ALCR,,,N 99DUP6 !

PARAM L(FCC_L12,AL,CR:*.VA;1) 298.15 +3*L14ALCR;,,N 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,*.AL,NI:VA;0) 298.15 +L04ALNI;,,N 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,*.AL,NI:VA;1) 298.15 +L14ALNI;,,N 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,NI:*.VA;0) 298.15 +3*L04ALNI;,,N 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,AL,NI:*.VA;1) 298.15 +3*L14ALNI;,,N 99DUP3 !
 PARAM L(FCC_L12,*.CR,NI:VA;0) 298.15 +L04CRNI;,,N 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,*.CR,NI:VA;1) 298.15 +L14CRNI;,,N 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,CR,NI:*.VA;0) 298.15 +3*L04CRNI;,,N 99DUP6 !
 PARAM L(FCC_L12,CR,NI:*.VA;1) 298.15 +3*L14CRNI;,,N 99DUP6 !

\$-----
 PARA L(FCC_L12,AL,CR,NI:AL:VA;0) 298.15 -1.5*ALCRNI2-1.5*ALCR2NI+ALCR3
 +ALNI3+6*AL2CRNI-1.5*AL2CR2-1.5*AL2NI2-1.5*AL3CR-1.5*AL3NI;,,N
 99DUP6 !
 PARA L(FCC_L12,AL,CR,NI:CR:VA;0) 298.15 -1.5*ALCRNI2+6*ALCR2NI-1.5*ALCR3
 -1.5*AL2CRNI-1.5*AL2CR2+AL3CR+CRNI3-1.5*CR2NI2-1.5*CR3NI;,,N 99DUP6
 !
 PARA L(FCC_L12,AL,CR,NI:NI:VA;0) 298.15 +6*ALCRNI2-1.5*ALCR2NI-1.5*ALNI3
 -1.5*AL2CRNI-1.5*AL2NI2+AL3NI-1.5*CRNI3-1.5*CR2NI2+CR3NI;,,N 99DUP6 !
 PARA L(FCC_L12,AL,CR,NI:VA;0) 298.15 +1.5*ALCR2NI+1.5*AL2CRNI-1.5*AL3NI
 -1.5*CR3NI;,,N 99DUP6 !
 PARA L(FCC_L12,AL,NI:CR:VA;0) 298.15 +1.5*ALCRNI2+1.5*AL2CRNI-1.5*AL3CR
 -1.5*CRNI3;,,N 99DUP6 !
 PARA L(FCC_L12,CR,NI:AL:VA;0) 298.15 +1.5*ALCRNI2+1.5*ALCR2NI-1.5*ALCR3
 -1.5*ALNI3;,,N 99DUP6 !
 PARA L(FCC_L12,AL,CR,NI:VA;1) 298.15 -1.5*ALCR2NI+1.5*AL2CRNI-0.5*AL3NI
 +0.5*CR3NI;,,N 99DUP6 !
 PARA L(FCC_L12,AL,NI:CR:VA;1) 298.15 -1.5*ALCRNI2+1.5*AL2CRNI-0.5*AL3CR
 +0.5*CRNI3;,,N 99DUP6 !
 PARA L(FCC_L12,CR,NI:AL:VA;1) 298.15 -1.5*ALCRNI2+1.5*ALCR2NI-0.5*ALCR3
 +0.5*ALNI3;,,N 99DUP6 !

\$-----
 \$ Parâmetros do banco de dados ALL.TDB

\$-----
 PARAM L(L12_FCC,TI:NI:VA;0) 298.15 +3*U1NITI+ANITI3; 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,NI:TI:VA;0) 298.15 +3*U1NITI; 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:AL:VA;0) 298.15 -1.5*AALNI2TI; 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:AL:VA;1) 298.15 -1.5*AALNI2TI; 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:AL:VA;2) 298.15 -1.5*AALNI2TI; 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:AL:VA;0) 298.15 -1.5*AALCRNI2-1.5*AALNI2TI;
 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:AL:VA;1) 298.15 -1.5*AALCRNI2-1.5*AALNI2TI;
 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:AL:VA;2) 298.15 -1.5*AALCRNI2-1.5*AALNI2TI;
 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,NI,TI:AL:VA;0) 298.15 +1.5*AALNI2TI+6*U1NITI; 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,NI,TI:AL:VA;1) 298.15 +1.5*AALNI2TI+3*U4NITI; 6000.00 N !
 PARAM L(L12_FCC,TI:AL,NI:VA;1) 298.15 +U4ALNI; 6000.00 N !

PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:CR:VA;0) 298.15 -1.5*AALCRNI2; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:CR:VA;1) 298.15 -1.5*AALCRNI2; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:CR:VA;2) 298.15 -1.5*AALCRNI2; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,NI,TI:CR:VA;0) 298.15 +6*U1NITI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,NI,TI:CR:VA;1) 298.15 +3*U4NITI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:NI:VA;0) 298.15 +6*AALNI2TI+ANITI3-1.5*ANI2TI2;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:NI:VA;1) 298.15 +6*AALNI2TI+ANITI3-1.5*ANI2TI2;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:NI:VA;2) 298.15 +6*AALNI2TI+ANITI3-1.5*ANI2TI2;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,CR,TI:NI:VA;0) 298.15 +ANITI3; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,CR,TI:NI:VA;1) 298.15 +ANITI3; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,CR,TI:NI:VA;2) 298.15 +ANITI3; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,TI:NI:VA;0) 298.15 -1.5*ANITI3; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,TI:NI:VA;1) 298.15 +.5*ANITI3; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:VA;1) 298.15 +U4NITI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:NI:VA;0) 298.15 +ANITI3-1.5*ANI2TI2; 6000.0 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:NI:VA;1) 298.15 +ANITI3-1.5*ANI2TI2; 6000.0 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:NI:VA;2) 298.15 +ANITI3-1.5*ANI2TI2; 6000.0 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,TI:NI:VA;0) 298.15 -1.5*ANITI3; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,TI:NI:VA;1) 298.15 +.5*ANITI3; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:VA;1) 298.15 +U4NITI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,NI,TI:NI:VA;0) 298.15 -1.5*ANITI3+1.5*ANI2TI2+6*U1NITI;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,NI,TI:NI:VA;1) 298.15 +.5*ANITI3-1.5*ANI2TI2+3*U4NITI;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,NI,NI,TI:VA;1) 298.15 +U4NITI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,TI:NI,TI:VA;1) 298.15 +U4NITI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,CR:TI:VA;0) 298.15 +6*U1ALCR; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,CR,NI:TI:VA;0) 298.15 -1.5*AALNI2TI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,CR,NI:TI:VA;1) 298.15 -1.5*AALNI2TI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,CR,NI:TI:VA;2) 298.15 -1.5*AALNI2TI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI:TI:VA;0) 298.15 +1.5*AALNI2TI+6*U1ALNI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI:TI:VA;1) 298.15 -1.5*AALNI2TI+3*U4ALNI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:TI:VA;0) 298.15 -1.5*AALNI2TI-1.5*ANITI3-1.5*ANI2TI2;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:TI:VA;1) 298.15 -1.5*AALNI2TI-1.5*ANITI3-1.5*ANI2TI2;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,AL,NI,TI:TI:VA;2) 298.15 -1.5*AALNI2TI-1.5*ANITI3-1.5*ANI2TI2;
6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI:TI:VA;0) 298.15 +6*U1CRNI; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:TI:VA;0) 298.15 -1.5*ANITI3-1.5*ANI2TI2; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:TI:VA;1) 298.15 -1.5*ANITI3-1.5*ANI2TI2; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,CR,NI,TI:TI:VA;2) 298.15 -1.5*ANITI3-1.5*ANI2TI2; 6000.00 N !
PARAM L(L12_FCC,NI,TI:TI:VA;0) 298.15 +1.5*ANITI3+1.5*ANI2TI2+6*U1NITI;
6000.00 N !

PARAM L(L12_FCC,NI,TI:TI:VA;1) 298.15 -1.5*ANIT13+1.5*ANI2TI2+3*U4NITI;
6000.00 N !

\$-----
\$ Parâmetros da fase Ti3Al do banco de dados SSOL

\$-----
PARAM L(L12_FCC,AL,TI:AL:VA;0) 298.15 -74300+25*T; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(L12_FCC,AL:AL,TI:VA;0) 298.15 -24742+8.325*T; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(L12_FCC,TI:AL,TI:VA;0) 298.15 +2664-.333*T; 6000.00 N REF:293 !
PARAM L(L12_FCC,AL,TI:TI:VA;0) 298.15 +8000-T; 6000.00 N REF:293 !

\$-----
\$ Teste dos parâmetros para o carbono - em otimização

\$-----
\$ FUN GALC 298.15 +GHSERAL +GHSERCC +80*T,,, N ALEXANDRE !
\$ FUN GCRC 298.15 +GHSERCR+GHSERCC +1200-1.94*T,,, N ALEXANDRE !
\$ FUN GNIC 298.15 +GHSERNI +GHSERCC +62000-7.6*T,,, N ALEXANDRE !

\$-----
\$PARAM L(FCC_L12,AL:AL:C;0) 298.15 +4*GALC +1E5,,,N ALEXANDRE !
\$PARAM L(FCC_L12,NI:NI:C;0) 298.15 +4*GNIC +1E5,,,N ALEXANDRE !
\$PARAM L(FCC_L12,CR:CR:C;0) 298.15 +4*GCRC +1E5,,,N ALEXANDRE !

\$-----
\$PARAM L(FCC_L12,AL:NI:C;0) 298.15 +3*GALC
\$ +1*GNIC,,,N ALEXANDRE !
\$PARAM L(FCC_L12,AL:CR:C;0) 298.15 +3*GALC
\$ +1*GCRC,,,N ALEXANDRE !
\$PARAM L(FCC_L12,CR:NI:C;0) 298.15 +3*GCRC
\$ +1*GNIC,,,N ALEXANDRE !
\$PARAM L(FCC_L12,NI:AL:C;0) 298.15 +3*GNIC
\$ +1*GALC,,,N ALEXANDRE !
\$PARAM L(FCC_L12,NI:CR:C;0) 298.15 +3*GNIC
\$ +1*GCRC,,,N ALEXANDRE !
\$PARAM L(FCC_L12,CR:AL:C;0) 298.15 +3*GCRC
\$ +1*GALC,,,N ALEXANDRE !

\$-----
PHASE SIGMA % 3 8 4 18 !
CONST SIGMA :FE,AL,NI,SI : CR : AL,CR%,FE,NI,SI : !

PARA G(SIGMA,AL:CR:AL;0) 298.15 +8*GHSERAL+4*GHSERCR+18*GBCCAL,,,N
99LEE !
PARA G(SIGMA,AL:CR:CR;0) 298.15 +8*GHSERAL+4*GHSERCR+18*GHSERCR,,,N
99LEE !
PARAM G(SIGMA,NI:CR:CR;0) 298.15 +8*GHSERNI+4*GHSERCR+18*GHSERCR
+221157-227*T,,,N 91LEE !
PARAM G(SIGMA,NI:CR:NI;0) 298.15 +8*GHSERNI+4*GHSERCR+18*GBCCNI
+175400,,,N 86GUS !
PARAM G(SIGMA,FE:CR:AL;0) 298.15 +8*GFEFCC+4*GHSERCR+18*GBCCAL
+UNASS; 6000.00 N REF:0 !
PARAM G(SIGMA,NI:CR:AL;0) 298.15 +8*GHSERNI+4*GHSERCR+18*GBCCAL

+UNASS; 6000.00 N REF:0!
 PARAM G(SIGMA,SI:CR:AL;0) 298.15 +8*GSIFCC+4*GHSECR+18*GBCCAL
 +UNASS; 6000.00 N REF:0!
 PARAM G(SIGMA,FE:CR:CR;0) 298.15 +8*GFEFCC+22*GHSECR+92300-95.96*T
 +GPSIG1; 6000.00 N REF:103!
 PARAM G(SIGMA,SI:CR:CR;0) 298.15 +8*GSIFCC+22*GHSECR-936752
 +396.3865*T; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,AL:CR:FE;0) 298.15 +8*GHSERAL+4*GHSECR+18*GHSEFE
 +UNASS; 6000.00 N REF:0!
 PARAM G(SIGMA,FE:CR:FE;0) 298.15 +8*GFEFCC+4*GHSECR+18*GHSEFE
 +GPSIG2+117300-95.96*T; 6000.00 N REF:103!
 PARAM G(SIGMA,NI:CR:FE;0) 298.15 +8*GHSEARNI+4*GHSECR+18*GHSEFE
 -50000; 6000.00 N REF:0!
 PARAM G(SIGMA,SI:CR:FE;0) 298.15 +8*GSIFCC+4*GHSECR+18*GHSEFE
 -479233; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,AL:CR:NI;0) 298.15 +8*GHSERAL+4*GHSECR+18*GBCCNI
 +UNASS; 6000.00 N REF:0!
 PARAM G(SIGMA,FE:CR:NI;0) 298.15 +8*GFEFCC+4*GHSECR+18*GBCCNI
 +175400; 6000.00 N REF:0!
 PARAM G(SIGMA,SI:CR:NI;0) 298.15 +8*GSIFCC+4*GHSECR+18*GBCCNI
 +3310580; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,AL:CR:SI;0) 298.15 +8*GHSERAL+4*GHSECR+18*GSIBCC
 +UNASS; 6000.00 N REF:0!
 PARAM G(SIGMA,FE:CR:SI;0) 298.15 +8*GFEFCC+4*GHSECR+18*GSIBCC;
 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,NI:CR:SI;0) 298.15 +8*GHSEARNI+4*GHSECR+18*GSIBCC;
 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,SI:CR:SI;0) 298.15 +8*GSIFCC+4*GHSECR+18*GSIBCC;
 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,FE,SI:CR:CR;0) 298.15 -367358; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,SI:CR:CR,FE;0) 298.15 -1800000; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,SI:CR:CR,NI;0) 298.15 -7733515; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,FE,SI:CR:FE;0) 298.15 -367358; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,NI,SI:CR:NI;0) 298.15 -447114; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,FE,SI:CR:SI;0) 298.15 -367358; 6000.00 N REF:325!
 PARAM G(SIGMA,NI,SI:CR:SI;0) 298.15 -447114; 6000.00 N REF:325!

\$-----
 PHASE AL11CR2 % 3 10 1 2!
 CONST AL11CR2 :AL : AL : CR : !

PARAM G(AL11CR2,AL:AL:CR;0) 298.15 +11*GHSERAL+2*GHSECR-175500
 +25.805*T,,,N 91SAU1 !

\$-----
 PHASE AL13CR2 % 2 13 2!
 CONST AL13CR2 :AL : CR : !

PARAM G(AL13CR2,AL:CR;0) 298.15 +13*GHSERAL+2*GHSECR-174405

+22.2*T,,,N 91SAU1 !

\$-----

PHASE AL4CR % 2 4 1 !
CONST AL4CR :AL : CR : !

PARAM G(AL4CR,AL:CR;0) 298.15 +4*GHSERAL+GHSECR-89025+19.05*T,,,N
91SAU1 !

\$-----

PHASE AL8CR5_H % 2 8 5 !
CONST AL8CR5_H :AL : CR : !

PARAM G(AL8CR5_H,AL:CR;0) 298.15 +8*GHSERAL+5*GHSECR-147732-
58.5*T,,,N 91SAU1 !

\$-----

PHASE AL8CR5_L % 2 8 5 !
CONST AL8CR5_L :AL : CR : !

PARAM G(AL8CR5_L,AL:CR;0) 298.15 +8*GHSERAL+5*GHSECR-229515,,,N
91SAU1 !

\$-----

PHASE AL9CR4_H % 2 9 4 !
CONST AL9CR4_H :AL : CR : !

PARAM G(AL9CR4_H,AL:CR;0) 298.15 +9*GHSERAL+4*GHSECR-134433
-56.16*T,,,N 91SAU1 !

\$-----

PHASE AL9CR4_L % 2 9 4 !
CONST AL9CR4_L :AL : CR : !

PARAM G(AL9CR4_L,AL:CR;0) 298.15 +9*GHSERAL+4*GHSECR-230750
+16.094*T,,,N 91SAU1 !

\$-----

PHASE ALCR2 % 2 1 2 !
CONST ALCR2 :AL : CR : !

PARAM G(ALCR2,AL:CR;0) 298.15 +GHSERAL+2*GHSECR-32700-8.79*T,,,N
91SAU1 !

\$-----

PHASE AL3NI1 % 2.75 .25 !
CONST AL3NI1 :AL : NI : !

PARAM G(AL3NI1,AL:NI;0) 298.15 -48483.73+12.29913*T+.75*GHSERAL
+0.25*GHSEJNI,,,N 95DUP3 !

\$-----

PHASE AL3NI2 % 3 3 2 1 !
CONST AL3NI2 :AL : AL,NI% : NI,VA% : !

PARAM G(AL3NI2,AL:AL:NI;0) 298.15 +5*GBCCAL+GBCCNI-39465.978+7.89525*T,,,N

N 95DUP3 !
 PARAM G(AL3NI2,AL:NI:NI;0) 298.15 +3*GBCCAL+3*GBCCNI-427191.9
 +79.21725*T;;;N 95DUP3 !
 PARAM G(AL3NI2,AL:AL:VA;0) 298.15 +5*GBCCAL+30000-3*T;;;N 95DUP3 !
 PARAM G(AL3NI2,AL:NI:VA;0) 298.15 +3*GBCCAL+2*GBCCNI-357725.92
 +68.322*T;;;N 95DUP3 !

 PARAM L(AL3NI2,AL:AL,NI:*;0) 298.15 -193484.18+131.79*T;;;N 95DUP3 !
 PARAM L(AL3NI2,AL:*:NI,VA;0) 298.15 -22001.7+7.0332*T;;;N 95DUP3 !
 \$-----
 PHASE AL3NI5 % 2 .375 .625 !
 CONST AL3NI5 :AL : NI : !

 PARAM G(AL3NI5,AL:NI;0) 298.15 +.375*GHSERAL+.625*GHSERNI-55507.7594
 +7.2648103*T;;;N 95DUP3 !
 \$-----
 PHASE AL13FE4 % 3 .6275 .235 .1375 !
 CONST AL13FE4 :AL : FE : AL,VA : !

 PARAM G(AL13FE4,AL:FE:AL;0) 298.15 -30714.4+7.44*T+0.765*GHSERAL
 +0.235*GHSERFE; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM G(AL13FE4,AL:FE:VA;0) 298.15 -27781.3+7.2566*T+0.6275*GHSERAL
 +0.235*GHSERFE; 6000.00 N REF:287 !
 \$-----
 PHASE AL2FE % 2 .663 .337 !
 CONST AL2FE :AL : FE : !

 PARAM G(AL2FE,AL:FE;0) 298.15 -32836.3+6.2501*T+.667*GHSERAL
 +0.333*GHSERFE; 6000.00 N REF:287 !
 \$-----
 PHASE AL5FE2 % 2 .714 .286 !
 CONST AL5FE2 :AL : FE : !

 PARAM G(AL5FE2,AL:FE;0) 298.15 -32653.7+6.99929*T+0.714*GHSERAL
 +0.286*GHSERFE; 6000.00 N REF:287 !
 \$-----
 PHASE AL5FE4 % 1 1.0 !
 CONST AL5FE4 :AL,FE : !

 PARAM G(AL5FE4,AL;0) 298.15 +2001.8+GBCCAL; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM G(AL5FE4,FE;0) 298.15 +5009.03+GHSERFE; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM G(AL5FE4,AL,FE;0) 298.15 -131649+29.4833*T; 6000.00 N REF:287 !
 PARAM G(AL5FE4,AL,FE;1) 298.15 -18619.5; 6000.00 N REF:287 !
 \$-----
 PHASE CEMENTITE % 2 3 1 !
 CONST CEMENTITE :CR,FE%,NB,NI : C : !

PARAM G(CEMENTITE,CR:C;0) 298.15 +3*GHSERCR+GHSERCC-48000-9.2888*T;
6000.00 N REF:322 !

PARAM G(CEMENTITE,FE:C;0) 298.15 +GFECM; 6000.00 N REF:190 !

PARAM G(CEMENTITE,NB:C;0) 298.15 -86000+3*GHSERNB+GHSERCC; 6000.00
N REF:264 !

PARAM G(CEMENTITE,NI:C;0) 298.15 +3*GHSERNI+GHSERCC+34700-20*T;
6000.00 N REF:71 !

PARAM G(CEMENTITE,CR,FE:C;0) 298.15 +25278-17.5*T; 6000.00 N REF:322 !

PARAM G(CEMENTITE,CR,FE,NI:C;0) 298.15 60000; 6000.00 N REF:322 !

PARAM G(CEMENTITE,CR,NI:C;0) 298.15 27898; 6000.00 N REF:322 !

PARAM G(CEMENTITE,FE,NI:C;0) 298.15 29400; 6000.00 N REF:192 !

\$-----

PHASE CR3SI % 2 3 1 !

CONST CR3SI :CR%,SI : CR,SI% : !

PARAM G(CR3SI,CR:CR;0) 298.15 +17008.82+4*T+4*GHSERCR; 6000.00 N REF:90
!

PARAM G(CR3SI,SI:CR;0) 298.15 +167008.8+4*T+GHSERCR+3*GHSERSI; 6000.00
N REF:90 !

PARAM G(CR3SI,CR:SI;0) 298.15 -125456.6+4*T+3*GHSERCR +GHSERSI; 6000.00
N REF:90 !

PARAM G(CR3SI,SI:SI;0) 298.15 +24543.3+4*T+4*GHSERSI; 6000.00 N REF:90 !

\$-----

PHASE CR5SI3 % 2 5 3 !

CONST CR5SI3 :CR : SI : !

PARAM G(CR5SI3,CR:SI;0) 298.15 -318953.76+1067.49776*T-182.57818*T*LN(T)
-.02391968*T**2-2.31728E-06*T**3; 6000.00 N REF:90 !

\$-----

PHASE CRSI % 2 1 1 !

CONST CRSI :CR : SI : !

PARAM G(CRSI,CR:SI;0) 298.15 -79041.68+311.75228*T-51.62865*T*LN(T)
-0.00447355*T**2+391330*T*(-1); 6000.00 N REF:90 !

\$-----

PHASE CRSI2 % 2 1 2 !

CONST CRSI2 :CR%,SI : CR,SI% : !

PARAM G(CRSI2,CR:CR;0) 298.15 +10000+10*T+3*GHSERCR; 6000.00 N REF:90 !

PARAM G(CRSI2,SI:CR;0) 298.15 +150000-T+2*GHSERCR+GHSERSI; 6000.00 N
REF:90 !

PARAM G(CRSI2,CR:SI;0) 298.15 -96793.65+333.25242*T-57.85575*T*LN(T)
-0.01322769*T**2-4.3203E-07*T**3; 6000.00 N REF:90 !

PARAM G(CRSI2,SI:SI;0) 298.15 +77711.85-15.05638*T+3*GHSERSI; 6000.00 N
REF:90 !

PARAM G(CRSI2,CR:CR,SI;0) 298.15 -57532.96+11.37201*T; 6000.00 N REF:90 !

PARAM G(CRSI2,SI:CR,SI;0) 298.15 -57532.96+11.37201*T; 6000.00 N REF:90 !

\$-----
PHASE FE1SI1 % 2.5 .5!
CONST FE1SI1 :FE:SI:!

PARAM G(FE1SI1,FE:SI;0) 298.15 +.5*GHSE $RFE+.5*GHSE$ $SRSI-36381+2.22*T;$
6000.00 N REF:98!

\$-----
PHASE FE2SI % 2.666667 .333333!
CONST FE2SI :FE:SI:!

PARAM G(FE2SI,FE:SI;0) 298.15 +.6666667*GHSE $RFE+0.3333333*GHSE$ $SRSI$
-23752-3.54*T; 6000.00 N REF:98!

\$-----
PHASE FE5SI3 % 2.625 .375!
CONST FE5SI3 :FE:SI:!

PARAM G(FE5SI3,FE:SI;0) 298.15 +.625*GHSE $RFE+.375*GHSE$ $SRSI-30143+.27*T;$
6000.00 N REF:98!

\$-----
PHASE FE8SI2C % 3 8 2 1!
CONST FE8SI2C :FE:SI:C:!

PARAM G(FE8SI2C,FE:SI:C;0) 298.15 +8*GHSE $RFE+2*GHSE$ $SRSI+GHSE$ RCC
-231047+5.566*T; 6000.00 N REF:99!

\$-----
PHASE FESI2_H % 2.3 .7!
CONST FESI2_H :FE:SI:!

PARAM G(FESI2_H,FE:SI;0) 298.15 +.3*GHSE $RFE+.7*GHSE$ $SRSI-19649-0.92*T;$
6000.00 N REF:98!

\$-----
PHASE FESI2_L % 2.333333 .666667!
CONST FESI2_L :FE:SI:!

PARAM G(FESI2_L,FE:SI;0) 298.15 +.3333333*GHSE $RFE+0.666667*GHSE$ $SRSI$
-27383+3.48*T; 6000.00 N REF:98!

\$-----
PHASE GRAPHITE % 1 1.0!
CONST GRAPHITE :C:!

\$PARAM G(GRAPHITE,C;0) 298.15 +GHSE $RCC+GPC$ $GRA; 6000.00 N REF:283!$

PARAM G(GRAPHITE,C;0) 298.15 -17369+170.73*T-24.3*T*LN(T)-4.723E-09*T**2
+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3);,,N HILLERT!

\$-----
PHASE M23C6 % 3 20 3 6!
CONST M23C6 :CR%,FE%,NI:CR%,FE%,NI:C:!

PARAM G(M23C6,CR:CR:C;0) 298.15 +GCRM23C6; 6000.00 N REF:102 !
PARAM G(M23C6,FE:CR:C;0) 298.15 +0.1304348*GCRM23C6
+0.8695652*GFEM23C6; 6000.00 N REF:102 !
PARAM G(M23C6,NI:CR:C;0) 298.15 +0.8695652*GNIM23C6
+0.1304348*GCRM23C6; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR:FE:C;0) 298.15 +0.8695652*GCRM23C6
+0.1304348*GFEM23C6; 6000.00 N REF:102 !
PARAM G(M23C6,FE:FE:C;0) 298.15 +GFEM23C6; 6000.00 N REF:102 !
PARAM G(M23C6,NI:FE:C;0) 298.15 +0.8695652*GNIM23C6
+0.1304348*GFEM23C6; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR:NI:C;0) 298.15 +0.8695652*GCRM23C6
+0.1304348*GNIM23C6; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,FE:NI:C;0) 298.15 +0.8695652*GFEM23C6
+0.1304348*GNIM23C6; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,NI:NI:C;0) 298.15 +GNIM23C6; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,FE:CR:C;0) 298.15 -205342+141.6667*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,FE,NI:CR:C;0) 298.15 -460000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,NI:CR:C;0) 298.15 100000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,FE,NI:CR:C;0) 298.15 196000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,FE:FE:C;0) 298.15 -205342+141.6667*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,FE,NI:FE:C;0) 298.15 -460000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,NI:FE:C;0) 298.15 100000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,FE,NI:FE:C;0) 298.15 196000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,FE:NI:C;0) 298.15 -205342+141.6667*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,FE,NI:NI:C;0) 298.15 -460000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,CR,NI:NI:C;0) 298.15 100000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M23C6,FE,NI:NI:C;0) 298.15 196000; 6000.00 N REF:322 !

\$-----
PHASE CR3C2 % 23 2 !
CONST CR3C2 :CR : C : !

PARAM G(CR3C2,CR:C;0) 298.15 +GCRM3C2; 6000.00 N REF:322 !

\$-----
PHASE FE3SI % 23 1 !
CONST FE3SI :FE : SI : !

PARAM G(FE3SI,FE:SI;0) 298.15 +3*GHSEFERFE+GHSEFSI-94274-3.56*T; 6000.00
N REF:42 !

\$-----
PHASE FE5C2 % 25 2 !
CONST FE5C2 :FE : C : !

PARAM G(FE5C2,FE:C;0) 298.15 +5*GHSEFERFE+2*GHSEFCC+54852-33.7518*T;
6000.00 N REF:322 !

\$-----
PHASE M7C3 % 27 3 !

CONST M7C3 :CR%,FE,NI : C : !

PARAM G(M7C3,CR:C;0) 298.15 +GCRM7C3; 6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M7C3,FE:C;0) 298.15 +7*GHSEFFE+3*GHSEFCC+75000-48.2168*T;
6000.00 N REF:322 !
PARAM G(M7C3,NI:C;0) 298.15 +7*GHSEFNI+3*GHSEFCC+107130-36.605*T;
6000.00 N REF:322 !
PARAM L(M7C3,CR,FE:C;0) 298.15 -4520-10*T; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(M7C3,CR,NI:C;0) 298.15 100000; 6000.00 N REF:322 !
PARAM L(M7C3,FE,NI:C;0) 298.15 68600; 6000.00 N REF:322 !

\$-----

PHASE SIC % 2 1 1!
CONST SIC :SI : C : !

PARAM G(SIC,SI:C;0) 298.14 -85572.2636+173.200518*T-25.856*T*LN(T)
-0.02106825*T**2+3.2153E-06*T**3+438415*T*(-1); 700.00 Y -95145.9018
+300.345769*T-45.093*T*LN(T)-0.00366815*T**2+2.19983333E-07*T**3
+1341065*T*(-1); 2100.00 Y -105007.971+360.308813*T-53.073*T*LN(T)
-7.4525E-04*T**2+1.73166667E-08*T**3+3693345*T*(-1); 4000.00 N REF:286 !

\$-----

PHASE AL4C3 % 2 4 3!
CONSTITUENT AL4C3 : AL : C : !

PARAM G(AL4C3,AL:C;0) 298.15 +4*GHSEFAL +3*GHSEFCC -208035.0
+41.071*T,,,N RAGHAVAN !

\$-----

PHASE AL11TI5 %A 2 .68 .32!
CONSTITUENT AL11TI5 :AL : TI : !

PARAM G(AL11TI5,AL:TI;0) 298.15 -38845+9.456*T+.68*GHSEFAL+0.32*GHSEFTI;
6000.00 N REF:293 !

\$-----

PHASE AL2TI % 2 2 1!
CONSTITUENT AL2TI :AL : TI : !

PARAM G(AL2TI,AL:TI;0) 298.15 -121500+31.2*T+2*GHSEFAL+GHSEFTI; 6000.00
N !

\$-----

PHASE AL3TI_DO22 %A 2 3 1!
CONSTITUENT AL3TI_DO22 :AL : TI : !

PARAM G(AL3TI_DO22,AL:TI;0) 298.15 -144592+37.024*T+3*GHSEFAL+GHSEFTI;
6000.00 N !

\$-----

PHASE ALTI_L10 % 2 .5 .5!
CONSTITUENT ALTI_L10 :AL%,TI : AL,TF% : !

PARAM G(ALTI_L10,AL:AL;0) 298.15 +GHSERAL; 6000.00 N !
PARAM G(ALTI_L10,TI:AL;0) 298.15 -39822+9.6*T+.5*GHSERTI+0.5*GHSERAL;
6000.00 N !
PARAM G(ALTI_L10,AL:TI;0) 298.15 -39822+9.6*T+.5*GHSERAL+0.5*GHSERTI;
6000.00 N !

PARAM G(ALTI_L10,TI:TI;0) 298.15 +GFCCTI; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,AL,TI:AL;0) 298.15 -44946+22*T; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,AL,TI:AL;1) 298.15 15000; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,AL,TI:AL;2) 298.15 10000; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,AL:AL,TI;0) 298.15 -44946+22*T; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,AL:AL,TI;1) 298.15 15000; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,AL:AL,TI;2) 298.15 10000; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,TI:AL,TI;0) 298.15 -7567-1.18*T; 6000.00 N !
PARAM L(ALTI_L10,AL, TI:TI;0) 298.15 -7567-1.18*T; 6000.00 N !

\$-----
PHASE MU_AL16NI6TI7 % 3 16 6 7 !
CONSTITUENT MU_AL16NI6TI7 :AL%,TI : NI : TI : !

PARAM G(MU_AL16NI6TI7,AL:NI:TI;0) 298.15 +29*GMU+16*GHSERAL+6*GHSERNI
+7*GHSERTI; 6000.00 N !
PARAM G(MU_AL16NI6TI7,TI:NI:TI;0) 298.15 +6*GHSERNI+23*GHSERTI; 6000.00
N !
PARAM L(MU_AL16NI6TI7,AL, TI:NI:TI;0) 298.15 +29*LMU; 6000.00 N !

\$-----
PHASE NITI2 % 2 1 2 !
CONSTITUENT NITI2 :NI% : AL, TI% : !

PARAM G(NITI2,NI:AL;0) 298.15 +80810+GHSERNI+2*GHSERAL; 6000.00 N !
PARAM G(NITI2,NI:TI;0) 298.15 -87900+17.4*T+GHSERNI+2*GHSERTI; 6000.00 N !
PARAM L(NITI2,NI:AL, TI;0) 298.15 -869600+367*T; 6000.00 N !

\$-----
PHASE H_L21 % 3.5 .5 1 !
CONSTITUENT H_L21 :AL%,NI, TI : AL, NI, TI% : NI%, VA : !

PARAM G(H_L21,AL:AL:NI;0) 298.15 +GHALNI; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,NI:AL:NI;0) 298.15 +.5*GHALNI+GBCCNI; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,TI:AL:NI;0) 298.15 +GHALNITI+.5*GBCCTI+.5*GBCCAL+GBCCNI;
6000.00 N !
PARAM G(H_L21,AL:NI:NI;0) 298.15 +.5*GHALNI+GBCCNI; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,NI:NI:NI;0) 298.15 +2*GBCCNI; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,TI:NI:NI;0) 298.15 +.5*GHTINI+GBCCNI; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,AL:TI:NI;0) 298.15 +GHALNITI+.5*GBCCTI+0.5*GBCCAL+GBCCNI;
6000.00 N !
PARAM G(H_L21,NI:TI:NI;0) 298.15 +.5*GHTINI+GBCCNI; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,TI:TI:NI;0) 298.15 +GHTINI; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,AL:AL:VA;0) 298.15 +10000-T+GBCCAL; 6000.00 N !
PARAM G(H_L21,NI:AL:VA;0) 298.15 +55000-.5*T+0.5*GBCCAL+0.5*GHSERNI;

6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,TI:AL:VA;0) 298.15 +35000-.5*T+.5*GBCCAL+0.5*GHSERTI;
 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL:NI:VA;0) 298.15 +55000-0.5*T+.5*GBCCAL+0.5*GHSERNI;
 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,NI:NI:VA;0) 298.15 +100000+GHSERNI; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,TI:NI:VA;0) 298.15 +80000+0.5*GHSERTI+0.5*GHSERNI; 6000.00
 N !
 PARAM G(H_L21,AL:TI:VA;0) 298.15 +35000-0.5*T+0.5*GBCCAL+0.5*GHSERTI;
 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,NI:TI:VA;0) 298.15 +80000+0.5*GHSERTI+0.5*GHSERNI; 6000.00
 N !
 PARAM G(H_L21,TI:TI:VA;0) 298.15 +60000+GHSERTI; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL,TI:AL:NI;0) 298.15 +19013-10.35*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL,TI:AL,TI:NI;0) 298.15 50000; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL:AL,TI:NI;0) 298.15 +19013-10.35*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,NI,TI:AL:NI;0) 298.15 +26510-42*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,TI:AL,NI:NI;0) 298.15 -68190+20*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,TI:AL,TI:NI;0) 298.15 +38814-24.1*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,TI:AL:NI,VA;0) 298.15 -88377+.51*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL:NI,TI:NI;0) 298.15 +26510-42*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL,NI:TI:NI;0) 298.15 -68190+20*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL,TI:TI:NI;0) 298.15 +38814-24.1*T; 6000.00 N !
 PARAM G(H_L21,AL:TI:NI,VA;0) 298.15 -88377+.51*T; 6000.00 N !

\$-----
 PHASE ETA % 2 3 1 !
 CONSTITUENT ETA :AL,NI%,TI : AL,NI,TI% : !

PARAM G(ETA,AL:AL;0) 298.15 +4*GHCPAL; 6000.00 N !
 PARAM G(ETA,NI:AL;0) 298.15 -165000+15*T+3*GHCPNI+GHCPAL; 6000.00 N !
 PARAM G(ETA,TI:AL;0) 298.15 +3*GHSERTI+GHCPAL; 6000.00 N !
 PARAM G(ETA,AL:NI;0) 298.15 +3*GHCPAL+GHCPNI; 6000.00 N !
 PARAM G(ETA,NI:NI;0) 298.15 +4*GHCPNI; 6000.00 N !
 PARAM G(ETA,TI:NI;0) 298.15 -80000+20*T+3*GHSERTI+GHSERNI; 6000.00 N !
 PARAM G(ETA,AL:TI;0) 298.15 +3*GHCPAL+GHSERTI; 6000.00 N !
 PARAM G(ETA,NI:TI;0) 298.15 -168800+36.6*T+3*GHSERNI+GHSERTI;6000.00 N !
 PARAM G(ETA,TI:TI;0) 298.15 +4*GHSERTI; 6000.00 N !
 PARAM L(ETA,NI:AL,TI;0) 298.15 -22973; 6000.00 N !
 PARAM L(ETA,NI,TI:NI;0) 298.15 80000; 6000.00 N !
 PARAM L(ETA,NI:NI,TI;0) 298.15 +58600-51*T; 6000.00 N !
 PARAM L(ETA,NI:NI,TI;2) 298.15 -24000+18*T; 6000.00 N !
 PARAM L(ETA,TI:NI,TI;0) 298.15 80000; 6000.00 N !
 PARAM L(ETA,NI,TI:TI;0) 298.15 +160000-68*T; 6000.00 N !
 PARAM L(ETA,NI,TI:TI;1) 298.15 -40000; 6000.00 N !

\$-----
 PHASE DO19_HCP %AE 3.75 .25 .5 !
 CONSTITUENT DO19_HCP :AL,CR,FE,NB,NI,SI,TI% :

AL,CR,FE,NB,NI,SI,TI% : C,VA% : !

PARAM G(DO19_HCP,TI:AL:VA;0) 298.15 -17841; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL:TI:VA;0) 298.15 -10461; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI,TI:AL:VA;0) 298.15 -9225; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI,TI:AL:VA;1) 298.15 -9225; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI,TI:AL:VA;2) 298.15 -9225; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,TI:AL:VA;0) 298.15 -17232; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,TI:AL:VA;1) 298.15 +11190-4.8*T; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL:AL,TI:VA;1) 298.15 +2500-1.6*T; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,NI,TI:AL:VA;0) 298.15 5535; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,NI,TI:AL:VA;1) 298.15 -1845; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,NI:AL,TI:VA;1) 298.15 +2500-1.6*T; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,TI:AL,TI:VA;1) 298.15 +2500-1.6*T; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,TI:NI:VA;0) 298.15 -28302; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,TI:NI:VA;1) 298.15 +7500-4.8*T; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,TI:TI:VA;0) 298.15 -39372; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,TI:TI:VA;1) 298.15 +11190-4.8*T; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI:TI:VA;0) 298.15 -5535; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI:TI:VA;1) 298.15 -1845; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI,TI:TI:VA;0) 298.15 9225; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI,TI:TI:VA;1) 298.15 9225; 6000.00 N !
PARAM G(DO19_HCP,AL,NI,TI:TI:VA;2) 298.15 9225; 6000.00 N !

\$-----
PHASE SI2TI % 2 .666667 .333333 !
CONSTITUENT SI2TI :SI : TI : !

PARAM G(SI2TI,SI:TI;0) 298.15 -56967+2.23725*T+.6666667*GHSERSI
+0.3333333*GHSERTI; 6000.00 N REF:242 !

\$-----
PHASE SI3TI5 % 2 .375 .625 !
CONSTITUENT SI3TI5 :SI : TI : !

PARAM G(SI3TI5,SI:TI;0) 298.15 -72409-.31694*T+.375*GHSERSI+0.625*GHSERTI;
6000.00 N REF:242 !

\$-----
PHASE SI4TI5 % 2 .444444 .555556 !
CONSTITUENT SI4TI5 :SI : TI : !

PARAM G(SI4TI5,SI:TI;0) 298.15 -71000-0.79164*T+0.4444444*GHSERSI
+0.5555556*GHSERTI; 6000.00 N REF:242 !

\$-----
PHASE SITI % 2 .5 .5 !
CONSTITUENT SITI :SI : TI : !

PARAM G(SITI,SI:TI;0) 298.15 -68000-0.04119*T+0.5*GHSERSI+0.5*GHSERTI;
6000.00 N REF:242 !

\$
PHASE SIT13 % 2.25 .75 !
CONSTITUENT SIT13 :SI:TI: !

PARAM G(SIT13,SI:TI;0) 298.15 -66565.2+11.51431*T+0.25*GHSERSI
+0.75*GHSERTI; 6000.00 N REF:242 !

\$
\$ LIST_OF_REFERENCES

\$ NUMBER SOURCE

- \$ 7 'A. Fernandez Guillermet, P. Gustafson,
\$ High Temp. High Press. vol 16, (1985) p 591-610,
\$ TRITA-MAC 229(1984); FE'
\$ 26 'A. Fernandez Guillermet, Z. Metallkde. Vol 79(1988) p.524-536,
\$ TRITA-MAC 362 (1988); C-CO-NI AND C-CO-FE-NI'
\$ 42 'Annika Forsberg and John Jgren, TRITA-MAC 483 (1992); Fe-Mn-Si'
\$ 43 'Balasubramanian, unpublished work (1989); Fe-Ti'
\$ 44 'Balasubramanian, unpublished work (1989); C-Ti'
\$ 58 'B. Sundman, TEST'
\$ 71 'A. Gabriel, C. Chatillon, I. Ansara, to be published in
\$ High Temp. Sci. (PARAMs listed in
\$ Calphad Vol 11 (1987) pp 203-218); C-Ni'
\$ 90 'I Ansara, unpublished work (1991); Cr-Si'
\$ 95 'I Ansara, P Willemin B Sundman (1988); Al-Ni'
\$ 98 'J. Lacaze and B. Sundman, provisional; Fe-Si'
\$ 99 'J. Lacaze and B. Sundman, Met. Trans A, Vol 22A (1991)
\$ pp 2211-2223; C-Fe-Si'
\$ 101 'J-O Andersson, Calphad Vol 11 (1987) p 271-276, TRITA 0314; C-CR'
\$ 102 'J-O Andersson, Met. Trans A, Vol 19A, (1988) p 627-636
\$ TRITA 0207 (1986); C-CR-FE'
\$ 105 'J-O Andersson, Int. J. Thermophys. Vol 6, (1985), p 411-419
\$ TRITA 0230 (1984); CR'
\$ 107 'J-O Andersson, B. Sundman, CALPHAD Vol 11, (1987), p 83-92
\$ TRITA 0270 (1986); CR-FE'
\$ 113 'J-O Andersson, Calphad Vol 12 (1988), p 9-23
\$ TRITA 0321 (1986); C-FE-MO'
\$ 126 'K. Frisk, Metall. Trans. Vol 21A (1990) p 2477-2488,
\$ TRITA 0409 (1989); CR-FE-N'
\$ 136 'UnassessedPARAM, linear combination of unary data. (MU,
\$ SIGMA)'
\$ 156 'H. Othani, Report (1990); FE-N-Ti'
\$ 158 'A. Dinsdale, T. Chart, MTDS NPL, unpublished work (1986); FE-Ni'
\$ 162 'A. Dinsdale, T. Chart, MTDS NPL, Unpublished work (1986); CR-Ni'
\$ 175 'NPL, unpublished work (1989); C-Cr-Ni'
\$ 190 'P. Gustafson, Scan. J. Metall. vol 14, (1985) p 259-267
\$ TRITA 0237 (1984); C-FE'
\$ 192 'A. Gabriel, P. Gustafson, I. Ansara, Calphad 11 (1987)p 203-218,
\$

\$ TRITA-MAC 285 (1986); C-FE-NI'
 \$ 200 'P. Gustafson, Calphad Vol 11 (1987) p 277-292,
 \$ TRITA-MAC 320 (1986); CR-NI-W '
 \$ 207 'P. Gustafson, Metall. Trans. 19A(1988) p 2547-2554,
 \$ TRITA-MAC 348, (1987); C-CR-FE-W'
 \$ 242 *C. Vahlas, P-Y Chevalier and E. Blanquet, Calphad Vol 13
 \$ (1989),
 \$ pp 273-292 NOT IN DATABASE; SI-MO, SI-TA, SI-TI, SI-W'
 \$ 247 'D. Ludecke, Z Metallkde vol 77, (1986) p 278-283; AL-MG-SI'
 \$ 257 'W. Huang, Mater. Sci. and Techn. Vol 6(1990) p 687-694,
 \$ TRITA-MAC 389 (1989); C-NB'
 \$ 264 'W. Huang, Z. Metallkde. Vol 81 (1990) p 397-404,
 \$ TRITA-MAC 390 (1989); FE-NB, C-FE-NB'
 \$ 281 'Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, NPL Report
 \$ DMA(A)195
 \$ September 1989'
 \$ 283 'Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements,
 \$ Calphad Vol 15(1991) p 317-425,
 \$ also in NPL Report DMA(A)195 Rev. August 1990'
 \$ 286 'SGTE Substance database, AUG 1989.'
 \$ 287 'Marion Seiersten, unpublished work (1989); Al-Fe'
 \$ 293 'N. Saunders, private communication (1991); Al-Ti-V'
 \$ 294 'N. Saunders, Z fur Metallkde (1987); Al-Cr'
 \$ 316 'Caian Qui, Trita-MAC 482 (1992) Revision ; C-Cr-Fe-Mo'
 \$ 319 'H. Du and M. Hillert, revision; C-Fe-N'
 \$ 322 'Byeong-Joo Lee, unpublished revision (1991); C-Cr-Fe-Ni'
 \$!
 \$

Apêndice V: Bancos de dados para o sistema Al_2O_3 -MnO-TiO₂

Apêndice V-A: Banco de dados para o sistema Al_2O_3 -MnO com Mod. Iônico

\$	Massa atômica	Entalpia	Entropia
ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT VA VACUUM	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT AL FCC(A1)	26.9820	4577.3	6.7690 !
ELEMENT MN BCC(A12)	54.9380	4996.0	7.6500 !
ELEMENT O 1/2_MOLE_O2(G)	15.9990	0.0000	24.5020 !

\$	
SPECIES AL+3	AL1/+3!
SPECIES AL2O3	AL2O3!
SPECIES ALO2-1	AL1O2/-1!
SPECIES MN+2	MN1/+2!
SPECIES MNO	MN1O1!
SPECIES O-2	O1/-2!
SPECIES O2	O2!

\$

FUNCTION F13839T 2.98150E+02 -6960.69252-51.1831473*T-22.25862*T*LN(T)
 -.01023867*T**2+1.339947E-06*T**3-76749.55*T**(-1); 9.00000E+02 Y
 -13136.0172+24.743296*T-33.55726*T*LN(T)-.0012348985*T**2
 +1.66943333E-08*T**3+539886*T**(-1); 3.70000E+03 Y
 +14154.6461-51.4854586*T-24.47978*T*LN(T)-.002634759*T**2
 +6.01544333E-08*T**3-15120935*T**(-1); 9.60000E+03 Y
 -314316.628+515.068037*T-87.56143*T*LN(T)+.0025787245*T**2
 -1.878765E-08*T**3+2.9052515E+08*T**(-1); 1.85000E+04 Y
 -108797.175+288.483019*T-63.737*T*LN(T)+.0014375*T**2-9E-09*T**3
 +.25153895*T**(-1); 2.00000E+04 N !

FUNCTION F752T 2.98150E+02 -2157983.57+947.724727*T-153.1344*T*LN(T)
 -.0129704*T**2+1610840*T**(-1); 6.00000E+03 N !

FUNCTION F781T 2.98150E+02 -1707353.3+448.021203*T-67.48039*T*LN(T)
 -.06746995*T**2+1.42054467E-05*T**3+938781*T**(-1); 6.00000E+02 Y
 -1724888.03+754.856078*T-116.2579*T*LN(T)-.007225685*T**2
 +2.78531667E-07*T**3+2120702*T**(-1); 1.50000E+03 Y
 -1772165.63+1053.45681*T-156.0582*T*LN(T)+.007091065*T**2
 -6.29401833E-07*T**3+12366670*T**(-1); 2.32700E+03 Y
 -1868789.09+1392.58608*T-192.464*T*LN(T); 4.00000E+03 N !

FUNCTION F12566T 2.98150E+02 -399307.296+228.703198*T-42.133*T*LN(T)
 -.0084782*T**2+7.01073333E-07*T**3+120430*T**(-1); 2.11500E+03 Y
 -413735.572+362.675641*T-60.668*T*LN(T); 2.50000E+03 N !

FUNCTION UN_ASS 2.98150E+02 0.0 ; 3.00000E+02 N !

FUNCTION AL2O3L 2.98150E+02 -1607850.8+405.55491*T-67.4804*T*LN(T)
 -.06747*T**2+1.4205433E-05*T**3+93.878*T**(-1); 6.00000E+02 Y
 -1625385.57+712.394972*T-116.258*T*LN(T)-.0072257*T**2

+2.78532E-07*T**3+2120700*T**(-1); 1.50000E+03 Y
 -1672662.69+1010.9932*T-156.058*T*LN(T)+.00709105*T**2
 -6.29402E-07*T**3+12366650*T**(-1); 1.91200E+03 Y
 +29178041.6-168360.926*T+21987.1791*T*LN(T)-6.99552951*T**2
 +4.10226192E-04*T**3-7.98843618E+09*T**(-1); 2.32700E+03 Y
 -1757702.05+1344.84833*T-192.464*T*LN(T); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION MNOL 2.98150E+02 +F12566T#+43932-20.7716312*T;
 6.00000E+03 N!

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

\$-----
 PHASE GAS:G % 1 1.0 !
 CONSTITUENT GAS:G :O2 : !

\$
 PARAMETER G(GAS,O2;0) 298.15 +F13839T#+R#*T*LN(1E-05*P);
 6.00000E+03 N REF0 !

\$-----
 PHASE SLAG:Y % 2 1.93868 2.04107 !
 CONSTITUENT SLAG:Y :AL+3,MN+2 : ALO2-1,O-2 : !

\$
 PARAMETER G(SLAG,AL+3:ALO2-1;0) 298.15 +2*AL2O3L;
 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SLAG,MN+2:ALO2-1;0) 298.15 +AL2O3L+MNOL
 -1.2980318E+05; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SLAG,AL+3:O-2;0) 298.15 +AL2O3L+900000;
 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SLAG,MN+2:O-2;0) 298.15 +2*MNOL; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SLAG,AL+3,MN+2:O-2;0) 298.15 +1.3529429E+07
 +1.6127049E+04*T; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SLAG,AL+3,MN+2:O-2;1) 298.15 +2.2586093E+07;
 6.00000E+03 N REF0 !

\$-----
 PHASE AL2O3:I % 2 2 3 !
 CONSTITUENT AL2O3:I :AL+3%,MN+2 : O-2%,VA% : !

\$
 PARAMETER G(AL2O3,AL+3:O-2;0) 298.15 +F781T; 6.00000E+03 N
 REF0 !
 PARA G(AL2O3,MN+2:O-2;0) 298.15 0; 6000 N!
 PARAMETER G(AL2O3,AL+3:VA;0) 298.15 +F781T+6*F12566T+74.80864*T
 -1.0000000E+04; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(AL2O3,MN+2:VA;0) 298.15 +6*F12566T+47.62173*T
 +9.0000000E+05; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(AL2O3,AL+3,MN+2:O-2;0) 298.15 -3.7571055E+04;
 6.00000E+03 N REF0 !

\$-----

PHASE AL2O3_MNO:1 % 3 2 1 4 !
 CONSTITUENT AL2O3_MNO:1 :AL+3%,MN+2% : AL+3%,MN+2%,VA% : O-2 : !
 \$
 PARA G(AL2O3_MNO,AL+3:AL+3:O-2;0) 298.15 0; 6000 N!
 PARAMETER G(AL2O3_MNO,MN+2:AL+3:O-2;0) 298.15 +2*F752T+23.05272*T
 +1.3042531E+07; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(AL2O3_MNO,AL+3:MN+2:O-2;0) 298.15 +F752T-1.4484022E+05
 +2.3521018E+01*T; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(AL2O3_MNO,MN+2:MN+2:O-2;0) 298.15 +3*F752T+47.63073*T
 +5.0355258E+03; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(AL2O3_MNO,AL+3:VA:O-2;0) 298.15 +4*F781T+47.63073*T
 +5.0144999E+04+1.0419801E+00*T; 6.00000E+03 N REF0 !

\$-----
 PHASE MNO:1 % 2 1 1 !
 CONSTITUENT MNO:1 :AL+3,MN+2,VA : O-2% : !
 \$
 PARAMETER G(MNO,AL+3:O-2;0) 298.15 +5*F781T+23.81537*T+1.6528089E+04;
 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(MNO,MN+2:O-2;0) 298.15 +F12566T; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(MNO,AL+3,MN+2:O-2;0) 298.15 -3.0000000E+04;
 6.00000E+03 N REF0 !

\$-----
 LIST_OF_REFERENCES
 NUMBER SOURCE
 REF0
 !
 \$-----

Apêndice V-B: Banco de dados para o sistema Al₂O₃-MnO-TiO₂ com modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye

\$	Massa atômica	Entalpia	Entropia
ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT VA VACUUM	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT AL FCC(A1)	26.9820	4577.3	6.7690 !
ELEMENT MN BCC(A12)	54.9380	4996.0	7.6500 !
ELEMENT O 1/2_MOLE_O2(G)	15.9990	0.0000	24.5020 !
ELEMENT TI HCP(A3)	47.8800	4810.0	7.3200 !
SPECIES A0_01_C00C03_12_Ti1O2	O2Ti1!		
SPECIES A0_01_C00C08_23_AL2O3	AL2O3!		
SPECIES A0_01_C00C22_11_MNO	MN1O1!		
SPECIES A0_01_C03C08_TIAL	AL4O12Ti3!		
SPECIES A0_01_C03C22_TIMN	MN2O4Ti1!		

SPECIES A0_01_C08C22_ALMN	AL2MN3O6!
SPECIES AL2O3	AL2O3!
SPECIES MNO	MN1O1!
SPECIES O2	O2!
SPECIES O2TI1	O2TI1!
SPECIES TIO2	O2TI1!

FUNCTION CAL1 298.15 4.184; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION Q7531T 298.15 -6961.74451-76729.7484*T**(-1)
 -51.0057202*T-22.2710136*T*LN(T)-.0101977469*T**2+1.32369208E-06*T**3;
 1.00000E+03 Y
 -13137.5203+525809.556*T**(-1)+25.3200332*T-33.627603*T*LN(T)
 -.00119159274*T**2+1.35611111E-08*T**3; 3.30000E+03 Y
 -27973.4908+8766421.4*T**(-1)+62.5195726*T-37.9072074*T*LN(T)
 -8.50483772E-04*T**2+2.14409777E-08*T**3; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION Z449T 298.15 -1707353.29+938780.816*T**(-1)
 +448.020982*T-67.4803888*T*LN(T)-.0674699288*T**2+1.42054471E-05*T**3;
 6.00000E+02 Y
 -1724888.02+2120702.24*T**(-1)+754.855738*T-116.257879*T*LN(T)
 -.00722568432*T**2+2.78531669E-07*T**3; 1.50000E+03 Y
 -1772165.63+12366669.7*T**(-1)+1053.45647*T-156.058179*T*LN(T)
 +.00709106412*T**2-6.29401909E-07*T**3; 2.32700E+03 Y
 -1868789.13+1392.58592*T-192.464*T*LN(T); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GI_AL2O3 298.15 -Z449T; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GS_AL2O3 298.15 +26500*CAL1#-11.4*CAL1#*T-GI_AL2O3#;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GMNO 298.15 -400382.97+184096*T**(-1)+255.992539*T
 -46.48424*T*LN(T)-.00405848*T**2; 2.05814E+03 Y
 -412204.735+361.642806*T-60.668*T*LN(T); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GI_MNO 298.15 -GMNO; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GS_MNO 298.15 +12000*CAL1-5.61*CAL1*T-GI_MNO;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION F13207T 298.14 -966837.628+381.983614*T-63.19571*T*LN(T)
 -.005910235*T**2+3.25307833E-11*T**3+517357*T**(-1); 2.18500E+03 Y
 -1018565.34+675.854122*T-100*T*LN(T); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GI_TIO2 298.15 -F13207T; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GS_TIO2 298.15 -GI_TIO2+66944-31.338*T; 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION F830T 2.98150E+02 -2677984.69+1146.00414*T-182.5479*T*LN(T)
 -.0110876*T**2+2345132*T**(-1); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION F12625T 2.98150E+02 -1809362.32+975.513956*T-168.155*T*LN(T)
 -.00870272*T**2+1278212*T**(-1); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION F12584T 2.98150E+02 -1402671.54+727.068221*T-121.973*T*LN(T)
 -.0046432505*T**2-1.55E-10*T**3+1094140*T**(-1); 6.00000E+03 N!

\$-----

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULTELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
$-----
PHASE GAS:G % 1 1.0 !
CONSTITUENT GAS:G :O2 : !
$
PARAMETER G(GAS,O2;0) 2.98150E+02 +Q7531T#+RTLNP#;
        6.00000E+03 N REF0 !
$-----
$ KAPOOR-FROHBERG-GAYE QUASICHEMICAL CELL MODEL
$ SET BIT xxxx8xxx
PHASE SLAG % 1 1.0 !
CONSTITUENT SLAG :A0_01_C00C03_12_Ti1O2,A0_01_C00C08_23_AL2O3,
A0_01_C00C22_11_MNO,A0_01_C03C08_TIAL,A0_01_C03C22_TIMN,
A0_01_C08C22_ALMN : !

PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C03_12_Ti1O2;0) 2.98150E+02 +GS_TiO2;
        6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C08_23_AL2O3;0) 2.98150E+02 +GS_AL2O3;
        6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C22_11_MNO;0) 2.98150E+02 +GS_MNO;
        6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C03C08_TIAL;0) 2.98150E+02 +3*GS_TiO2
+2*GS_AL2O3+5.6303820E+04*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C03C22_TIMN;0) 2.98150E+02 +GS_TiO2
+2*GS_MNO-1.1287213E+04*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C08C22_ALMN;0) 2.98150E+02
-6*1.4885864E+03*CAL1+GS_AL2O3+3*GS_MNO; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C03_12_Ti1O2,A0_01_C03C08_TIAL;0)
1.56000E+03-1.2781836E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C03_12_Ti1O2,A0_01_C00C08_23_AL2O3;0)
2.98150E+02 -7.5410418E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C03_12_Ti1O2,A0_01_C00C08_23_AL2O3;1)
2.98150E+02 +4.0939521E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C03_12_Ti1O2,A0_01_C03C22_TIMN;0)
2.98150E+02 +7.5008684E+02*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C03_12_Ti1O2,A0_01_C00C22_11_MNO;0)
2.98150E+02 -5.9470375E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C03_12_Ti1O2,A0_01_C00C22_11_MNO;1)
2.98150E+02 -7.6612848E+02*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C08_23_AL2O3,A0_01_C08C22_ALMN;0)
2.98150E+02 -8.6068784E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C08_23_AL2O3,A0_01_C00C22_11_MNO;0)
2.98150E+02 -6.9307149E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(SLAG,A0_01_C00C08_23_AL2O3,A0_01_C00C22_11_MNO;1)
2.98150E+02 +5.3132730E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !

```

```

$
$-----
PHASE AL2O3 % 1 1.0 !
CONSTITUENT AL2O3 :AL2O3 : !
$
PARAMETER G(AL2O3,AL2O3;0) 2.98150E+02 -GI_AL2O3;
        6.00000E+03 N REF0 !
$
$-----
PHASE AL2O3_MNO % 2 1 1 !
CONSTITUENT AL2O3_MNO :MNO :AL2O3 : !
$
PARAMETER G(AL2O3_MNO,MNO:AL2O3;0) 2.98150E+02 -2.3836798E+04*CAL1
        +2.8*CAL1*T-GI_MNO-GI_AL2O3; 6.00000E+03 N REF0 !
$
$-----
PHASE AL2O3_TIO2 % 2 1 1 !
CONSTITUENT AL2O3_TIO2 :AL2O3 :O2TI1 : !
$
PARAMETER G(AL2O3_TIO2,AL2O3:O2TI1;0) 2.98140E+02 +F830T
        +8.6827337E+02*CAL1; 1.55600E+03 Y +F830T-4.4215806E+03*CAL1;
        6.00000E+03 N REF0 !
$
$-----
PHASE MN2O2_TIO2 % 2 2 1 !
CONSTITUENT MN2O2_TIO2 :MNO :O2TI1 : !
$
PARAMETER G(MN2O2_TIO2,MNO:O2TI1;0) 2.98150E+02 +F12625T
        +1.7498662E+03*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
$
$-----
PHASE MNO % 1 1.0 !
CONSTITUENT MNO :MNO : !
$
PARAMETER G(MNO,MNO;0) 2.98150E+02 -GI_MNO; 6.00000E+03 N REF0 !
$
$-----
PHASE MNO_TIO2 % 2 1 1 !
CONSTITUENT MNO_TIO2 :MNO :O2TI1 : !
$
PARAMETER G(MNO_TIO2,MNO:O2TI1;0) 2.98150E+02 +F12584T
        -4.3806159E+02*CAL1; 6.00000E+03 N REF0 !
$
$-----
PHASE RUTILE % 1 1.0 !
CONSTITUENT RUTILE :O2TI1 : !

```

PARAMETER G(RUTILE,O2T11;0) 2.98150E+02 -GI_TIO2;
6.00000E+03 N REF0!

\$

\$-----

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

REF0

!

\$-----

Apêndice VI: Arquivos de macro para realização de cálculos de equilíbrio

Neste apêndice serão apresentados os arquivos macro para a realização de cálculos de equilíbrio com o programa ThermoCalc. No apêndice VI-A será apresentado o cálculo de um diagrama de equilíbrio binário. No apêndice VI-B será apresentada a sequência de comandos para o cálculo de um mapa de fases para uma liga. No apêndice VI-C serão apresentados os comandos para o cálculo de uma isopleta e no apêndice VI-D os comandos para o cálculo de uma superfície liquidus.

Apêndice VI-A: Macro para o cálculo de diagramas de equilíbrio binários

@@ Cálculo de um diagrama de equilíbrio binário para o sistema Fe-C

```
GOTO_MODULE
DATABASE_RETRIEVAL
SWITCH_DATABASE
TCFE
DEFINE_SYSTEM
FE C ,,
LIST_SYSTEM PHASES,,
@&
GET-DATA
GOTO_MODULE
POLY_3
DEFINE_COMPONENTS FE C ,,
SET-CONDITION
P=1E5 N=1 T=2000 X(C)=0.0001
LIST-CONDITION,,
@&
SET_AXIS_VARIABLE 1 X(C) 0 1 0.001,,
SET_AXIS_VARIABLE 2 T 400 2500 5,,
LIST_AXIS_VARIABLE,,
@&
ADD_INITIAL_EQUILIBRIUM 1 2 -1 -2
ADD_INITIAL_EQUILIBRIUM ,,,,
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
```

```

COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
LIST-EQUILIBRIUM,,,,,
@&
MAP,,
POST
SET_DIAGRAM_AXIS X M-F C,,
SET_DIAGRAM_AXIS Y T-C,,
SET_LABEL_CURVE_OPTION D
SET_SCALING_STATUS X N 0 1
SET_SCALING_STATUS Y N 400 2000
PLOT_DIAGRAM,,
SET_INTERACTIVE

```

Apêndice VI-B: Macro para o cálculo de mapas de fases

```

@@ Cálculo do diagrama de equilíbrio para a liga Ni-10Al-10Cr-1C
@@ em Fração molar
GOTO_MODULE
DATABASE_RETRIEVAL
SWITCH_DATABASE
SSOL
DEFINE_SYSTEM
NI CR C
LIST_SYSTEM PHASES,,
REJECT PHASE *
RESTORE P LIQUID M23C6 M7C3 M3C2 GRAPHITE
GET-DATA
@&
APPEND_DATABASE
USER
ALCRNI.TDB
DEFINE_SYSTEM
*
REJEJCT_PHASES C14 C15 C36 MTI2 SIGMA
GET-DATA
@&
GOTO_MODULE
POLY_3
DEFINE_COMPONENTS NI CR AL C
SET-CONDITION

```

```

P=1E5 N=1 T=2000 W(CR)=0.10 W(AL)=0.10 W(C)=0.01
LIST-CONDITION,,
@&
SET_AXIS_VARIABLE 1 T 400 2500 5,,
LIST_AXIS_VARIABLE,,
@&
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
LIST-EQUILIBRIUM,,,,,
ADD_INITIAL_EQUILIBRIUM 1 2 -1 -2
@&
STEP ,,
POST
SET_DIAGRAM_AXIS X T-C
SET_DIAGRAM_AXIS Y NP(*),,,
SET_LABEL_CURVE_OPTION D
SET_SCALING_STATUS X N 400 1600
PLOT_DIAGRAM,,
SET_INTERACTIVE

```

Apêndice VI-C: Macro para o cálculo de isopletras

```

@@ Cálculo do diagrama de equilíbrio para a liga Ni-10Al-10Cr-1C
@@ em Fração molar
GOTO_MODULE
DATABASE_RETRIEVAL
SWITCH_DATABASE
SSOL
DEFINE_SYSTEM
NI CR C
LIST_SYSTEM PHASES,,
REJECT PHASE *
RESTORE P LIQUID M23C6 M7C3 M3C2 GRAPHITE

```

```

GET-DATA
@&
APPEND_DATABASE
USER
ALCRNI.TDB
DEFINE_SYSTEM
*
REJEJCT_PHASES C14 C15 C36 MTI2 SIGMA
GET-DATA
@&
GOTO_MODULE
POLY_3
DEFINE_COMPONENTS NI CR AL C
SET-CONDITION
P=1E5 N=1 T=2000 W(CR)=0.10 W(AL)=0.10 W(C)=0.01
LIST-CONDITION,,
@&
SET_AXIS_VARIABLE 1 T 400 2500 5,,
SET_AXIS_VARIABLE 2 X(CR) 0 0.3 0.001,,
LIST_AXIS_VARIABLE,,
@&
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
LIST-EQUILIBRIUM,,,,,
ADD_INITIAL_EQUILIBRIUM 1 2 -1 -2
@&
MAP ,,
POST
SET_DIAGRAM_AXIS X W-P(CR)
SET_DIAGRAM_AXIS Y T-C,,,
SET_LABEL_CURVE_OPTION D
SET_SCALING_STATUS X N 0 30
SET_SCALING_STATUS Y N 400 2000
PLOT_DIAGRAM,,
SET_INTERACTIVE

```


SET_DIAGRAM_AXIS X M-F CR
SET_DIAGRAM_AXIS Y M-F AL
SET_DIAGRAM_TYPE Y ,,,,
SET_LABEL_CURVE_OPTION D
SET_SCALING_STATUS X N 0 1
SET_SCALING_STATUS Y N 0 1
PLOT_DIAGRAM,,
SET_INTERACTIVE

Apêndice VII: Macros utilizadas na otimização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com o modelo iônico

Neste apêndice serão apresentados os arquivos referentes a otimização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ com o modelo iônico. No processo de otimização são gerados três arquivos dos quais somente dois o modelador desenvolve: o arquivo de dados experimentais (POP) e o arquivo SETUP. O arquivo SETUP apresenta todas as informações necessárias à descrição da fase tais como as funções, parâmetros, modelos termodinâmicos, etc. O arquivo de dados experimentais apresenta os pontos de equilíbrio do sistema através de uma sequência de comandos internos do programa. No apêndice VII-A será apresentado o arquivo SETUP e no apêndice VII-B será apresentado o arquivo POP.

Apêndice VII-A: Arquivo SETUP

@@ Setup file written 2006- 8-21

@@ Database:SSUB3

go gibbs

ent-el /- VA AL MN O

am_el_d /- ELECTRON_GAS 0.0000 0.0000 0.0000 1

am_el_d VA VACUUM 0.0000 0.0000 0.0000 1

am_el_d AL FCC_A1 26.982 4577.3 28.322 2

am_el_d MN CBCC_A12 54.938 4996.0 32.008 2

am_el_d O 1/2_MOLE_O2(G) 15.999 4341.0 102.52 2

ENT-SPEC O2 O2

ENT-SPECIE O-2 O/-2

ENT-SPECIE AL+3 AL/+3

ENT-SPECIE MN+2 MN/+2

ENT-SPECIE ALO2-1 AL1O2/-1

ENT-SYM FUN F13839T 298.15 -6960.69252-51.1831473*T
-22.25862*T*LN(T)-.01023867*T**2+1.339947E-06*T**3-76749.55*T**(-1);
9.00000E+02 Y

-13136.0172+24.743296*T-33.55726*T*LN(T)-.0012348985*T**2

+1.66943333E-08*T**3+539886*T**(-1); 3.70000E+03 Y

+14154.6461-51.4854586*T-24.47978*T*LN(T)-.002634759*T**2

+6.01544333E-08*T**3-15120935*T**(-1); 9.60000E+03 Y

-314316.628+515.068037*T-87.56143*T*LN(T)+.0025787245*T**2

-1.878765E-08*T**3+2.9052515E+08*T**(-1); 1.85000E+04 Y

-108797.175+288.483019*T-63.737*T*LN(T)+.0014375*T**2-9E-09*T**3
+.25153895*T**(-1); 2.00000E+04 N
ENT-SYM FUN F752T 298.15 -2157983.57+947.724727*T
-153.1344*T*LN(T)-.0129704*T**2+1610840*T**(-1); 6000.00 N
ENT-SYM FUN F781T 298.15 -1707353.3+448.021203*T-67.48039*T*LN(T)
-.06746995*T**2+1.42054467E-05*T**3+938781*T**(-1); 6.00000E+02 Y
-1724888.03+754.856078*T-116.2579*T*LN(T)-.007225685*T**2
+2.78531667E-07*T**3+2120702*T**(-1); 1.50000E+03 Y
-1772165.63+1053.45681*T-156.0582*T*LN(T)+.007091065*T**2
-6.29401833E-07*T**3+12366670*T**(-1); 2.32700E+03 Y
-1868789.09+1392.58608*T-192.464*T*LN(T); 4.00000E+03 N
ENT-SYM FUN F12566T 298.15 -399307.296+228.703198*T-42.133*T*LN(T)
-.0084782*T**2+7.01073333E-07*T**3+120430*T**(-1); 2.11500E+03 Y
-413735.572+362.675641*T-60.668*T*LN(T); 2.50000E+03 N
ent-sym f UN_ASS 298.15 0; 300 N

@@-----

ENT-PHASE GAS G, 1
O2; N N

ENT-PARAM G(GAS,O2;0) 298.15 +F13839T +R*T*LN(1E-05*P); 6000.00 N

@@-----

ENT-PHASE AL2O3 I, 2 2 3
AL+3, MN+2; VA, O-2; N N

ENT-PARAM G(AL2O3,AL+3:O-2;0) 298.15 +F781T; 6000.00 N

ENT-PARAM G(AL2O3,MN+2:O-2;0) 298.15 0; 6000.00 N

ENT-PARAM G(AL2O3,AL+3:VA;0) 298.15 +F781T+6*F12566T+74.80864*T
+V20+V21*T; 6000.00 N

ENT-PARAM G(AL2O3,MN+2:VA;0) 298.15 +6*F12566T+47.62173*T
+V22+V23*T; 6000.00 N

ENT-PARAM L(AL2O3,AL+3,MN+2:O-2;0) 298.15 +V24+V25*T; 6000.00 N
am-p-des al2o3 major 1 al+3 o-2 ,,,

@@-----

ENT-PHASE MNO I, 2 1 1
AL+3, MN+2, VA; O-2; N N

ENT-PARAM G(MNO,MN+2:O-2;0) 298.15 +F12566T; 6000.00 N

ENT-PARAM G(MNO,VA:O-2;0) 298.15 +v38; 6000.00 N

ENT-PARAM G(MNO,AL+3:O-2;0) 298.15 +0.5*F781T+23.81537*T+V30+V31*T;
6000.00 N

ENT-PARAM L(MNO,AL+3,MN+2:O-2;0) 298.15 +V32+V33*T; 6000.00 N

ENT-PARAM L(MNO,AL+3,MN+2:O-2;1) 298.15 +V34+V35*T; 6000.00 N

ENT-PARAM L(MNO,AL+3,MN+2:O-2;2) 298.15 +V36+V37*T; 6000.00 N

am-p-des MnO major 1 Mn2+ o-2 ,,,

@@-----

ENT-PHASE AL2O3_MNO I, 3 2 1 4
AL+3, MN+2; AL+3, MN+2, VA; O-2; N N

ENT-PARAM G(AL2O3_MNO,AL+3:MN+2:O-2;0) 298.15 +F752T+V40+V41*T;
6000.00 N

ENT-PARAM G(AL2O3_MNO,AL+3:AL+3:O-2;0) 298.15 0; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(AL2O3_MNO,MN+2:AL+3:O-2;0) 298.15 +2*F752T+23.05272*T
 +V42+V43*T; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(AL2O3_MNO,AL+3:VA:O-2;0) 298.15 +4*F781T+47.63073*T
 +V44+V45*T; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(AL2O3_MNO,MN+2:MN+2:O-2;0) 298.15 +3*F752T+47.63073*T
 +V46+V47*T; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(AL2O3_MNO,MN+2:VA:O-2;0) 298.15
 +4*F781T+2*F752T+104.015*T+V48+V49*T; 6000.00 N
 am-p-des al2o3_mno major 1 al+3 mn+2 o-2 ,,,

@@-----
 ENT-SYM FUN AL2O3L 298.15 -1607850.8+405.55491*T-67.4804*T*LN(T)
 -0.06747*T**2+1.4205433E-5*T**3+93.8780*T**(-1); 600.00 Y
 -1625385.57+712.394972*T-116.258*T*LN(T)-0.0072257*T**2
 +2.78532E-7*T**3+2120700*T**(-1); 1500.00 Y
 -1672662.69+1010.9932*T-156.058*T*LN(T)+0.00709105*T**2
 -6.29402E-7*T**3+12366650*T**(-1); 1912.00 Y 29178041.6
 -168360.926*T+21987.1791*T*LN(T)-6.99552951*T**2
 +4.10226192E-4*T**3-7.98843618E9*T**(-1); 2327.00 Y
 -1757702.05+1344.84833*T-192.464*T*LN(T); 6000.00 N

ENT-PHASE SLAG Y, 2 1 1
 AL+3, MN+2;
 O-2, ALO2-1;
 N N

ENT-SYM FUN MNOL 298.15 +F12566T +43932-20.7716312*T; 6000.00 N
 @@ ENT-SYM FUN AL2O3L 298.15 +F781T +111085.2-47.7375161*T; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(SLAG,MN+2:O-2;0) 298.15 +2*MNOL; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(SLAG,AL+3:O-2;0) 298.15 +1*AL2O3L+900000; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(SLAG,MN+2:ALO2-1;0) 298.15 +AL2O3L +MNOL +V7; 6000.00 N
 ENT-PARAM G(SLAG,AL+3:ALO2-1;0) 298.15 +2*AL2O3L +V8; 6000.00 N
 ENT-PARAM L(SLAG,MN+2,AL+3:O-2;0) 298.15 +V1+V2*T; 6000.00 N
 ENT-PARAM L(SLAG,MN+2,AL+3:O-2;1) 298.15 +V3+V4*T; 6000.00 N
 ENT-PARAM L(SLAG,MN+2,AL+3:O-2;2) 298.15 +V5+V6*T; 6000.00 N

@@-----
 go PAR
 C-N-S-F AL2O3MNO.PAR,,,,
 @@ FASE SLAG
 @@ L(SLAG,MN+2,AL+3:O-2;0)
 S-F-V 1 +1.3529429E+07 0
 S-F-V 2 +1.6127049E+04 0
 @@ L(SLAG,MN+2,AL+3:O-2;1)
 S-F-V 3 +2.2586093E+07 0
 S-F-V 4 0 0
 @@G(SLAG,MN+2:ALO2-1;0)
 S-F-V 7 -1.2980318E+05 0
 S-F-V 8 0
 @@ FASE AL2O3:

S-f-V 20 -1.0000000E+04 0
S-f-V 21 0 0
S-f-V 22 +9.0000000E+05 0
S-f-V 23 0 0
S-o-V 24 -3.7571055E+04 0
S-f-V 25 0 0
@@ FASE MnO:
S-F-V 30 +1.6528089E+04 0
S-F-V 31 0 0
S-F-V 32 -3E4 0
S-F-V 33 0 0
S-F-V 34 0 0
@@ Fase Al2O3.MnO:
S-f-V 40 -1.4484022E+05 0
S-f-V 41 +2.3521018E+01 0
S-f-V 42 +1.3042531E+07 0
S-f-V 43 0 0
S-f-V 44 +5.0144999E+04 0
S-f-V 45 +1.0419801E+00 0
S-f-V 46 +5.0355258E+03 0
S-F-V 47 0 0
S-f-V 48 0 0
S-F-V 49 0 0
COMP AL2O3-MNO-IONICO_v2.POP,,,
S-O-C Y Y ,,.,.,,
ED
READ 1
s-n-l
200
1e-4
1e-10
y

@@ INVARIANTES

set-wei 1 1-3

@@ ATIVIDADES - SHARMA & RICHARDSON

set-wei 1 10-32

@@ ATIVIDADES - JACOB

SET-WEI 1 33-54

@@ LIQUIDUS - SLAG_ATLAS

SET-WEI 1 55-70

@@ SOL. AL2O3 - SLAG_ATLAS

SET-WEI 1 71-89

@@ SOL. AL2O3.MNO - SLAG_ATLAS

SET-WEI 1 90-102

@@ SOL. MNO - SLAG_ATLAS

SET-WEI 1 103-117

```

set-wei 0 12-16
set-wei 0 33-34
set-wei 0 43-45
set-wei 0 49
set-wei 0 61
set-wei 0 65
set-wei 0 71-72
set-wei 0 87-89
set-wei 0 90
set-wei 0 94
SAV
B
set-inter
@@SET-INTER
@@-----
opt 0
resc

```

Apêndice VII-B: Arquivo POP

```

$
$-----
$ Arquivo Compilado por: ALEXANDRE BELLEGARD FARINA
$                   (alexandre.farina@poli.usp.br)
$-----
$
$ Dados Experimentais do sistema Al2O3-MnO
$ 9/6/2005 ---> 1a Versão
$ 13/12/2005 ---> 2a versão
$ 29/8/2006 ---> 3a Versão
$ 10/10/2006 ---> Inclusão das frações de sitios
$
$-----
$ Pseudobinário Al2O3-MnO
$-----
$
$ Modelagem Termodinâmica das Fases
$ - Dados independentes de frações de sitios
$
$ 1) Fase Al2O3: (Al3+,Mn2+)2 (O2-,Va)3
$
$S_S_V y(Al2O3,Al+3#1)=;
$S_S_V y(Al2O3,O-2#2)=;
$
$ 2) Fase SLAG: (Al3+,Mn2+)P (AlO2-, O2-)Q
$
$S_S_V y(SLAG,Al+3#1)=;

```

```

$$S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
$
$ 3) Fase MnO: (Al3+,Mn2+,Va)1 (O2-)1
$
$$S_S_V y(MNO,AL+3#1)=;
$$S_S_V y(MNO,MN+2#1)=;
$
$ 4) Fase Al2O3.MnO: (Al3+,Mn2+)2 (Al3+,Mn2+,Va)1 (O2-)4
$
$$S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=;
$$S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=;
$$S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=;
$
$-----
$
DEF_COM AL2O3 MNO O2
$
$-----
$Descrição das Transformações Invariantes
$dados experimentais obtidos de:
$
$SLAG ATLAS. Ed. STAHL-EISEN, 2nd ed, pp. 45-46,
$           Düsseldorf, 1995.
$-----
$
$Dados não utilizados:
$
$ Ponto de fusão dos óxidos:
$ Tf(Al2O3)= 2053oC = 2326K
$ Tf(MnO)= 1844oC = 2117K
$
$ Ponto eutético
$ Reacao: Al2O3 + Al2O3.MnO --> SLAG
$ T= 1765oC = 2038K
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG,AL2O3_MNO,AL2O3=FIX 1
S-R-S O2 GAS,,,,,
S-C P=1E5 ACR(O2)=1E-7
S_S_V y(AL2O3,AL+3#1)=0.9829;
S_S_V y(AL2O3,O-2#2)=0.9943;
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.8424;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.1046;
S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=0.8431;

```

```

EXPERIMENT T=2038:10
EXPERIMENT X(SLAG,MNO)=0.330:0.05
$
$ Fusao Congruente da fase Al2O3.MnO
$ Reacao: Al2O3.MnO --> SLAG
$ T= 1835oC = 2108K
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 2,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG,AL2O3_MNO=FIX 1
S-R-S O2 GAS,,,,,
SET-CONDITION P=1E5,ACR(O2)=1E-7
SET-CONDITION X(SLAG,MNO)-X(AL2O3_MNO,MNO)=0
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.6667;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=1.0000;
EXPERIMENT T=2108:15
EXPERIMENT X(SLAG,MNO)=0.500:0.05
$
$ Ponto eutético
$ Reacao: MnO + Al2O3.MnO --> SLAG
$ T= 1535oC = 1808K
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 3,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG,AL2O3_MNO,MNO=FIX 1
S-R-S O2 GAS,,,,,
S-C P=1E5 ACR(O2)=1E-7
S_S_V y(MNO,AL+3#1)=0.0425;
S_S_V y(MNO,MN+2#1)=0.9362;
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.3607;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=1.0000;
EXPERIMENT T=1808:10
EXPERIMENT X(SLAG,MNO)=0.780:0.05
$
$-----
$-----
$
$ Pontos de atividade do artigo
$ SHARMA, R. A.; RICHARDSON, F. D.
$ Activities of Manganese oxide, sulfide capacities,
$ and activity coefficients in aluminate and silicate melts
$ Trans. Of the metall. Soc of AIME. V.233 pp 1586-1592 (1965)

```

```

$
TABLE_HEAD 10
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P AL2O3_MNO,SLAG=FIX 1
SET-CONDITION T=1923,P=1E5,X(MNO)=@1
S-R-S O2 GAS,,,,
SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.4702;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.0103;
S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=0.9845;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05

```

TABLE_VALUES

```

$ X(MnO) a(MnO)
  0.633  0.550
  0.650  0.550
  0.683  0.550

```

TABLE_END

```

$
TABLE_HEAD 13
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG=FIX 1
SET-CONDITION T=1923,P=1E5,X(MNO)=@1
S-R-S O2 GAS,,,,
SET-CONDITION ACR(O2)=1E-7
SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=@3;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05

```

TABLE_VALUES

```

$ X(MnO) a(MnO) y'(Al+3)
  0.675  0.550  0.4906
  0.691  0.625  0.4721
  0.708  0.666  0.4520
  0.708  0.683  0.4520
  0.716  0.708  0.4424
  0.725  0.717  0.4314
  0.733  0.733  0.4215
  0.733  0.741  0.4215
  0.737  0.750  0.4165
  0.742  0.775  0.4102
  0.748  0.850  0.4026
  0.750  0.858  0.4000
  0.758  0.864  0.3897

```

0.766 0.883 0.3793
0.783 0.883 0.3566
0.800 0.917 0.3333

TABLE_END

\$

TABLE_HEAD 29

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0

CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED

CH-STA P SLAG,MNO=FIX 1

SET-CONDITION T=1923,P=1E5,X(MNO)=@1

S-R-S O2 GAS,,,,

SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,

S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.3321;

S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;

S_S_V y(MNO,AL+3#1)=0.0144;

S_S_V y(MNO,MN+2#1)=0.9784;

EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05

TABLE_VALUES

\$ X(MnO) a(MnO)

0.825 1.000

0.841 1.000

0.858 1.000

0.883 1.000

TABLE_END

\$

\$-----

\$-----

\$ Pontos de atividade do artigo

\$ JACOB, K. T.

\$ Revision of Thermodynamic Data on MnO-Al2O3 Melts

\$ Can. Metal. Quaterly, v.20, n.1, pp. 89-92 (1981)

\$

\$-----

\$Atividades a 1873K

\$-----

\$

\$ Campo Al2O3 + Al2O3.MnO

\$

TABLE_HEAD 33

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0

CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED

CH-STA P AL2O3,AL2O3_MNO=FIX 1

SET-CONDITION T=1873,P=1E5,X(MNO)=@1

S-R-S O2 GAS,,,,,

SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,

S_S_V y(AL2O3,AL+3#1)=0.9943;

S_S_V y(AL2O3,O-2#2)=0.9981;

```

S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.0478;
S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=0.9283;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05
TABLE_VALUES
$ X(MNO) ACR(MnO)
  0.1803  0.1875
  0.4000  0.1875
TABLE_END
$
$ Campo Al2O3.MnO + SLAG
$
TABLE_HEAD 35
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P AL2O3_MNO,SLAG=FIX 1
SET-CONDITION T=1873,P=1E5,X(MNO)=@1
S-R-S O2 GAS,,,,,
SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.4283;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.0103;
S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=0.9845;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05
TABLE_VALUES
$ X(MnO) a(MnO)
  0.4948  0.6688
  0.6066  0.6688
  0.7049  0.6688
TABLE_END
$
$ Campo SLAG
$
TABLE_HEAD 38
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG=FIX 1
SET-CONDITION T=1873,P=1E5,X(SLAG,MNO)=@1
S-R-S O2 GAS,,,,,
SET-CONDITION ACR(O2)=1E-07
SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=@3;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05
TABLE_VALUES
$ X(MnO) a(MnO) y'(Al+3)

```

0.7213 0.6875 0.435911473
0.7377 0.7875 0.415590589
0.7705 0.8875 0.373322489
0.8033 0.9625 0.328737361

TABLE_END

\$

\$ Campo MNO + SLAG

\$

TABLE_HEAD 42

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0

CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED

CH-STA P MNO,SLAG=FIX 1

SET-CONDITION T=1873,P=1E5,X(MNO)=@1

S-R-S O2 GAS,,,,,

SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,

S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.3261;

S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;

S_S_V y(MNO,AL+3#1)=0.0215;

S_S_V y(MNO,MN+2#1)=0.9677;

EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05

TABLE_VALUES

\$ X(MNO) ACR(MNO)

0.8689 0.9813

TABLE_END

\$

\$Atividades a 1923K

\$

\$

\$ Campo Al2O3 + Al2O3.MnO

\$

TABLE_HEAD 43

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0

CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED

CH-STA P AL2O3,AL2O3_MNO=FIX 1

SET-CONDITION T=1923,P=1E5,X(MNO)=@1

S-R-S O2 GAS,,,,,

SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,

S_S_V y(AL2O3,AL+3#1)=0.9943;

S_S_V y(AL2O3,O-2#2)=0.9981;

S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;

S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.0635;

S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=0.9047;

EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05

TABLE_VALUES

\$ X(MNO) ACR(MnO)

0.1000 0.200

0.2670 0.200

```

0.4500 0.200
TABLE_END
$
$ Campo Al2O3.MnO + SLAG
$
TABLE_HEAD 46
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P AL2O3_MNO,SLAG=FIX 1
SET-CONDITION T=1923,P=1E5,X(MNO)=@1
S-R-S O2 GAS,,,,
SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.4702;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=1.0000;
S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=0.0103;
S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=0.9845;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05
TABLE_VALUES
$ X(MNO) ACR(MNO)
0.4900 0.525
0.5670 0.525
0.6500 0.525

```

```

TABLE_END
$
$ Campo SLAG
$
TABLE_HEAD 49
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG=FIX 1
SET-CONDITION T=1923,P=1E5,X(MNO)=@1
S-R-S O2 GAS,,,,
SET-CONDITION ACR(O2)=1E-07
SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=@3;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05
TABLE_VALUES
$ X(MnO) a(MnO) y'(Al+3)
0.700 0.5750 0.4615
0.733 0.6875 0.4215
0.767 0.8500 0.3779
0.817 0.9625 0.3094

```

```

TABLE_END
$
$ Campo MNO + SLAG

```

```

$
TABLE_HEAD 53
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P MNO,SLAG=FIX 1
SET-CONDITION T=1923,P=1E5,X(MNO)=@1
S-R-S O2 GAS,,,,,
SET_REFERENCE_STATE MNO MNO,,,,
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=0.3321;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
S_S_V y(MNO,AL+3#1)=0.0144;
S_S_V y(MNO,MN+2#1)=0.9784;
EXPERIMENT ACR(MNO)=@2:0.05
TABLE_VALUES
$ X(MNO) ACR(MNO)
  0.867  0.975
  0.933  0.975
TABLE_END

```

```

$-----
$-----

```

```

$ Pontos da Liquidus do SLAG-ATLAS
$ Extraídos Graficamente
$
$ Campo Al2O3 + SLAG
$

```

```

TABLE_HEAD 55
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG=FIX 1
CH-STA P AL2O3=FIX 0
S-R-S O2 GAS,,,,,
SET-CONDITION P=1E5, ACR(O2)=1E-7, T=@2
$S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=@3;
$S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
EXPERIMENT X(MNO)=@1:0.01,
TABLE_VALUES
$ X(MnO) T[K] y'(Al+3)
$ 0.0736 2273 0.9618
$ 0.1301 2223 0.9304
$ 0.1980 2173 0.8901
$ 0.2503 2123 0.8570
$ 0.3008 2073 0.8230
  0.0736 2273
  0.1301 2223
  0.1980 2173
  0.2503 2123
  0.3008 2073

```

```

TABLE_END
$
$ Campo Al2O3.MnO + SLAG
$
TABLE_HEAD 60
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG=FIX 1
CH-STA P AL2O3_MNO=FIX 0
S-R-S O2 GAS,,,,
SET-CONDITION X(MNO)=@1, P=1E5, ACR(O2)=1E-7
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=@3;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
EXPERIMENT T=@2:15,
TABLE_VALUES
$ X(MnO) T[K] y'(Al+3)
  0.3970 2073 0.7524
  0.5512 2073 0.6196
  0.6023 2023 0.5691
  0.6468 1973 0.5221
  0.6803 1923 0.4845
  0.7268 1873 0.4292

```

```

TABLE_END
$Campo Al2O3.MnO + SLAG
$
TABLE_HEAD 66
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
CH-STA P SLAG=FIX 1
CH-STA P MNO=FIX 0
S-R-S O2 GAS,,,,
SET-CONDITION X(MNO)=@1, P=1E5, ACR(O2)=1E-7
S_S_V y(SLAG,AL+3#1)=@3;
S-S-V y(SLAG,O-2#2)=1;
EXPERIMENT T=@2:15,
TABLE_VALUES
$ X(MnO) T[K] y'(Al+3)
  0.8064 1873 0.3244
  0.8402 1923 0.2755
  0.8650 1973 0.2379
  0.9052 2023 0.1733
  0.9478 2073 0.0991

```

```

TABLE_END
$
$-----
$-----

```

\$ Solubilidades das fases Al2O3, MnO e Al2O3.MnO do SLAG-ATLAS

\$ Pontos extraídos graficamente

\$

\$ Fase Al2O3

\$ Campo Al2O3 + Al2O3.MnO

\$

TABLE_HEAD 71

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0

CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED

CH-STA P AL2O3=FIX 1

CH-STA P AL2O3_MNO=FIX 1

S-R-S AL2O3 AL2O3 ,,

S-R-S O2 GAS,,,,,

SET-CONDITION T=@2:10, P=1E5, ACR(O2)=1E-7

S_S_V y(AL2O3,AL+3#1)=@3;

S_S_V y(AL2O3,O-2#2)=@4;

EXPERIMENT X(AL2O3,MNO)=@1:0.001

TABLE_VALUES

\$ X(MnO)	T[K]	y'(Al+3)	y"(O)
0.0000	2326	1.0000	1.0000
0.0000	2273	1.0000	1.0000
0.0076	2223	0.9962	0.9987
0.0150	2173	0.9924	0.9975
0.0189	2123	0.9905	0.9968
0.0226	2073	0.9886	0.9962
0.0337	2039	0.9829	0.9943
0.0262	2023	0.9867	0.9956
0.0150	1973	0.9924	0.9975
0.0113	1923	0.9943	0.9981
0.0113	1873	0.9943	0.9981
0.0076	1823	0.9962	0.9987
0.0076	1773	0.9962	0.9987
0.0076	1723	0.9962	0.9987
0.0037	1673	0.9981	0.9994
0.0037	1623	0.9981	0.9994
0.0000	1573	1.0000	1.0000
0.0000	1523	1.0000	1.0000
0.0000	1473	1.0000	1.0000

TABLE_END

\$

\$ Fase Al2O3.MNO

\$ Campo Al2O3 + Al2O3.MnO

\$

TABLE_HEAD 90

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0

CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED

CH-STA P AL2O3=FIX 0

CH-STA P AL2O3_MNO=FIX 1
 S-R-S O2 GAS,,,,,
 SET-CONDITION T=@2:10, P=1E5, ACR(O2)=1E-7
 S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#1)=@3;
 S_S_V y(AL2O3_MNO,AL+3#2)=@4;
 S_S_V y(AL2O3_MNO,MN+2#2)=@5;
 EXPERIMENT X(AL2O3_MNO,MNO)=@1:1%

TABLE_VALUES

\$	X(MnO)	T[K]	y'(Al+3)	y''(Al3+)	y'''(Mn2+)
	0.4948	2108	1.0000	0.0103	0.9846
	0.4448	2039	1.0000	0.1046	0.8431
	0.4505	2023	1.0000	0.0944	0.8585
	0.4617	1973	1.0000	0.0738	0.8893
	0.4672	1923	1.0000	0.0635	0.9047
	0.4755	1873	1.0000	0.0478	0.9283
	0.4784	1823	1.0000	0.0424	0.9365
	0.4811	1723	1.0000	0.0371	0.9443
	0.4838	1673	1.0000	0.0319	0.9522
	0.4866	1623	1.0000	0.0264	0.9604
	0.4893	1573	1.0000	0.0211	0.9683
	0.4948	1523	1.0000	0.0103	0.9846
	0.4948	1473	1.0000	0.0103	0.9846

TABLE_END

\$
 \$ Fase MNO
 \$ Campo Al2O3.MnO + MNO
 \$

TABLE_HEAD 103

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,0
 CH-STA C AL2O3,MNO,O2=ENTERED
 CH-STA P AL2O3_MNO=FIX 0
 CH-STA P MNO=FIX 1
 S-R-S O2 GAS,,,,,
 SET-CONDITION T=@2:10, P=1E5, ACR(O2)=1E-7
 S_S_V y(MNO,AL+3#1)=@3;
 S_S_V y(MNO,MN+2#1)=@4;
 EXPERIMENT X(MNO,MNO)=@1:1%

TABLE_VALUES

\$	X(MnO)	T[K]	y'(Al+3)	y'(Mn+2)
	1.0000	2117	0.0000	1.0000
	1.0000	2073	0.0000	1.0000
	0.9963	2023	0.0073	0.9890
	0.9945	1973	0.0109	0.9837
	0.9927	1923	0.0144	0.9783
	0.9890	1873	0.0216	0.9676
	0.9816	1823	0.0356	0.9466
	0.9778	1808	0.0425	0.9362

0.9852	1773	0.0287	0.9569
0.9890	1723	0.0216	0.9676
0.9908	1673	0.0181	0.9728
0.9927	1623	0.0144	0.9783
0.9927	1573	0.0144	0.9783
0.9945	1523	0.0109	0.9837
0.9945	1473	0.0109	0.9837

TABLE_END

\$

\$ Ultimo eq = 117

\$

SAVE-WORK

Referências Bibliográficas

1. **Silva, Y. N.** *Caracterização microestrutural e desenvolvimento de banco de dados termodinâmicos para simulação de propriedades de ligas dos sistema Al-C-Cr-Ni*. PMT, EPUSP. São Paulo : s.n., 2003. Dissertação de Mestrado.
2. **Padilha, A. F.** *Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades*. Curitiba - PR : Hemus S/A, 2000. pp. 112-113.
3. **Saunders, N et Miodownik, A. P.** *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide*. Oxford - UK : Pergamon Materials Series, 1998. 0-008-0241296.
4. **Farina, A. B, et al.** Modelagem termodinâmica do sistema Al₂O₃-MnO utilizando-se o modelo iônico. *Anais do 62º Congresso Anual da ABM*. 2007, pp. 1466-1477.
5. **SLAG, Banco de dados**. s.l. : ThermoCalc, 1997.
6. *SLAG ATLAS*. 2nd. Düsseldorf : STAHL-EISEN, 1995.
7. **Boesch, W.** *Superalloys, Supercomposites and Superceramics*. s.l. : Academic Press. Inc, 1989. pp. 1-7.
8. *ASM Handbook*. 1992. pp. 2-43, 2-49, 2-109, 2-102, 2-155. Vol. III - Phase Diagrams.
9. **Dupin, N.** *Contribution à L'évaluation Thermodynamique des Alliges Polyconstitués à Base de Nickel*. Grenoble : Institut Polytechnique de Grenoble, 30 Mars 1992. Thèse pour obtenir le titre de Docteur.
10. **Okamoto, H.** Al-C (Aluminum-Carbon). *Journal of Phase Equilibria*. 1991, Vol. 13, 1, pp. 97-98.
11. **Okamoto, H, Villars, P et Prince, A.** *Handbook of Ternary Alloys Phases Diagrams*. Ohio - USA : ASME International, 1995. pp. 2857-2858.
12. **Kajihara, M et Hillert, M.** Thermodynamic evaluation of the Cr-Ni-C System. *Metallurgical Transactions A*. Oct, 1990, Vol. 21A, pp. 2777-2787.
13. **Schuster, J.C et Nowotny, H.** The Ternary System Nickel-Aluminium-Carbon. *Monatsheft für Chemie*. 1982, Vol. 113, pp. 163-170.
14. **Furlan, T. S, Farina, A. B et Goldenstein, H.** *Uso do banco de dados NICRALC no projeto de ligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al-C*. PMT, EPUSP. 2004. Relatório de Iniciação Científica - CNPq.

15. **Silva, W. S.** *Avaliação do comportamento mecânico e tribológico de ligas Ni-Cr-Al-C.* PMT, EPUSP. São Paulo : s.n., 2006. p. 207, Tese de Doutorado.
16. **ThermoCalc.** ThermoCalc. *ThermoCalc.* [En ligne] Maio 2007. <http://www.thermocalc.se>.
17. **Farina, A. B, et al.** Progress on development of thermodynamic database of the system Ni-Cr-Al-C. *Gordon Research Conference on High Temperature Materials.* Waterville - Maine - August, 2004.
18. **Farina, A. B, Furlan, T. S et Goldenstein, H.** Uso do Banco de Dados NICRALC no projeto de ligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al-C. *Anais do 12º Simposio de Iniciação Científica.* Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Novembro, 2004.
19. **Farina, A. B, et al.** NICRALC - A New Family of Cast High Temperature Wear Resistant Alloys Based on Ni₃Al IC - Some Experimental Results and Thermodynamic Modelling. *Gordon Research Conference on High Temperature Materials.* Waterville - Maine - August, 2004.
20. **Farina, A. B, et al.** Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C. *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT.* Novembro, 2004, pp. 1-13.
21. **Farina, A. B.** *Projeto de ligas pertencentes ao sistema Ni-Cr-Al-C com a utilização do software ThermoCalc e do banco de dados NICRALC.* 2004. Relatório de Iniciação Científica - PIBIC.
22. **Farina, A. B., et al.** Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C. *Anais do 59º Congresso Anual da ABM.* Julho 2004, Vol. 59, pp. 999-1010.
23. **Farina, A. B, Beneduce, F et Campos, M. F.** Modelamento termodinâmico do sistema binario Co-Sm. *Anais do 61º Congresso Anual da ABM.* 2006, pp. 1371-1379.
24. **Beneduce, F, et al.** Otimização do ternário Al₂O₃-MnO-TiO₂ usando o modelo quasi-químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye. *Tecnologia Em Metalurgia e Materiais.* 2006, Vol. 3, 2, pp. 18-23.
25. **Farina, A. B, et al.** Otimização do ternário Al₂O₃-MNO-TIO₂ usando o modelo quasi-químico de Kapoor-Frohberg-Gaye. *Anais do 61º Congresso Anual da ABM.* 2006, pp. 1334-1379.

26. **Farina, A. B., et al.** Análise preliminar da otimização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ utilizando diferentes modelos termodinâmicos. *Anais do 62° Congresso da ABM.* 2007, pp. 1445-1453.
27. **Sigworth, G.K., Elliott, J. F.** The thermodynamics of dilute solutions of cobalt alloys. *Can. Metall. Quaterly.* 1976, Vol. 15, 2, pp. 123-127.
28. —. The thermodynamics of dilute solutions of cooper alloys. *Can. Metall. Quaterly.* 1974, Vol. 13, 3, pp. 455-461.
29. —. The thermodynamics of dilute solutions of iron alloys. *Metal Science.* 1974, Vol. 8, pp. 298-310.
30. —. The thermodynamics of dilute solutions of nickel alloys. *The Metallurgical Soc. Of CIM1977.* Vol. 1977, pp. 104-110.
31. **Wagner, C.** *Thermodynamics of Alloys.* London, England: Adison-Wesley Publishing Co., 1952.
32. **Hildebrand, J. H.** Solubility XII, Regular Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1929, Vol. 51, pp. 51-66.
33. **Margules.** *Sitzb. Wien. Akad.* 1895, Vol. 2, 104, p. 1243.
34. **Scatchard, G.** Equilibrium in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components. *Chem. Revs.* 1931, 8, pp. 321-333.
35. **Guggenheim, E.A.** *Thermodynamics of Alloys. "Mixtures".* New York: Oxford At The Clarendon Press, 1997. pp. 170-219. 0 444 86951-4.
36. **Hardy, H. K.** A sub-regular solution model and its application to some binary metallic systems. *Acta Metall.* 1953, Vol. 1, 2, pp. 202-209.
37. **Redlich, O., Kister, A. T.** Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.* 1948, Vol. 40, 2, pp. 345-348.
38. **Muggiannu, Y.-M., Gambino, M., Bros, J.-P.** Enthalpies de formation des alliages liquides Bi-St-Ga a 723K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs integrals et partiels de mélange. *J. Chim. Phis.* 1975, Vol. 72, 1, pp. 83-88.
39. **Kohler, F.** *Monatsh. Chemie.* 1960, Vol. 91, p. 738.
40. **Toop, G. W.** Predicting Ternary Activities Using Binary Data. *Trans. Of the Metall. Soc. of AIME.* May 1965, Vol. 223, pp. 850-855.

41. Hillert, M. *Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase Transformation – Their Thermodynamic Basis*. s.l. : Cambridge University Press,, 1998.
42. Hillert, M. Janson, B. Sundman, B. Agren, J. A two-sublattice model for solutions with different tendency for ionization. *Metall. Trans. A*. 1985, Vol. 16A, pp. 261-266.
43. Hillert, M, Jansson, B et Sundman, B. Application of the Compound Energy Model to Oxide Systems. *Z. Metallkde*. 1988, Vol. 79, 2, pp. 81-87.
44. Barry, T.I, et al. The Compound Energy Model for Ionic Solutions with applications to Solid Oxides. *Journal of Phase Equilibria*. 1992, Vol. 13, 5, pp. 459-475.
45. Gaye, H, et al. A Statistical Thermodynamics Model of Slags: Applications to Systems Containing S, F, P₂O₅ and Cr Oxides. *4th International Conference on Molten Slags and Fluxes - ISIJ*. 1992, pp. 103-108.
46. Pelton, A.D et Blander, M. Thermodynamic Analysis of Ordered liquid solutions by a Modified Quasichemical Approach - Application to Silicate Slags. *Metallurgical Transaction B*. 1986, Vol. 17B, pp. 805-815.
47. Kapoor, M. L et Froberg, M. G. Theoretical Treatment of Activities in Silicate Melts. *Symposium on Chemical Metallurgy on Iron and Steels*. 1971, pp. 17-22.
48. Gaye, H et Welfringer, J. Modelling of the Thermodynamic Properties of Complex Metallurgical Slags. [éd.] TMS-AIME. *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. 1984, pp. 357-371.
49. Lupis, C.H., Elliott, J. F. Free energy, Entropy and Enthalpy Interactions Coefficients. *Trans Metall Soc. AIME*. 1965, Vol. 233, pp. 829-830.
50. —. Generalized interaction coefficients. *J. Iron and Steel Inst*. July, 1965, pp. 739-740.
51. —. The relationship between the interaction coefficient e and e . *Trans Metall Soc. AIME*. 1965, Vol. 223, pp. 257-258.
52. Darken, L. S. Thermodynamics of binary metallic solutions. *Trans Metall. Soc. AIME*. 1967, Vol. 237, pp. 80-89.
53. Pinto, E. C. O. *Determinação do coeficiente de atividade do cálcio em solução diluída no silício*. São Paulo, Brasil : Tese de Doutorado - EPUSP, 1995.
54. Schuhmann, R. Application of Gibbs-Duhem Equations to Ternary Systems. *Acta Metallurgica*. 1955, Vol. 3, pp. 219-226.

55. Darken, L. S. et Gurry, R. W. *Physical Chemistry of Metals*. London : Mc-Graw-Hill, 1953.
56. Darken, L. S. Thermodynamics of ternary metallic solutions. *Trans Metall. Soc. AIME*. 1967, Vol. 237, pp. 90-96.
57. Hillert, M. A modified regular-solution model for terminal solutions. *Metall. Trans. A*. 1986, Vol. 17A, pp. 1978-1979.
58. Sundman, Bo. Application of Dynamic Memory Management in Fortran. *Report Series D*. Div. of Physical Metallurgy - KTH, Stockholm, 1981, Vol. N°29, Jan.
59. —. Application of Computer Techniques on the Treatment of the Thermodynamics of Alloys. *PhD Thesis*. Stockholm, Sweden : Div. Physical Metallurgy - KTH, 1981.
60. *Reencontre TCSAB à Clermond Ferrand*. Dupin, N. Pérignat lès Sarliève : ThermoCalc, 27 et 28 mars, 2006.
61. Farina, A. B, et al. NICRALC - Family of As-Cast High Temperature Wear Resistant Alloys Based on Ni3Al Intermetallic Compound. *Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT*. Foz de Iguacu - PR, 2006.
62. Ferro, R, Cacciamani, G et Borzone, G. Remarks about data reliability in experimental and computational alloy design. *Intermetallics*. 2003, Vol. 11, pp. 1081-1094.
63. TCFE2, Banco de dados termodinâmicos. s.l. : ThermoCalc, 2000.
64. SSOL2, Banco de dados Termodinâmicos. s.l. : ThermoCalc, 2004.
65. SSUB3, Banco de dados termodinâmicos. s.l. : ThermoCalc, 2004.
66. Dinsdale, A. SGTE Data for Pure Elements. *NPL Report DMA (A)*. August, 1990.
67. Costa e Silva, A. et Mei, P.R. *Steels and Specialty Alloys (in Portuguese)*. 2a Edição. Sumaré, Brasil : Eletrometal, 1988. p. 528.
68. Gregg, J.M. et Badeshia, H. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*. 1994, Vol. 25, 9, pp. 1603-1611.
69. Ueshima, Y, et al. , , 1989. 75(3): p. 501-508. *Tetsu-to-Hagane*. 1989, Vol. 75, 3.
70. Goto, H, Miyazawa, K et Honma, H. *ISIJ International*. 1996, Vol. 36, 5, pp. 537-542.

71. **Beneduce, F, Costa e Silva, A.L.V et Avillez, R.R.** Análise termodinâmica de sistemas contendo óxidos de titânio visando o controle de inclusões não metálicas em aços. *59º Congresso Internacional de Metalurgia e Materiais*. 2004, pp. 948-957.
72. **Costa e Silva, A.L.V et Avillez, R.R, Beneduce, F.** *CALPHAD Congress XXXIII*. 2004.
73. **Costa e Silva, A.L.V, Avillez, R.R et Beneduce, F.** *CALPHAD Congress XXXII*. 2003.
74. **Ohta, M et Morita, K.** Thermodynamics of the MnO-Al₂O₃-TiO₂ system. *ISIJ International*. 1999, Vol. 39, 12, pp. 1231-1238.
75. **Lang, S.N, Fillmore, C.L et Maxwell, L.H.** The system Beryllia-Alumina-Titania: Phase relations and general physical properties of three-component porcelains. *Journal of Res. Nat. Bureau of Stand.* 1952, Vol. 48, 4, pp. 298-312.
76. **Lejus, A. M et Goldberg, D, Revcolevschi, A.** Sur quelques composés nouveaux formés par le Rutile TiO₂ avec des oxydes de métaux trivalents et tétravalents. *C. R. Acad. Sc. Paris*. 1966, Vol. 213, pp. 1223-1266.
77. **Moreira, M.C et Segadães, A.M.** Phase Equilibrium relationships in the system Al₂O₃-TiO₂-MnO, Relevant to the low-temperature sintering of Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 1996, Vol. 16, pp. 1089-1098.
78. **Roy, S. K et Coble, R. L.** Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium titanate in Aluminum Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 1968, Vol. 51, 1, pp. 1-6.
79. **Winkler, E.R, Sarver, J.F et Cutler, I.B.** Solid Solution of titanium dioxide in aluminium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 1966, Vol. 49, 12, pp. 634-637.
80. **Leusmann, D. N.** *J. B. Miner Mh.* 1979, Vol. 6, pp. 262-266.
81. **Grey, I. E, Li, C et Reid, A. F.** Phase Equilibria in the System MnO-TiO₂-Ti₂O₃ at 1473K. *Journal of solid state Chemistry*. 1976, Vol. 17, pp. 343-352.
82. **Grieve, J et White, J.** The systems MnO-TiO₂-MnO-FeO-TiO₂. *Journal of the Royal Thecnology College*. 1940, Vol. 4, 4, pp. 660-670.
83. **Karsud, K.** *Sacand. J. of Metall.* 1984, Vol. 13, pp. 265-268.

84. **Rao, B.K.D.P et Gaskel, D.R.** The Thermodynamic activity of MnO in Melts containing SiO₂, B₂O₃ and TiO₂. *Metallurgical Transactions B*. 1981, Vol. 12B, pp. 469-477.
85. **Martin, E et Bell, H.B.** Activities in the system MnO-TiO₂ at 1500°C. *Inst. of Mining and Metall. Trans Sec.C*. Vol. 83, p. C193.
86. **Sommerville, I.D et Bell, B.** The Behaviour of Titania in Metallurgical Slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1982, Vol. 21, 2, pp. 145-155.
87. **Sharma, R.A et Richardson, F.D.** Activities of Manganese Oxide, Sulfide Capacities and Activity Coefficient in Aluminate and Silicate Melts. *Trans. of the Metall. Society of AIME*. 1965, Vol. 233, pp. 1568-1592.
88. **Jacob, K.T.** Revision of Thermodynamic data on MnO-Al₂O₃ Melts. *Canadian Metall. Quarterly*. 1981, Vol. 20, 1, pp. 89-92.
89. **Siqueira, R.N.C.** *Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: Modelo quase químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye*. Rio de Janeiro : Dissertação de Mestrado, PUC-RJ, Agosto de 2005.
90. **Dinsdale, A.T.** SGTE data for Pure Elements. *CALPHAD*. 1991, Vol. 15, 4, pp. 317-425.
91. **Seifert, H.J, Kussmaul, A et Aldinger, F.** Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001, Vol. 317-318, pp. 19-25.
92. **Mao, H, Selleby, M et Sundman, B.** A re-evaluation of the liquid phases in the CaO-Al₂O₃ and MgO-Al₂O₃ systems. *CALPHAD*. 2004, Vol. 28, pp. 307-312.
93. **Liu, C.T, et al.** *Alloy development and mechanical properties of nickel aluminide (Ni₃Al) Alloys*. Division of Materials of USA, Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge : Department of Energy - DOE, 1988. p. 55. ORNL-6483.
94. **Sauthoff, G.** Intermetallic Phases - Materials Development and Prospects. *Zetschrift fur Metallkunde*. May 1989, Vol. 80, pp. 377-334.
95. **Cotton, J. D, Noebe, R. D et Kaufman, M. J.** The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. Microstructures and Mechanical Properties. *Intermetallics*. 1993, Vol. 1, pp. 3-20.
96. **Kasahara, M, H.** *Estudo da fundibilidade de Ligas NICRALC*. São Paulo - SP : EPUSP - PMT, 2005. Trabalho de Formatura.

97. **Orth, J.E et Sikka, V.K.** Commercial casting of nickel aluminide alloys. *Advanced Materials & Processes*. 1990, Vol. 2, pp. 33-36.
98. **Stoloff, N.S.** Physical and mechanical metallurgy of Ni₃Al and its alloys. *International Materials Reviews*. 1989, Vol. 34, 4, pp. 153-183.
99. **Ward-Close, C.M, Minor, R et Doorbar, P.J.** Intermetallics-matrix composites - a review. *Intermetallics*. 1996, Vol. 4, pp. 217-229.
100. **Fritscher, K, Leyens, C et Schulz, U.** Investigation of an as-sprayed NiCrCoAlY overlay coating: A thermoanalytical approach. *Materials Science and Engineering*. Vol. A369, pp. 144-150.
101. **White, C. L et Stein, F.** Sulfur segregation to grain boundaries in Ni₃Al and Ni₃(Al,Ti) alloys. *Metallurgical Transactions A*. Jan 1978, Vol. 9A, pp. 13-22.
102. **Ogura, T, et al.** Grain boundary fracture of L12 type intermetallic compound Ni₃Al. *Metallurgical Transactions A*. Mar 1985, Vol. 16A, pp. 441-443.
103. **Aoki, K et Izumi, O.** 1979, *Journal of Japan Institute of Metals*, Vol. 43, p. 38.
104. **Liu, C.T et Sikka, V.K.** Nickel aluminides for structural use. *Journal of Metals*. Mai 1986, Vol. 38, 5, pp. 19-21.
105. **Liu, C.T, White, C.L et Horton, J.A.** Effect of boron on grain-boundaries in Ni₃Al. *Acta Metallurgica*. 1985, Vol. 33, 2, pp. 213-229.
106. **Wan, X.J, Zhu, J.H et Jing, K.L.** Environmental embrittlement in Ni₃Al + B. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1992, Vol. 26, pp. 473-477.
107. **George, E.P, Liu, C.T et Pope, D.P.** Environmental embrittlement: the major cause of room-temperature brittleness in polycrystalline Ni₃Al. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1992, Vol. 27, pp. 365-370.
108. —. Intrinsic ductility and environmental embrittlement of binary Ni₃Al. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1993, Vol. 27, pp. 857-862.
109. **Bond, G.M, Robertson, I.M et Birnbaum, H.K.** On the mechanisms of hydrogen embrittlement of Ni₃Al alloys. *Acta Metallurgica*. 1989, Vol. 37, 5, pp. 1407-1413.
110. **Liu, C.T et White, C.L.** Dynamic embrittlement of boron-doped Ni₃Al alloys at 600°C. *Acta Metallurgica*. 1987, Vol. 35, 3, pp. 643-649.
111. **Hippesley, C. A et DeVan, J.H.** A study of high temperature crack growth in nickel-aluminide. *Acta Metallurgica*. 1989, Vol. 37, 5, pp. 1485-1496.

112. Liu, C.T et Stiegler, J.O. Metals Handbook. 10ed. Ohio : ASM, 1990, pp. 913-942.
113. Nickel. Exotic Alloy Finds Niche. *Nickel*. 2003, Vol. 18, 3, p. 6.
114. Bullock, E, McLean, M et Miles, D.E. Creep behaviour of a Ni-Ni₃Al-Cr₃C₂ eutectic composite. *Acta Metallurgica*. 1977, Vol. 25, pp. 333-344.
115. Nemoto, M, et al. Dislocation-particle interactions in precipitation strengthened Ni₃Al and NiAl. [éd.] R Darolia et al. *Proceedings of TMS*. 1993, Vol. Structural Intermetallics, pp. 551-560.
116. Yoshimura, H. N et Goldenstein, H. Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos – WCIC’ – Uma nova família de ligas para fundição resistentes a altas temperaturas. *Anais do 51º Congresso da ABM*. 1996.
117. Yoshimura, H.N, Matsubara, Y et Goldenstein, H. *Acta Microscopica*. 1997, Vol. 6, Supl A, pp. 174-175.
118. Silva, Y.N, Yoshimura, H, N et Goldenstein, H. Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos – WCIC – Uma nova família de ligas para fundição – Caracterização estrutural. *Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalurgica e de Materiais - ABM*. 1997.
119. Silva, Y.N, et al. Compostos intermetálicos fundidos brancos – WCIC - uma nova família de ligas para fundição. *Anais do 55º Congresso Anual da ABM*. 2000, pp. 300-309.
120. Goldenstein, H, Silva, Y.N et Yoshimura, H.N. Designing a new family of high temperature wear resistant alloys based on Ni₃Al - Experimental Results and Thermodynamic Modelling. *International Symposium on Intermetallic and Advanced Metallic Materials: A Symposium dedicated to Dr. C. T. Liu on his 65th Birthday*. EUA, 2003.
121. Silva, Y.N, Yoshimura, H,N et Goldenstein, H. Modelamento termodinâmico do sistema Ni-Al-Cr-C. *Anais do 58º Congresso Anual da ABM*. Julho, 2003.
122. Lee, B.J. On the stability of Cr Carbides. *Calphad*. 1992, Vol. 16, 2, pp. 121-149.
123. Ansara, I, et al. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997, Vol. 247, pp. 20-30.
124. Hillert, M et Staffanson, L.I. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Metallurgica Scandinavica*. 1970, Vol. 24, pp. 3618-3926.

125. **Harvig, H.** An Extended Version of the Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Chemica Scandinavica*. 1971, Vol. 25, pp. 3199-3204.
126. **Ansara, I, Sundman, B et Willemin, P.** Thermodynamic Modeling of Ordered Phases in the Ni-Al System. *Acta Metallurgica*. 1988, Vol. 36, 4, pp. 977-982.
127. **Dupin, N et Ansara, I.** *Z. Metall.* 1999, 20, p. 57.
128. **Oden, L. L et McCune, R.A.** Phase equilibria in the Al-Si-C system. *Metallurgical Transactions A*. 1987, Vol. 18, pp. 2005-2014.
129. **Nash, P.** *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys: Monograph series on alloy phase diagrams*. s.l. : ASM Internations, 1991.
130. **Kumar, C. H et Raghavan, V.** A thermodynamic analysis of the Al-C-Fe system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991, Vol. 12, 3, pp. 275-286.
131. **Grobner, J, Lukas, L et Aldinger, F.** *Journal of Alloys and Compounds*. 1995, Vol. 220, pp. 203-218.
132. **Ohtani, H, Yamanob, M et Hasebea, M.** Thermodynamic analysis of the Co-Al-C and Ni-Al-C systems by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach. *CALPHAD*. 2004, Vol. 28, pp. 177-190.
133. **Dupin, N, Ansara, I et Sundman, B.** Thermodynamic Re-Assesment of the Ternary System Al-Cr-Ni. 2001, Vol. 25, 2, pp. 279-298.
134. **Andersson, J-O.** *Metallurgical Transactions A*. 1988, Vol. 19, pp. 627-636.
135. **Saunders, N.** Al-Cr. *Z. Metallkde*. 1987.
136. **Lee, B.** C-Cr-Fe-Ni, Unpublished revision. 1991.
137. **Farina, A. B et Beneduce, F.** Desenvolvimento de três bancos de dados termodinâmicos para a descrição de soluções líquidas diluídas à base de Cu, Co e Ni. *Anais do 62º Congresso Anual da ABM*. 2007, pp. 1454-1465.
138. **Kang, Y-B, Jung, I-H et Lee, H-G.** Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MnO-SiO₂-TiO₂-Ti₂O₃ system. *CALPHAD*. 2006, Vol. 30, pp. 235-247.
139. **Kang, Y-B, Jung, I-H et Lee, H-G.** Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MnO-SiO₂-TiO₂-Ti₂O₃ system. *CALPHAD*. 2006, Vol. 30, pp. 226-234.

140. **Hallstedt, B.** Thermodynamic assessment of the system MgO-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, Vol. 75, 6, pp. 1497-1507.
141. **Silva, P.F.** *Desgaste e fadiga térmica de ligas "aço matriz + NbC*. São Paulo : Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006.
142. **Silva, P. F, Farina, A. B et Boccalini, M.** Caracterização de ligas aço matriz + NbC no estado bruto de fundição. *Anais do 62° Congresso da ABM*. 2007, pp. 3415-3425.