

RENAN FELIPE DOS SANTOS

**OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL PARCIAL DE
SISTEMAS BINÁRIOS CONTENDO SILÍCIO**

**São Paulo
2010**

RENAN FELIPE DOS SANTOS

**OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL PARCIAL DE
SISTEMAS BINÁRIOS CONTENDO SILÍCIO**

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

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de
Aquino Martorano

**São Paulo
2010**

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha mãe Regina Maria dos Santos
(em memória).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pela oportunidade de estágio e disposição da infra-estrutura necessária para realização das atividades.

Ao pesquisador do IPT, Dr. Flávio Beneduce Neto, pela orientação e ensinamentos ao longo dos meses de trabalho no estágio que resultou neste presente texto.

Ao Eng. Alexandre Bellegard Farina pelos constantes conselhos e discussões sobre otimização termodinâmica e funcionamento dos comandos de programação no Thermo-Calc.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano pela orientação ao longo do ano para realização deste trabalho de formatura.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório e Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros pelos primeiros e valiosos ensinamentos sobre diagramas de fases e termodinâmica respectivamente.

À Eng.^a Beatriz Amaral Campos pela correção e sugestões feitas para construção do presente texto.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo apoio para minha formação como engenheiro.

Para o meu grande alívio o computador chegou.

(Oswald Kubaschewski)

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma breve revisão dos métodos de produção de silício grau solar e da necessidade do conhecimento da quantidade que outros elementos se solubilizam neste, visando o refino do silício. Busca-se explicar alguns tópicos de termodinâmica básica e modelamento de soluções através do uso da termodinâmica computacional para a construção de diagrama de fases. O intuito é modelar a solubilidade dos elementos Al, Cr e Ti no Si para se determinar as curvas de solubilidade destes nos respectivos diagramas binários de maneira a se saber o quanto de cada elemento é solúvel na faixa de temperatura abordada. Utiliza-se do programa Thermo-Calc[®] para otimização termodinâmica computacional destes sistemas e construção dos respectivos diagramas de fases binários. São revisados os principais comandos de programação e a criação dos arquivos necessários para se obter a otimização.

Palavras-Chave: Termodinâmica. Diagrama de transformação de fase. Sistema binário. Solubilidade. Silício.

ABSTRACT

This work presents a brief revision of the methods for production of solar grade silicon and the need of knowledge of the amount that other elements solubilize in it, aiming silicon refining. It seeks to explain some topics of thermodynamics basics and modelling of solutions through computational thermodynamics for the construction of phase diagrams. The reason is to model the solubility of the elements Al, Cr and Ti in Si for the determination of solubilities curves of these metals in the respective binary phase diagrams in order to know the quantity of those metals is soluble in the addressed temperature range. It utilizes the Thermo-Calc® software for the computational thermodynamics optimization of those systems and the construction of the respective binary phase diagrams. The main programing commands and creation of needed files to obtain optimization are also revised.

Keywords: Thermodynamics. Phase transformation diagram. Binary system. Solubility. Silicon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema ilustrativo do processo Czochralski	6
Figura 2.2: Esquema ilustrativo do processo Fusão Zonal Flutuante	7
Figura 2.3: Dependência da composição dos termos de excesso para cada modelo de solução	30
Figura 2.4: Reação eutética.....	49
Figura 2.5: Reação eutetóide	50
Figura 2.6: Reação peritética.....	51
Figura 2.7: Reação sintética	52
Figura 2.8: Reação peritetóide	52
Figura 2.9: Diagrama genérico A-B com congruente.....	53
Figura 5.1: Sistema Si – Al resultante da otimização.....	94
Figura 5.2: Atividade do Al na fase líquida com referência ao estado SER a 1800K no sistema Si – Al resultante da otimização	95
Figura 5.3: Lado rico em Al no sistema Si – Al resultante da otimização.	96
Figura 5.4: Lado rico em Si no sistema Si – Al resultante da otimização	97
Figura 5.5: Sistema Si – Al otimizado	98
Figura 5.6: Sistema Si – Cr resultante da otimização	101
Figura 5.7: Atividade do Si na fase líquida com referência ao estado SER a 2500K no sistema Si – Cr resultante da otimização.....	101
Figura 5.8: Lado rico em Si no sistema Si – Cr resultante da otimização.....	102
Figura 5.9: Sistema Si – Cr otimizado	104
Figura 5.10: Sistema Si – Ti resultante da otimização.....	107
Figura 5.11: Atividade do Si na fase líquida com referência ao estado SER a 2773K no sistema Si – Ti resultante da otimização.	108
Figura 5.12: Lado rico em Si no sistema Si – Ti resultante da otimização.....	109
Figura 5.13: Sistema Si – Ti otimizado	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Impurezas e suas características no silício	9
Tabela 2.2: Tipos de reações representadas em diagramas de fases e sua representação através de comandos em um arquivo POP do TC.....	48
Tabela 2.3: Valores do coeficiente de partição para diversos elementos no silício .	55
Tabela 2.4: Linhas de comando no arquivo POP e suas funções.....	62
Tabela 2.5: Linhas de comando usadas nos arquivos TCM deste trabalho.....	65
Tabela 2.6: Estruturas cristalina e nomenclatura no TC	66
Tabela 4.1: Sub-redes nas fases do sistema Si - Al	74
Tabela 4.2: Variáveis otimizáveis no sistema Si - Al.....	75
Tabela 4.3: Parâmetros das fases no sistema Si – Al.....	76
Tabela 4.4: Sub-redes nas fases do sistema Si - Cr.....	80
Tabela 4.5: Variáveis otimizáveis no sistema Si - Cr.	81
Tabela 4.6: Parâmetros das fases otimizadas no sistema Si – Cr.	81
Tabela 4.7: Parâmetros das fases não otimizadas no sistema Si – Cr.	82
Tabela 4.8: Sub-redes nas fases do sistema Si - Ti.....	86
Tabela 4.9: Variáveis otimizáveis no sistema Si - Ti.	87
Tabela 4.10: Parâmetros das fases otimizadas no sistema Si – Ti.....	88
Tabela 4.11: Parâmetros das fases não otimizadas no sistema Si – Ti.....	89
Tabela 5.1: Resultado das variáveis otimizáveis no sistema Si - Al.....	93
Tabela 5.2: Resultado das variáveis otimizáveis no sistema Si - Cr.	100
Tabela 5.3: Resultado das variáveis otimizáveis no sistema Si - Ti.....	106
Tabela 8.1: Coordenadas das curvas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e <i>solvus</i> do sistema Si – Al experimentais	123
Tabela 8.2: Invariantes do sistema Si – Al experimentais.....	123
Tabela 8.3: Coordenadas das curvas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> , <i>solvus</i> e solubilidades de intermetálicos do sistema Si – Cr experimentais	125
Tabela 8.4: Invariantes do sistema Si – Cr experimentais	126
Tabela 8.5: Parâmetros de solubilidade do sistema Si – Cr.....	126
Tabela 8.6: Coordenadas das curvas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> , <i>solvus</i> e solubilidades de intermetálicos do sistema Si – Ti experimentais.....	127
Tabela 8.7: Invariantes do sistema Si – Ti experimentais.....	128

Tabela 8.8: Parâmetros de solubilidade do sistema Si – Ti	128
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\bar{F}_i$ – propriedade extensiva parcial molar genérica

ΔU – variação da energia interna

ΔG – variação da energia livre de Gibbs

ΔS – variação de entropia

ΔH – variação de entalpia

a_i – atividade da espécie i

CALPHAD – *CAL*culat*ion of PHA*se *D*iagrams

CCC – estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrada

CFC – estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada

CVD – do inglês *Chemical Vapor Deposition*

DIA – estrutura cristalina Diamante

EXP – arquivo com dados experimentais para comparação com dados calculados

G – energia livre de Gibbs

GHSER – função de energia de um elemento no seu estado padrão

H – entalpia

HC – estrutura cristalina Hexagonal Compacta

K – coeficiente de partição

L – parâmetro de excesso no polinômio de Redlich-Kister

TDB – arquivo de base de dados do Thermo-Calc

M-F – do inglês *molar fraction*, fração molar

PAR – arquivo criado pelo Thermo-Calc para armazenamento de dados

PCz – Processo Czochralski

PFZF – Processo de Fusão Zonal Flutuante

POP – arquivo de inserção de dados experimentais do Thermo-Calc

q – calor trocado do sistema com o meio

RK – polinômio de Redlich-Kister

S – entropia

SER – do inglês *stable element reference*, estado de referência

SGTE – *Scientific Group Thermodata Europe*

SiGE – Silício Grau Eletrônico

SiGM – Silício Grau Metalúrgico

SiGQ – Silício Grau Químico

SiGS – Silício Grau Solar

TC – Thermo-Calc[®]

TCC – estrutura cristalina Tetragonal de Corpo Centrado

TCM – arquivo macro de *setup* (programação) do TC

TDB – arquivo de base de dados do TC

U – energia interna

VA – do inglês *vacancy*, lacuna

Vi's – representação das variáveis otimizadas

w – trabalho realizado pelo sistema

W-F – do inglês *weight fraction*, fração mássica

W-P – do inglês *weight percent*, percentual mássico

X_i – fração molar da espécie i

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Produção de Silício Grau Solar	3
2.1.1 Silício Grau Metalúrgico	3
2.1.2 Silício Grau Eletrônico	4
2.1.2.1 Aproveitamento de Silício Policristalino	5
2.1.2.1.1 Processo Czochralski (PCz)	5
2.1.2.1.2 Processo Fusão Zonal Flutuante (PFZF)	6
2.1.2.2 Uso de Sucata de SiGE para Produção de SiGS	7
2.1.3 Impurezas e Solubilidade	7
2.2 Termodinâmica Clássica e Termodinâmica Computacional	10
2.2.1 Termodinâmica Clássica	11
2.2.1.1 A 1ª Lei da Termodinâmica	12
2.2.1.2 A 2ª Lei da Termodinâmica	15
2.2.1.3 A Energia Livre de Gibbs	16
2.3 Modelos de Soluções	18
2.3.1 Solução Ideal	18
2.3.1.1 Equação de Gibbs - Duhem	19
2.3.1.2 Equação de Gibbs - Helmholtz	22
2.3.2 Solução Não Ideal	24
2.3.2.1 Solução Regular	24
2.3.2.1.1 Energia Livre das Soluções com Desvios da Idealidade	25
2.3.2.1.1.1 Energia Livre de Mistura Mecânica	27
2.3.2.1.1.2 Energia Livre de Excesso	27
2.3.2.1.1.2.1 Polinômio de Redlich-Kister	31
2.3.2.1.1.2.2 Modelo de Muggianu	33
2.3.2.2 Solução Não Regular	33
2.3.3 Formalismo de Wagner e Energia de Excesso	34
2.3.4 Sub-Redes	36
2.3.4.1 Energia Livre Ideal – Modelo de Sub-Redes	37
2.3.4.2 Energia Livre da Mistura Mecânica – Modelo de Sub-Redes	37

2.3.4.3 Energia Livre de Excesso – Modelo de Sub-Redes.....	38
2.3.5 Outros Modelos de Solução	38
2.4 Otimização Termodinâmica Computacional	39
2.4.1 O Método CALPHAD	40
2.4.2 Inserção de Dados Termodinâmicos no TC	40
2.4.2.1 Criação de Arquivo POP.....	41
2.4.3 Otimização de Dados Termodinâmicos no TC	42
2.4.3.1 Criação de Arquivo TCM	42
2.4.4 Utilização de Dados Termodinâmicos Otimizados no TC.....	43
2.4.4.1 Criação ou Modificação de Arquivo TDB	44
2.4.5 Avaliando Resultados de uma Otimização	44
2.5 Diagramas de Fases.....	45
2.5.1 Diagrama Binário	45
2.5.2 Regra das Fases	46
2.5.3 Reações em Sistemas Binários.....	47
2.5.4 Invariantes em Diagramas Binários	47
2.5.4.1 Reação Eutética	48
2.5.4.2 Reação Eutetóide	49
2.5.4.3 Reação Peritética	50
2.5.4.4 Reação Sintética.....	51
2.5.4.5 Reação Peritetóide	52
2.5.5 Congruentes	53
2.5.6 Incongruentes	54
2.5.7 Coeficiente de Partição.....	54
3 OBJETIVOS	56
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Pesquisa de Dados.....	57
4.1.1 Dados dos Diagramas	58
4.1.2 Dados Termodinâmicos.....	59
4.2 Compilação Preliminar dos Dados.....	59
4.3 Utilização de Software de Otimização	60
4.3.1 Montagem do arquivo POP	61
4.3.2 Montagem do arquivo TCM	63
4.3.3 Montagem do arquivo EXP	66

4.3.4 Otimização do Sistema.....	67
4.3.5 Detalhes de Escrita.....	67
4.4 Comparação com Diagrama da Literatura.....	69
4.5 Continuidade das Otimizações.....	70
4.5.1 Adição e/ou Retirada de Variáveis.....	70
4.6 Sistemas Abordados.....	71
4.6.1 Sistema Si – Al.....	72
4.6.1.1 Descrição de Fases no Sistema Si – Al.....	73
4.6.1.2 Elaboração da Otimização do Sistema Si – Al.....	77
4.6.2 Sistema Si – Cr.....	78
4.6.2.1 Descrição de Fases no Sistema Si – Cr.....	79
4.6.2.2 Elaboração da Otimização do Sistema Si – Cr.....	83
4.6.2.3 Hipóteses e Equilíbrios Retirados.....	83
4.6.3 Sistema Si – Ti.....	84
4.6.3.1 Descrição de Fases no Sistema Si – Ti.....	86
4.6.3.2 Elaboração da Otimização do Sistema Si – Ti.....	89
4.6.3.3 Hipóteses e Equilíbrios Retirados.....	90
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.1 Resultados do Sistema Si - Al.....	92
5.1.1 Sistema Si – Al Completo.....	94
5.1.2 Atividade de Al a 1800K no Sistema Si – Al.....	95
5.1.3 Sistema Si – Al no Lado Rico em Al.....	96
5.1.4 Sistema Si – Al no Lado Rico em Si.....	97
5.1.5 Diagrama do Sistema Si – Al Otimizado.....	97
5.2 Resultados do Sistema Si - Cr.....	98
5.2.1 Sistema Si – Cr Completo.....	100
5.2.2 Atividade de Si a 2500K no Sistema Si – Cr.....	101
5.2.3 Sistema Si – Cr no Lado Rico em Si.....	102
5.2.4 Diagrama do Sistema Si – Cr Otimizado.....	103
5.3 Resultados do Sistema Si - Ti.....	104
5.3.1 Sistema Si – Ti Completo.....	106
5.3.2 Atividade de Si a 2773K no Sistema Si – Ti.....	107
5.3.3 Sistema Si – Ti no Lado Rico em Si.....	108
5.3.4 Diagrama do Sistema Si – Ti Otimizado.....	110

6 CONCLUSÕES	111
6.1 Conclusões para o Sistema Si - Al	111
6.2 Conclusões para o Sistema Si - Cr.....	111
6.3 Conclusões para o Sistema Si - Ti.....	112
6.4 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	112
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
7.1 Bibliografia Adicional Recomendada	118
8 APÊNDICES.....	120
8.1 Apêndice A – Linhas de Comando no TC para Obtenção de Atividades.....	120
8.2 Apêndice B – Linhas de Comando no TC para Obtenção de Base de Dados..	121
8.3 Apêndice C – Tabelas para Compilação Preliminar de Dados	122
8.3.1 Apêndice C1 – Tabelas para Compilação de Dados do Sistema Si – Al.....	122
8.3.2 Apêndice C2 – Tabelas para Compilação de Dados do Sistema Si - Cr	124
8.3.3 Apêndice C3 – Tabelas para Compilação de Dados do Sistema Si - Ti.....	127
8.4 Apêndice D – Linhas de Comando no TC para se Plotar um Diagrama Binário Utilizando-se de uma Base de Dados.....	129
8.5 Apêndice E – Arquivos POP Utilizados para Compilação de Dados	130
8.5.1 Apêndice E1 – Arquivo POP do Sistema Si – Al.....	131
8.5.2 Apêndice E2 – Arquivo POP do Sistema Si – Cr	138
8.5.3 Apêndice E3 – Arquivo POP do Sistema Si - Ti	157
8.6 Apêndice F – Arquivos TCM Utilizados para Otimização	172
8.6.1 Apêndice F1 – Arquivo TCM do Sistema Si – Al	173
8.6.2 Apêndice F2 – Arquivo TCM do Sistema Si - Cr.....	183
8.6.3 Apêndice F3 – Arquivo TCM do Sistema Si - Ti	193
8.7 Apêndice G – Descrição de Fases com Sub-Redes.....	204
8.7.1 Apêndice G1 – Composto Estequiométrico	204
8.7.2 Apêndice G2 – Composto Não Estequiométrico	205
8.7.3 Apêndice G3 – Composto Não Estequiométrico com Número de Sub-Reticulados Maior que Número de Elementos	206
8.8 Apêndice H – Arquivos EXP Utilizados para Comparação de Dados.....	208
8.8.1 Apêndice H1 – Arquivos EXP do Sistema Si – Al.....	208
8.8.1.1 Apêndice H1A – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Sistema Inteiro ..	208
8.8.1.2 Apêndice H1B – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Lado Rico em Al	211
8.8.1.3 Apêndice H1C – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Lado Rico em Si	213

8.8.1.4 Apêndice H1D – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para a Atividade de Al a 1800K.....	215
8.8.2 Apêndice H2 – Arquivo EXP do Sistema Si - Cr.....	217
8.8.2.1 Apêndice H2A – Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para o Sistema Inteiro..	217
8.8.2.2 Apêndice H2B – Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para o Lado Rico em Si	221
8.8.2.3 Apêndice H2C – Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para a Atividade de Si a 2500K.....	223
8.8.3 Apêndice H3 – Arquivo EXP do Sistema Si - Ti.....	225
8.8.3.1 Apêndice H3A – Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para o Sistema Inteiro...	225
8.8.3.2 Apêndice H3B – Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para o Lado Rico em Si	229
8.8.3.3 Apêndice H3C – Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para a Atividade de Si a 2773K.....	230
8.9 Apêndice I – Resultados do Comando LIST_RESULTS	232
8.9.1 Apêndice I1 – Resultados do Comando LIST_RESULTS do Sistema Si – Al	233
8.9.2 Apêndice I2 – Resultados do Comando LIST_RESULTS do Sistema Si – Cr	237
8.9.3 Apêndice I3 – Resultados do Comando LIST_RESULTS do Sistema Si – Ti	245
8.10 Apêndice J – Arquivos TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases	254
8.10.1 Apêndice J1 – Arquivo TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases no sistema Si – Al.....	254
8.10.2 Apêndice J2 – Arquivo TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases no sistema Si – Cr.	256
8.10.3 Apêndice J3 – Arquivo TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases no sistema Si – Ti.	262

1 INTRODUÇÃO

Para a produção de silício utilizado em células solares, é necessário o conhecimento do processo de refino, possibilitando a remoção de algumas impurezas (Al, B, C, P, Ca, Mg, Mn, Mo, Ta, V, Zn, W, Co, Nb, Fe, Ti, Cu, Cr, Ni, Zr)^{[1][2]}, que irão prejudicar o desempenho tanto na produção do silício (distribuição deste soluto na microestrutura durante o crescimento cristalino) quanto na utilização do mesmo como material das células (ocasionando uma redução da eficiência da célula solar).^[3]

O silício pode ser dividido em quatro diferentes tipos conforme seu nível de pureza, assim, tem-se:

- Grau Metalúrgico;
- Grau Químico;
- Grau Solar;
- Grau Eletrônico;

O grau solar (SiGS), utilizado nas células para obtenção de energia elétrica, é normalmente obtido a partir da sucata do grau eletrônico (SiGE) que é o grau mais refinado, entretanto, conforme o aumento do consumo de células solares, a disponibilidade e o custo da sucata da indústria do silício grau eletrônico começaram a ficar críticas.^[4]

Para utilização de silício na célula solar, o mesmo pode ou não ser monocristalino. Os processos Czochralski e Fusão Zonal Flutuante de solidificação e refino são exemplos de processos que resultam em um silício de alta pureza monocristalino.

Uma alternativa para obtenção do grau solar é através do refino pirometalúrgico do silício grau metalúrgico (SiGM) sendo este mais barato, porém, mais impuro. Diversas técnicas para o refino de silício grau metalúrgico foram desenvolvidas, dentre estas:^[4]

- Lixiviação ácida;
- Injeção de gás reativo;

- Solidificação direcional;
- Refino a plasma;
- Evaporação de fósforo;
- Refino por escória
- Adição de cálcio seguida de lixiviação;

Para a produção de SiGS por refino pirometalúrgico do SiGM há uma etapa de solidificação controlada para remover algumas impurezas. Este processo baseia-se no fato de que as impurezas concentram-se nos contornos de grão (intermetálicos).^[5] Assim, a solidificação controlada faz com que os grãos cresçam segregando estas impurezas ao contorno, eliminando-as da matriz.

Devido as etapas de refino deste material, necessita-se de um prévio conhecimento de como e o quanto os elementos de impureza são solubilizados pelo silício em teores fracionais do silício próximos a unidade.

O cálculo destes valores de solubilidade pode ser dado pela obtenção de diagramas de fase binários do tipo Si-X, onde X seria o elemento "impureza". O uso de ferramentas computacionais possibilita a otimização termodinâmica¹ de um sistema binário, podendo assim, fornecer, através do cálculo de propriedades termodinâmicas, os valores de solubilidades em diversas faixas de temperatura e composição, de maneira tal, que se pode orientar o processo de refino para se obter o teor desejado do elemento em solução.

¹ A otimização é baseada na entrada de dados, na definição de variáveis das fases do sistema e no cálculo destas através de um *software* de termodinâmica computacional. O resultado da otimização (valores calculados das variáveis) irá descrever o sistema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de Silício Grau Solar

De maneira a se obter o silício para utilização na fabricação de células solares, chamado de silício grau solar (SiGS), pode-se utilizar-se como matéria-prima outros tipos de silício refinado, sendo estes o silício grau metalúrgico (SiGM) e o silício grau eletrônico (SiGE).

A seguir, estão descritas, de maneira resumida, os processos utilizados para obtenção destes e como aproveitá-los para utilização na produção de SiGS.

2.1.1 Silício Grau Metalúrgico

A produção de silício é dada a partir de silica (óxido de silício) presente no quartzo e na areia (não utilizada industrialmente)^[5] utilizando-se de uma redução carbotérmica ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$).^{[5][6]}

O carbono utilizado é de alta pureza (remoção anterior das cinzas) evitando a contaminação do sistema.^[5]

Para a realização desta redução, a silica é reduzida em forno elétrico de redução revestido com pasta carbonosa (10 a 30 MW^[5]). O silício resultante tem 98% de pureza é denominado de silício grau metalúrgico.^{[6][7]} Este tipo de silício é utilizado principalmente em aplicações na indústria metalúrgica (ligas de alumínio e produção de ferro-silício).^{[6][7]}

Dentre as impurezas restantes estão:^[5]

- Fe: 0,2 - 1%;
- Al: 0,4 – 0,7%;
- Ca: 0,2 – 0,6%;
- Ti: 0,1 – 0,02%;
- C: 0,1 – 0,15%;

O SiGQ pode ser obtido através da seleção da matéria-prima para produção do SiGM ou do refino de algumas impurezas presentes no SiGM que estão em maior quantidade que o especificado para o SiGQ².

2.1.2 Silício Grau Eletrônico

Para aplicações com necessidade de maior pureza utiliza-se do SiGE, este deve possuir apenas $10^{-10}\%$ de impurezas^[6], portanto, é necessária outras etapas de refino.

O processo aqui explicado é conhecido como Processo Siemens, desenvolvido na década de 1950. Adiante, faz-se um resumo das principais etapas para o refino do silício³.

A primeira delas é realizada através da pulverização de SiGM seguida da reação em um leito fluidizado contendo gás clorídrico ($\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$).^[6]

A segunda etapa consiste na destilação fracionada do produto (triclorosilano) da reação anterior, pois o mesmo é líquido à temperaturas abaixo de 30°C .^[6] Os cloretos das impurezas do processo de produção de SiGMs são removidos e o silício resultante ainda está na forma de triclorosilano e possui o teor de impurezas dentro do estabelecido para o SiGE.^[6]

Para a produção de SiGE utiliza-se o processo CVD ("*chemical vapor deposition*"). Neste processo, o triclorosilano é reduzido através de gás hidrogênio de alta pureza ($4\text{SiHCl}_3 + 2\text{H}_2 = 3\text{Si} + \text{SiCl}_4 + 8\text{HCl}$) e o silício resultante deposita-se em uma barra de silício aquecida a 1350°C .^[6]

² Seleciona-se a matéria-prima do SiGM que possuir teores mais baixos de certos elementos possibilitando assim, a produção do SiGQ. A produção e refino de SiGQ foge ao escopo deste trabalho e não será descrita.

³ Para um estudo mais aprofundado do assunto recomenda-se a consulta as obras de Goetzberger; Knobloch e Voss (1998)^[6] e Luque e Hegedus (2003).^[5]

Outra forma é através da decomposição de um monosilano (SiH_4) obtido do triclorosilano, este método é mais recente e utilizam-se os mesmos princípios do CVD.^[5]

2.1.2.1 Aproveitamento de Silício Policristalino

Dois processos para produção de silício monocristalino a partir de silício policristalino são utilizados, o processo Czochralski (PCz) e o processo Fusão Zonal Flutuante (PFZF), ambos descritos nos dois próximos itens.

2.1.2.1.1 Processo Czochralski (PCz)

Funde-se, por indução, silício (policristalino) em atmosfera inerte dentro de um cadinho de quartzo e este dentro de um cadinho de grafita.^[6]

Mergulha-se a ponta de um monocristal (em forma de barra) em movimento rotacional ao longo de seu próprio eixo no banho de silício, faz-se então um movimento vertical para a retirada da barra monocristalina, na sua ponta, a solidificação do silício faz com que se continue com o mesmo monocristalino.^[6]

O diâmetro da barra monocristalina será dado pela temperatura e controle dos movimentos rotatório e vertical realizados.^[6] A figura 2.1 adaptada mostra esquematicamente o PCz.

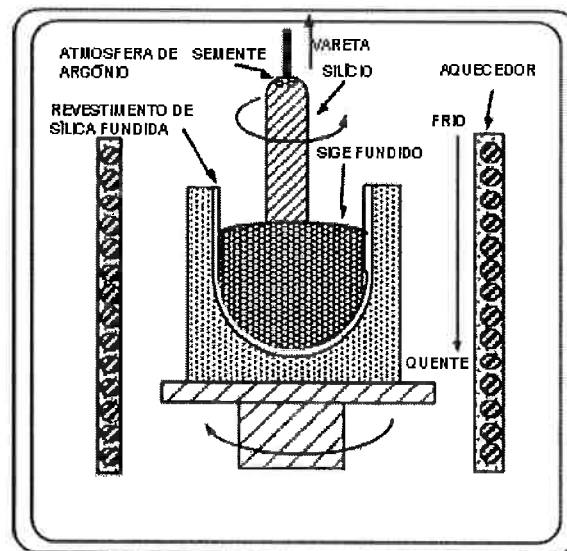


Figura 2.1: Esquema ilustrativo do processo Czochralski.^[8]

2.1.2.1.2 Processo Fusão Zonal Flutuante (PFZF)

É utilizado o mesmo princípio de crescimento de um monocrystal de silício a partir de silício policristalino.

No PFZF, uma barra de silício cristalino é rotacionada e movimentada na direção vertical, o mesmo conjunto de movimento é feito para um monocrystal de silício localizado logo abaixo do policristalino. No centro (encontro das barras), o aquecimento é feito por indução, cria-se então um fluxo vertical de silício (devido à indução) que faz com que se cresça o monocrystal.^[6]

Neste processo, as impurezas metálicas são segregadas para ponta superior do monocrystal, acumulando-se no líquido (menor solubilidade no silício sólido que no líquido), de maneira tal que o silício resultante é de alta pureza ($10^{-10}\%$ de impurezas).^[6] A figura 2.2 mostra esquematicamente o PFZF.

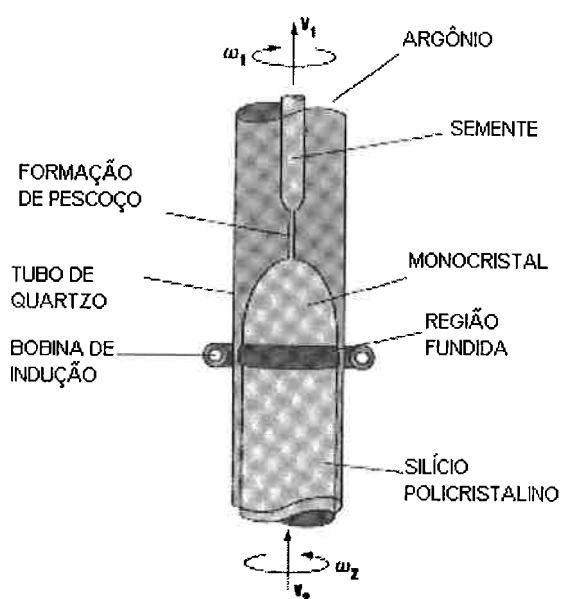


Figura 2.2: Esquema ilustrativo do processo Fusão Zonal Flutuante.^[9]

2.1.2.2 Uso de Sucata de SiGE para Produção de SiGS

No caso da produção de SiGS através da sucata do SiGE, a matéria-prima utilizada é a sucata do lingote de SiGE. Este, sendo de formato arredondado, possui suas regiões exteriores mais impuras, estas são retiradas de forma que o lingote final tenha uma formato de seção quadrada.

A justificativa física de que as regiões externas de um lingote são mais “impuras” é dada pela distribuição de soluto durante a solidificação. Ao se solidificar, o soluto é concentrado no líquido, ou seja, segrega para o líquido, pois o sólido possui menor solubilidade do soluto. Sendo assim, as últimas partes a solidificar do lingote irão apresentar concentrações maiores de soluto, pois serão formadas a partir de um líquido mais concentrado.^[5]

2.1.3 Impurezas e Solubilidade

Verifica-se, portanto, que para a produção do SiGS, é necessário o conhecimento de como as impurezas se comportam no silício, ou seja, sua solubilidade.

As impurezas podem estar em solução sólida, agregadas na forma de silicetos ou não.^[5] Parâmetros de processo e parâmetros do meio (silício) alteram o comportamento destas espécies, dentre esses se destacam:^[5]

- Processo:
 - Temperatura;
 - Taxas de resfriamento/aquecimento;
- Silício:
 - Densidade de defeitos;
 - Tamanho de grão;

Os átomos de impureza podem se comportar de diferentes maneiras, a **tabela 2.1** indica aspectos de alguns tipos de impureza e suas características no silício.^[5]

Tabela 2.1: Impurezas e suas características no silício.

Impureza	Característica
Elementos das famílias IIIA e VA	Substitucionais. Possuem valência diferente do Si.
Carbono	Substitucional. Precipitável com outras espécies.
Oxigênio	Solução sólida. Supersaturação no resfriamento. Absorvido do cadinho de quartzo.
Metais de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)	Intersticiais. Difusividade crescente com número atômico. Supersaturação no resfriamento. Solubilidade baixa na temperatura ambiente.
Precipitados (MeSi ₂)	Alta difusividade facilita precipitação (Ni, Cu). Coalescimento através de tratamentos térmicos.

Ref.: Luque e Hegedus (2003)^[9]

Para que os elementos presentes no silício sejam segregados, é necessário que os mesmos não estejam solubilizados no silício quando este for solidificado no monocristal. Assim, a segregação destas espécies faz com que o monocristal esteja livre das mesmas.

A solubilidade das impurezas presentes no silício pode ser modelada através de ferramentas computacionais utilizando a termodinâmica computacional. Tal modelamento termodinâmico numera os valores representativos das solubilidades para sistemas predominantemente compostos por silício, isto através da determinação do diagrama de fase binário Si-X. Consequentemente, obtém-se as curvas de composição em função da temperatura que determinam a região onde há predominantemente silício e os máximos de solubilidade da impureza dependentes

do valor da temperatura, fornecendo-se assim, dados para regulação do processo de refino.

2.2 Termodinâmica Clássica e Termodinâmica Computacional

A termodinâmica computacional utiliza de ferramentas computacionais (cálculos e modelos matemáticos) para cálculos de minimização da energia livre de Gibbs do sistema (estado de equilíbrio).

Dessa forma, podem-se obter cálculos dos equilíbrios termodinâmicos das fases (resultado da termodinâmica computacional) através da utilização de funções termodinâmicas e dados experimentais (resultados da termodinâmica clássica).^[10]

Na termodinâmica clássica enunciam-se os termos componentes da energia livre de um sistema (parcelas entálpica e entrópica) e, conforme o modelo de solução que descreve o sistema ou até mesmo da aplicação de um modelo simplificado representativo⁴, existem as parcelas derivadas da mistura dos componentes. Entre estas parcelas, as denominadas "excesso" são o alvo da termodinâmica computacional.

A termodinâmica computacional através da inserção de dados em um software de cálculo de equilíbrios e de uma série de comandos de otimização (cálculos matemáticos de variáveis que definirão os termos de excesso) fornece uma estimativa dos equilíbrios em questão.

A otimização de diagramas de fases é uma dentre as várias vertentes de utilização das ferramentas computacionais. Um diagrama de fase é construído através das propriedades termodinâmicas de um sistema (é um mapa da estabilidade das fases, mostrando a posição dos equilíbrios conforme variações de temperatura e composição). A representação de um diagrama de fases resultante de um cálculo computacional é dada pela execução do método dos mínimos quadrados (minimizando a diferença quadrática entre calculado e experimental)^[10] que calcula diversas funções termodinâmicas ao mesmo tempo^[11], obtendo-se do cálculo, valores representativos do sistema e, conseqüentemente, as curvas do diagrama

⁴ Estes modelos serão posteriormente explicados no item 2.3 *Modelos de Soluções*.

(isto porque as fronteiras das fases em um diagrama é dada pela tangente comum da curva de energia livre de formação destas^[12]).

Mesmo os dados experimentais obtidos via métodos de termodinâmica clássica podem ter seus dados otimizados pelas ferramentas computacionais. É comum após a otimização de qualquer parâmetro, a comparação com o valor experimental que fora utilizado como dado inicial ao cálculo, assim, o usuário que realiza a otimização pode verificar a convergência ou até mesmo a falta de coerência termodinâmica (relação entre as fases e a disposição dos campos de estabilidade no diagrama).

Não só a otimização de dados pré-existentes, mas a predição de fases, transformações e solubilidades em soluções com elementos quase puros que ainda não foram estudadas, pode ser feita através da termodinâmica computacional. A inserção das funções termodinâmicas conhecidas e a maneira de cálculo (indicação das variáveis) guia o programa utilizado a fornecer o resultado de um parâmetro desconhecido (um dos citados acima, por exemplo) e obtém-se uma estimativa do mesmo, cabendo ao usuário a crítica à validade termodinâmica do mesmo após o processo.

Existem diversos modelos aplicados para representar um sistema na termodinâmica computacional, é comum, mesmo para sistemas mais complexos, a utilização de uma aproximação simplificadora. Hillert (1981)^[13], em um de seus artigos listou os diversos motivos de se manter modelos simples, mesmo com a evolução da capacidade computacional, dentre estes, pode-se citar:

- Evitar refazer o trabalho já realizado em pesquisas anteriores;
- Calcular um sistema de maior ordem usando dados de um anterior de menor ordem calculado com modelo simples;
- Evitar revisão dos cálculos devido à mudança para um modelo mais complexo;

2.2.1 Termodinâmica Clássica

Os conceitos de termodinâmica clássica necessários para a utilização do ferramental computacional estão em torno das funções de estado (dependentes

apenas dos estados inicial e final das espécies em questão) representantes da energia de um sistema. Nos próximos itens, são sumarizados os conceitos de variação de energia livre de Gibbs e suas parcelas, entalpia e entropia.

Com o intuito de apenas resumir estes conceitos, não serão abordadas todas as deduções e cálculos matemáticos que resultam nas equações apresentadas (com exceção daqueles que resultarem em igualdade necessárias para o entendimento de relações entre propriedades de interesse ao presente texto). As equações serão, quando possível, exemplificadas para uma reação genérica (formação, dissolução, etc)⁵.

2.2.1.1 A 1ª Lei da Termodinâmica

A 1ª Lei da Termodinâmica pode ser enunciada matematicamente através da eq.(1) abaixo:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q - w \quad (1)$$

Onde,

ΔU = variação da energia interna;

U_2 = energia Interna no estado final;

U_1 = energia Interna no estado inicial;

q = calor trocado com o meio;

w = trabalho realizado pelo sistema;

Assim, diz que a variação da energia interna (ΔU)⁶ é calculada através da diferença entre a quantidade de calor trocado ($q < 0$ para calor que sai do sistema e $q > 0$ para calor que entra no sistema) e o trabalho realizado por este.

Trabalhando-se da forma diferencial, tem-se a eq. (2):

⁵ Para um aprofundamento teórico matemático sugere-se a pesquisa nas referências bibliográficas específicas sobre termodinâmica clássica, a citar: Gaskell (1995)^[14], DeHoff (1993)^[15], Chang e Oates (2010)^[16] e Atkins (1994)^[17].

⁶ A variação de energia interna é considerada uma função de estado, isto é, depende apenas de seu estado final e inicial, independente do processo que ocorre no sistema.

$$dU = \partial q - \partial w \quad (2)$$

Sendo o trabalho dado pela eq. (3), considerando-se o volume do sistema constante, o trabalho se anula, então, tem-se a energia interna dada apenas pelo calor trocado, eq. (4)⁷:

$$w = \int PdV \quad (3)$$

Onde,

P = pressão;

dV = variação de volume;

$$dU = \partial q_v \quad (4)$$

Da forma integrada, tem-se a eq. (5):

$$\Delta U = q_v \quad (5)$$

Ao invés de se considerar volume constante, considerar-se a pressão constante, tem-se, pela definição de trabalho na eq.(3) a eq.(6) indicando a variação deste com o volume.

$$w = \int PdV = P(V_2 - V_1) \quad (6)$$

Onde,

V₂ = volume no estado final;

V₁ = volume no estado inicial;

Pela 1ª Lei, substituindo a definição de trabalho dada pela eq.(6), tem-se a eq.(7):⁸

⁷ A letra "V" subscrita indica volume constante.

$$U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1) \quad (7)$$

Trabalhando a eq.(7) de forma a se ter separados o estado inicial e final, tem-se a eq.(8):

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p \quad (8)$$

O termo $(U + PV)$ é uma função de estado definida como entalpia (H), mostrada na eq.(9):

$$H = U + PV \quad (9)$$

Considerando o processo a pressão constante, estabelece-se que a entalpia é igual ao calor trocado pela eq.(10):

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p \quad (10)$$

É possível também definir-se a entalpia através de uma propriedade chamada de capacidade térmica (C_p), quando à pressão constante, tem-se a eq.(11):

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (11)$$

Da forma diferencial, a eq.(12):

$$dH = C_p dT \quad (12)$$

Pela variação de entalpia, pode-se indicar se num sistema onde ocorre uma reação química haverá liberação ou absorção de calor.

- Se a reação fornece calor (gerado durante a reação) ao sistema:

⁸ A letra "P" subscrita indica pressão constante.

- Reação exotérmica: $\Delta H < 0$;
- Se a reação recebe calor (utilizado na reação) do sistema:
 - Reação endotérmica: $\Delta H > 0$;

2.2.1.2 A 2ª Lei da Termodinâmica

Independente do estado em que um sistema encontre-se, tende a se deslocar para o estado de equilíbrio. Diz-se, então, que o processo é espontâneo, irreversível.

Uma maneira de quantificar a irreversibilidade é pela razão entre calor trocado pelo sistema numa dada temperatura. À razão, dá-se o nome entropia (S), que também é uma função de estado, definida matematicamente pela eq.(13):

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (13)$$

Um processo é considerado reversível quando o grau de irreversibilidade é minimizado, assim, a eq.(13) acima transforma-se na forma diferencial dada pela eq.(14)⁹:

$$dS = \frac{\partial q_{\text{rev}}}{T} \quad (14)$$

Assim, um processo reversível não pode ser considerado espontâneo, pois seu nível de irreversibilidade é mínimo.

A entropia também representa o grau de desordem^[17] configuracional (posições das espécies) no sistema.

Assim, equaciona-se a entropia, pela definição estatística, através da eq.(15):^[17]

$$S = k \ln A \quad (15)$$

Onde,

⁹ O subescrito “rev” indica reversível.

S = entropia da substância;

k = constante de Boltzmann = $1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$;

A = quantidade de diferentes arranjos configuracionais das espécies presentes;

Termodinamicamente, a entropia é definida pela dispersão de energia dada pela movimentação das espécies no sistema^[17], esta energia dada pela movimentação é a troca de calor do sistema com o meio definido anteriormente.

2.2.1.3 A Energia Livre de Gibbs

Unindo-se a 1ª Lei na forma diferencial (eq.(2)), a definição de trabalho (eq.(6)) e a 2ª Lei também na forma diferencial (eq.(14)):

$$dU = \partial q - \partial w \quad (2)$$

$$w = \int PdV = P(V_2 - V_1) \quad (6)$$

$$dS = \frac{\partial q_{rev}}{T} \quad (14)$$

Pode-se definir ΔU em termos da variação de entropia e de volume (calculando-se o trabalho na forma diferencial) pela eq.(16):

$$dU = TdS - PdV \quad (16)$$

Modificando-se a posição dos termos na eq.(16), pode-se definir a função termodinâmica energia livre de Gibbs (ΔG) na eq. (17):

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (17)$$

Pela definição de entalpia, consequente da 1ª Lei, estabelece-se a relação entre o ΔG com ΔH e ΔS na eq.(18):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

O ΔG é considerado um critério de espontaneidade¹⁰ de um sistema à pressão e temperatura constantes havendo ou não uma variação de composição. O equilíbrio será atingido quando ΔG for mínimo. Infinitesimalmente, tem-se a eq.(19):

$$dG = 0 \quad (19)$$

O conceito de ΔG pode ser utilizado para representar soluções de uma única substância ou multicomponentes, formações de compostos, reações entre estes, sejam estas de formação de outras substâncias ou dissoluções.

Supondo o caso de uma reação, para que esta seja espontânea é necessário que o valor de ΔG seja negativo. Valores positivos indicam que a reação, no par temperatura/pressão considerado no sistema, não irá ocorrer.

Quando o valor de ΔG é nulo significa que o sistema atingiu o equilíbrio naquelas condições, assim, não há reação, mas um equilíbrio termodinâmico entre os reagentes e produtos da reação.

Pode-se expressar matematicamente o ΔG através do equacionamento usando $\Delta G^{\circ 11}$, este representa o valor no estado padrão (pressão de 1 atm a uma dada temperatura)^[17], na eq. (20):

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (20)$$

Onde,

ΔG° = variação da energia livre de Gibbs no estado padrão;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta do sistema;

Q = quociente de equilíbrio do sistema;

¹⁰ Como a entropia é uma medida de irreversibilidade do sistema, maiores valores de ΔS implicam em menores valores de ΔG , assim, o sistema atingirá equilíbrio (irreversível) quando ΔG for minimizado.

¹¹ A letra "O" sobrescrita significa no estado padrão.

Assim, para a situação de equilíbrio $\Delta G = 0$, tem-se a eq. (21):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (21)$$

Onde K é a constante de equilíbrio do sistema

2.3 Modelos de Soluções

As soluções podem ser classificadas em modelos para os quais se têm diferentes valores das parcelas de energia livre (propriedades termodinâmicas) que descrevem o sistema, sendo estas nulas ou dependentes das variáveis (temperatura e composição, considerando-se pressão constante).

O uso de um modelo representativo se faz devido à necessidade de se descrever as funções termodinâmicas do sistema de forma precisa e com as relações entre os parâmetros variáveis do sistema.^[18]

Neste texto serão focados (devido à utilização durante as atividades práticas) modelo de solução ideal e não ideal, modelo regular, (utilizando-se da aproximação matemática do polinômio de Redlich-Kister), o modelo de Muggianu¹² para soluções ternárias (chamado aqui de Redlich-Kister-Muggianu) e modelo de Sub-Redes (para soluções sólidas).

2.3.1 Solução Ideal

De início, define-se a propriedade termodinâmica atividade (a_i) de uma espécie i, pela eq.(22):

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (22)$$

Onde,

¹² O modelo de Muggianu também pode ser considerado como uma aproximação matemática para um sistema ternário, tal qual o polinômio de Redlich-Kister para um sistema binário.

a_i = atividade da espécie i;

f_i = fugacidade da espécie i no estado desta no sistema;

f_i° = fugacidade da espécie i no estado padrão;

Se há equilíbrio da espécie i com seu gás e este é ideal, tem-se a igualdade entre fugacidade¹³ e pressão pela eq.(23):

$$f_i = P_i \quad (23)$$

Assim, a atividade de i relaciona-se com a pressão através da eq.(24):

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad (24)$$

Sendo a lei de Raoult dada pela eq.(25):

$$P_i = X_i P_i^\circ \quad (25)$$

Unindo-se a eq.(24) à (25), tem-se a relação que define uma solução ideal ou raoultina. A atividade dos componentes é numericamente igual a sua fração no sistema, representa-se pela eq.(26):

$$a_i = X_i \quad (26)$$

2.3.1.1 Equação de Gibbs - Duhem

De maneira a se descrever a energia livre de uma solução ideal, deve-se entender o significado das relações das propriedades extensivas de uma solução com sua composição (propriedades parciais molares), para tal utiliza-se da equação de Gibbs – Duhem.

¹³ A fugacidade é uma medida de pressão para gases reais.

Uma propriedade parcial molar ($\bar{F}$), é a variação de uma propriedade extensiva (F), com a quantidade das espécies no sistema, considerando as outras variáveis constantes. Matematicamente, com uso de derivadas parciais para um sistema de duas espécies (i e j), escreve-se a eq.(27):

$$\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (27)$$

Onde,

$\bar{F}_i$ = propriedade parcial molar da espécie i no sistema;

F = propriedade extensiva;

$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$ = variação de F com a quantidade de i dado T, P e n_j constantes;

A propriedade F varia com a quantidade n_i como descrito na eq.(28):

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (28)$$

Relacionando as eq.(27) e eq.(28), resulta na eq.(29):

$$dF = \bar{F}_i dn_i + \bar{F}_j dn_j \quad (29)$$

Como a propriedade parcial é o valor da extensiva por mol da espécie, tem-se a eq.(30):

$$F = \bar{F}_i n_i + \bar{F}_j n_j \quad (30)$$

Na forma diferencial a eq.(31):

$$dF = d\bar{F}_i n_i + \bar{F}_i dn_i + d\bar{F}_j n_j + \bar{F}_j dn_j \quad (31)$$

A eq.(31) aliada à eq.(27), mostra que a somatória das derivadas da propriedade parcial ponderada pelas respectivas quantidades das espécies no sistema é nula. Assim, tem-se pela eq.(32), ou eq.(33) para se indicar frações molares, a equação de Gibbs – Duhem.

$$\sum_i n_i d\bar{F}_i = 0 \quad (32)$$

$$\sum_i X_i d\bar{F}_i = 0 \quad (33)$$

Como a energia livre de Gibbs descrita no item 2.2.1.3 *A Energia Livre de Gibbs* é uma propriedade extensiva, pode-se adaptar a eq.(30) para a se ter a energia de Gibbs em função da quantidade de cada espécie no sistema na eq.(34).

$$G = \bar{G}_i n_i + \bar{G}_j n_j \quad (34)$$

Ou, em termos de fração molar, a eq.(35):

$$G = \bar{G}_i X_i + \bar{G}_j X_j \quad (35)$$

A variação de energia livre de uma espécie em uma solução é dada pela diferença entre a energia parcial no estado presente na solução e o estado padrão, demonstrada na eq.(36):

$$\Delta G_i = \bar{G}_i - G_i^\circ \quad (36)$$

Para um sistema A–B, subtraindo a eq.(34) da eq.(36) obtém-se a eq.(37):

$$\Delta G = (n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B) - (n_A G_A^\circ + n_B G_B^\circ) \quad (37)$$

Como a variação de energia de uma solução é dada por uma relação de pressões descrita na eq.(38) abaixo, e uma solução ideal apresenta a igualdade da

atividade com a razão entre pressões descritas pela eq.(24), então, relaciona-se a energia livre de Gibbs com a atividade pela eq.(39):

$$\Delta G_i = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^\circ} \right) \quad (38)$$

$$\Delta G_i = RT \ln(a_i) \quad (39)$$

Assim, o sistema A–B apresenta uma energia livre descrita pela eq.(40):

$$\Delta G = n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B \quad (40)$$

Trabalhando-se em termos de fração molar, obtém-se a eq.(41):

$$\Delta G = X_A RT \ln X_A + X_B RT \ln X_B \quad (41)$$

Uma vez que, pela lei de Raoult, a atividade de uma espécie é numericamente igual a sua fração molar no sistema.

2.3.1.2 Equação de Gibbs - Helmholtz

A equação de Gibbs – Helmholtz é dada pela eq.(42).^{14 15}

$$\left[\frac{\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T} \right)}{T} \right]_{P, \text{composição}} = - \frac{\overline{H}_i}{T^2} \quad (42)$$

¹⁴ Não será descrita dedução da equação de Gibbs – Helmholtz, sugere-se a consulta às referências citadas em nota anterior.

¹⁵ Considera-se pressão e composição constantes.

Para uma substância pura, as propriedades parciais molares transformam-se em padrão segundo eq.(43):

$$\left[\frac{\left(\frac{\partial G_i^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, \text{composição}} = -\frac{H_i^\circ}{T^2} \quad (43)$$

Assim, em termos de variação de energia quando a espécie i entra em solução, tem-se a eq.(44):

$$\left[\frac{\left(\frac{\partial \Delta G_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, \text{composição}} = -\frac{\Delta H_i}{T^2} \quad (44)$$

Substituindo a eq.(41) na eq.(44), resulta-se na eq.(45):

$$\frac{d(R \ln X_i)}{dT} = -\frac{\Delta H_i}{T^2} \quad (45)$$

Sabe-se que a fração molar não é um termo dependente da temperatura, assim, o lado esquerdo da eq.(45) se anula, resultando na igualdade representada pela eq.(46):

$$\overline{H}_i = H_i^\circ \quad (46)$$

Assim, para uma solução ideal, a variação de entalpia é nula.

Como a variação de energia livre de Gibbs é composta pela entalpia subtraída da entropia multiplicada pela temperatura na eq.(18), então a energia livre de Gibbs para uma solução ideal é dada pela eq.(47), e que resulta na eq.(48) quando se isola a parcela da entropia e se substitui a variação da energia livre de Gibbs pela sua relação com a fração molar como descrito na eq.(41).

$$\Delta G^{\text{id}} = -T\Delta S \quad (47)$$

$$\Delta S = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (48)$$

Esta é a entropia de uma solução ideal A–B.

2.3.2 Solução Não Ideal

A solução não ideal difere da solução ideal pelo fato de que essa apresenta os valores de atividade iguais às respectivas frações molares multiplicadas por um coeficiente de atividade (γ).

Os coeficientes podem adotar valores maiores ou menores que a unidade. Se este for igual a unidade, tem-se uma solução ideal, pois a atividade, então se igualará à fração molar da espécie (lei de Raoult).

Para valores do coeficiente maiores que a unidade, o componente possui um desvio positivo da lei de Raoult, ou seja, sua atividade é maior que a magnitude absoluta de sua fração no sistema. Por outro lado, coeficientes menores que a unidade indicam um desvio negativo da lei de Raoult.

O coeficiente de atividade varia com a temperatura, de tal forma que, consequentemente¹⁶, para as soluções não ideais, a entalpia não é nula.^[14]

Dentre as soluções não ideais, define-se a solução não regular no item 2.3.2.1 *Solução Regular* a seguir.

2.3.2.1 Solução Regular

Este conceito fora criado por Hildebrand (1928)^[19] de maneira a se criar um tratamento termodinâmico de soluções com pequenos desvios em relação à solução ideal.^[22]

A solução regular respeita as seguintes relações:^[15]

¹⁶ Pela aplicação da equação de Gibbs-Helmholtz.

- A entropia é a mesma que a da solução ideal dada pela eq.(48);
- A entalpia é função da composição do sistema;

As duas afirmações acima que definem o modelo regular mostram que dado um sistema, sendo este regular, há uma parcela da energia que é entálpica, diferentemente das soluções ideais, cujo a energia livre possui apenas contribuição de um termo entrópico, conforme descrito na eq.(47).

De maneira a se descrever a energia dessas soluções, nos itens adiante, são deduzidas as equações de energia livre.

2.3.2.1.1 Energia Livre das Soluções com Desvios da Idealidade

Um sistema multicomponente tem sua energia livre descrita a partir de três parcelas da forma da eq.(49):^[20]

$$\Delta G^{sol} = \Delta G^{id} + \Delta G^{mec} + \Delta G^{ex} \quad (49)$$

Onde,

ΔG^{sol} = variação de energia livre de Gibbs da solução;

ΔG^{id} = variação de energia livre devido mistura ideal;

ΔG^{mec} = variação de energia livre da mistura mecânica;

ΔG^{ex} = variação de energia livre de excesso;

A eq.(49) provém das definições de energia de mistura e conceitos de energia de soluções ideais e parcelas de excesso, a seguir, faz-se os raciocínios matemático e termodinâmico que resultam nesta equação.

Uma solução tem sua energia dada pela soma da parcela ideal mais o excesso (desvio da idealidade, ou seja, diferença entre o valor real e o ideal), e isto é mostrado pela eq.(50) a seguir:^[14]

$$G = G^{id} + G^{ex} \quad (50)$$

Desta equação, ao se retirar em cada lado a parcela da mistura mecânica, tem-se a eq.(51):^[14]

$$\Delta G^m = \Delta G^{id} + \Delta G^{ex} \quad (51)$$

Onde,

ΔG^m = variação de energia livre da mistura;

Sendo que o valor da variação da energia livre de mistura (ΔG^m) é dado pela diferença entre o valor da energia da solução e da energia da mistura mecânica (eq. (52)):

$$\Delta G^m = \Delta G^{sol} - \Delta G^{mec} \quad (52)$$

A eq.(52) é verificada ao se analisar um sistema binário genérico com componentes A e B. A solução A-B é feita a partir da junção A+B, portanto, a energia de mistura será a diferença entre os elementos na solução (A-B) e os elementos misturados (A+B).

Então, tem-se para a solução com A e B, a eq.(53), que discretiza os termos formadores da parcela de energia de solução e energia mecânica.

$$\begin{aligned} \Delta G^m &= (X_A G_A + X_B G_B) - (X_A G_A^0 + X_B G_B^0) = \\ &X_A (G_A - G_A^0) + X_B (G_B - G_B^0) \end{aligned} \quad (53)$$

Onde,

X_A e X_B = frações molares de A e B na solução;

G_A = Energia livre da espécie A na solução;

G_A^0 = Energia livre da espécie A pura;

A diferença entre $G_A - G_A^0$ indica a variação da energia livre da dissolução de uma substância pura A na solução A-B e relaciona-se com a atividade de A (a_A) pela eq.(54):

$$\Delta G_A = RT \ln a_A \quad (54)$$

Assim, para soluções ideais (sem excesso), tem-se a eq.(55) representativa da variação de energia de mistura da solução A-B.

$$\Delta G^m = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \quad (55)$$

Esta é a energia livre ideal.

Considerando o desvio (excesso), tem-se a eq.(51).

Igualando-se a equação eq.(51) e eq.(52) tem-se a eq.(56):

$$\Delta G^{sol} - \Delta G^{mec} = \Delta G^{id} + \Delta G^{ex} \quad (56)$$

Sendo que a eq.(56) é a eq.(49) exposta inicialmente.

A seguir, decrevem-se as parcelas de energia livre mecânica e de excesso individualmente, supondo o sistema binário genérico com os componentes A e B anteriormente citado.

2.3.2.1.1 Energia Livre de Mistura Mecânica

A parcela derivada da mistura mecânica de dois componentes A e B da energia de uma solução é dada pela ponderação da energia livre padrão de cada componente pela sua respectiva fração no sistema. Representa-se pela eq.(57):^[14]

$$\Delta G^{mec} = X_A G_A^O + X_B G_B^O \quad (57)$$

2.3.2.1.2 Energia Livre de Excesso

O termo de excesso representa um desvio da idealidade da solução. Mostra a variação da energia de uma solução de seus valores reais em relação aos valores ideais. Em uma otimização de um sistema, os termos de excesso serão os

otimizáveis, ou seja, calcula-se a energia livre de excesso através da otimização para se obter o sistema estimado computacionalmente.

Margules (1895)^[21] definiu a magnitude do desvio da idealidade (energia livre de excesso) através de uma representação polinomial^{[14][16]}, sendo este desvio função apenas da composição¹⁷. A entropia de uma solução regular, sendo esta igual a da solução ideal, não considera este, não existindo para este tipo de solução uma parcela entrópica de excesso. O termo restante é o entálpico, este é função da composição.

A entalpia em uma solução regular (em um sistema binário A-B) é dada por:

$$\Delta H = \Omega X_A X_B \quad (58)$$

A eq.(58) mostra que a entalpia é função da composição e de um parâmetro Ω . Para uma solução regular, o termo Ω é constante (dependente das energias de ligação, mas independente de temperatura e composição), fazendo da entalpia uma função parabólica da composição do sistema. Assim, as variações de energia livre de excesso são simétricas para frações 50-50% em um sistema binário.^[14]

Também se infere que o modelo regular não possui a energia livre de excesso dependente da temperatura, portanto, a entalpia não varia com essa, isto devido ao fato de que se a energia livre de excesso dependesse da temperatura, o termo entrópico do excesso não seria nulo, o que não é verdade para soluções regulares.^[15]

Para sistemas cuja entalpia de excesso é função da temperatura e, por consequência, a energia livre também dependerá deste parâmetro e a entropia de excesso não será nula, são chamados de soluções não regulares (explicadas adiante no item 2.3.2.2 *Solução Não Regular*).

Alguns autores definem um modelo chamado "estritamente regular"^{[16][22]}, este seria um modelamento de uma solução puramente teórica, considerando que esta não possui dependência da temperatura. Assim, define-se que pode haver variação com a temperatura de uma solução regular. Tal conceitualização faz com que seja necessária a definição das chamadas soluções sub-regulares.

¹⁷ Esta representação polinomial era para os coeficientes de atividade, o termo solução regular e energia de excesso apenas foram inseridos no ano de 1929 por Hildebrand.

A sub-regular diferencia-se da regular pelo fato de que as variações de energia livre de excesso não são simétricas para frações 50-50% em um sistema binário.

Em soluções sub-regulares, o termo Ω da eq.(58) varia com a composição pela eq.(59):^[14]

$$\Omega = a + bX_B \quad (59)$$

Com esta definição, soluções sub-regulares apresentam variações de energia livre de excesso com comportamento parabólico não simétrico na fração 50-50% do sistema.

Ainda podem-se definir as soluções subsub-regulares, onde o termo Ω da eq.(59) divide-se em mais parcelas.

De forma resumida, de maneira a se estabelecer um padrão, defini-se as eq.(60) (análoga a eq.(58)) e eq.(61), baseado na obra de Hillert (1998):^[23]

$$E^{exc} = X_a X_b I \quad (60)$$

$$I = {}^0L(X_A - X_B)^0 + {}^1L(X_A - X_B)^1 + {}^2L(X_A - X_B)^2 \dots \quad (61)$$

Onde;

E^{exc} = energia de excesso;

I = parâmetro de interação entre componentes;

kL = parâmetro de solução;

Para soluções com:

- Apenas 0L : solução regular (independente da temperatura e composição);
- Com 0L e 1L : solução sub-regular;
- Com 0L , 1L e 2L : solução subsub-regular;

Chang e Oates (2010)^[16] resumem graficamente a dependência da composição para cada modelo de solução (figura 2.3).

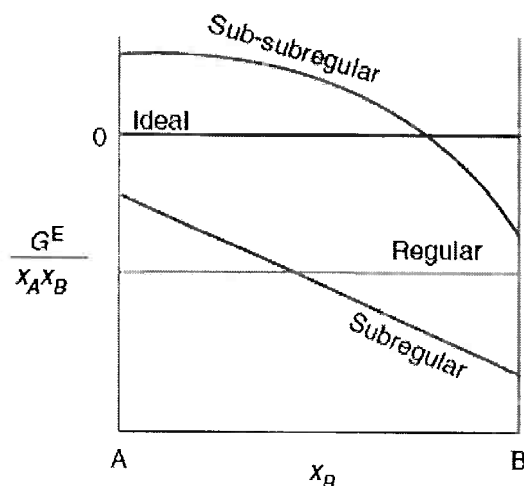


Figura 2.3: Dependência da composição dos termos de excesso para cada modelo de solução.^[16]

Pela figura 2.3, entende-se que:

- Não há excesso nas soluções ideais;
- As soluções regulares não variam com a composição;
- As soluções sub-regulares e subsub-regulares são dependentes da composição;

A nomenclatura regular representa os modelos de soluções que consideram as diferenças entre as soluções de mesma composição na mesma temperatura (excesso), fato que o modelamento de solução ideal não faz.^[15]

Dentre os diversos modelos de extrapolação matemática para representar o excesso, tem-se:^[24]

- Redlich-Kister;
- Muggianu;
- Kohler;
- Toop;

O primeiro utiliza-se de uma série de potências para simplificação dos cálculos integrais e diferenciais, os três restantes são para sistemas de maiores ordens utilizando-se de dados dos sistemas binários presentes.^[24]

Devido ao enfoque do presente texto em sistemas binários, será aprofundada a teoria e utilizar-se-á na prática da otimização o polinômio de Redlich-Kister. O modelo de Muggianu será conceitualizado devido ao fato de que o software utilizado na presente pesquisa utiliza do mesmo durante seus cálculos (usa de sistemas ternários para obtenção de dados para um sistema binário).

2.3.2.1.1.2.1 Polinômio de Redlich-Kister

A energia livre de excesso de uma solução é representada através de uma série de potências chamada polinômio de Redlich-Kister (RK). Este polinômio é representado na eq.(62) a seguir:^{[23][25]}

$$\Delta G^{\text{ex}} = X_A X_B \sum_{k=0}^n L (X_A - X_B)^k \quad (62)$$

Onde,

X_A e X_B são as frações molares dos componentes do sistema;

k é o grau da série de potência (ordem do polinômio);

L é o parâmetro de excesso;

O coeficiente k da eq.(62) indica o modelo de solução (descritos adiante neste item), assim ressalta-se que, dependendo da extensão aplicada ao polinômio RK, pode-se descrever diferentes tipos de soluções através de suas respectivas energias de excesso.

Dessa forma, é possível, pela simples verificação do polinômio RK, saber de qual tipo de solução está se tratando, através do parâmetro L e o valor do coeficiente k .

- Polinômio de ordem 0: solução regular (0L);
- Polinômio de ordem 1: solução sub-regular (0L e 1L);

- Polinômio de ordem 2: solução subsub-regular (0L , 1L e 2L);

Este polinômio introduz o parâmetro de excesso L que pode ser descrito da forma simplificada através de uma equação de energia livre do tipo (eq.(63)):

$$L = N + MT \quad (63)$$

Onde,

N é um termo entálpico;

M é um termo entrópico;

T é a temperatura do sistema;

Em otimizações, definem-se as parcelas entálpica e entrópica como as variáveis otimizáveis (V_i 's)¹⁸, mas não necessariamente ambas ao mesmo tempo, ou seja, pode-se ter o parâmetro L com apenas um dos termos.

É possível, por outro lado, adotar uma equação estendida para o parâmetro L , com a adição de outros termos como representado na eq.(64):

$$L = A + BT + C \ln(T) + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 + G \exp(T) \quad (64)$$

Mas a utilização destes termos adicionais deve ser feita com precaução, a inserção destes pode ser desnecessária, sendo que o resultado final da otimização pode ser independente dos mesmos (os valores finais muito pouco diferentes dos iniciais atribuídos para os termos C , D , E , F e G), tornando o processo computacional apenas mais lento. Cabe ao usuário ter critério na aplicação, podendo aplicá-los inicialmente como um teste e verificando a validade a partir do resultado.

A motivação para o uso desta série é dada através de algumas justificativas presentes no trabalho dos autores do polinômio. Inicialmente, estes propuseram o método para evitar distorções dos dados na sua utilização prática assim como flexibilidade de aplicação e praticidade de cálculo.^[26]

¹⁸ Utilizou-se a nomenclatura V_i 's, pois as variáveis na otimização são nomeadas com a letra "V" e atribuídas de um número "i", para que os cálculos sejam efetuados.

No polinômio RK, as parcelas impõem que, para qualquer valor nulo de composição de um dos componentes, todo o polinômio é zerado (termo $X_A X_B$), o que se considera bastante óbvio uma vez que não haveria razão da existência do termo de excesso na ausência de um dos componentes. O termo $X_A X_B$ também indica que o polinômio é simétrico para seus componentes (alterações de composição de mesma magnitude para qualquer um dos componentes irá alterar o valor da energia de excesso de maneira igual), podendo ser expandido para sistemas de maior ordem.^[26]

2.3.2.1.1.2.2 Modelo de Muggianu

O modelo de Muggianu é baseado no polinômio RK. Neste modelo, o polinômio é estendido para sistemas ternários.

O cálculo é feito por parâmetros relacionando os elementos em duplas somando ao final a parcela contendo o termo com os três elementos presentes. Cada parâmetro é ponderado pelas frações molares dos elementos respectivos.^[24]

A eq.(65) mostra como varia a energia de excesso pela aproximação polinomial de Redlich-Kister-Muggianu:^[24]

$$\begin{aligned} {}^E G_m = & X_A X_B \sum_{k=0}^n L_k (X_A - X_B)^k + X_B X_C \sum_{k=0}^n L_k (X_B - X_C)^k \\ & + X_A X_C \sum_{k=0}^n L_k (X_A - X_C)^k + X_A X_B X_C {}^0 L_{ABC} \end{aligned} \quad (65)$$

2.3.2.2 Solução Não Regular

O termo não regular também fora criado por Hildebrand (1928)^[19] para representar as soluções com desvios da idealidade, como o próprio Hildebrand adjetivou estes sistemas: "*highly individualistic curves*" (curvas muito particulares).

Uma solução não regular possui uma dependência com a temperatura. Esta característica introduz o parâmetro Γ . Este é representativo da entropia de excesso, parcela não presente nas soluções descritas pelo modelo regular. Na eq.(66).^{[14][15]}

$$\Delta S^{\text{exc}} = \frac{\Omega\Gamma}{T^2} X_A X_B \quad (66)$$

2.3.3 Formalismo de Wagner e Energia de Excesso

Wagner (1952) considerou os coeficientes de atividade para variação da composição em soluções diluídas.

Supondo uma solução de B diluído em A, a partir da definição de energia livre dada pela eq.(39) sem considerar uma variação, tem-se a eq.(67).^[23]

$$G = G^0 + RT \ln a_B \quad (67)$$

Sendo que o termo $\ln a_B$ é decomposto nos seguintes termos na eq.(68).^[23]

$$\ln a_B = \ln \gamma_B^0 + \ln X_B + \varepsilon_B X_B \quad (68)$$

Onde,

γ_B^0 é o coeficiente de atividade raoultina de B;

ε_B é o coeficiente de interação de 1º ordem de B na solução;

Tem-se, da junção das eq.(67) e eq.(68), a eq.(69) que indica a relação da energia livre com o coeficiente de atividade e de interação da espécie B:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \ln \gamma_B^0 + \ln X_B + \varepsilon_B X_B \quad (69)$$

Utilizando-se do polinômio de Redlich-Kister, descrito pela eq.(65), obtém-se, para uma espécie B diluída em A em uma solução considerada regular, a energia livre de excesso para espécie B, dada pela eq.(70).^[23]

$$G_B^{\text{ex}} = {}^0L_{AB} X_A (1 - X_B) \quad (70)$$

Como $X_A = (1 - X_B)$, tem-se a eq.(71):

$$G_B^{\text{ex}} = {}^0L_{AB}(1 - X_B)^2 \quad (71)$$

Para uma solução cuja energia livre é composta pelas parcelas ideal, mecânica e de excesso, conforme descrito na eq.(49), tem-se a eq.(72)^[23] que descreve a energia livre de B na solução com o termo de excesso (eq.(71)):

$$\Delta G_B = RT \ln X_B + {}^0L_{AB}(1 - X_B)^2 \quad (72)$$

Estendendo o termo quadrático $(1 - X_B)^2 = (1 - 2X_B + X_B^2)$ e desprezando a terceira parcela do mesmo ($X_B^2 = 0$), pois a solução é uma diluição de B em A e a fração molar de B elevada ao quadrado pode ser considerada desprezível em termos de somatória a outras parcelas, pode-se igualar as eq.(69) e eq.(73), sendo que a última é a extensão anteriormente descrita da eq.(72).

Verificam-se visualmente as igualdades:

$$\Delta G_B = RT \ln \gamma_B^0 + RT \ln X_B + RT \epsilon_B X_B \quad (69)$$

$$\Delta G_B = {}^0L_{AB} + RT \ln X_B - 2 {}^0L_{AB} X_B \quad (73)$$

Assim, podem-se relacionar os coeficientes de B (γ_B^0, ϵ_B) com o parâmetro de excesso da solução (${}^0L_{AB}$) através das eq.(74) e eq.(75).^[23]

$$\ln \lambda_B^0 = \frac{{}^0L_{AB}}{RT} \quad (74)$$

$$\epsilon_B = \frac{-2 {}^0L_{AB}}{RT} \quad (75)$$

O formalismo de Wagner, considerando a solução diluída, demonstra a relação direta do termo de excesso com a atividade e a interação da espécie na solução, os mesmo pode ser estendido para soluções ternárias^[23] (considerando duas espécies diluídas numa espécie de quantidade majoritária), tendo-se assim, as relações do parâmetro de excesso com os coeficientes de interação das espécies entre si.

Na descrição deste formalismo fora feita a suposição da solução ser regular, tal hipótese se justifica, pois sendo a concentração da espécie B muito baixa, pode-se considerar a relação de energia livre de excesso com as concentrações de A e B constante, o que identifica a solução como regular (ver figura 2.3).

2.3.4 Sub-Redes

Na descrição de soluções sólidas é necessária a abordagem da disposição dos elementos em determinadas posições. Para tal, define-se o modelo de sub-redes.

O modelo de sub-redes, também conhecido como Modelo de Composto Energético (MCE) do inglês "*Compound Energy Model*" (CEM)^[27], considera a existência de sítios na estrutura cristalina e estes descrevem a constituição das fases com a presença de elementos ou íons (ou até lacunas)^[27] que podem ou não interagir entre si, independente do fato de estarem em sítios do mesmo tipo.^[24]

A sub-rede (ou sub-reticulado) pode ser formada por sítios intersticiais e/ou substitucionais, dependendo da estrutura cristalina. Assim, ao se modelar uma solução sólida, verifica-se a estrutura cristalina do elemento predominante, atribui-se um número de sub-redes e para cada sub-rede o número de sítios possíveis de possuírem as espécies presentes na solução.^[24]

A aplicação do modelo de sub-redes altera o equacionamento das soluções. Nos itens seguintes, onde se descreve matematicamente as parcelas de energia considerando este modelo, ter-se-á a respectiva equação se para o sistema for aplicado um modelo de sub-redes com dois sub-reticulados, nomeados p e q, onde é possível a presença das espécies A e B presentes no sistema binário em dois sítios i e j.^[20]

A inserção de lacunas no modelamento de sub-redes implica que a representação indicará que existem sítios vazios (a lacuna ocupa um sítio) nos sub-reticulados.^[27] Isto também implica que a fração de sítios ocupada por um dado elemento é diferente da fração molar deste elemento no composto quando existem lacunas, pois estas são espaços (sítios) vazios.

Em suma, o padrão aplicado neste texto (no equacionamento da energia livre), para um sistema binário A-B com dois sub-reticulados com dois sítios cada, será definido por:

- Sub-reticulados: p e q;
- Sítios em cada sub-reticulado: i e j;
- Espécies: A e B;
- Fração da espécie em sítio de um sub-reticulado: $Y_A^i, Y_B^i, Y_A^j, Y_B^j$;
- O uso do símbolo “,” (vírgula) indica componentes que podem estar no mesmo sítio do sub-reticulado;
- O uso do símbolo “:” (dois pontos) indica componentes em sítios diferentes do sub-reticulado;
- Para cada sub-reticulado p ou q: $\sum Y_{\text{espécie}} = 1$;[27]

Com este modelo, as diferentes parcelas da energia livre das soluções sólidas podem ser descritas tendo em consideração a fração de sítios ocupados pelos elementos do sistema. Adiante, equacionam-se estas parcelas aplicando o modelo de sub-redes.

2.3.4.1 Energia Livre Ideal – Modelo de Sub-Redes

Considerando o modelo de sub-redes, aplicando o padrão citado, tem-se a eq.(76) para a energia livre ideal:[20]

$$\Delta G^{\text{id}} = p\{RT[Y_A^i \ln(Y_A^i) + Y_B^i \ln(Y_B^i)]\} + q\{RT[Y_A^j \ln(Y_A^j) + Y_B^j \ln(Y_B^j)]\} \quad (76)$$

2.3.4.2 Energia Livre da Mistura Mecânica – Modelo de Sub-Redes

Considerando o modelo de sub-redes, aplicando o padrão citado, tem-se a eq.(177) para a energia livre da mistura mecânica:[20]

$$\Delta G^{mec} = Y_A^i Y_A^j G_{A:A}^O + Y_A^i Y_B^j G_{A:B}^O + Y_B^i Y_A^j G_{B:A}^O + Y_B^i Y_B^j G_{B:B}^O \quad (77)$$

2.3.4.3 Energia Livre de Excesso – Modelo de Sub-Redes

Considerando o modelo de sub-redes, aplicando o padrão citado, tem-se a eq.(178) para a energia livre de excesso:^[20]

$$\begin{aligned} \Delta G^{ex} = & Y_A^i Y_B^j \left[Y_A^j \sum_{k=0}^n L_{A,B:A}^k (Y_A^i - Y_B^i)^k + Y_B^j \sum_{k=0}^n L_{A,B:B}^k (Y_A^i - Y_B^i)^k \right] + \\ & Y_A^j Y_B^i \left[Y_A^i \sum_{k=0}^n L_{A:A,A}^k (Y_A^j - Y_B^j)^k + Y_B^i \sum_{k=0}^n L_{B:A,B}^k (Y_A^j - Y_B^j)^k \right] \end{aligned} \quad (78)$$

Verifica-se a dependência do parâmetro de excesso L em relação aos sub-reticulados, esse varia conforme as espécies presentes em cada sítio para cada sub-reticulado tanto para possibilidade de apenas A ou apenas B no sítio, assim como para a possibilidade de se ter tanto A ou quanto B.

2.3.5 Outros Modelos de Solução

Existem diversos outros modelos, abaixo são citados alguns e os tipos de sistemas nos quais estes são aplicados:^[18]

- Modelo Substitucional:
 - Gases Ideais;
- Modelo de Kohler¹⁹:
 - Ternários ou de maiores ordens;
- Modelo Iônico:
 - Líquidos;
- Modelo do Líquido Associado:
 - Líquidos, escórias;

¹⁹ Assim como o modelo de Muggianu, o modelo de Kohler pode ser considerado como uma abordagem matemática.

- Modelo Quasiquímico:
 - Líquidos, escórias;
- Modelo quase-químico modificado por Kapoor-Frohberg:
 - Líquidos, escórias;
- Ordenamento Magnético de Inden:
 - Ligas;
- Ordenamento Químico através do Método de Variação de Aglomerados (*Cluster-Variation-Method* - CVM):
 - Ligas;
- Modelo de Murnaghan:
 - Minerais e ligas em alta pressão/temperatura;
- Modelo de Birch-Murnaghan:
 - Minerais e ligas em muita alta pressão/temperatura;
- Modelo do Superfluido:
 - Gases reais e misturas gasosas;
- Modelo Limitante de Debye-Hückel:
 - Soluções aquosas diluídas;
- Teoria da Interação Iônica Específica:
 - Soluções aquosas diluídas;
- Formalismo Generalizado de Pitzer:
 - Soluções aquosas concentradas;
- Modelo Revisado de Helgeson-Kirkham-Flowers:
 - Soluções aquosas concentradas;
- Modelo de Flory-Huggins:
 - Polímeros;

2.4 Otimização Termodinâmica Computacional

A otimização termodinâmica computacional de um sistema genérico baseia-se em plotar um diagrama de fase do sistema a partir de cálculos realizados com dados inseridos num software de termodinâmica computacional.

2.4.1 O Método CALPHAD

O método CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagrams) é uma metodologia em que se obtém funções termodinâmicas usando dados experimentais e expressando-os em polinômios e séries de potência. Estes polinômios são funções da temperatura e fração da composição do sistema.^[20]

Este método é o produto das reuniões de alguns cientistas no início da década de 70 do século 20, entre eles, os percussores são Dr. Larry Kaufman e Dr. Himo Ansara, que juntamente com outros cientistas, construíam diagramas a partir de dados termodinâmicos.^[28]

No método CALPHAD, as funções termodinâmicas variam conforme a ordem do sistema. Para substâncias puras ou compostos estequiométricos, avalia-se a energia livre em relação ao estado de referência (define-se o estado de referência como o da fase de estrutura mais estável ou pelas condições de temperatura e pressão).^[18] Para sistemas de vários componentes, verifica-se o surgimento das parcelas representativas da mistura e do equacionamento representativo dos sub-reticulados (sub-redes) quando estes estão presentes na solução.^[20]

A construção de diagramas de fases por este método é possível uma vez que os diagramas de fase são originados destes dados e os representam.^[20]

A criação de modelos de propriedades termodinâmicas e geração de diagramas de fase através de computadores foram fatores propulsores para a geração de diversos softwares de cálculos termodinâmicos.^[28]

Dentre os possíveis programas disponíveis para tal aplicação, pode-se citar como exemplo o Thermo-Calc[®] (TC), utilizado neste trabalho. Os dados são coletados na literatura, inseridos a uma base de dados já existente no programa ou formam uma nova base de dados, isto depende da quantidade de dados obtidos e do tipo destes.

2.4.2 Inserção de Dados Termodinâmicos no TC

Deve-se inserir ao programa dados termodinâmicos e dados do diagrama (pesquisa na literatura especializada), estes dados serão usados pelo software para se realizar a otimização. A otimização baseia-se no cálculo de variáveis presentes

em funções termodinâmicas das fases a serem descritas. Ao realizar o cálculo, o resultado destas variáveis (valor numérico) irá formar as funções que definem a fase, podendo-se dizer então, que esta é uma fase que fora otimizada. Um diagrama de fase otimizado pode ter todas, algumas ou apenas uma de suas fases otimizada.

O TC utiliza uma série de comandos, uma linguagem de programação, sendo que o seu manual^[18] explica cada um detalhadamente. Como nem todos os comandos possíveis do TC foram utilizados no presente trabalho, no item 4.3 *Utilização do Software de Otimização* para cada arquivo do TC explicado, tem-se os diferentes comandos utilizados para o desenvolvimento das otimizações aqui realizadas.

É válido se ter conhecimento do chamado “estado de referência”, no TC descrito por “*Stable Element Reference (SER)*”. Este termo representa um estado padrão do elemento adotado, as outras funções, atividades e propriedades termodinâmicas estarão relacionadas a este estado. Uma função de energia de um elemento no seu estado padrão, por exemplo, é dada pelo termo GHSER.²⁰

A seguir, resumem-se alguns dos arquivos que são necessários para a realização da otimização no TC.

2.4.2.1 Criação de Arquivo POP

Cria-se um arquivo de texto de extensão *.pop que pode ser lido pelo TC e editado via editor de texto.

O arquivo POP recebe os dados experimentais pesquisados, escritos como equilíbrios de fases e numerados de forma ao próprio TC referenciá-los (em eventuais erros e nos resultados finais). O usuário deve escrever estes dados respeitando a linguagem do TC. Sendo assim, os comandos utilizados no arquivo POP são os mesmos inseridos na interface do programa.

Os dados inseridos, quando estes são em sequência (valores de atividades em uma certa temperatura variando-se composição, pontos de curvas representados

²⁰ O TC adota estados de referência para cada elemento, designando uma fase estável como referência, o usuário pode modificar esta referência usando o comando SET_REFERENCE_STATE. Para uma maior compreensão do funcionamento deste comando, sugere-se a leitura do manual do TC.^[18]

por pares fração-temperatura entre outros), são indicados através de tabelas. Os dados experimentais devem, sempre que possível e dependendo da disponibilidade, ser acompanhados de erros experimentais, estes erros irão influenciar no resultado, determinando o erro da otimização.

Dentre os dados inseridos em um arquivo POP destacam-se os pontos do diagrama como invariantes (reações, transformações alotrópicas, fusões de intermetálicos), assim como pontos de curvas de transformação de líquido para sólido (*liquidus*) e de solubilidades (*solidus* e *solvus*).

Pode-se também escrever dados termodinâmicos da solução (atividade de um de seus componentes a uma dada temperatura) assim como dados de um composto presente no sistema (entalpia de formação de intermetálicos).

O arquivo POP irá, então, servir ao TC como base para fornecer os dados experimentais, que serão utilizados na realização do método dos mínimos quadrados (mecanismo matemático da otimização) comparando-se aos valores calculados (minimização das diferenças buscando convergência entre estes).

2.4.3 Otimização de Dados Termodinâmicos no TC

Com os dados inseridos, o usuário define as variáveis (quantas e em quais funções essas estarão presentes) a serem calculadas. Junto com o resultado das variáveis, o TC irá fornecer os dados otimizados de valores termodinâmicos e pontos do diagrama (invariantes) em questão. Os valores dos invariantes são indicativos iniciais para se ter noção se a otimização está convergindo para a realidade (ou se possui coerência termodinâmica).

Os dados inseridos no POP devem ser utilizados para a otimização, o arquivo de macro (descrito adiante) tem como função operar a otimização, realizando o cálculo a partir das energias das soluções.

2.4.3.1 Criação de Arquivo TCM

A otimização é feita com o estabelecimento de variáveis embutidas em funções termodinâmicas de excesso (energia livre de excesso) do tipo $A + BT$

(podendo ser estendida para funções com mais termos), onde A e B são as variáveis a serem calculadas pelo programa.

Para que o procedimento de otimização seja realizado, o usuário do TC pode criar um arquivo de macro (arquivo de texto com os comandos do TC)^[18] com extensão *.tcm. Os comandos inseridos neste arquivo, que é um texto do bloco de notas assim como o POP e pode ser editado por esse, são os mesmos usados na interface do TC.

O arquivo TCM (macro) realiza as etapas de otimização, pode ser programado para realizar todo o processo automaticamente, desde a utilização dos dados do arquivo POP até traçar o gráfico otimizado.

Um arquivo TCM irá se iniciar com a definição dos elementos, seguida pela inserção das energias destes nas fases presentes nos sistemas (líquido, sólidos, intermetálicos). Para cada uma destas fases, se houver solubilidade, o usuário irá inserir um ou mais termos de excesso, com variáveis se a fase em questão for objetivo da otimização.

Estes parâmetros, se já calculados por outros autores, podem ser aproveitados, recalculados usando-se outras hipóteses de comportamento (por exemplo, desconsiderando solubilidades com faixas de composição muito restritas) ou expandidos com novos termos.

Após a definição termodinâmica do sistema, o usuário poderá aproveitar o mesmo arquivo TCM para plotar o diagrama de fases calculado, comparando com os valores experimentais do arquivo POP (para tal utiliza-se de um terceiro tipo de arquivo o arquivo EXP, também editável via editor de texto, que irá definir quais pontos experimentais serão plotados para eventual comparação).

2.4.4 Utilização de Dados Termodinâmicos Otimizados no TC

Os dados das variáveis otimizadas são colocados numa nova base de dados, então, pelo TC, plota-se o novo diagrama de fases do sistema (com os dados inseridos e calculados), tem-se assim, uma primeira otimização.

2.4.4.1 Criação ou Modificação de Arquivo TDB

O arquivo de base de dados que receberá os valores otimizados, assim como os arquivos anteriores (POP, TCM), é um arquivo de bloco de notas (editado por este), mas com sua extensão *.tdb. O usuário pode escolher, conforme sua necessidade e abordagem, se deseja utilizar e modificar uma base de dados já fornecida no TC ou criar uma nova com dados de pesquisa na literatura.

Esta etapa do processo é feita após a otimização do sistema, de maneira a se ter o diagrama otimizado sem a necessidade dos outros arquivos. Assim, com o arquivo TDB, qualquer usuário que o acesse poderá obter o diagrama do sistema em questão com os parâmetros otimizados anteriormente.

2.4.5 Avaliando Resultados de uma Otimização

Um resultado de otimização não é definitivo, este, de maneira geral, será indicador do que precisa ser modificado, tanto para os comandos do programa quanto para os dados inseridos. Assim, cada vez que se realiza uma otimização, possibilitam-se melhorias para uma posterior otimização.

É possível, porém, que modificações alterem drasticamente o resultado final, e não necessariamente melhorando os resultados, ou até mesmo causar erros que impossibilitam que o programa continue e trace o diagrama final. É comum, nesta fase do projeto, existirem dificuldades quanto ao discernimento do que é um erro de escrita das linhas do comando ou um erro dado por uma incoerência termodinâmica. Conforme o usuário se acostuma com o mecanismo de tentativa e erro, e este passa a ser um mecanismo de tentativas e “indicativos” de erros, fica mais claro saber a fonte da falha, se é na base de dados e/ou nos comandos do TC.

Dado um sistema genérico, não necessariamente um maior número de informações termodinâmicas irá resultar em uma melhor otimização, pode ser necessário que se retirem alguns dados que estão incoerentes. Um erro comum é manter dados que em um dado momento da otimização foram úteis aos cálculos, mas perderam o sentido na inserção de outros dados, fornecendo ao programa um excesso de valores que pode fazer com que a otimização seja mais lenta ou não se realize por completo.

2.5 Diagramas de Fases

Os diagramas de fase são mapas representativos das fases estáveis em certas condições para um dado sistema. Estes podem ser divididos em diagramas unários, que possuem apenas um componente, e são plotados em gráficos “pressão *versus* temperatura”, binários, que representam sistemas de dois componentes, plotados em gráficos “temperatura *versus* composição” ou ternários para sistemas de três componentes, plotados em gráficos triangulares com três eixos, cada um representativo da fração (ou percentual) de um elemento (mássica, molar).

Para sistemas multicomponentes acima de três (como os quartenários), plotam-se diagramas triangulares semelhantes aos ternários mas com eixos de composição de compostos e não de elementos (pseudo-ternário) ou com eixos variando-se três dos quatro elementos, sendo que o elemento não presente no eixo tem sua composição fixada. Este tipo de abordagem também é usado em diagramas binários com sistemas de três componentes (pseudo-binário), onde o eixo horizontal tem como variável a fração de composição de um composto.

2.5.1 Diagrama Binário

Um diagrama de fase binário consiste em um gráfico de “temperatura *versus* composição de um dos elementos”. No eixo vertical, tem-se a faixa de temperatura que pode variar de sistema para sistema conforme a faixa de interesse específica. No eixo horizontal, estão dados de composição do sistema representados por um dos elementos, é comum representar a composição por frações mássicas, molares ou percentuais em peso ou atômicos.^[29] Dado um valor fracionário de um elemento, sabe-se, intuitivamente, que o restante da composição da liga é do outro elemento.

No diagrama, apresentam-se diversas curvas as quais dividem os campos de estabilidade das fases. As curvas são representativas dos equilíbrios das reações de transformação de fase.²¹

As mudanças de fase podem ser isotérmicas ocorrendo em uma temperatura específica dada certa composição (considerando pressão constante), porém é comum se encontrar diagramas onde a mudança de fase ocorre em uma faixa de temperatura, criando-se um campo bifásico de estados físicos.^[29] Considerando uma solidificação, esta não é homogênea, fenômenos difusivos fazem com que se criem diferentes camadas de sólidos durante a solidificação²², cada uma com uma diferente composição.^[29]

As reações de transformação de fase citadas anteriormente serão discutidas, juntamente com outras, mais profundamente adiante neste texto.

2.5.2 Regra das Fases

A regra das fases de Gibbs permite descobrir quantas fases coexistem no sistema em certas condições. Tem-se a eq. (79):

$$F + G = C + 2 \quad (79)$$

Onde,

F = número de fases coexistentes;

G = graus de liberdade;

C = número de componentes independentes;

Os graus de liberdade (G) representam as variáveis independentes, entre elas: temperatura, pressão e composição.^[29] Em sistemas binários metalúrgicos

²¹ A determinação de um campo de estabilidade é dada pela tangente comum às curvas de energia livre em função da composição de duas fases. No presente texto, isto não será aprofundado, mas recomenda-se leitura das obras de Gaskell (1995)^[14] e DeHoff (1993)^[15].

²² Este fenômeno, conhecido como zonamento ("coring") não será aprofundado no presente texto, pois o mesmo foge ao escopo.

considera-se, na maioria dos casos, a pressão constante, sendo assim, variam-se apenas a temperatura e a composição, a eq.(79) se reduz à eq. (80).^[30]

$$F + G = C + 1 \quad (80)$$

2.5.3 Reações em Sistemas Binários

As reações em sistemas binários são representativas das transformações de fases. Uma curva presente em um diagrama representa o equilíbrio da reação e para cada lado tem-se o estabelecimento do campo de equilíbrio de uma ou mais fases (um dos lados da reação favorecido pelas condições do sistema).

2.5.4 Invariantes em Diagramas Binários

Um equilíbrio invariante em um sistema binário é dado pelo valor nulo dos graus de liberdade na regra das fases de Gibbs (eq.(80)). Pela regra, sabe-se que o invariante binário envolve três fases.

Para um sistema binário ($C=2$) então, afirma-se que um equilíbrio invariante ocorre na presença de três fases ($F=3$) com zero grau de liberdade ($G=0$), valendo-se assim a igualdade da eq.(80).

A tabela 2.2 resume as reações invariantes que ocorrem num diagrama de fase binário. A terceira coluna mostra o comando `CHANGE_STATUS PHASE` abreviado que define a respectiva reação no arquivo POP do TC.

Tabela 2.2: Tipos de reações representadas em diagramas de fases e sua representação através de comandos em um arquivo POP do TC.

Tipo de Reação	Reação	Comando no TC
Eutética	$L = S_1 + S_2$	CHA_STA PHASE L, S1, S2 = FIX 1
Monotética	$L_1 = L_2 + S$	CHA_STA PHASE L1, L2, S = FIX 1
Metatética	$S_1 = S_2 + L$	CHA_STA PHASE S1, S2, L = FIX 1
Eutetóide	$S_1 = S_2 + S_3$	CHA_STA PHASE S1, S2, S3 = FIX 1
Monotetóide	$S_1 = S_1 + S_2$	CHA_STA PHASE S1, S2 = FIX 1
Peritética	$L + S_1 = S_2$	CHA_STA PHASE L, S1, S2 = FIX 1
Sintética	$L_1 + L_2 = S$	CHA_STA PHASE L1, L2, S = FIX 1
Peritetóide	$S_1 + S_2 = S_3$	CHA_STA PHASE S1, S2, S3 = FIX 1
Congruente	$L = S$	CHA_STA PHASE L, S = FIX 1

Ref.: Thermo-Calc User's Guide Version P (2003)^[18]

A seguir serão explicadas e exemplificadas algumas das reações citadas (mais comuns) na tabela 2.2. Também são mostrados esquemas de sistemas binários genéricos A-B contendo estas reações e como estas são representadas em um diagrama.

2.5.4.1 Reação Eutética

O eutético é reconhecido por um patamar isotérmico (linha eutética) onde se encontra o ponto eutético, este representativo da reação eutética ($L = S_1 + S_2$). A temperatura do patamar é o mínimo da curva *liquidus* para ambos os constituintes do sistema.^[29]

A figura 2.4 exemplifica a reação eutética em um diagrama.

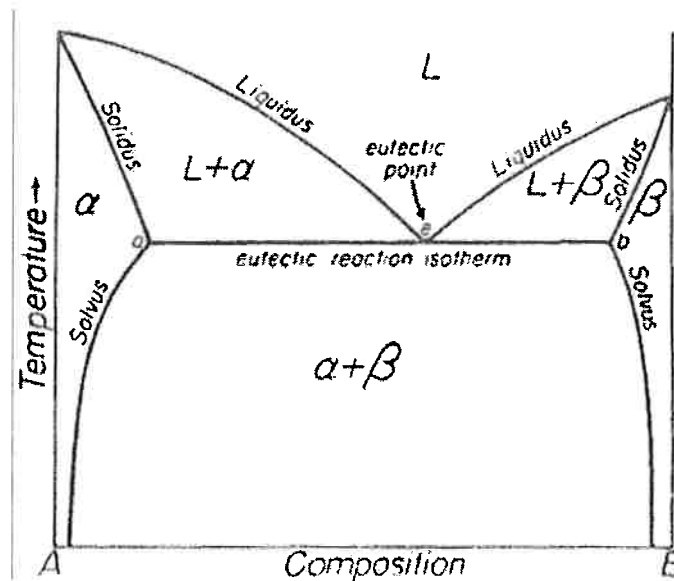


Figura 2.4: Reação eutética.^[29]

A reação eutética é dada isotermicamente, mas com variação na composição entre líquido e sólido (processo incongruente). Afirmar-se também, que, devido ao fato de se ter uma transformação isotérmica e a solidificação dos dois sólidos sendo ao mesmo tempo, não há zonamento (não há superresfriamento), ou seja, os sólidos formados apresentam composição constante.^[29] Esta afirmação só é válida para a reação ocorrida no ponto eutético, havendo portanto, zonamento nas reações em soluções de outras composições na temperatura do patamar.

Se um sistema binário do tipo A-B é chamado de sistema eutético, sua representação é similar à da figura 2.4, assim, é válida a definição dos seguintes termos:^[29]

- Hipoeutético: solução à esquerda do ponto eutético (mais rica em A);
- Hipereutético: solução à direita do ponto eutético (mais rica em B);
- Solução Terminal: extremos do diagrama contendo uma única fase sólida, o efeito de zonamento altera a composição da solução nestes campos.

2.5.4.2 Reação Eutetóide

A reação eutetóide é dada pela transformação $S_1 = S_2 + S_3$ e é representada esquematicamente pela figura 2.5.

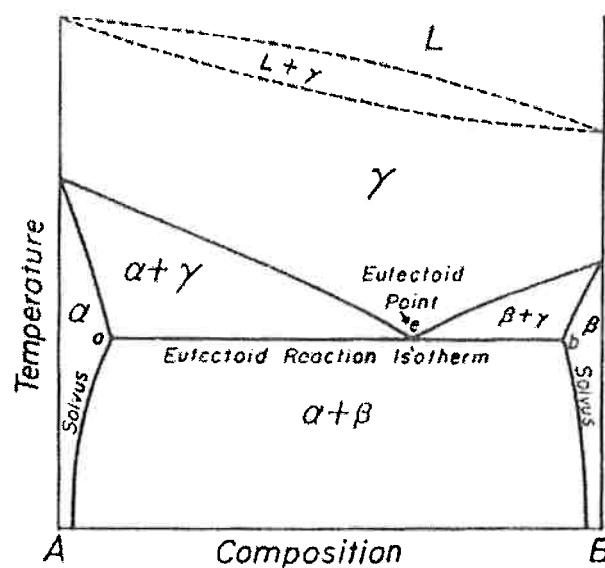


Figura 2.5: Reação eutetóide.^[29]

Assim como para a reação eutética, a reação eutetóide divide dois campos: à esquerda do ponto eutetóide estão as soluções hipoeutetóides e à direita as soluções hipereutetóides.^[29]

2.5.4.3 Reação Peritética

O peritético também é um patamar isotérmico (de transformação incongruente)^[29], ao longo deste, ocorre a reação peritética ($L + S_1 = S_2$). Sua representação em um diagrama é dada pela figura 2.6.

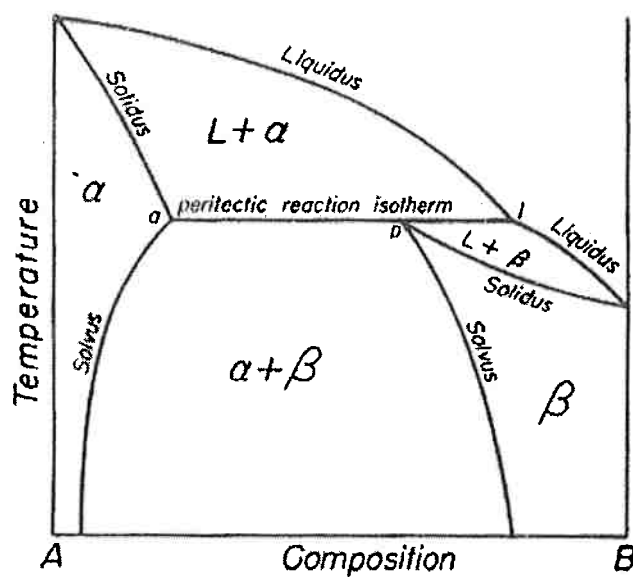


Figura 2.6: Reação peritética.^[29]

O resfriamento de uma solução acima do patamar peritético passa pelo fenômeno de zonamento, assim como nas soluções das reações anteriormente citadas, fazendo com que a composição final seja diferente do equilíbrio mostrado no diagrama.^[29]

2.5.4.4 Reação Sintética

A reação sintética envolve a formação de um sólido a partir de dois líquidos ($S = L_1 + L_2$), representa-se a reação sintética em um diagrama conforme a figura 2.7.

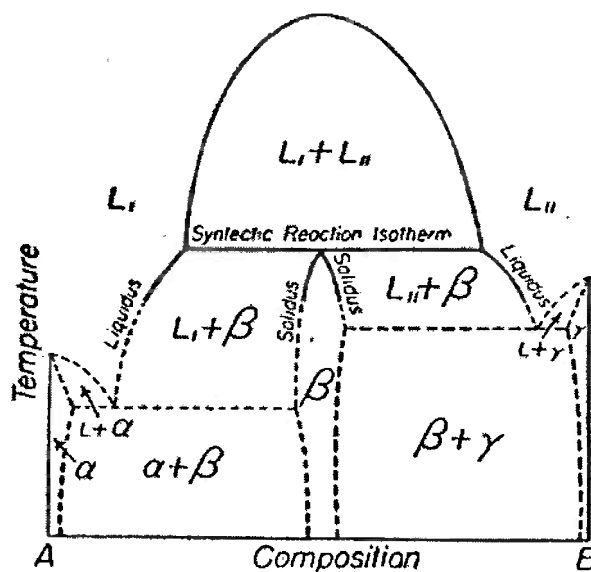


Figura 2.7: Reação sintética.^[29]

2.5.4.5 Reação Peritetóide

A reação peritetóide assemelha-se à sintética com a diferença que o sólido formado é derivado do resfriamento de dois outros sólidos ($S_3 = S_1 + S_2$), diferentemente da sintética que é dada pelo resfriamento de dois líquidos. Em um diagrama, verifica-se a existência de uma reação peritetóide conforme figura 2.8.

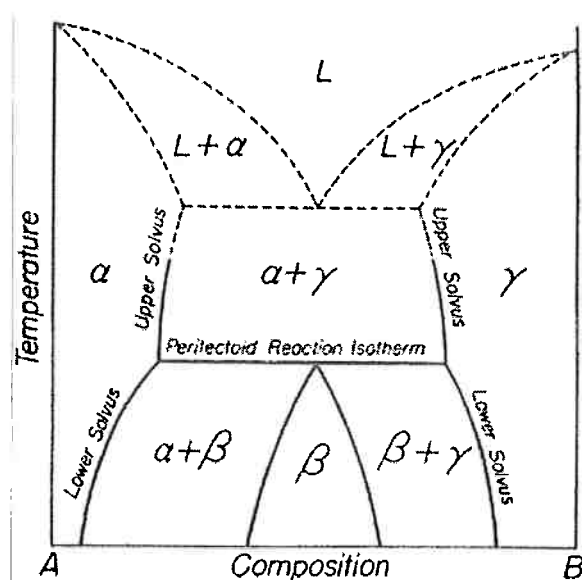


Figura 2.8: Reação peritetóide.^[29]

2.5.5 Congruentes

Define-se como congruente a transformação que é dada sem alteração da composição química.^[29] Em um diagrama, a transformação congruente é caracterizada por um extremo local de temperatura e pela horizontalidade das fronteiras das fases^[23], ou seja, o ponto de transformação de fase possui uma tangente horizontal. A figura 2.9 adiante, adaptada da obra de Hillert (1998)^[23] mostra um congruente em um sistema genérico do tipo A-B.

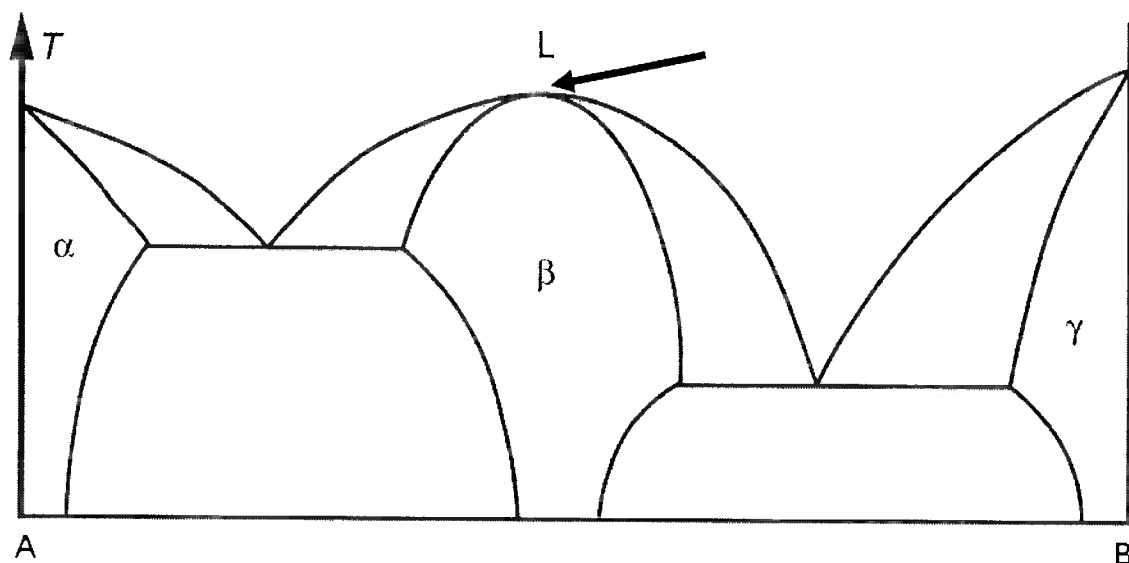


Figura 2.9: Diagrama genérico A-B com congruente. A seta destaca o ponto congruente, verifica-se a fusão de β sem alteração de composição química em um máximo local de temperatura.^[23]

As fases congruentes podem ser chamadas de fases intermediárias (ou intermetálicos), é possível que a fase intermediária ocorra em uma faixa de composição muito pequena em relação à escala do diagrama, assim, em certos sistemas, uma linha vertical representa a fase congruente.^[29] Usando a figura 2.9 como exemplo, a fase β , se fosse um composto estequiométrico sem solubilidade, apareceria no diagrama como uma linha vertical restrita a uma única composição determinada pela estequiometria.

2.5.6 Incongruentes

Ao contrário da transformação congruente, a incongruente passa por uma mudança na composição química do sistema durante a transformação de fases. Em uma fusão incongruente, a composição irá se alterar, formando-se duas fases distintas com composições diferenciadas.

A reação peritética, em destaque na figura 2.4, é um exemplo de incongruente, nesta figura, β irá passar por uma fusão transformando-se em um sólido α de composição a e um líquido L de composição L .

O mesmo vale para reação peritetóide mostrada na figura 2.6. A fase β se transforma em α e γ de composições diferentes.

Tal qual no congruente, é possível que o incongruente apresente-se estequiométrico, ou seja, restrito apenas a uma única composição determinada pela estequiometria (linha vertical), assim, também chamado de intermetálico ou intermediário.

2.5.7 Coeficiente de Partição

O coeficiente de partição é dado pela eq.(83)

$$K = \frac{X_S}{X_L} \quad (83)$$

Onde,

K = coeficiente de partição;

X_S = fração do elemento na fase sólida;

X_L = fração do elemento na fase líquida;

O coeficiente K é utilizado para se obter um valor de composição em uma dada temperatura, assim, no caso específico deste trabalho, pode-se obter um ponto de solubilidade de um elemento A desconhecido no elemento B. Supondo este sistema genérico (A-B) com um patamar eutético próximo de B, tendo-se o

coeficiente de partição de A (K), descobre-se o valor da solubilidade (X_s) de A em B com o valor de X_L , que é conhecido (ponto do eutético).

A tabela 2.3 mostra alguns coeficientes de partição de elementos no silício.

Tabela 2.3: Valores do coeficiente de partição para diversos elementos no silício.

Elemento	Coeficiente de Partição (K)
Al	2×10^{-3}
B	0,8
C	8×10^{-2}
Ca	$1,6 \times 10^{-3}$
Co	8×10^{-6}
Cr	10^{-5}
Cu	4×10^{-4}
Fe	8×10^{-6}
Mn	10^{-5}
Ni	10^{-4}
P	0,35
Sn	2×10^{-2}
Ta	10^{-7}
Ti	10^{-5}
Zn	10^{-5}
Zr	$1,5 \times 10^{-8}$

Ref.: Schei (1986)^[31] e Müller (1988)^[32]

3 OBJETIVOS

- Introdução aos conceitos de termodinâmica computacional e otimização de diagramas de fase;
- Introdução ao uso do software Thermo-Calc para descrição (modelamento) de sistemas e fases;
- Obtenção de diagramas de fase otimizados dos sistemas binários Si - X (X= Al, Cr, Ti);
- Valores das curvas de solubilidade dos elementos acima citados no silício (fase diamante);

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos próximos itens, procura-se identificar as etapas realizadas no processo de otimização, indicando inicialmente os aspectos de cada uma destas. Depois, tem-se a caracterização dos sistemas e dos processos de otimização dos sistemas Si – Al, Si – Cr e Si – Ti trabalhados.

O programa de otimização utilizado fora o Thermo-Calc[®] (TC), que fora desenvolvido no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais do KTH (*Royal Institute of Technology*) na Suécia, no ano de 1981 (data da primeira versão).^[18]

Determinaram-se algumas etapas para a realização deste trabalho, de maneira que, ao se respeitar esta seqüência, pode-se executar cada etapa a partir do que fora realizado na anterior. Assim, estabeleceu-se a seguinte seqüência:

- Pesquisa de dados;
- Compilação preliminar dos dados;
- Montagem do arquivo *.pop;
- Montagem do arquivo *.tcm;
- Montagem do arquivo *.exp;
- Otimização do sistema;
- Comparação com diagrama da literatura;
- Continuidade das otimizações;
- Adição e/ou retirada de variáveis - Vi's;

4.1 Pesquisa de Dados

Para a realização das otimizações e a avaliação dos sistemas termodinâmicos fora necessária, inicialmente, uma ampla pesquisa de dados termodinâmicos na literatura. Dentre estes dados destacam-se:

- Dados dos diagramas:
 - Pontos invariantes dos diagramas;
 - Dados de curvas dos diagramas;

- Dados termodinâmicos:
 - Atividades químicas²³ dos componentes em diferentes campos (líquido e bifásicos);
 - Energia livre de formação dos compostos (funções de energia livre);
 - Parâmetros de excesso;

A seguir, irá ser explicado como se obteve os dados para os sistemas abordados.

4.1.1 Dados dos Diagramas

Os dados dos diagramas foram obtidos de forma gráfica através da simples verificação do diagrama. Os pontos cujos pares temperatura/composição não possuem valores destacados no diagrama tiveram suas medidas obtidas com a medição direta no diagrama, lembrando-se que se deve prestar atenção na escala, adaptando a medida de comprimento (cm ou mm) para a escala em questão (temperatura ou composição).

Focou-se em invariantes, reações de transformação de fases (patamares ou transformações alotrópicas), formação de compostos intermetálicos, curvas de solubilidade (*solvus*, *solidus*) e de transformação sólido para líquido (*liquidus*).

Para se obter a solubilidade no silício, foi necessário pelo menos um dado (um ponto do diagrama) da linha *solvus* ou *solidus*. Nos sistemas abordados, não há dados na literatura da posição destas, devido ao fato que não se sabe a solubilidade dos elementos em questão no silício, sendo assim, não foi possível a obtenção gráfica. A alternativa encontrada foi a utilização do coeficiente de partição (*K*).

Com a eq.(83), utiliza-se do coeficiente *K* e da fração do elemento na fase líquida, na temperatura do eutético (ponto eutético), obtendo-se um ponto de solubilidade do elemento no silício. Este dado é então inserido como um equilíbrio dentro do arquivo POP.

É válido destacar que, nesta obtenção de dados, preferiu-se a utilização de um artigo que esteja com os dados atualizados, um sistema pode ter sido otimizado

²³ Deve-se atentar para a definição do estado de referência adotado para determinação da atividade, se este não for definido, o TC adota o padrão SER.

por vários autores, de forma que um artigo mais recente, em geral, corrige os dados do anterior, o que resulta em valores de temperatura e composição diferentes.

4.1.2 Dados Termodinâmicos

Os dados termodinâmicos foram obtidos em artigos e/ou em base de dados do TC (arquivo TDB).

As atividades usadas foram obtidas via TC, sempre considerando a atividade do componente Si, em uma temperatura alta o suficiente para que o sistema esteja sempre em fase líquida em toda a sua faixa de composição. Para tal utilizou-se uma base de dados presente no programa, e a partir desta, obteve-se este dado.

No Apêndice A, estão descritas as linhas de comando para obtenção de das atividades através do TC. Fora utilizado como exemplo um sistema genérico A-B.

A energia livre dos elementos puros do sistema também foi obtida pelo TC, estes dados estão presentes numa base de dados do programa (utilizou-se a base *SGTE solution database – SSOL*^[33] para obtenção dos dados de elementos puros). Pode-se buscar estes em artigos, mas por diversas vezes eles são coincidentes com a base de dados do TC, que fora em geral, retirada da obra de Dinsdale (1991).^[34]

O Apêndice B mostra como se obter uma base de dados do TC através de linhas de comando do programa, assim como para atividades, representa-se um sistema genérico A-B.

No caso de compostos intermediários, estes dados estão presentes nos artigos de otimizações realizadas no sistema em questão. Buscou-se considerar as hipóteses feitas pelos autores, de maneira a se inserir ou retirar variáveis para a otimização realizada neste trabalho.

Os parâmetros de excesso, que não foram calculados no presente trabalho, foram retirados de artigos. Pelo critério anteriormente citado, buscou-se o artigo mais recente.

4.2 Compilação Preliminar dos Dados

Esta etapa não é obrigatória, mas se fez necessária de maneira a se organizar os dados obtidos nas pesquisas. Aqui, montou-se uma tabela compilando os pontos obtidos dos diagramas e os parâmetros de excesso.

Uma das funções da mesma é organizar, estabelecendo um padrão, as unidades utilizadas, as diversas fontes fornecem os dados em unidades diferentes. Neste trabalho, o diagrama final é representado pelo eixo vertical com temperatura na unidade graus Celcius ($^{\circ}\text{C}$), porém, os cálculos do TC são em Kelvin (K), assim, é necessário se ter ambos estes valores, para compilar os dados (no arquivo POP com dados em K) e compará-los com calculados (utilizando arquivo EXP em $^{\circ}\text{C}$).

O mesmo se deu para o eixo horizontal, na literatura, o diagrama é apresentado, em geral, em fração molar (M-F), e os cálculos feitos no TC foram em fração mássica (W-F), sendo que o resultado do diagrama otimizado está em percentual mássico (W-P).

Com esta tabela montada, pode-se verificar quais dados existem para montagem do arquivo POP, e a partir da própria tabela, organizar a seqüência dos equilíbrios do diagrama no arquivo POP.

No apêndice C, têm-se as tabelas utilizadas para os sistemas abordados Si - Al, Si-Cr e Si-Ti.

4.3 Utilização de Software de Otimização

Uma vez coletados os dados, estes foram transcritos na linguagem utilizada pelo TC. Através das linhas de comando do TC, os dados são usados como condições de contorno e/ou valores iniciais para se obter novos dados após a otimização, ou até mesmo valores ainda não definidos.

Antes de se realizar a otimização propriamente dita, é necessário saber se os dados pesquisados, principalmente os dados de funções termodinâmicas e parâmetros, são coerentes, ou seja, se estes dados plotam o diagrama. Assim, tendo-se em mão um artigo com parâmetros, cria-se um arquivo TDB modificado (pode-se utilizar uma base de dados do TC como padrão, obtida via linhas de comando descritas no Apêndice B), onde se inserem os novos valores de parâmetros e plota-se o diagrama otimizado pelos autores do artigo, isto se mostra

válido para descobrir erros de digitação do artigo ou até mesmo erro na otimização dentro deste.

O Apêndice D mostra as linhas de comando para se plotar um diagrama binário do sistema genérico A-B utilizando-se de uma base de dados (arquivo TDB).

4.3.1 Montagem do arquivo POP

O arquivo POP compila os dados experimentais obtidos. De maneira a se facilitar a organização destes dados, iniciou-se com todos os invariantes buscando-se sequenciá-los dentro do POP conforme a aparição destes no diagrama em relação ao eixo horizontal (composição de silício).

Após definir os invariantes, colocaram-se os pontos respectivos às curvas *liquidus*, *solidus*, *solvus* e curvas de solubilidades dos intermetálicos se estas existissem. Por fim, monta-se uma tabela de atividades²⁴ de um dos elementos numa temperatura onde só há fase líquida em toda faixa de composição.

Os equilíbrios foram numerados seqüencialmente, podendo ou não serem em escala de 10, para a inserção de um novo equilíbrio intermediário caso seja necessário. No caso de listas, como as atividades, criou-se no arquivo POP um equilíbrio em forma de tabela.

O Apêndice E contém os comandos dos arquivos *.pop para os sistemas otimizados neste trabalho.

De forma a se exemplificar a escrita deste comandos, sumariza-se na tabela 2.4 algumas linhas de comando do TC para se definir um equilíbrio e seu respectivo significado e função.

²⁴ Obtém-se as atividades pelo TC utilizando-se das linhas de comando descritas no apêndice A.

Tabela 2.4: Linhas de comando no arquivo POP e suas funções.

Linha de Comando	Função
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM	Estabelecer novo equilíbrio
CHANGE_STATUS PHASE	Modificar estabilidade da fase
EXPERIMENT	Inserir informação experimental
SAVE_WORKSPACES	Salvar dados inseridos
SET_CONDITION	Inserir condições para um dado equilíbrio
SET_REFERENCE_STATE	Definir estado de referência de um elemento
SET_WEIGHT	Alterar contribuição da incerteza nos valores de um equilíbrio
TABLE_END	Final de uma tabela de dados
TABLE_HEAD	Estabelecer numeração para equilíbrios presentes na tabela
TABLE_VALUES	Inserir dados da tabela

Ref.: Thermo-Calc User's Guide Version P (2003)^[18]

O comando EXPERIMENT é aquele no qual se colocou os valores de temperatura e composição de um ponto obtido no diagrama, por meio deste se insere o dado experimental. Aos dados experimentais fora atribuída uma incerteza arbitrária de 5%. Este valor fora escolhido uma vez que os dados obtidos graficamente não possuíam uma certeza de valor e, os dados encontrados definidos em artigos não necessariamente possuíam uma incerteza, assim, adotou-se 5% como padrão (com exceção ao sistema Si – Al)²⁵. Esta incerteza aplicada aos dados irá determinar a incerteza da otimização.

Para equilíbrios invariantes atribui-se peso 2 com uso do comando SET_WEIGHT, para que os mesmos sejam priorizados em relação a equilíbrios de curvas e atividades no momento do cálculo de minimização quadrática realizado durante a otimização.

Estes comandos podem ser escritos de forma sintética, ou seja, não sendo necessária a escrita por extenso, no entanto, deve-se atentar para que não se escreva um comando de forma ambígua a outro. O manual do TC^[18] indica algumas abreviações de comandos mais usuais, o usuário, com o tempo, torna-se mais familiarizado com a escrita sintética.

Todos os equilíbrios descritos no POP devem respeitar a regra das fases, portanto, diferenciam-se os valores atribuídos no comando SET_CONDITION, que

²⁵ No item 4.6.1 Sistema Si – Al, explica-se a motivação do uso de outra incerteza.

define as condições do sistema para cada equilíbrio, de tal forma que, dependendo do equilíbrio, deve-se atribuir mais ou menos condições de contorno.

Ao final do arquivo POP escreve-se o comando SAVE_WORKSPACES, indicando final do mesmo e dos dados compilados.

De forma a se conhecer outros comandos possíveis, tais quais os seus significados, recomenda-se a consulta ao manual.^[18]

4.3.2 Montagem do arquivo TCM

Os arquivos montados para os sistemas otimizados neste trabalho são arquivos que foram feitos para se ter toda a otimização e construção do diagrama apenas com o acesso direto a eles.

Então, foram escritas as linhas de comando que compilavam os dados, otimizavam as variáveis e construíam os diagramas já o comparando com o experimental utilizado.

Em suma, os arquivos *.tcm dos sistemas realizam:

- Ao se fornecer ao TC os dados pesquisados (artigos) e/ou indicando outros dados que o programa possui em uma de suas bases de dados, esse é direcionado a efetuar cálculos de convergência dos valores (método dos mínimos quadrados) e ao final da otimização fornecer os resultados destas variáveis assim como o resultado de alguns pontos do diagrama que se deseja definir (invariantes).
- Definem-se variáveis (Vi's) a serem otimizadas no TC, estas variáveis são os parâmetros de excesso que definem a solubilidade de um componente numa fase em que esse não é o predominante.
- Estabelece-se então (de acordo com a regra das fases de Gibbs) as condições do sistema (temperatura, pressão, fração de um dado componente a se variar) e com isso plota-se um novo diagrama (otimizado) do sistema em questão.

Devido ao grande número de linhas de comando de um arquivo TCM e a complexidade de alguns destes, será aqui descrita a tabela 2.5, resumindo os principais comandos que foram utilizados na otimização.

No Apêndice F têm-se as linhas dos arquivos TCM para os sistemas abordados. Mais uma vez, reitera-se que, para um melhor entendimento destes comandos, recomenda-se a leitura do manual do TC.^[18]

Tabela 2.5: Linhas de comando usadas nos arquivos TCM deste trabalho.

Linha de Comando	Função
ADD_LABEL_TEXT	Inserir texto no diagrama
AMEND_ELEMENT_DATA	Inserir dados dos elementos
AMEND_PHASE_DESCRIPTION	Indicar aspecto particular da fase
APPEND_EXPERIMENTAL_DATA	Abrir arquivo EXP com dados experimentais plotando-os no diagrama
COMPILE_EXPERIMENT	Abrir arquivo POP com dados experimentais para se realizar otimização
COMPUTE_EQUILIBRIUM	Calcular equilíbrios
CREATE_NEW_STORE_FILE	Criar arquivo de armazenamento de dados de extensão PAR
DEFINE_COMPONENTS	Estabelecer elementos como componentes (padrão) ou fornece novos
ENTER_ELEMENT	Inserir elementos
ENTER_PARAMETER	Inserir função de temperatura e/ou pressão a uma fase
ENTER_PHASE	Inserir aspectos da fase
ENTER_SYMBOL FUNCTION	Inserir função numérica e nomeá-la para utilização no comando
GOTO_MODULE GIBBS	ENTER_PARAMETER Entrar no módulo GIBBS para uso de dados termodinâmicos
GOTO_MODULE PARROT	Entrar no módulo PARROT para modelamento de equilíbrios termodinâmicos de sistemas heterogêneos complexos
GOTO_MODULE POLY-3	Entrar no módulo POLY-3 para cálculos de equilíbrios termodinâmicos
LIST_RESULT	Fornecer resultado da otimização
MAP	Estabelecer diagrama a partir de equilíbrio inicial
OPTIMIZE_VARIABLES	Otimizar variáveis Vi's
PLOT_DIAGRAM	Exibir diagrama
POST	Entrar no módulo POST para exibição de resultados
SET_AXIS_VARIABLE	Fornecer dados dos eixos
SET_CONDITION	Inserir condições para um dado equilíbrio
SET_DIAGRAM_AXIS	Definir eixo para diagrama ou lista
SET_INTERACTIVE	Abrir a interface para uso do usuário
SET_OPTIMIZE_CONDITION	Estabelecer condições para otimização
SET_OPTIMIZE_VARIABLE	Definir variáveis para otimização
SET_RASTER_STATUS	Criar linhas horizontais e verticais ao longo do diagrama
SET_SCALING_STATUS	Definir escala dos eixos

Ref.: Thermo-Calc User's Guide Version P (2003)^[18]

Destes comandos, os comandos ENTER_SYMBOL FUNCTION, ENTER_PHASE e ENTER_PARAMETER, são responsáveis pela descrição termodinâmica das fases (elementos puros e intermediários do sistema). São nestas linhas de comando em que se inseriram os dados de parâmetros de energia e excesso pesquisados nos artigos. No caso do ENTER_PHASE, atribuiu-se os conceitos de sub-redes, conforme fora decidido para fase em questão.

No Apêndice G²⁶, explica-se como foi descrito, neste trabalho, diferentes fases, de maneira qualitativa em relação ao número de sub-reticulados, utilizando os comandos ENTER_PHASE e ENTER_PARAMETER de maneira a se inserir solubilidades e/ou denifir a estequiometria (no caso de intemetálicos).

O TC aplica às fases que possuem uma estrutura cristalina definida uma nomenclatura específica, a tabela 2.6 apresentada a seguir exemplifica algumas destas estruturas e a nomenclatura utilizada no TC.

Tabela 2.6: Estruturas cristalinas e nomenclatura no TC.

Estrutura Cristalina	Nomenclatura no TC
Cúbica de Face Centrada (CFC)	FCC_A1
Cúbica de Corpo Centrado (CCC)	BCC_A2
Hexagonal Compacta (HC)	HCP_A3
Diamante (DIA)	DIAMOND_A4
Tetragonal de Corpo Centrado (TCC)	BCT_A5

Ref.: Thermo-Calc User's Guide Version P (2003)^[18]

4.3.3 Montagem do arquivo EXP

O arquivo EXP contém comandos para se plotar os dados experimentais (usados no POP) com uma determinada simbologia, assim, para se comparar o calculado com o experimental pesquisado, criaram-se arquivos *.exp para cada sistema, destacando neles os pontos principais em questão (invariantes, curva *liquidus* e solubilidades) com diferentes símbolos e cores, facilitando a comparação.

O arquivo EXP não possui comandos complexos, sendo assim, para eventual entendimento, podem-se analisar os arquivos EXP no Apêndice H (para cada

²⁶ Utiliza-se o conceito de sub-redes.

sistema fora construído mais de um arquivo EXP, isto devido à escala a ser plotada no diagrama, uma vez que o TCM possui os comandos para plotar o diagrama em diferentes escalas) e consultar seus significados no manual.^[18]

4.3.4 Otimização do Sistema

Utilizando dos arquivos descritos anteriormente, apenas utilizou-se o arquivo TCM e a otimização ocorreu automaticamente, pois este fora escrito de maneira que o mesmo solicita os arquivos POP e EXP, plotando o diagrama otimizado com a comparação com os dados iniciais. Também foi gerado um arquivo com os valores das variáveis Vi's otimizadas (comando LIST_RESULTS).

4.3.5 Detalhes de Escrita

Durante o processo de escrita das linhas de comando no TC atentou-se para certos detalhes em relação aos símbolos e espaçamentos ao longo das linhas.

Um símbolo de escrita como ":" (dois pontos) ou ";" (ponto e vírgula) podem possuir diferentes funções dependendo do comando utilizado. Na tabela 2.5 explicou-se as funções de alguns comando utilizados no arquivo TCM, vale atentar que, em dois destes comandos, o ENTER_PHASE e o ENTER_PARAMETER o símbolo ";" possui um significado diferente. Abaixo, usando um sistema A-B genérico, escrevem-se as linhas para determinação de uma fase genérica (EXEMPLO) e indica-se como a função deste símbolo varia.

@@ no ENTER_PHASE o ";" separa sub-redes

ENTER_PHASE EXEMPLO, 2 2 1

A,B ; VA ; N N

AMEND_PHASE_DESCRIPTION EXEMPLO major 1 A VA,...

@@ no ENTER_PARAMETER o ";" separa a espécie do grau do parâmetro

ENTER_PARAMETER G(EXEMPLO,A;0) $T_1 + GHSERA$; $T_2 N$

ENTER_PARAMETER L(EXEMPLO,B;0) $T_1 F(T) + GHSERSI$; $T_2 N$

@@ o ":" irá separar as sub-redes

```
ENTER_PARAMETER L(EXEMPLO, A,B:VA;0) T1 F'(T); T2 N
```

A vírgula, “,” , quando aparece ao final da linha de comando, é equivalente a pressionar a tecla “*enter*” na interface do TC, indicando que o usuário aceita o que o programa oferece como opção para determinado comando (linha com comando AMEND_PHASE_DESCRIPTION). No caso da última linha escrita no exemplo acima (ENTER_PARAMETER), a vírgula separa sítios no mesmo sub-reticulado quando esta aparece entre as espécies.

A simbologia “N N” ao final da linha onde se indica as espécies do comando ENTER_PHASE indica o mesmo que duas linhas em branco no programa, e responde negativamente as perguntas realizadas pelo TC²⁷.

O símbolo “*”, asterisco, em um parâmetro representa todos os elementos presentes no respectivo sub-reticulado. Assim, ao se ler as seguintes linhas:

```
ENTER_PHASE EXEMPLO, 2 2 1
      A,B ; A,B ; N N
AMEND_PHASE_DESCRIPTION EXEMPLO major 1 A B,,,
ENTER_PARAMETER L(EXEMPLO, A,B:*;0) T1 F(T); T2 N
```

A linha que descreve o parâmetro de solubilidade representa dois parâmetros:

```
ENTER_PARAMETER L(EXEMPLO, A,B:A;0) T1 F(T); T2 N
ENTER_PARAMETER L(EXEMPLO, A,B:B;0) T1 F(T); T2 N
```

Estes parâmetros possuem o mesmo valor.

No arquivo TCM também há uma limitação de 80 caracteres por linha, de tal maneira que uma linha de comando que ultrapasse este limite não será interpretada corretamente causando um erro pelo excesso de caracteres. Este, porém, é um erro de fácil identificação, uma vez que na interface do TC, quando a otimização está sendo realizada, o próprio programa indica a(s) linha(s) com esta falha.

²⁷ O comando ENTER_PHASE, se escrito na interface do TC, irá mostrar as seguintes perguntas ao final da descrição da fase: “Haverá adição de novos constituintes futuramente?” e “Deseja uma lista dos possíveis parâmetros?”, para ambas a resposta é negativa, por isso “N N”.

Além destas observações, o detalhe de escrita mais comum é o uso de ponto no lugar da vírgula em números para separação entre decimais.

Para se descobrir em quais locais do TCM existem erros, é válido o uso do comando `SET_INTERACTIVE`, este, quando utilizado, interrompe o processo automático e permite ao usuário escrever manualmente os próximos comandos. Dessa forma, ao término da escrita de uma seqüência de comandos, o uso do `SET_INTERACTIVE` fará com que a interface do TC pare no ponto em questão, permitindo a verificação da existência de erros.

4.4 Comparação com Diagrama da Literatura

Uma maneira simples e direta, mas não necessariamente definitiva, de se saber se uma otimização está correta é através da comparação do diagrama obtido com o uso do programa com o diagrama do sistema existente na literatura.

Ao se plotar o diagrama calculado juntamente com os dados experimentais retirados da literatura (inseridos via arquivo POP e plotados via arquivo EXP) pode-se avaliar visualmente a eficiência da otimização.

A posição dos invariantes, tanto no eixo horizontal (fração do sistema) quanto no vertical (temperatura) é um indicativo da coerência dos dados inseridos ou calculados.

Não é imprescindível que as curvas calculadas estejam coincidentes com as experimentais, até porque os dados calculados diferem em sua maioria dos experimentais, e alguns dos mesmos não estavam presentes nos diagramas experimentais da literatura. Assim, mesmo quando o resultado não era coincidente, mas apenas próximo, sabia-se que a otimização estava fornecendo valores válidos.

Até mais importante que se ter ciência se a otimização está no caminho certo, a comparação com dados da literatura após cada tentativa de mudança indica qual efeito sobre o resultado final tem a respectiva alteração feita.

Alterações no número de variáveis (ou parâmetros), magnitude de seus valores iniciais e até mesmo das incertezas podem causar deslocamentos das linhas, o que indica como manipular estes exemplos de forma a se obter um resultado mais coerente com a realidade.

De forma mais drástica, mudança em termos de funções de energia livre das fases, mesmo para não otimizáveis resulta em alterações profundas das posições dos campos de estabilidade do diagrama, sendo estas alterações pouco plausíveis para se avaliar a influência de mudanças no mecanismo.

4.5 Continuidade das Otimizações

A otimização pode ser refinada ao se estabelecer, via comandos do programa, pesos para certos dados (comando SET_WEIGHT) assim como a realização de diversas otimizações em seqüência aproveitando-se como dados iniciais (comando RESCALE_VARIABLES) os valores da otimização anterior, isto exige maior capacidade computacional e acarreta numa maior demora na obtenção dos resultados finais.

Ressalta-se que para cada novo dado apresentado ao programa ou mudança feita em dados anteriores será gerada uma nova série de variáveis, estas devem ser recolocadas (com seus respectivos novos valores) na base de dados (se uma for criada após a otimização), e assim, plota-se um novo diagrama.

Conforme se obtém diferentes resultados, foca-se em quais parâmetros inseridos devem-se atribuir maiores pesos ou quais outros dados devem ser obtidos para se ter uma otimização mais precisa. Assim também como a inserção de variáveis ou a mudança de seus valores iniciais.

A seqüência de obtenção de resultados e procura por melhora (para solução de possíveis erros ou busca de um resultado mais refinado) baseia-se numa técnica de "tentativa e erro" direcionada (*"educated guess"*).

4.5.1 Adição e/ou Retirada de Variáveis

A adição ou retirada de variáveis é feito a partir do método descrito acima (*"educated guess"*), pois a mudança deste número irá determinar o modelo aplicado à fase.

A melhor forma de se determinar se uma variável é necessária ao modelamento da fase é verificar se a mesma altera de forma considerável²⁸ seu valor inicial após a otimização.

Termos que vão além do termo BT são considerados apenas ajustes matemáticos, sendo que, na grande maioria das vezes, usam-se funções do tipo A+BT para se estabelecer as variáveis a serem otimizadas.

O uso de maiores termos em função da temperatura, mesmo que as variáveis não se alterem muito e o resultado for coerente, irá fazer com que se tenha uma maior lentidão de cálculo, exigindo mais capacidade de cálculo do computador do que o necessário.

Vale ressaltar que há a possibilidade de que a inserção exagerada de variáveis anule toda a otimização, fazendo que todas as variáveis retornem após o processo com valores iguais aos iniciais.

Assim, nas otimizações realizadas, ao se verificar que uma variável inserida não obteve grandes mudanças, esta foi retirada do cálculo, foram mantidas as linhas de comando (com o uso da simbologia “@@” no TCM para determinar uma linha de comentários), para que, numa próxima tentativa, a respectiva variável possa ser utilizada, caso seja verificada a necessidade.

4.6 Sistemas Abordados

Para um entendimento do mecanismo de otimização e inserção de dados fora escolhido um sistema simples para treinamento.

O sistema binário Si – Al possui apenas um eutético e este já foi otimizado anteriormente por Dörner; Henig e Krieg (1980)^[35], por tais motivos (simplicidade e possibilidade de se conferir resultados), este sistema foi o primeiro a ser otimizado, buscando-se obter dados de solubilidade do alumínio na fase diamante do silício de alta pureza (motivação e dados de interesse da pesquisa).

²⁸ Esta classificação qualitativa para um valor numérico se deve ao fato de que o usuário deve ter critério em relação à alteração do valor da variável, cabendo a esse a decisão sob a manutenção ou retirada desta. Dependendo do sistema e da variável, pequenas mudanças comparadas ao valor inicial podem ser significativas.

Com este sistema, mais simples, possibilitou-se o discernimento e qualificação dos eventuais erros apresentados pelo programa durante e/ou após a otimização, de maneira a se saber se eram necessárias modificações nos comandos do programa e/ou mudanças nos dados inseridos (adições de novos dados ou até mesmo retirada de alguns).

Uma vez otimizado o sistema Si – Al, partiu-se para novos sistemas mais complexos, entre eles: Si – Cr, Si – Ti. A motivação da análise destes se deu pelo fato de que não há otimização da fase rica em Si, sendo o campo de estabilidade deste elemento não presente, não havendo valores de curvas de solubilidade na literatura.

Nestes dois sistemas, focou-se a otimização dos parâmetros de excesso representativos do elemento X (X = Cr, Ti) na fase diamante (silício quase puro), pois estes dados são os dados de interesse. Com os dados otimizados e inseridos na base de dados criada, plotou-se o novo diagrama.

4.6.1 Sistema Si – Al

O sistema Si – Al fora usado como um ensaio para se testar o mecanismo de otimização pelo TC. Devido a sua simplicidade, fora possível trabalhar com os comandos de otimização de maneira a se entender como aplicá-los.

Estando o sistema já otimizado, buscou-se refazer a otimização sem o uso de dados de parâmetros já publicados na literatura. Assim, os únicos dados recolhidos foram referentes à posição das curvas no digrama (ver Apêndice C1) que foram obtidos na obra de Dörner, Henig e Krieg (1980)^[35], que otimizaram o sistema. E as funções de energia livre dos elementos puros nas respectivas fases, para tal usou-se como referência a base de dados *SGTE solution database* (1992)^[33] obtidas pelo próprio TC pelos comandos descritos no Apêndice B.

Os dados do diagrama e das funções obtidos na pesquisa foram inseridos respectivamente num arquivo POP²⁹ (ver Apêndice E1) e num TCM do programa (ver Apêndice F1).

²⁹ Os pontos de fusão dos elementos Si e Al estão presentes no POP, mas as linhas que descrevem estes equilíbrios foram anuladas com o uso do símbolo "\$" antecedendo-as, isto porque estes

Procurou-se realizar otimizações com poucos dados e adicionando outros conforme a necessidade após análise dos resultados. Isto porque certos dados termodinâmicos deixam de ser necessários quando outros são inseridos. No sistema Si – Al, inicialmente colocou-se os pontos de fusão do Al e do Si, mas estes foram retirados quando se colocou as tabelas com os pontos (fração, temperatura) das linhas *liquidus*.³⁰

De maneira similar, para o mesmo sistema, fora suposto que as atividades dos elementos no campo bifásico (Al + Si) eram unitárias, mas isto é apenas plausível quando se realiza uma otimização sem considerar as solubilidades nas fases sólidas de cada *end-member* (Al e Si). Ao se inserir as tabelas com os pontos das linhas *solidus* e *solvus*, esta hipótese perdeu o sentido.

As incertezas inseridas diferem do padrão anteriormente estabelecido, isto se deve ao fato de que, na época em que os testes de otimização foram feitos, não se havia estabelecido um valor exato para a incerteza, de maneira que esta fora aleatória.

4.6.1.1 Descrição de Fases no Sistema Si – Al

São poucas as fases presentes neste sistema, sendo duas delas terminais (alumínio de estrutura cúbica de face centrada - CFC e silício de estrutura diamante - DIA) e uma fase líquida. Estas fases possuem um certo número de sub-redes, assim, é necessária a descrição destes reticulados e quais espécies estão presentes nos respectivos sítios.

A tabela 4.1 mostra as fases sólidas CFC e DIA e a descrição conforme modelamento de sub-redes.

³⁰ Os pontos de fusão dos elementos Si e Al estão presentes no POP, mas as linhas que descrevem estes equilíbrios foram anuladas com o uso do símbolo "\$" antecedendo-as, isto porque estes já são descritos pela energia livres dos elementos presente no arquivo TCM, tornando a descrição dos respectivos equilíbrios desnecessária.

Tabela 4.1: Sub-redes nas fases do sistema Si - Al.

Fase (espécie majoritária)	Sub- redes (P, Q)	Sítios em P	Espécies em P	Sítios em Q	Espécies em Q
FCC_A1 (Al)	2 (P, Q)	1	Al, Si	1	VA
DIA_A4 (Si)	1 (P)	1	Si, Al	0	VA

Como dito anteriormente, o diagrama já pode ser encontrado na literatura otimizado, assim, diferentemente do objetivo deste trabalho, não só se buscou a solubilidade do Al no Si, mas se procurou otimizar as três fases citadas, pois todas possuem solubilidade, de maneira que variáveis foram criadas para estas fases e todas foram otimizadas.

As variáveis de excesso, que são calculadas, tiveram seus valores iniciais supostos arbitrariamente de maneira que, estabeleceu-se o seguinte critério para os dados iniciais:

- Termos independentes da temperatura: valor inicial igual a +10000;
- Termos ligados a uma função de temperatura: valor inicial igual a -1,2;

É válido observar que mesmo com este padrão, durante o processo de otimização, em algumas oportunidades estes valores foram modificados para cada tentativa, de forma a se obter um melhor resultado quando uma otimização anterior não obtivera sucesso. A idéia é fornecer ao TC uma ordem de grandeza para a realização dos cálculos de convergência diminuindo o tempo de otimização e possibilitando que a mesma seja mais precisa.

Assim, utilizaram-se funções do tipo $A+B*T+C*T*\ln(T)$, onde A, B e C eram as variáveis otimizadas, podendo-se omitir alguma em determinados parâmetros.

Como o TC aceita um máximo de 100 variáveis, definiu-se a numeração das variáveis conforme a fase. Sendo que de 1 a 30 são variáveis no líquido, 31 a 60 no alumínio (CFC) e 61 a 90 no silício (DIA).

A tabela 4.2 mostra as variáveis utilizadas, o termo (A, B ou C) no qual estas foram inseridas nos respectivos parâmetros das fases.

Tabela 4.2: Variáveis otimizáveis no sistema Si - Al.

Variável	Fase	Termo	Valor Inicial	Parâmetro
1	líquido	A	+10000	L0(Al,Si)
2	líquido	B	-1,2	L0(Al,Si)
3 ^(a)	líquido	C	-1,2	L0(Al,Si)
4	líquido	A	+10000	L1(Al,Si)
5	líquido	B	-1,2	L1(Al,Si)
6 ^(a)	líquido	C	-1,2	L1(Al,Si)
7	líquido	A	+10000	L2(Al,Si)
8	líquido	B	-1,2	L2(Al,Si)
9 ^(a)	líquido	C	-1,2	L2(Al,Si)
31	CFC	A	+10000	L0(Al,Si)
32	CFC	B	-1,2	L0(Al,Si)
33	CFC	C	-1,2	L0(Al,Si)
34	CFC	A	+10000	L1(Al,Si)
35 ^(a)	CFC	B	-1,2	L1(Al,Si)
36	CFC	C	-1,2	L1(Al,Si)
37 ^(a)	CFC	A	+10000	L2(Al,Si)
38	CFC	B	-1,2	L2(Al,Si)
39	CFC	C	-1,2	L2(Al,Si)
61	DIA	A	+10000	L0(Al)
62	DIA	B	-1,2	L0(Al)
63 ^(a)	DIA	C	-1,2	L0(Al)
64	DIA	A	+10000	L0(Si,Al)
65	DIA	B	-1,2	L0(Si,Al)
66 ^(a)	DIA	C	-1,2	L0(Si,Al)
67	DIA	A	+10000	L1(Si,Al)
68	DIA	B	-1,2	L1(Si,Al)
69 ^(a)	DIA	C	-1,2	L1(Si,Al)

^(a) variáveis não utilizadas para se obter resultado final.

Nem todas estas variáveis foram utilizadas para obter-se o resultado final, até porque não necessariamente as fases indicadas foram descritas com parâmetros L0, L1, e L2. Na tabela, marcou-se com o símbolo “*” as que não foram utilizadas.

Na tabela 4.3, tem-se a descrição dos parâmetros utilizados no sistema com as respectivas variáveis.

Tabela 4.3: Parâmetros das fases no sistema Si – Al.

Fase	Parâmetro	Função	Descrição
Líquido	G0(Al)	+GALLIQ	Al na fase líquida
Líquido	G0(Si)	+GSILIQ	Si na fase líquida
Líquido	L0(Al,Si)	+V1+V2*T	Parâmetro de solubilidade de grau 0
Líquido	L1(Al,Si)	+V4+V5*T	Parâmetro de solubilidade de grau 1
Líquido	L2(Al,Si)	+V7+V8*T	Parâmetro de solubilidade de grau 2
FCC_A1	G0(Al)	+GHSERAL	Al na fase sólida FCC_A1
FCC_A1	L0(Si)	+51000-21.88T+GHSERSI	Si na fase sólida FCC_A1
FCC_A1	L0(Al,Si)	+V31+V32*T+V33*T*ln(T)	Parâmetro de solubilidade de grau 0
FCC_A1	L1(Al,Si)	+V34+V36*T*ln(T)	Parâmetro de solubilidade de grau 1
FCC_A1	L2(Al,Si)	+V38*T+V39*T*ln(T)	Parâmetro de solubilidade de grau 2
DIA_A4	G0(Si)	+GHSERSI	Si na fase sólida DIA_A4
DIA_A4	L0(Al)	+V61+V62*T+GHSERAL	Al na fase sólida DIA_A4
DIA_A4	L0(Si,Al)	+V64+V65*T	Parâmetro de solubilidade de grau 0
DIA_A4	L1(Si,Al)	+V67+V68*T	Parâmetro de solubilidade de grau 1

Com esta descrição verifica-se que as fases são modeladas diferentemente. Sendo as fases Líquida e FCC_A1 como fases subusubregulares (possuem até L2) e a fase DIA_A4 é uma fase subregular (possui até L1)³¹.

Os parâmetros L0(Si) na fase FCC_A1 e L0(Al) na fase DIA_A4 são parâmetros que definem estas espécies em uma estrutura que não é a padrão de referência. Por tal motivo, a função termodinâmica é dada pela energia livre de referência (GHSER) mais dois termos corretivos do tipo A+BT, sendo que no caso do L0(Si) da fase FCC_A1 estes já são calculados, para o L0(Al) na fase DIA_A4 é necessária a otimização destes termos, pois os mesmos não estão disponíveis.

Assim, a função +V61+V62*T+GHSERAL irá representar a espécie Al na estrutura diamante (DIA_A4) e +51000-21,88T+GHSERSI será a descrição da espécie Si na fase cúbica de face centrada (FCC_A1).

³¹ Originalmente, usando a *SGTE solution database 1992*^[33] as fases líquida e FCC_A1 possuem, respectivamente, L3 e L0, a fase DIA_A4 não considera parâmetros de solubilidade.

Verificou-se a necessidade da utilização do termo do tipo $CT\ln(T)$ para descrição da fase FCC_A1, a fase líquida e DIA_A4 resumiu-se em termos $A+BT$.

Com isto, tem-se como se realizar a otimização destas variáveis para descrever o sistema.

4.6.1.2 Elaboração da Otimização do Sistema Si – Al

Assim, o arquivo TCM do sistema Si – Al irá precisar dos seguintes arquivos:

- Arquivo POP
 - (Apêndice E1);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Sistema Inteiro
 - (Apêndice H1A);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Lado Rico em Al
 - (Apêndice H1B);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Lado Rico em Si
 - (Apêndice H1C);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Al para a Atividade de Al a 1800K
 - (Apêndice H1D);

E irá fornecer como resultado:

- O diagrama completo na escala de 0 a 100% de Si;
- O diagrama no lado rico em Al;
- O diagrama no lado rico em Si;
- A atividade do Al no líquido a 1800K;

Em todos estes gráficos, o TCM irá mesclar os dados experimentais, presentes nos respectivos arquivos EXP, podendo-se efetuar a comparação e se verificar, mesmo sem conhecimento dos resultados das variáveis, se a otimização fora positiva.

Além disso, o TCM irá criar arquivos de texto com resultados (são dois arquivos com os mesmos resultados, mas com formatos de apresentação

diferentes), para averiguação dos valores das variáveis, dos pontos invariantes calculados³² e descrição das fases otimizadas com os parâmetros contendo as variáveis.

4.6.2 Sistema Si – Cr

O sistema Si – Cr é um sistema mais complexo do que o sistema Si – Al em relação ao número de fases. Há a presença de intermetálicos sendo que alguns possuem solubilidade.

Diversos artigos apresentam otimizações do sistema Si – Cr, dentre estes, pode-se citar: Coughanowr e Ansara (1994)^[36], Du e Schuster (2000a)^[37], Chen; Du e Schuster (2009)^[38]. Assim como outros modelaram este sistema binário dentro de uma análise de um sistema ternário, a saber: Du e Schuster (2000b)^[39], Perring; Du e Schuster (2000)^[40], Shao (2005)^[41], Yang *et al.* (2009)^[42].

Os dados obtidos para realização da otimização deste sistema foram retirados da obra de Chen; Du e Schuster (2009)^[38]. A motivação primária para o uso deste artigo se deu devido ao fato de que há uma mudança em relação ao intermetálico Cr₅Si₃, que antes era considerado como um invariante congruente e, pelos autores, é indicado como um invariante incongruente (formado a partir de um patamar peritético)³³.

Outro fato que induziu a preferência para a utilização desta obra como fonte de dados se deu ao fato de ser mais recente (2009), e a mesma utilizara como referência as outras obras indicadas anteriormente.

Outra fonte de dados fora a *SGTE solution database* 1992^[33] para obtenção das energias livres dos unários (Cr e Si).

Nas obras citadas acima, o sistema já fora todo otimizado com exceção da região de solubilidade do Si (fase diamante - DIA_A4).

³² Se a otimização possuir erros, independente do número destes e dos equilíbrios com problemas, o resultado não irá apresentar os invariantes.

³³ Para uma revisão destes termos ver item 2.5.5 *Congruentes* e item 2.5.6 *Incongruentes*.

De posse destes dados, criou-se um arquivo TDB³⁴ com os parâmetros fornecidos pelo Chen; Du e Schuster (2009)^[38] para verificar se os dados fornecidos eram coerentes e se o diagrama era plotado.

Uma vez cumprida esta verificação, fora iniciada a montagem do arquivo POP³⁵ (Apêndice E2) com os equilíbrios do sistema e do arquivo de macro TCM (Apêndice F2) com a descrição das fases e inserção das variáveis a serem otimizadas (utilizando-se da compilação de dados feita no Apêndice C2).

Como o sistema já fora quase que completamente otimizado, não foi utilizada variáveis fora da fase DIA_A4, pois esta era a única sem descrição de solubilidades e a obtenção dos valores de solubilidade nesta fase é um dos objetivos deste trabalho, assim, criou-se parâmetros de solubilidades anteriormente não existentes no sistema.

4.6.2.1 Descrição de Fases no Sistema Si – Cr

O sistema Si – Cr apresenta diversas fases, duas terminais (cromo de estrutura cúbica de corpo centrado – CCC e silício de estrutura diamante – DIA), quatro intermetálicos: Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi e CrSi_2 , sendo que os intermetálicos Cr_3Si e CrSi_2 apresentam solubilidade e o intermetálico Cr_5Si_3 apresenta transformação de fase durante aquecimento a partir da temperatura ambiente, de $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (descrito no TC como ACr_5Si_3) para $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$ (descrito no TC como BCr_5Si_3), e este possui solubilidade.

Também se aplicou aqui o conceito de sub-redes, modelando as fases conforme as espécies presentes nos sítios do reticulado.

A tabela 4.4 mostra as fases sólidas do sistema com a descrição conforme modelamento de sub-redes. Para os intermetálicos, utilizou-se da descrição feita por Chen; Du e Schuster (2009)^[38], o líquido e a fase BCC_A2 foram baseadas na *SGTE solution database* 1992^[33].

³⁴ A partir dos comandos descritos no apêndice B, gera-se uma base de dados (arquivo TDB). Esta é modificada com a inserção dos parâmetros pesquisados.

³⁵ Desta vez, diferentemente do que fora feito para o sistema Si – Al, buscou-se aplicar um padrão de incerteza de valor 5%, este número é arbitrário foi aplicado para todos os equilíbrios presentes no arquivo POP.

Tabela 4.4: Sub-redes nas fases do sistema Si - Cr.

Fase (espécie majoritária)	Sub- redes (P, Q)	Sítios em P	Espécies em P	Sítios em Q	Espécies em Q
BCC_A2 (Cr)	2 (P, Q)	1	Cr, Si	3	VA
DIA_A4 (Si)	1 (P)	1	Si, Cr	0	-
Cr ₃ Si ^(b)	2 (P, Q)	3	Cr, Si	1	Cr, Si
α Cr ₅ Si ₃ ^(a)	2 (P, Q)	5	Cr	3	Si
β Cr ₅ Si ₃ ^(b)	2 (P, Q)	5	Cr, Si	3	Cr, Si
CrSi ^(a)	2 (P, Q)	1	Cr	1	Si
CrSi ₂ ^(b)	2 (P, Q)	1	Cr, Si	2	Cr, Si

^(a) O número de sub-redes respeita a estequiometria (ver descrição no Apêndice G1).

^(b) O número de sub-redes respeita a estequiometria, mas há solubilidade (ver descrição no Apêndice G2).

Tal qual no sistema Si – Al, as variáveis otimizadas tiveram seu valores iniciais escolhidos de maneira arbitrária, utilizando-se do mesmo critério:

- Termos independentes da temperatura: valor inicial igual a +10000;
- Termos ligados a uma função de temperatura: valor inicial igual a -1,2;

Da mesma forma que no sistema anterior, durante as diversas tentativas de otimização, estes valores foram modificados buscando um melhor resultado (mais coerente). Não foi verificada a necessidade da utilização de termos do tipo $CT\ln(T)$, DT^2 , ET^{-1} dentre outros de diferentes ordens de grandeza para temperatura, pois a inserção destes, quando realizada, resultou em otimizações mal sucedidas.

O número de variáveis inseridas (Vi's) foi baixo devido ao fato de que só a fase diamante estava sendo otimizada. Na tabela 4.5 têm-se as variáveis no respectivo termo e parâmetro.

Tabela 4.5: Variáveis otimizáveis no sistema Si - Cr.

Variável ^(a)	Fase	Termo	Valor Inicial	Parâmetro
1	DIA	A	+10000	L0(Cr)
2	DIA	B	-1,2	L0(Cr)
6	DIA	A	+10000	L0(Si,Cr)
7	DIA	B	-1,2	L0(Si,Cr)
11 ^(b)	DIA	A	+10000	L1(Si,Cr)
12 ^(b)	DIA	B	-1,2	L1(Si,Cr)
16 ^(b)	DIA	A	+10000	L2(Si,Cr)
17 ^(b)	DIA	B	-1,2	L2(Si,Cr)
21 ^(b)	DIA	A	+10000	L3(Si,Cr)
22 ^(b)	DIA	B	-1,2	L3(Si,Cr)

^(a) O número não é sequencial para se possibilitar uma inserção futura de outras variáveis no mesmo parâmetro mantendo-se uma ordem crescente.

^(b) Variáveis não utilizadas para se obter resultado final.

Como visto na tabela 4.5, nem todas as variáveis foram utilizadas, assim, o número de parâmetros da fase DIA fica restrito a apenas um, o L0, classificando a solução como regular.

A tabela 4.6, a seguir, mostra a descrição completa dos parâmetros otimizados na fase DIA.

Tabela 4.6: Parâmetros das fases otimizadas no sistema Si – Cr.

Fase	Parâmetro	Função	Descrição
DIA_A4	G0(Si)	+GHSERSI	Si na fase sólida DIA_A4
	L0(Cr)	+V1+V2*T+GHSERCR	Cr na fase sólida DIA_A4
	L0(Si,Cr)	+V6+V7*T	Parâmetro de solubilidade de grau 0

O parâmetro L0(Cr) na fase DIA_A4 descreve o elemento Cr na estrutura cristalina diamante, como seu padrão é a CCC (fase BCC_A2 no TC), insere-se as variáveis V1 e V2 como correção em relação a função termodinâmica de referência, criando-se a função +V1+V2*T+GHSERCR para representar a espécie Cr em uma estrutura diamante.

O parâmetro L0(Si,Cr) indica a solubilidade de Cr no Si, sendo que pelo modelamento aplicado, a solubilidade será descrita apenas por este parâmetro de grau 0.

As outras fases do sistema (os intermetálicos: Cr₃Si, αCr₅Si₃, βCr₅Si₃, CrSi e CrSi₂ e as fases líquida e BCC_A2) não tiveram as solubilidades otimizadas. A

tabela 4.7, a seguir, mostra o número de parâmetros inseridos no TCM para cada um destes intermetálicos e o modelo de solução que se aplica (dependente do número de parâmetros de solubilidade L). As funções termodinâmicas dos parâmetros de solubilidade estão inseridas na tabela 8.5 no Apêndice C2. Os outros parâmetros estão descritos no TCM (Apêndice F2)³⁶.

Tabela 4.7: Parâmetros das fases não otimizadas no sistema Si – Cr.

Fase	Parâmetros	Modelo de Solução
Líquida	G0(Cr) G0(Si) L0(Cr,Si) L1(Cr,Si)	Subregular
BCC_A2	G0(Cr) TC(Cr) ^(b) BMAGN(Cr) ^(b) L0(Si) L(Cr,Si) L1(Cr,Si)	Subregular
Cr ₃ Si ^(c)	G0(Cr:Cr) G0(Si:Cr) G0(Cr:Si) G0(Si:Si) L0(Cr,Si:*) ^(a)	Regular
αCr ₅ Si ₃ ^(c)	G0(Cr:Si)	Estequiométrico
βCr ₅ Si ₃ ^(c)	G0(Cr:Si) G0(Cr:Cr) L0(*:Cr,Si)	Regular
CrSi ^(c)	G0(Cr:Si)	Estequiométrico
CrSi ₂ ^(c)	G0(Cr:Cr) G0(Si:Cr) G0(Cr:Si) G0(Si:Si) L0(Cr,Si:*) ^(a)	Regular

^(a) No TC utiliza-se do símbolo "*" para descrever todas as espécies definidas no sub-reticulado.

^(b) Parâmetros de ordem magnética, não aprofundados na abordagem deste texto.

^(c) A descrição dos tipos de intermetálicos com modelo de sub-redes está melhor explicada no Apêndice G.

Ref.: SGTE solution database 1992 (2000)^[33], Chen; Du e Schuster (2009)^[38]

³⁶ Não se colocou as funções termodinâmicas dos parâmetros do tipo G0 na tabela 8.5 devido ao tamanho destas.

4.6.2.2 Elaboração da Otimização do Sistema Si – Cr

Para obter-se um resultado de otimização, o arquivo TCM do sistema Si – Cr irá precisar dos seguintes arquivos:

- Arquivo POP
 - (Apêndice E2);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para o Sistema Inteiro
 - (Apêndice H2A);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para o Lado Rico em Si
 - (Apêndice H2B);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para a Atividade de Si a 2500K
 - (Apêndice H2C);

E irá fornecer como resultado:

- O diagrama completo na escala de 0 a 100% de Si;
- O diagrama no lado rico em Si;
- A atividade do Si no líquido a 2500K;

Em todos estes gráficos, o TCM irá mesclar os dados experimentais, presentes nos respectivos arquivos EXP, podendo se efetuar a comparação e se verificar, mesmo sem conhecimento dos resultados das variáveis, se a otimização fora positiva.

Além disso, o TCM irá criar arquivos de texto com resultados (são dois arquivos com os mesmos resultados, mas com formatos de apresentação diferentes), para averiguação dos valores das variáveis, dos pontos invariantes calculados e descrição das fases otimizadas com os parâmetros contendo as variáveis.

4.6.2.3 Hipóteses e Equilíbrios Retirados

As primeiras tentativas de otimização, assim como para o sistema Si – Al, não foram bem sucedidas, diversos erros e/ou ausência de curvas de solubilidade no lado rico em Si ocorreram.

Dentre as tentativas de mudanças, adotou-se uma hipótese em relação a solubilidade na temperatura ambiente (298K). Fora escrito no POP (Apêndice E2), um equilíbrio mostrando que a solubilidade de Cr na fase DIA_A4 é nula para a temperatura de 298K, somado a isso, criou-se uma tabela indicando uma curva *solvus* hipoteticamente reta.

Esta hipótese provou-se indiferente quanto a otimização, por tal motivo, usou-se o símbolo “\$” a frente das linhas para retirar o equilíbrio.

Alguns outros equilíbrios de curvas *liquidus* apresentaram erros de convergência (“*too many iterations*”)³⁷, estes também foram retirados com o uso do símbolo “\$”.³⁸

Quando este tipo de erro acontecia em equilíbrios invariantes, como em patamares e/ou fusões, uma outra alternativa utilizada era inserir-se ao equilíbrio o comando SET_WEIGHT anulando o peso atribuído ao equilíbrio em questão. Como nos outros equilíbrios invariantes fora aplicado peso dois, o cálculo irá priorizar aqueles que convergem, evitando um número grande de iterações sem obtenção de resultado matematicamente coerente por parte da otimização.

Com estas modificações, foram estabelecidas as linhas de comando para a obtenção do resultado final.

4.6.3 Sistema Si – Ti

O sistema Si – Ti é muito similar ao sistema Si – Cr. Possui diversos intermetálicos, sendo que um deles possui solubilidade. Há uma transformação alotrópica no Ti, que, ao ser aquecido da temperatura ambiente para valores maiores que aproximadamente 890°C, passa de uma estrutura HC para uma estrutura CCC.

As obras utilizadas para pesquisa neste sistema foram: Vahlas; Chevalier e Blanquet (1989)^[43], Seifert (1998)^[44] e Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45] que

³⁷ Erro de convergência do método do mínimo quadrados, o valor calculado diverge do experimental.

³⁸ O TC indica na interface o número dos equilíbrios com erros, estes números são iguais aos aplicados no POP.

trabalharam com o sistema binário e, Ma; Li e Zhang (2005)^[46], Geng *et al.* (2009)^[47] e Liang e Chang (1999)^[48] que trabalharam com o sistema Si – Ti dentro de um sistema ternário.

Dos artigos citados, o de Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45], o de Seifert (1998)^[44] e o de Geng *et al.* (2009)^[47], o primeiro para retirada dos dados de parâmetros e pontos do diagrama, o segundo, pois originou a base de dados COST no TC e o terceiro, pois descreve as sub-redes dos intermetálicos (baseado no trabalho de Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45]).

O sistema Si – Ti já possui alguns valores de termos dentro de parâmetros de solubilidade do Ti no Si, estes, encontrados no artigo Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45] também fazem parte da base de dados COST presente no TC, assim, esta também foi utilizada como base para retirada de diversos dados referentes as fases presentes.

De posse destes dados, criou-se um arquivo TDB³⁹ baseada na base de dados COST^[44] com os parâmetros fornecidos por Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45] para verificar se os dados fornecidos eram coerentes e o diagrama era plotado.

Uma vez cumprida esta verificação, fora iniciada a montagem do arquivo POP⁴⁰ (Apêndice E3) com os equilíbrios do sistema e do arquivo de macro TCM (Apêndice F3) com a descrição das fases e inserção das variáveis a serem otimizadas (utilizando-se da compilação de dados feita no Apêndice C3).

Para o arquivo POP do sistema Si – Ti, os valores de atividade no líquido foram retirados a 2773K⁴¹, isto porque, a 2500K (2227°C) a região líquida está muito próxima da fusão do intermetálico Ti_5Si_3 , devido à incerteza, calcular um valor de atividade numa temperatura não muito alta em relação a esta fusão poderia afetar os resultados (a variação da incerteza no cálculo poderia fazer este atingir uma região sólida).

³⁹ A partir dos comandos descritos no apêndice B, gera-se uma base de dados (arquivo TDB). Esta é modificada com a inserção dos parâmetros pesquisados.

⁴⁰ Aplicou-se um padrão de incerteza de valor 5% assim como usado no sistema Si - Cr, este número é arbitrário e foi aplicado para todos os equilíbrios presentes no arquivo POP.

⁴¹ Retirados da obra de Seifert (1998)^[44] através da base de dados termodinâmicos COST do TC.

4.6.3.1 Descrição de Fases no Sistema Si – Ti

O sistema Si – Ti é composto por cinco intermetálicos, em ordem crescente de percentual de Si tem-se: Ti_3Si , Ti_5Si_3 , $TiSi$, $TiSi_2$, sendo que o Ti_5Si_3 possui uma faixa de solubilidade para temperaturas maiores que 500°C. Nos extremos do diagrama, há a fase DIA para o lado rico em Si e as fases αTi de estrutura HC (descrita no TC por ATi) e βTi de estrutura CCC (descrita no TC por BTi) para temperaturas abaixo e acima de 890°C, respectivamente. Sendo que, a fase βTi possui uma faixa de solubilidade de Si consideravelmente maior que a fase αTi .

Também se aplicou aqui o conceito de sub-redes, modelando as fases conforme as espécies presentes nos sítios do reticulado.

A tabela 4.8 mostra as fases sólidas do sistema com a descrição conforme modelamento de sub-redes. Para os intermetálicos, utilizou-se a descrição feita por Geng *et al.* (2009)^[47].

Tabela 4.8: Sub-redes nas fases do sistema Si - Ti.

Fase (espécie majoritária)	Sub- redes (P, Q, O)	Sítios em P	Espécies em P	Sítios em Q	Espécies em Q	Sítios em O	Espécies em O
BCC_A2 (Ti)	2 (P, Q)	1	Ti, Si	3	VA	-	-
HCP_A3 (Ti)	2 (P, Q)	1	Ti, Si	3	VA	-	-
DIA_A4 (Si)	1 (P)	1	Si, Cr	0	-	-	-
$Ti_3Si^{(a)}$	2 (P, Q)	3	Ti	1	Si	-	-
$Ti_5Si_3^{(b)}$	3 (P, Q, O)	2	Ti, Si	3	Si, Ti	3	Ti
$Ti_5Si_4^{(a)}$	2 (P, Q)	5	Ti	4	Si	-	-
$TiSi^{(a)}$	2 (P, Q)	1	Ti	1	Si	-	-
$TiSi_2^{(a)}$	2 (P, Q)	1	Ti	2	Si	-	-

^(a) O número de sub-redes respeita a estequiometria (ver descrição no Apêndice G1).

^(b) O número de sub-redes não respeita a estequiometria, mas há solubilidade (ver descrição no Apêndice G3).

Devido à baixa solubilidade do Si no Cr assim como do Cr no Si, decidiu-se pela aplicação de variáveis em todas as soluções terminais. Como estas variáveis já possuíam valores calculados, estes foram usados como valores iniciais. Aos outros termos, aplicou-se o padrão utilizado nos outros sistemas.

- Termos independentes da temperatura: valor inicial igual a +10000;
- Termos ligados a uma função de temperatura: valor inicial igual a -1,2;

As tentativas de otimização preliminares mostraram que a utilização de termos do tipo $CT\ln(T)$, DT^2 , ET^{-1} não resultaria em melhoras, sendo assim, tais componentes das funções de temperatura dos parâmetros não foram utilizadas.

A tabela 4.9 mostra as variáveis inseridas (Vi's). A numeração não é sequencial para possibilitar a inserção futura de outras variáveis, em especial na fase diamante, que possuía poucos termos já existentes.

Tabela 4.9: Variáveis otimizáveis no sistema Si - Ti.

Variável ^(a)	Fase	Termo	Valor Inicial	Parâmetro
1	DIA	A	+10000	L0(Ti)
2	DIA	B	-1,2	L0(Ti)
6	DIA	A	+10000	L0(Si, Ti)
7	DIA	B	-1,2	L0(Si, Ti)
11	DIA	A	+10000	L1(Si, Ti)
12	DIA	B	-1,2	L1(Si, Ti)
16	DIA	A	+10000	L2(Si, Ti)
17	DIA	B	-1,2	L2(Si, Ti)
21 ^(b)	DIA	A	+10000	L3(Si, Ti)
22 ^(b)	DIA	B	-1,2	L3(Si, Ti)
51 ^(c)	HCP	A	+49200	L0(Si)
52 ^(c)	HCP	B	-20,8	L0(Si)
53 ^(c)	HCP	A	-302731,04	L0(Si, Ti)
54 ^(c)	HCP	B	+69,08469	L0(Si, Ti)
55 ^(c)	HCP	A	+25025,35	L1(Si, Ti)
56 ^(c)	HCP	B	-2,00203	L1(Si, Ti)
57 ^(c)	HCP	A	+83940,65	L2(Si, Ti)
58 ^(c)	HCP	B	-6,71526	L2(Si, Ti)
61 ^(c)	BCC	A	+47000	L0(Si)
62 ^(c)	BCC	B	-22,5	L0(Si)
63 ^(c)	BCC	A	-275629,1	L0(Si, Ti)
64 ^(c)	BCC	B	+42,5094	L0(Si, Ti)
65 ^(c)	BCC	A	+25025,35	L1(Si, Ti)
66 ^(c)	BCC	B	-2,00203	L1(Si, Ti)
67 ^(c)	BCC	A	+83940,65	L2(Si, Ti)
68 ^(c)	BCC	B	-6,71526	L2(Si, Ti)

^(a) O número não é sequencial para se possibilitar uma inserção futura de outras variáveis no mesmo parâmetro mantendo-se uma ordem crescente.

^(b) Variáveis não utilizadas para se obter resultado final.

^(c) Valores iniciais obtidos da obra de Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45].

A tabela 4.10 a seguir mostra a descrição completa dos parâmetros otimizados no sistema.

Tabela 4.10: Parâmetros das fases otimizadas no sistema Si – Ti.

Fase	Parâmetro	Função	Descrição
DIA_A4	G0(Si)	+GHSERSI	Si na fase sólida DIA_A4
	L0(Ti)	+V1+V2*T+GHSERTI	Ti na fase sólida DIA_A4
	L0(Si,Ti)	+V6+V7*T	Parâmetro de solubilidade de grau 0
	L1(Si,Ti)	+V11+V12*T	Parâmetro de solubilidade de grau 1
	L2(Si,Ti)	+V16+V17*T	Parâmetro de solubilidade de grau 2
HCP_A3 ^(a)	G0(Ti)	+GHSERTI	Ti na fase sólida HCP_A3
	L0(Si)	+V51+V52*T+GHSERSI	Si na fase sólida HCP_A3
	L0(Ti,Si)	+V53+V54*T	Parâmetro de solubilidade de grau 0
	L1(Ti,Si)	+V55+V56*T	Parâmetro de solubilidade de grau 1
	L2(Ti,Si)	+V57+V58*T	Parâmetro de solubilidade de grau 2
BCC_A2 ^(a)	G0(Ti)	+GHBCCTI	Ti na fase sólida BCC_A2
	L0(Si)	+V61+V62*T+GHSERSI	Si na fase sólida BCC_A2
	L0(Ti,Si)	+V63+V64*T	Parâmetro de solubilidade de grau 0
	L1(Ti,Si)	+V65+V66*T	Parâmetro de solubilidade de grau 1
	L2(Ti,Si)	+V67+V68*T	Parâmetro de solubilidade de grau 2

^(a) Número de parâmetros conforme descrito na base de dados COST^[44].

O parâmetro L0(Ti) na fase DIA_A4, L0(Si) nas fases HCP_A3 e BCC_A2, descrevem o elemento Cr na estrutura cristalina diamante e o elemento Si nas estruturas cristalinas HC e CCC respectivamente. Isto porque a estrutura padrão destes elementos não são as mesmas que as das fases em que estão sendo inseridos. Usam-se variáveis como correção em relação a função termodinâmica de referência, criando-se a função $+V_i+V_{i+1}*T+GHSERCR$ (ou GHSERSI) para representar a espécie em uma estrutura diferente da padrão.

Os parâmetros L(Si,Ti) e L(Ti,Si) indicam a solubilidade dos elementos Ti e Si nas fases estáveis do Si e Ti respectivamente.

Os intermetálicos: Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$ e $TiSi_2$ e a fase líquida não tiveram as solubilidades otimizadas. A tabela 4.11, a seguir, mostra o número de parâmetros

inseridos no TCM para cada um destes e o modelo de solução que se aplica (dependente do número de parâmetros de solubilidade L). As funções termodinâmicas dos parâmetros de solubilidade que não foram re-otimizadas estão inseridas na tabela 8.8, no Apêndice C3. Os outros parâmetros estão descritos no TCM (Apêndice F3)⁴².

Tabela 4.11: Parâmetros das fases não otimizadas no sistema Si – Ti.

Fase	Parâmetros	Modelo de Solução
Líquida	G0(Ti) G0(Si) L0(Ti,Si) L1(Ti,Si) L2(Ti,Si)	Subsubregular
Ti ₃ Si ^(a)	G0(Ti:Cr)	Estequiométrico
Ti ₅ Si ₃ ^(a)	G0(Si:Si:Ti) G0(Ti:Si:Ti) G0(Si:Ti:Ti) G0(Ti:Ti:Ti) L0(Si,Ti:Si:Ti) L0(Si:Si,Ti:Ti) L0(Ti:Si,Ti:Ti) L0(Si,Ti:Ti:Ti)	Subsubsubregular
Ti ₅ Si ₄ ^(a)	G0(Ti:Si)	Estequiométrico
TiSi ^(a)	G0(Ti:Si)	Estequiométrico
TiSi ₂ ^(a)	G0(Ti:Cr)	Estequiométrico

^(a) A descrição dos tipos de intermetálicos com modelo de sub-redes está melhor explicada no Apêndice G.

Ref.: Seifert (1998)^[44] e Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45].

4.6.3.2 Elaboração da Otimização do Sistema Si – Ti

Para obter-se um resultado de otimização, o arquivo TCM do sistema Si – Ti irá precisar dos seguintes arquivos:

- Arquivo POP
 - (Apêndice E3);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para o Sistema Inteiro

⁴² Não se colocou as funções termodinâmicas dos parâmetros do tipo G0 na tabela 8.8 devido ao tamanho destas.

- (Apêndice H3A);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para o Lado Rico em Si
 - (Apêndice H3B);
- Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para a Atividade de Si a 2773K
 - (Apêndice H3C);

E irá fornecer como resultado:

- O diagrama completo na escala de 0 a 100% de Si;
- O diagrama no lado rico em Si;
- A atividade do Si no líquido a 2773K;

Não foi verificada a necessidade de se plotar o lado rico em Ti, pois o mesmo não apresentou mudanças com relação ao diagrama pesquisado na literatura.

Em todos estes gráficos, o TCM irá mesclar os dados experimentais, presentes nos respectivos arquivos EXP, podendo se efetuar a comparação e se verificar, mesmo sem conhecimento dos resultados das variáveis, se a otimização fora positiva.

Além disso, o TCM irá criar arquivos de texto com resultados (são dois arquivos com os mesmos resultados, mas com formatos de apresentação diferentes), para averiguação dos valores das variáveis, dos pontos invariantes calculados e descrição das fases otimizadas com os parâmetros contendo as variáveis.

4.6.3.3 Hipóteses e Equilíbrios Retirados

O equilíbrio de número 7 no arquivo POP, que representa a fusão peritética de Ti_5Si_4 , resultou em um erro durante a otimização. Para este equilíbrio, a interface do TC apresentava a seguinte sentença: “*phase matrix ill-conditioned*”, este tipo de afirmação por parte do TC mostra que uma ou mais fases presentes no respectivo equilíbrio apresentam problemas de cálculo.

Fora feita a verificação das fases em questão (líquido, Ti_5Si_3 e Ti_5Si_4) no TCM. Como não foram encontrados erros na descrição destas, aplicou-se a sequência de

comandos, que para o sistema Si – Cr, não fora suficiente para corrigir os erros de equilíbrio invariantes.⁴³

Diversos outros equilíbrios de linhas *liquidus* apresentaram erros do tipo “*too many iterations*”, estes foram anulados com o uso de “\$” antes da respectiva linha no arquivo POP.

Também, assim como para o sistema Si – Cr, aplicou-se a hipótese de solubilidade nula de Ti no Si na temperatura ambiente e de uma curva *solvus* reta para se fornecer mais dados da região rica em Si, uma vez que o único dado respectivo à solubilidade de Ti no Si era devido ao cálculo do coeficiente de partição.⁴⁴ Estes equilíbrios foram retirados com uso de “\$” devido à indiferença destes em relação ao resultado final.

⁴³ Esta sequência de comandos está presente no item 6.4 *Sugestões para Trabalhos Futuros* como uma alternativa a ser melhor explorada para corrigir erros de invariantes.

⁴⁴ Ver item 2.5.7 *Coeficiente de Partição*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segue nos próximos itens os resultados obtidos. Estes estão divididos por sistema mostrando os diagramas otimizados⁴⁵ e comentando os aspectos relevantes.

5.1 Resultados do Sistema Si - Al

Apresenta-se a seguir os resultados obtidos para otimização do sistema Si – Al, onde se buscou testar o mecanismo de otimização (linhas de comandos no arquivo TCM).

O Si – Al apresentou uma série de erros nos equilíbrios, sua maioria nas curvas inseridas no POP. O erro é verificado pelo próprio TC que mostra na tela durante o processo de otimização a descrição desse no respectivo equilíbrio.

No sistema, teve-se o erro: *"too many iterations"*, este indica uma ausência de convergência do método dos mínimos quadrados nestes equilíbrios, ou seja, o valor calculado a partir das funções do TCM não foi coerente com o experimental (presente no arquivo POP) durante o processo de otimização.

O processo de otimização descrito no item 4.6.1 *Sistema Si – Al* resultou nas seguintes mudanças dos valores das variáveis.

⁴⁵ Nos diagramas, as linhas contínuas indicam os valores calculados, os pontos legendados são os valores experimentais obtidos na literatura.

Tabela 5.1: Resultado das variáveis otimizáveis no sistema Si - Al.

Variável	Fase	Parâmetro	Termo	Valor Inicial	Valor Final ^(b)
1	líquido	L0(Al,Si)	A	+10000	-8,20008748E+03
2	líquido	L0(Al,Si)	B	-1,2	-5,33008213E+00
3 ^(a)	líquido	L0(Al,Si)	C	-1,2	-
4	líquido	L1(Al,Si)	A	+10000	-2,66030080E+01
5	líquido	L1(Al,Si)	B	-1,2	-2,38858177E+00
6 ^(a)	líquido	L1(Al,Si)	C	-1,2	-
7	líquido	L2(Al,Si)	A	+10000	-1,87897330E+03
8	líquido	L2(Al,Si)	B	-1,2	5,60419474E-01
9 ^(a)	líquido	L2(Al,Si)	C	-1,2	-
31	CFC	L0(Al,Si)	A	+10000	5,46064188E+03
32	CFC	L0(Al,Si)	B	-1,2	-2,05482839E+00
33	CFC	L0(Al,Si)	C	-1,2	-1,92647072E+00
34	CFC	L1(Al,Si)	A	+10000	3,11291589E+04
35 ^(a)	CFC	L1(Al,Si)	B	-1,2	-
36	CFC	L1(Al,Si)	C	-1,2	-1,13165086E+00
37 ^(a)	CFC	L2(Al,Si)	A	+10000	-
38	CFC	L2(Al,Si)	B	-1,2	2,50728432E-01
39	CFC	L2(Al,Si)	C	-1,2	-2,16697633E-01
61	DIA	L0(Al)	A	+10000	7,97454780E+03
62	DIA	L0(Al)	B	-1,2	3,77441718E-02
63 ^(a)	DIA	L0(Al)	C	-1,2	-
64	DIA	L0(Si,Al)	A	+10000	2,16317811E+04
65	DIA	L0(Si,Al)	B	-1,2	-1,15136098E+00
66 ^(a)	DIA	L0(Si,Al)	C	-1,2	-
67	DIA	L1(Si,Al)	A	+10000	-1,97023740E+04
68	DIA	L1(Si,Al)	B	-1,2	-1,02186085E-01
69 ^(a)	DIA	L1(Si,Al)	C	-1,2	-

^(a) Variáveis não utilizadas para se obter resultado final.

^(b) O desvio relativo encontra-se no Apêndice I1.

Ao se analisar as variáveis, verifica-se que algumas obtiveram grande mudança de magnitude, invertendo-se até o sinal, destaque para as variáveis de número 1, 4, 7 e 67, que de +10000 passaram para valores da ordem de -1×10^4 , -1×10^1 , -1×10^3 e -1×10^4 , respectivamente. As variáveis de termos em função da temperatura (do tipo BT e CTln(T)) resultaram em valores mais próximos, mesmo assim, modificando-se de maneira considerável, com exceção para as variáveis de número 33, 36 e 65, que apresentaram valores da ordem de -2×10^0 , -1×10^0 e -1×10^0 , respectivamente, próximos ao inicial -1,2.

Com este resultado fora possível obterem-se as seguintes figuras representativas do sistema Si - Al.

5.1.1 Sistema Si – Al Completo

A figura 5.1 mostra o diagrama do sistema Si – Al completo com os valores calculados e experimentais.

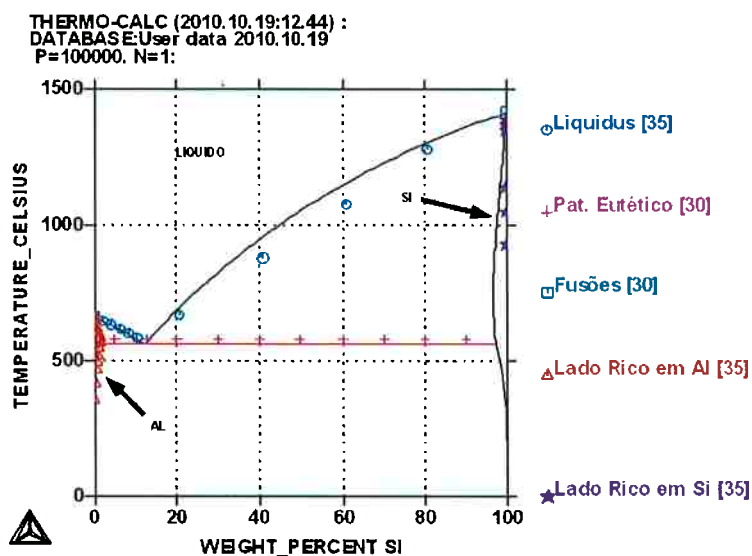


Figura 5.1: Sistema Si – Al resultante da otimização.

Verifica-se que a magnitude da área do campo de estabilidade da fase diamante (SI) na região rica em Si calculada é muito maior que a experimental, que nesta escala fica muito próxima ao eixo vertical direito.

Esta discrepância é dada pelo número de parâmetros e variáveis atribuídas às fases otimizadas, não apenas a fase diamante. Durante o processo de escolha destes parâmetros, diversas tentativas foram feitas, foram aplicados testes com parâmetros de L0 a L3 nas diferentes fases otimizadas. A figura 5.1 mostra o melhor dos resultados, mas para se alcançar este diagrama, as mudanças realizadas previamente variavam a área destes campos de solubilidade nos extremos do diagrama, de tal forma que, uma mudança em uma fase poderia alterar a outra.

A adição de termos do tipo $CT\ln(T)$ na fase FCC_A1 conforme descrito na tabela 4.3 possibilitou o ajuste mais próximo da linha de solubilidade na fase DIA_A4.

Destaca-se o fato de que o número de parâmetros, que determina o modelo da solução em uma fase pode alterar o tamanho do campo de outra. Então, a

inserção de um maior ou menor número de parâmetros de solubilidade fora feito de maneira a se descrever a fase em questão, mas também “controlar” a magnitude das solubilidades ao longo do diagrama.

O ponto eutético mostra-se muito próximo do experimental, este ajuste só fora possível com o uso do comando SET_WEIGHT indicando peso 2 no respectivo equilíbrio, com isto o cálculo da otimização resultou na aproximação do equilíbrio calculado com o experimental.

5.1.2 Atividade de Al a 1800K no Sistema Si – Al

A figura 5.2 mostra a atividade da espécie Al na fase líquida do sistema Si – Al otimizado ao longo de toda a faixa de composição com os valores calculados e os valores obtidos via TC.

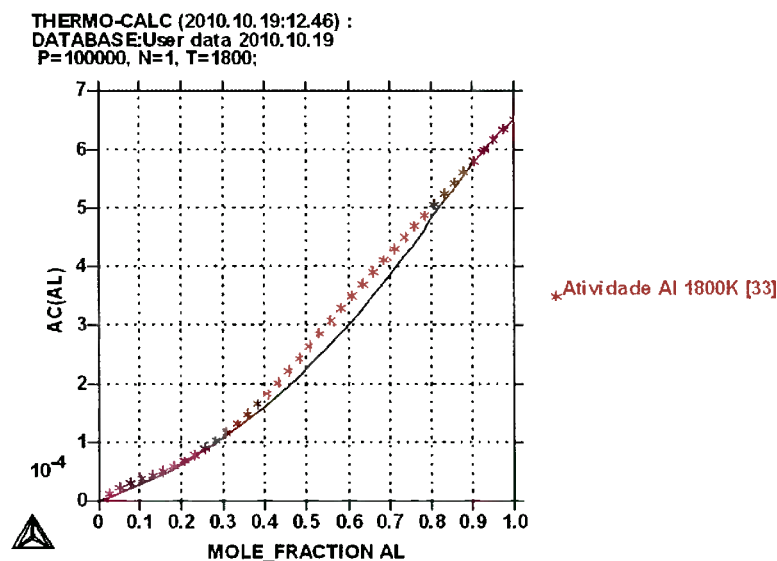


Figura 5.2: Atividade do Al na fase líquida com referência ao estado SER a 1800K no sistema Si – Al resultante da otimização.

Como a atividade calculada fora no estado líquido em relação ao estado SER do Al, o valor para fração unitária de Al não correspondeu a atividade unitária deste.

A atividade calculada apresentou-se próxima do valor experimental, este tipo de dado mostra que a otimização resultou num ajuste entre dados calculados e experimentais.

Assim, a comparação dos dados de atividade revela uma aproximação de valores calculados e experimentais dentro do processo de otimização do sistema, mas isto não confirma que a otimização obtivera sucesso.

5.1.3 Sistema Si – Al no Lado Rico em Al

A figura 5.3 mostra o diagrama do sistema Si – Al no lado rico em Al com os valores calculados e experimentais.

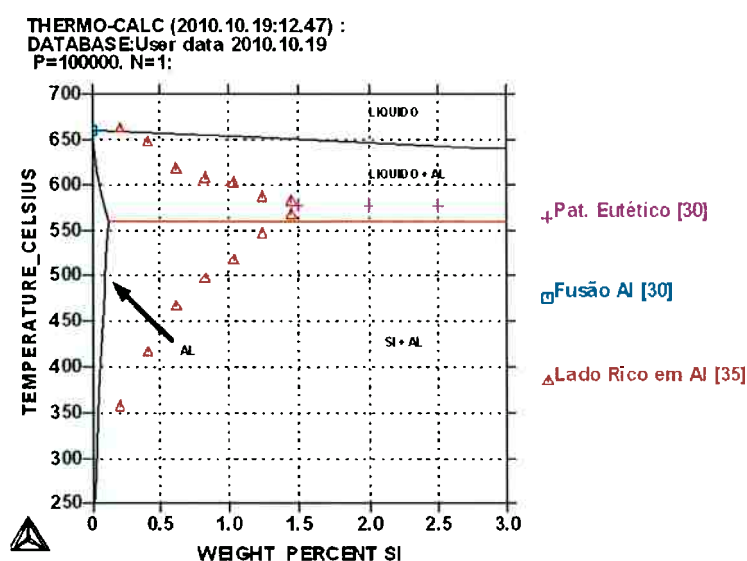


Figura 5.3: Lado rico em Al no sistema Si – Al resultante da otimização.

A curva de solubilidade do lado rico em Al mostrou-se deslocada no sentido de menor solubilidade do Si no Al (o calculado apresenta aproximadamente 1,3% a menos de Si solúvel no Al que o dado experimental). Assim, o campo obtido possui menor área, conforme mostra a figura 5.3. Por outro lado, pode-se afirmar que o formato de tendência da curva é similar ao experimental, o que é um indicativo da coerência da otimização. Conforme já discutido, quando mostrado o diagrama completo na figura 5.1, a magnitude destas áreas de solubilidades nas regiões extremas do diagrama é dependente do número de variáveis e de parâmetros aplicados às fases otimizadas.

5.1.4 Sistema Si – Al no Lado Rico em Si

A figura 5.4 mostra o diagrama do sistema Si – Al no lado rico em Si com os valores calculados e experimentais.

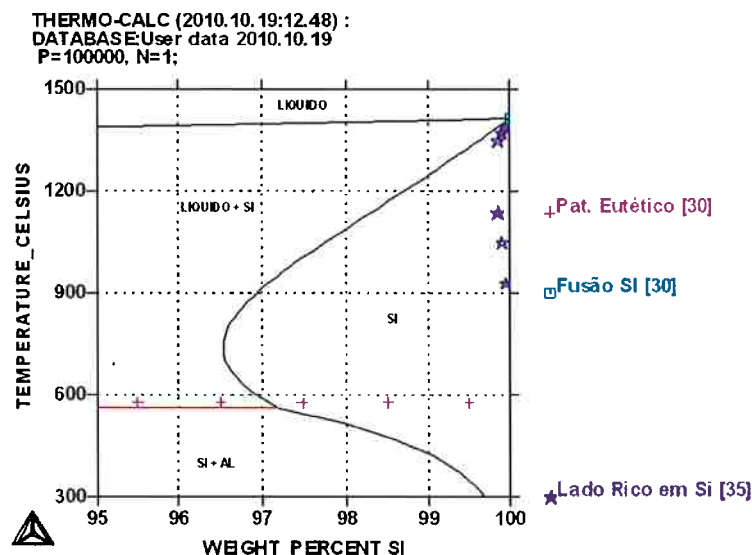


Figura 5.4: Lado rico em Si no sistema Si – Al resultante da otimização.

Diferentemente da curva de solubilidade do Al, o Si apresentou uma solubilidade muito maior que à experimental, o ponto máximo de solubilidade deslocou-se em torno de 500°C para baixo e com 3% a mais de Al solúvel no Si.

Mas mesmo com esta incoerência de valores numéricos quanto à posição, a curva se mostrou com a forma similar à experimental. Esta curva apresenta um ponto máximo de solubilidade em uma temperatura acima do patamar eutético com uma queda de solubilidade acentuada para temperaturas maiores que a deste ponto. Esta característica da curva, que foi representada na curva calculada, mostra que a otimização não conseguiu acertar os valores de solubilidade, mas que a tendência de variação destes com a temperatura relacionou-se bem com o real.

5.1.5 Diagrama do Sistema Si – Al Otimizado

No Apêndice I1 têm-se os resultados obtidos pelo TC através do comando LIST_RESULTS inserido no TCM. Neste verifica-se o resultado final das variáveis

com seus respectivos desvios relativos assim como a descrição das fases com os parâmetros indicados no TCM. Conforme descrito anteriormente, devido aos erros de convergência da aproximação matemática pelo método dos mínimos quadrados, o resultado para o sistema Si - Al fornecido pelo TC não apresentou a lista dos pontos experimentais com os valores calculados e os respectivos desvios.

Com as variáveis otimizadas resultantes presentes na tabela 5.1, pode-se montar um arquivo TDB usando como padrão um TDB obtido via comandos do TC descritos no Apêndice B e plotar um diagrama otimizado sem a necessidade de arquivos POP, TCM e EXP através dos comandos do Apêndice D.

Com este processo de otimização, tem-se o arquivo TDB do sistema Si – Al no Apêndice J1, que resulta no diagrama apresentado a seguir (figura 5.5).

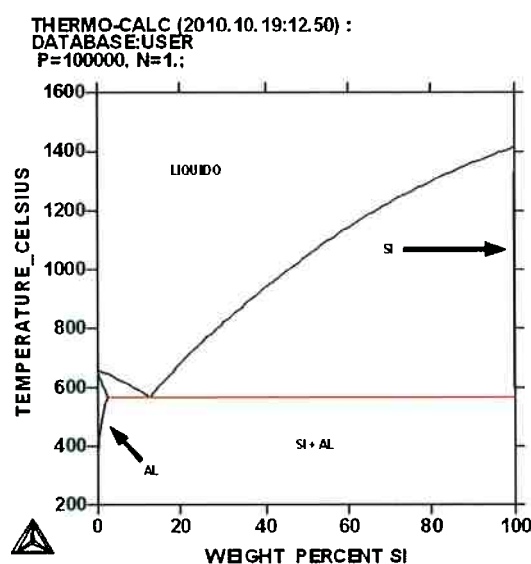


Figura 5.5: Sistema Si – Al otimizado.

5.2 Resultados do Sistema Si - Cr

Como citado anteriormente, diversos erros de convergência ocorreram em equilíbrios invariantes, sendo eles os de número 2, 3, 10 e 12, que representam o equilíbrio eutético entre Cr e Cr_3Si , a fusão congruente de Cr_3Si , o eutético entre CrSi_2 e Si e, o equilíbrio de solubilidade máxima do Cr no Si⁴⁶, respectivamente.

⁴⁶ Determinado pelo coeficiente de partição.

No sistema Si – Cr, preferiu-se modificar o peso do equilíbrio com erro no arquivo POP para peso zero, excluindo-os do cálculo realizado no arquivo TCM.⁴⁷

A atribuição de peso zero nestes possibilitou um resultado sem erros, com isto, os resultados obtidos via comando LIST_RESULTS (Apêndice I2) forneceram os valores dos equilíbrios inseridos no arquivo POP. Os resultados destes equilíbrios estão apresentados ao final da seguinte maneira:

- 1° coluna: Número do equilíbrio no POP;
- 2° coluna: Valor experimental;
- 3° coluna: Valor calculado;
- 4° coluna: Erro experimental;
- 5° coluna: Diferença entre valor calculado e experimental;
- 6° coluna: Contribuição para soma dos mínimos quadrados;

Os equilíbrios marcados com o símbolo “*” mostram aqueles que não obtiveram uma convergência próxima entre calculado e experimental. Tal fato é perceptível pela simples comparação entre valores calculados e experimentais, pois nestes equilíbrios, há uma visível diferença.

Deve-se atentar ao fato de que, mesmo com a convergência não sendo adequada, é possível obter o diagrama com estes equilíbrios. Isto significa, que a otimização possuiu erros e que os respectivos equilíbrios precisam ser reescritos em termos de suas condições (comando SET_CONDITIONS), de maneira tal, que a etapa de otimização possa convergir os valores experimentais com os calculados pelas funções termodinâmicas que descrevem as fases pertencentes ao equilíbrio.

Fora possível obter uma curva de solubilidade no lado rico em Si, porém, a magnitude desta solubilidade é muito maior que a realidade. Mesmo com o surgimento desta curva, as Vi's aplicadas no TCM não tiveram mudanças nos valores, sendo que os finais se mantiveram iguais aos iniciais.

⁴⁷ Existem comandos para se trabalhar nestes erros dentro do processo de otimização, definindo o equilíbrio e recalculando-o. Esta alternativa, quando feita no sistema Si – Cr, não fora eficaz, porém, pode ser melhor trabalhada. Portanto, no item 6.4 *Sugestões para Trabalhos Futuros*, descreve-se a sequência de comandos para se realizar estas alterações em equilíbrios invariantes que apresentam erro, como uma alternativa.

Buscou-se variar o número de parâmetros de solubilidade, descrevendo a fase como regular (L0), subregular (L1), subsubregular (L2) e até subsubsubregular (L3). Foi visto que, somente L0 e até L2 apresentavam menores campos de solubilidade do Cr no Si (fase diamante com solubilidade de Cr), enquanto que até L1 e até L3 apresentavam maiores magnitudes, havendo variações entre a maior e menor magnitude dependendo da quantidade de termos inseridos às funções destes parâmetros. Mesmo assim, as variáveis se mantiveram constantes.

O resultados destas está indicado na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultado das variáveis otimizáveis no sistema Si - Cr.

Variável	Fase	Parâmetro	Termo	Valor Inicial	Valor Final
1	DIA	L0(Cr)	A	+10000	1,00010000E+04
2	DIA	L0(Cr)	B	-1,2	-1,20000000E+00
6	DIA	L0(Cr,Si)	A	+10000	1,00010000E+04
7	DIA	L0(Cr,Si)	B	-1,2	-1,20000000E+00

Assim, pode-se dizer que não houve uma otimização matemática do sistema.

5.2.1 Sistema Si – Cr Completo

A figura 5.6 mostra o diagrama do sistema Si – Cr completo com os valores calculados e experimentais.

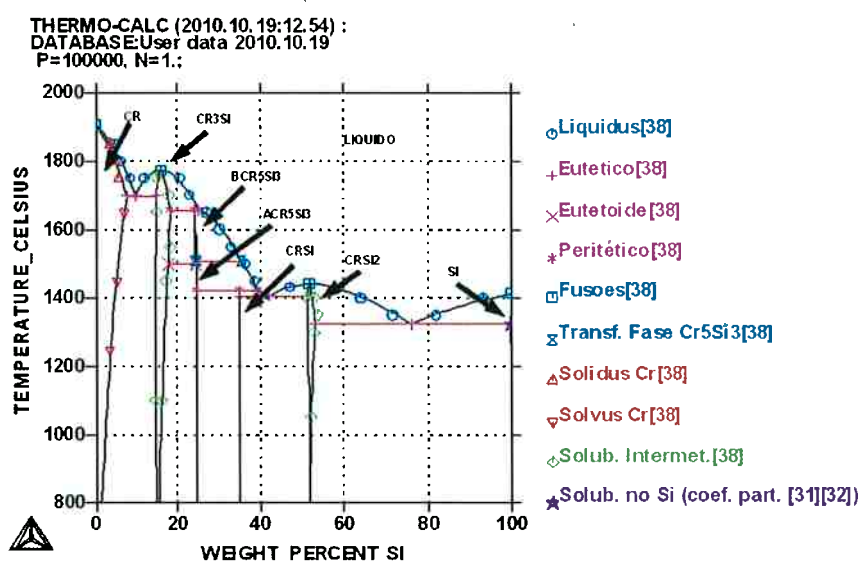


Figura 5.6: Sistema Si – Cr resultante da otimização.

Verifica-se na figura 5.6 acima, que as fases calculadas ao longo da composição convergiram para os valores experimentais. Na região direita do diagrama, para composição próxima a 100% de Si, verifica-se a existência do campo de estabilidade da fase diamante majoritariamente composta por Si com solubilidade de Cr. Esta mesma aparição, nesta escala do diagrama, já adianta, antes mesmo de se verificar esta área em maior aumento, que a otimização foi discrepante com a realidade, os valores de solubilidade do Cr no Si foram maiores que os experimentais.

5.2.2 Atividade de Si a 2500K no Sistema Si – Cr

A figura 5.7 mostra a atividade da espécie Si no sistema Si – Cr otimizado ao longo de toda a faixa de composição com os valores calculados e os valores obtidos via TC.

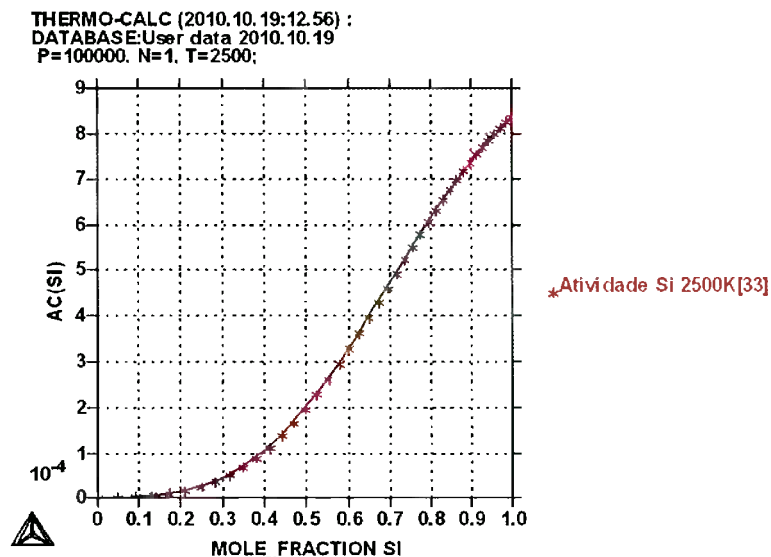


Figura 5.7: Atividade do Si na fase líquida com referência ao estado SER a 2500K no sistema Si – Cr resultante da otimização. .

Tal qual no sistema Si – Al, a atividade calculada fora para um estado diferente do SER da espécie em questão. Neste caso, em específico, a atividade calculada se igualou à obtida no TC em toda a faixa de composição.

Pode-se afirmar que, assim como para o sistema anterior, a atividade indicou um ajuste da otimização aos valores experimentais, mas não pode-se afirmar que a otimização foi eficiente quanto à obtenção dos dados reais nos parâmetros calculados.

5.2.3 Sistema Si – Cr no Lado Rico em Si

A figura 5.8 mostra o diagrama do sistema Si – Cr no lado rico em Si com os valores calculados e experimentais.

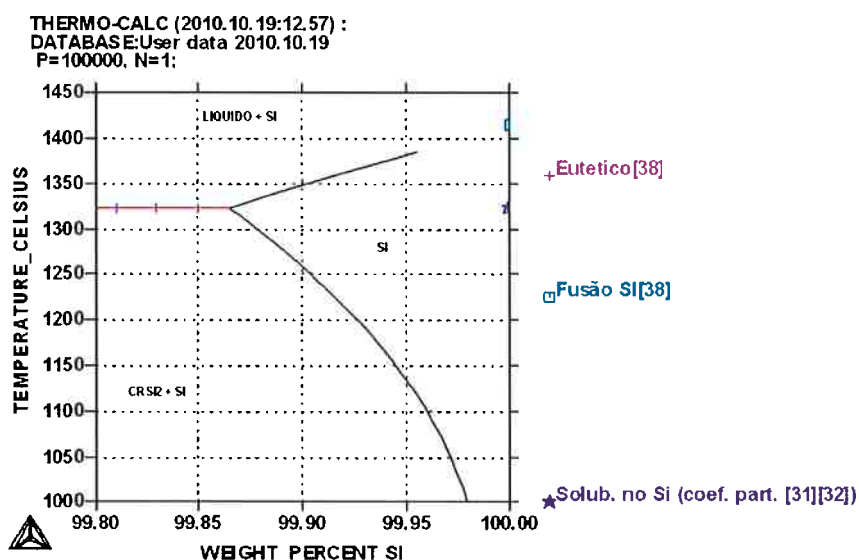


Figura 5.8: Lado rico em Si no sistema Si – Cr resultante da otimização.

Pelo diagrama representado na figura 5.8, verifica-se que a máxima solubilidade do Cr no Si está em torno de 99,87% de Si, o que representa 0,13% de Cr, este valor é aproximadamente 537 vezes maior que a máxima solubilidade calculado experimentalmente via coeficiente de partição, que está em torno de 99,999758% de Si, ou 0,000242% de Cr. Esta diferença de valores é de tamanha magnitude, que na escala adotada na figura, o ponto experimental está quase

coincidente ao eixo vertical direito, enquanto que o valor calculado na otimização está próximo de preencher toda faixa abrangida pelo diagrama.

Fica nítido que a otimização não foi adequada para o cálculo deste valor. Devido à ausência de curvas *solidus* e *solvus* experimentais, também nada se pode afirmar sobre o formato das curvas, de tal maneira que o apresentado na otimização, não é significativo.

É visível a ausência da plenitude da curva *solidus*, e este é outro indicativo de erros no mecanismo, tal qual a falta da curva *liquidus*, na escala apresentada, o ponto de fusão do Si está presente, portanto, deveria haver a presença da curva *liquidus* de maneira parcial.

Por outro lado, pode-se afirmar que a temperatura eutética foi calculada de maneira correta, os pontos experimentais do patamar eutético coincidem com o patamar calculado.

5.2.4 Diagrama do Sistema Si – Cr Otimizado

Com as variáveis otimizadas resultantes presentes na tabela 5.2 (mesmo sendo as de valores iguais às iniciais), foi montado um arquivo TDB usando como padrão um TDB obtido via comandos do TC descritos no Apêndice B e plotou-se um diagrama otimizado sem a necessidade de arquivos POP, TCM e EXP através dos comandos do Apêndice D.

Com este processo de otimização, tem-se o arquivo TDB do sistema Si – Cr no Apêndice J2, que resulta no seguinte diagrama (figura 5.9).

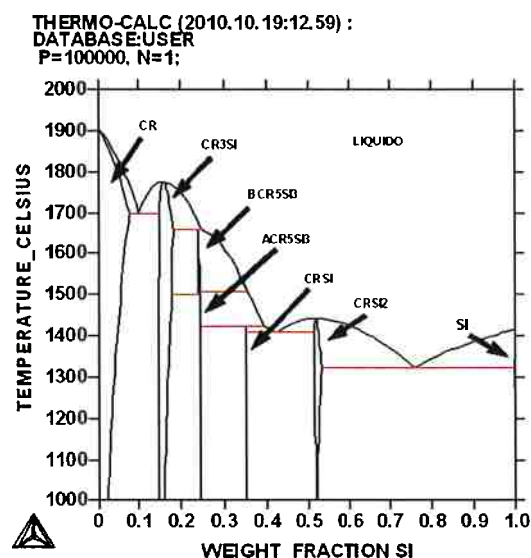


Figura 5.9: Sistema Si – Cr otimizado

5.3 Resultados do Sistema Si - Ti

Assim como para o sistema Si – Cr, o sistema Si – Ti apresentou erros durante sua otimização. O equilíbrio 7 apresentou, um erro do tipo “*phase matrix ill-conditioned*”, este equilíbrio foi retirado através da atribuição de peso zero no próprio arquivo TCM que realizou a otimização.

A atribuição de peso zero neste erro possibilitou um resultado sem erros, com isto, os resultados obtidos via comando LIST_RESULTS (Apêndice I3) forneceram os valores dos equilíbrios inseridos no arquivo POP. Os resultados destes equilíbrios estão apresentados ao final da seguinte maneira:

- 1° coluna: Número do equilíbrio no POP;
- 2° coluna: Valor experimental;
- 3° coluna: Valor calculado;
- 4° coluna: Erro experimental;
- 5° coluna: Diferença entre valor calculado e experimental;
- 6° coluna: Contribuição para soma dos mínimos quadrados;

Os equilíbrios marcados com o símbolo “*” ou símbolo “#” mostram aqueles que não obtiveram uma convergência próxima entre calculado e experimental. Tal fato é perceptível pela simples comparação entre valores calculados e experimentais, nestes equilíbrios, há uma visível diferença.

Deve-se atentar ao fato de que, mesmo com a convergência não sendo adequada, é possível obter o diagrama com estes equilíbrios. Isto significa, que a otimização possuiu erros e que os respectivos equilíbrios precisam ser reescritos em termos de suas condições (comando SET_CONDITIONS), de maneira tal, que a etapa de otimização possa convergir os valores experimentais com os calculados pelas funções termodinâmicas que descrevem as fases peretencentes ao equilíbrio.

Não houve a criação de uma fase diamante solúvel no lado rico em Si. Foram realizadas várias tentativas de otimização através do uso de diferentes modelamentos desta fase (variando-se número de parâmetros de solubilidade), mesmo assim sem sucesso.

A aplicação de variáveis em outras fases, no caso HCP_A3 e BCC_A2 no lado rico em Ti fora motivada pelo fato de que, no caso do sistema Si – Al, a fase diamante só pode ser otimizada após a inserção de um certo número de parâmetros e variáveis na fase FCC_A1 no lado rico em Al. Assim, tentou-se a mesma estratégia para o sistema com Ti, com excessão do fato de que desta vez, os valores iniciais eram iguais aos encontrados na literatura, mesmo assim, neste sistema, a otimização fora ineficiente.

A tabela 5.3 mostra os valores finais das variáveis aplicadas.

Tabela 5.3: Resultado das variáveis otimizáveis no sistema Si - Ti.

Variável ^(a)	Fase	Parâmetro	Termo	Valor Inicial	Valor Final
1	DIA	L0(Ti)	A	+10000	+10000
2	DIA	L0(Ti)	B	-1,2	-1,2
6	DIA	L0(Si,Ti)	A	+10000	+10000
7	DIA	L0(Si,Ti)	B	-1,2	-1,2
11	DIA	L1(Si,Ti)	A	+10000	+10000
12	DIA	L1(Si,Ti)	B	-1,2	-1,2
16	DIA	L2(Si,Ti)	A	+10000	+10000
17	DIA	L2(Si,Ti)	B	-1,2	-1,2
21 ^(b)	DIA	L3(Si,Ti)	A	+10000	+10000
22 ^(b)	DIA	L3(Si,Ti)	B	-1,2	-1,2
51 ^(c)	HCP	L0(Si)	A	+49200	+49200
52 ^(c)	HCP	L0(Si)	B	-20,8	-20,8
53 ^(c)	HCP	L0(Si,Ti)	A	-302731,04	-302731,04
54 ^(c)	HCP	L0(Si,Ti)	B	+69,08469	+69,08469
55 ^(c)	HCP	L1(Si,Ti)	A	+25025,35	+25025,35
56 ^(c)	HCP	L1(Si,Ti)	B	-2,00203	-2,00203
57 ^(c)	HCP	L2(Si,Ti)	A	+83940,65	+83940,65
58 ^(c)	HCP	L2(Si,Ti)	B	-6,71526	-6,71526
61 ^(c)	BCC	L0(Si)	A	+47000	+47000
62 ^(c)	BCC	L0(Si)	B	-22,5	-22,5
63 ^(c)	BCC	L0(Si,Ti)	A	-275629,1	-275629,1
64 ^(c)	BCC	L0(Si,Ti)	B	+42,5094	+42,5094
65 ^(c)	BCC	L1(Si,Ti)	A	+25025,35	+25025,35
66 ^(c)	BCC	L1(Si,Ti)	B	-2,00203	-2,00203
67 ^(c)	BCC	L2(Si,Ti)	A	+83940,65	+83940,65
68 ^(c)	BCC	L2(Si,Ti)	B	-6,71526	-6,71526

^(a) O número não é sequencial para se possibilitar uma inserção futura de outras variáveis no mesmo parâmetro mantendo-se uma ordem crescente.

^(b) Variáveis não utilizadas para se obter resultado final.

^(c) Valores iniciais obtidos da obra de Seifert; Lukas e Petzow (1996)^[45].

Assim, pode-se dizer que não houve uma otimização matemática do sistema. Nenhuma variável apresentou mudança.

5.3.1 Sistema Si – Ti Completo

A figura 5.10 mostra o diagrama do sistema Si – Ti completo com os valores calculados e experimentais.

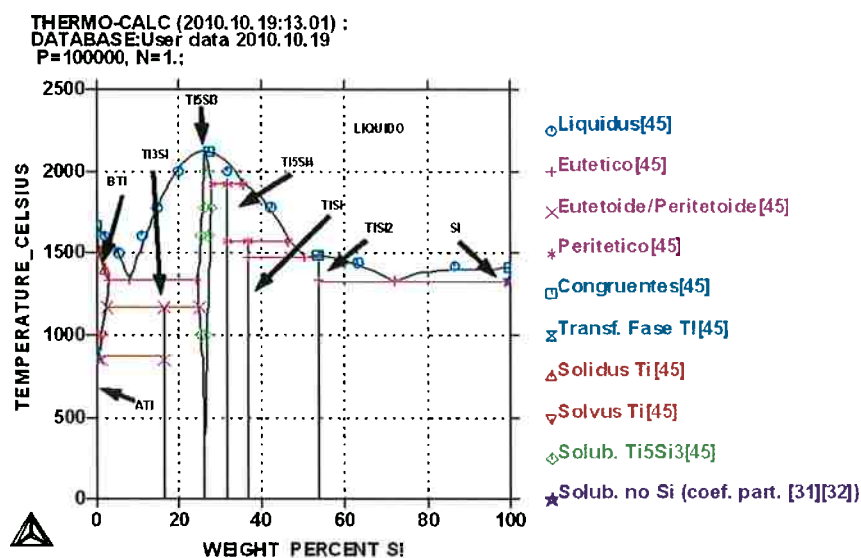


Figura 5.10: Sistema Si – Ti resultante da otimização.

Verifica-se na figura que houve coerência de posição dos equilíbrios calculados (linha contínua) com os equilíbrios experimentais (pontos legendados).

Mesmo o patamar peritético de Ti_5Si_4 , que é o equilíbrio 7 do POP, único invariante que apresentara erros na otimização ficara na posição correta. O fato de se ter um erro durante a otimização e, ao se plotar o diagrama, o ponto com falha se posiciona de maneira correta, prova que não houve uma convergência de cálculo, indicando que deve-se alterar as condições do equilíbrio, e não que seus dados experimentais estejam errados.

Pode-se verificar uma ligeira diferença de temperatura no patamar peritetoide dado pela transformação de BCC_A2 (BTI) em HCP_A3 (ATI) + $TiSi_3$, o valor calculado mostra-se um pouco acima do experimental.

5.3.2 Atividade de Si a 2773K no Sistema Si – Ti

A figura 5.11 mostra a atividade da espécie Si no sistema Si – Ti otimizado ao longo de toda a faixa de composição com os valores calculados e os valores obtidos via TC.

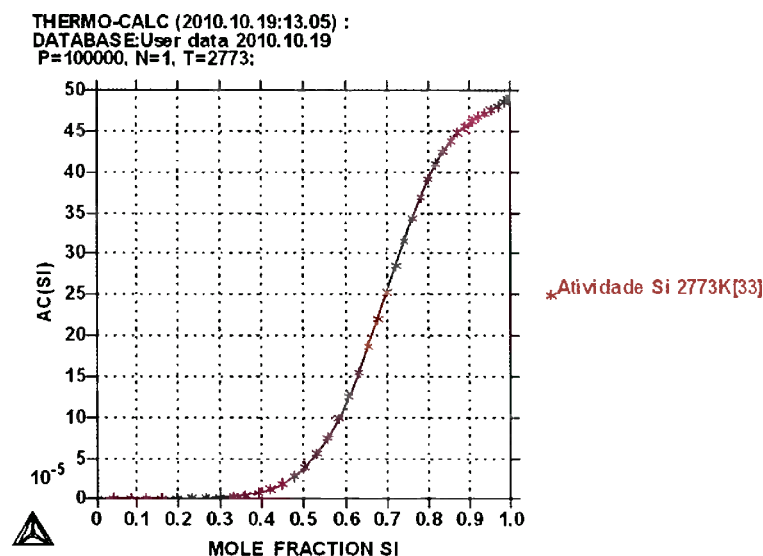


Figura 5.11: Atividade do Si na fase líquida com referência ao estado SER a 2773K no sistema Si – Ti resultante da otimização.

Como no sistema Si – Cr anterior, a atividade coincidiu de maneira correta ao longo da faixa de composição, mais uma vez, esta propriedade termodinâmica serve como um indicativo do ajuste matemático entre valores calculados e os experimentais fornecidos.

Mais uma vez, reitera-se, que estes valores de atividade são obtidos em uma fase líquida com referência ao estado SER⁴⁸, por tal motivo, não há o ajuste numérico de atividade igual à fração molar quando esta é unitária.

5.3.3 Sistema Si – Ti no Lado Rico em Si

A figura 5.12 mostra o diagrama do sistema Si – Ti no lado rico em Si com os valores calculados e experimentais.

⁴⁸ Ver item 2.4.2 *Inserção de Dados Termodinâmicos* no TC.

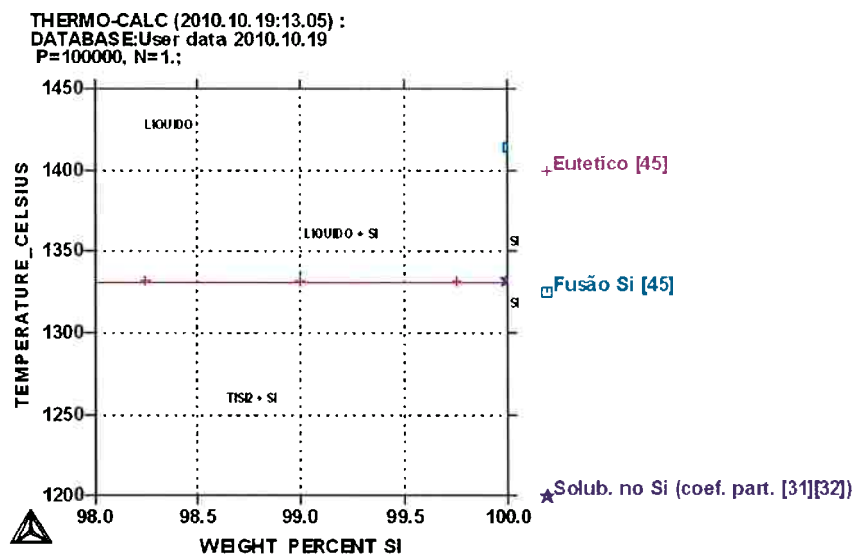


Figura 5.12: Lado rico em Si no sistema Si – Ti resultante da otimização.

A figura acima mostra como o mecanismo de otimização adotado foi ineficiente para se atingir o objetivo do trabalho. As curvas de solubilidade no Si não foram criadas.

Ressalta-se ainda, que nenhuma curva do lado rico em Si está desenhada no diagrama, no caso do Si – Cr, há a presença, mesmo que em posições erradas, de curvas *solidus* e *solvus*. No sistema Si – Ti, esta não aparece por completo, fica evidente pelo fato de que o ponto de fusão do Si está presente (ponto de legenda quadrada na região extrema direita superior do diagrama).

Porém, ao se inserir no TC os comandos para se ver as fases estáveis em pontos do diagrama⁴⁹, verifica-se uma mudança de fases coerente com a realidade, independente do fato de não haver curvas na escala plotada na figura. Há a presença de uma fase líquida a altas temperaturas e uma região de líquido e Si para temperaturas mais baixas em composições mais ricas em Si, o que se demonstra verdadeiro ao se analisar o diagrama completo na figura 5.10.

Para temperaturas abaixo da eutética (abaixo do patamar), há a presença de Si mais o intermetálico TiSi₂ e, na região extrema do diagrama, a 100% de Si, há a indicação de Si, em temperaturas acima e abaixo da eutética, conforme realidade experimental.

⁴⁹ Comando ADD_LABEL_TEXT.

6 CONCLUSÕES

6.1 Conclusões para o Sistema Si - Al

Para o sistema Si – Al conclui-se que:

- O mecanismo utilizado (seqüência de linhas de comando) realizou uma otimização;
- Houveram uma série de erros de convergência;
- A otimização obteve resultados com magnitudes de solubilidades discrepantes em relação à realidade (dados experimentais) o que não atende ao objetivo principal deste trabalho e mostra que o mecanismo aqui construído foi inconclusivo para atingir este resultado.
- As curvas de solubilidade mostraram-se coerentes em relação ao formato;
- As soluções otimizadas foram caracterizadas com modelos diferentes em comparação ao encontrado na literatura (diferentes números de parâmetros de solubilidade);
- Para descrição da fase FCC_A1 (Al), fora necessária a inserção do termo $T \ln(T)$;
- As variáveis otimizadas tiveram valores finais diferentes dos iniciais, com destaque às variáveis em termos independentes da temperatura;

6.2 Conclusões para o Sistema Si - Cr

Para o sistema Si – Cr conclui-se que:

- O mecanismo utilizado (seqüência de linhas de comando) não realizou uma otimização;
- Houveram uma série de erros de convergência;
- A otimização obteve resultados com magnitude de solubilidade no Si discrepante em relação a realidade (baseado no valor de máxima

solubilidade calculado pelo coeficiente de partição) o que não atende ao objetivo principal deste trabalho e mostra que o mecanismo aqui construído foi inconclusivo para atingir este resultado.

- Não se pode afirmar que as curvas de solubilidade no Si mostram-se coerentes em relação ao formato, pois não havia curvas experimentais para comparação;
- As variáveis otimizadas não tiveram valores finais diferentes dos iniciais, assim, não se pode dizer que houve uma otimização matemática do sistema;
- A atividade do Si a 2500K coincidiu com os valores obtidos via TC indicando o ajuste de dados para descrição das fases do sistema;

6.3 Conclusões para o Sistema Si - Ti

Para o sistema Si – Ti conclui-se que:

- O mecanismo utilizado (seqüência de linhas de comando) não realizou uma otimização;
- Houve apenas um erro de convergência em equilíbrios invariantes;
- As variáveis otimizadas não tiveram valores finais diferentes dos iniciais, assim, não se pode dizer que houve uma otimização matemática do sistema;
- A atividade do Si a 2773K coincidiu com a os valores obtidos via TC indicando o ajuste de dados para descrição das fases do sistema;
- Mesmo sem curvas de solubilidade no lado rico em Si, pode-se afirmar que as regiões de estabilidade das fases foram respeitadas;

6.4 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Testes com inserção de variáveis em outras fases, mesmo já otimizadas (sistema Si – Al e Si – Ti);

- Alteração no número de parâmetros de solubilidade (modelo de solução da fase);
- Uso do comando RESCALE_VARIABLES para realização de otimizações em sequência;
- Uso do comando OPTIMIZE_VARIABLES com maior número de iterações;
- Alternativas de escrita das condições termodinâmicas dos equilíbrios para evitar erros em invariantes;
- Após a otimização, se algum equilíbrio invariante apresentar erros, é possível executar a seguinte sequência de comandos particionadas em 3 etapas⁵⁰, para correção do mesmo;

@@ ETAPA 1

@@ entrar no módulo EDIT_EXPERIMENT

ED_EXP

@@ Ler dados experimentais gravados

READ 1

@@ Seleciona o equilíbrio com erro

SELECT_EQUILIBRIUM X

@@ Calcula-se o equilíbrio individualmente

COMPUTE_EQUILIBRIUM

C_EQ

@@ ETAPA 2

@@ Se o erro persistir, determinar os valores padrão automaticamente

SET_ALL_START_VALUES ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

@@ Calcula-se o equilíbrio individualmente

C_E

C_E

@@ Repete-se a operação para cada equilíbrio com erro

@@ Depois calculam-se todos os equilíbrios de maneira conjunta

@@ Seleciona-se o equilíbrio de menor número

@@ O TC irá calcular a partir dele

SEL X

⁵⁰ A etapa seguinte é realizada caso a anterior fracasse.

@@ Calcula-se todos os equilíbrios

COMPUTE_ALL_EQUILIBRIUM

@@ Salvar estas etapas

SAVE

@@ Retornar ao módulo PARROT

BACK

@@ Realizar a otimização novamente

OPT 0

@@ ETAPA 3

@@ Se algum equilíbrio continuar com erros atribuir peso zero

ED_EXP

READ 1

SET_WEI 0 X

SAVE

BACK

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PIZZINI, S.; ACCIARRI, M.; BINETTI, S. **From Eletronic Grade to Solar Grade Silicon: Chances and Challenges in Photovoltaics**. Phys. Stat. Sol (a) 202, 15, p. 2928-2942, (2005). Wiley-VCH.
- [2] DAVIS Jr., J.R.; ROHATGI, A.; HOPKINS, R.H.; BLAIS, P.D.; RAI-CHOUDHURY, P.; MCCORMICK, J.R.; MOLLENKOPF, H. C. **Impurities in Silicon Solar Cells**. IEEE Transactions On Electron Devices, Vol. ED-27, No. 4, 1980.
- [3] HOPKINS, R.H.; SEIDENSTICKER, R.G.; DAVIS, J.R.; RAI-CHOUDHURY, P.; BLAIS, P.D. **Crystal Growth Considerations in the Use of “Solar Grade” Silicon**. Journal of Crystal Growth, 42 (1977), p. 493-498. North-Holland Publishing Company.
- [4] ISTRATOV, A.A.; BUONASSISI, T.; PICKETT, M.D.; HEUER, M.; WEBER, E.R. **Control of Metal Impurities in “Dirty” Multicrystlline Silicon For Solar Cells**. Materials Science and Engineering B, 134 (2006), p. 282-286. Elsevier.
- [5] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handobook of Photovoltaic Science and Engineering**. John Wiley & Sons, 2003.
- [6] GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. **Crystalline Silicon Solar Cells**. John Wiley & Sons, 1998.
- [7] **ASM Metals Handbook**. Volume 02. Properties and Selection Nonferrous Alloys and SpecialiPurpose Materials.
- [8] <http://cnx.org/content/m1033/latest/> (acessado: 28/09/2010).
- [9] <http://www.jhaj.net/jasjeet/tcad/Learn1/l1k.htm> (acessado: 28/09/2010).
- [10] SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A.P. **CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide**. Pergamon Materials Series. Series Editor: CAHN, R.W.
- [11] LUKAS, H.L.; HENIG, E.Th.; ZIMMERMANN, B. **Optimization of Phase Diagrams by A Least Square Method Using Simultaneously Different Types of Data**. CALPHAD, Vol. 1, No.3, p. 225-236. Pergamon Press, 1977.
- [12] SPENCER, P.J.; BARIN, I. **Computer-Generated Phase Diagrams: Materials In Engineering Applications**, Vol. 1, 1979.

- [13] HILLERT, M. **Some Viewpoints on the Use of a Computer for Calculating Phase Diagrams**. Physica 103B (1981), p. 31-40. North-Holland Publishing Company.
- [14] GASKELL, D.R. **Introduction to the Thermodynamics of Materials**. 3^o Edition. Taylor & Francis. 1995.
- [15] DEHOFF, R.T. **Thermodynamics in Materials Science**. McGraw-Hill, Inc. 1993.
- [16] CHANG, Y.A; OATES, W.A. **Materials Thermodynamics**. Wiley Series on Processing of Engineering Materials. Series Editor: GERMAN, R.M. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [17] ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 5^o edição. Oxford University Press (1994).
- [18] **Thermo-Calc User's Guide Version P**. Foundation of Computational Thermodynamics. Stockholm, Sweden, 2003.
- [19] HILDEBRAND, J.H. **Solubility XII, Regular Solutions**. J. Am. Chem. Soc., 1928, Vol. 51, p. 51-66.
- [20] http://www.calphad.com/calphad_method.html (acessado: 03/05/2010).
- [21] MARGULES, M. **Über di Zusammensetzung der gesättigten Dampfe von Mischungen**. Stizungsberichte. Akad. Wiss. Vienna (1895). Vol. 104, p. 143.
- [22] RAO, Y.K. **Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes**. Cambridge University Press, 1985.
- [23] HILLERT, M. **Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis**. Cambridge University Press. (1998)
- [24] FARINA, A.B. **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. EPUSP, 2007.
- [25] HILLERT, M. **Partial Gibbs Energies from Redlich-Kister Polynomials**. Thermochemica Acta 129 (1988), p. 71-75. Elsevier Science Publishing B.V.
- [26] REDLICH, O.; KISTER, A.T. **Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and The Classification of Solutions**. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 40, No. 2, 1948.
- [27] HILLERT, M. **The Compound Energy Formalism**. Journal of Alloys and Compounds 320 (2001), p. 161-176. Elsevier.

- [28] SPENCER, P.J. **A Brief History of CALPHAD**. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32 (2008), p. 1–8. Elsevier.
- [29] RHINES, F. N. **Phase Diagrams in Metallurgy: Their Development and Application**. New York McGraw-Hill, 1956.
- [30] **ASM Metals Handbook**. Volume 03. Alloy Phase Diagrams.
- [31] SCHEI, A. **Metallurgical Production of High Purity Silicon**. INFACON 86 Proceedings, p 389-398, 1986.
- [32] MÜLLER, G. **Convection and Inhomogeneities in Crystal Growth from the Melt**. New York, Springer-Verlag, 1988.
- [33] **SGTE solution database 1992**, base de dados termodinâmicos, Thermo-Calc Version P, 2000.
- [34] DINSDALE, A. T. **SGTE Data for Pure Elements**. Calphad, Vol. 15, No. 04 (1991), p. 317-425. Pergamon Press.
- [35] DÖRNER, P.; HENIG, E.Th.; KRIEG, H. **Optimization and Calculation of The Binary System Al – Si**. CALPHAD, Vol. 4, No.4, p. 241-254. Pergamon Press, 1980.
- [36] COUGHANOWR, C.A.; ANSARA, I. **Assessment of The Cr-Si System**. CALPHAD, Vol. 18, No. 2, p. 125-140. Pergamon Press, 1994.
- [37] DU, Y.; SCHUSTER, J.C. **Experimental Reinvestigation of The CrSi-Si Partial System and Update of The Thermodynamic Description of The Entire Cr-Si System**. Journal of Phase Equilibria, Vol. 21, No. 3, p. 281-286. 2000a.
- [38] CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C. **On The Melting of Cr_5Si_3 and Update of The Thermodynamic Description of Cr-Si**. CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.
- [39] DU, Y.; SCHUSTER, J.C. **Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of The Cr-Ni-Si System**. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, p. 1795-1803, 2000b.
- [40] PERRING, L.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C. **Experimental Investigation and Thermodynamic Description of The Cr-Si-C System**. Journal of American Ceramic Society, Vol. 83, No. 8, p. 2067-2073, 2000.
- [41] SHAO, G. **Thermodynamic Modelling of The Cr-Nb-Si System**. Intermetallics, Vol. 13, p. 69-78, 2005.
- [42] YANG, Y.; SCHOONOVER, J.; BEWLAY, B.P.; LEWIS, D.; CHANG, Y.A. **Thermodynamic Modelling of The Cr-Hf-Si System**. Intermetallics, Vol. 17, p. 305-312, 2009.

- [43] VAHLAS, C.; CHEVALIER, P.Y.; BLANQUET, E. **A Thermodynamic Evaluation of Four Si-M (M = Mo, Ta, Ti, W) Binary Systems**. CALPHAD, Vol. 13, No. 3, p. 273-292. Pergamon Press, 1989.
- [44] SEIFERT, H. **System Si-Ti**. COST 507, in: ANSARA, I.; DINSDALE, A.T.; RAND, M. H. **Thermochemical Database for Light Metal Alloys**, 1998 - base de dados termodinâmicos COST, Thermo-Calc Version P, 2000.
- [45] SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G. **Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System**. Zeitschrift Fur Metallkunde, Vol. 87, Issue 1, 1996.
- [46] MA, X.; LI, C.; ZHANG, W. **The Thermodynamic Assessment of the Ti-Si-N System and The Interfacial Reaction Analysis**. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 394, p. 138-147. Elsevier, 2005.
- [47] GENG, T.; LI, C.; BAO, J.; ZHAO, X.; DU, Z.; GUO, C. **Thermodynaic Assessment of The Nb-Si-Ti System**. Intermetallics, Vol. 17, p. 343-357. Elsevier, 2009.
- [48] LIANG, H.; CHANG, Y. A. **Thermodynamic Modeling of The Nb-Si-Ti Ternary System**. Intermetallics, Vol. 07, p. 561-570. Elsevier, 1999.

7.1 Bibliografia Adicional Recomendada

- KUBASCHEWKI, O.; ALCOCK, C.B.; SPENCER, P.J. **Materials Thermochemistry**. 6^o Edition. Pergamon Press.
- LUPIS, C.H.P. **Chemical Thermodynamics of Materials**. Elsevier Science Publishing Co., Inc.
- SANO, N.; LU, W.; RIBOUD, P.V.; MAEDA, M. **Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy**. Academic Press.
- <http://www.thermocalc.com/Library.htm> (acessado: 05/10/2010).
- **Thermo-Calc Examples Version S**. Foundation of Computational Thermodynamics. Stockholm, Sweden, 2008.
- **Thermo-Calc Database Guide**. Foundation of Computational Thermodynamics. Stockholm, Sweden, 2008.
- CEDER, G. **The First-Principles Calculation of Phase Stability and Thermodynamic Properties**. Solid State & Materials Science 3, p. 533-537 (1998).

- WOLVERTON, C.; YAN, X.Y.; VIJAYARAGHAVAN, R.; OZOLIN, V.
Incorporating First-Principles Energetics in Computational Thermodynamics Approaches. Acta Materialia 50 (2002), p. 2187–2197.
Pergamon.

8 APÊNDICES

8.1 Apêndice A – Linhas de Comando no TC para Obtenção de Atividades

Neste apêndice está descrita as linhas de comando para obtenção das atividades de uma espécie A no estado líquido (a uma dada temperatura T), em relação ao estado padrão SER de A, através do TC num sistema genérico com elementos A-B. De maneira a se explicar os significados dos comandos, as linhas com os símbolos “@@” no início são linhas de comentários, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa.

Assim, na interface do TC escreve-se:

```
@@ entrar no módulo DATABASE_RETRIEVAL
GOTO_MODULE DATABASE_RETRIEVAL
@@ escolher qual base de dados usar, o padrão é a SSOL[33]
@@ SSOL = SGTE solution database 1992
SWITCH_DATABASE SSOL
@@ definir elementos A e B
DEFINE_ELEMENTS a b
@@ o comando GET_DATA obtém os dados
GET_DATA
@@ entrar no módulo POLY-3
GOTO_MODULE PLOY-3
@@ criar uma tabela com nome T
ENTER_SYMBOL
TABLE
TABELA
@@ indicar atividade (ACR) de A na fase líquida
@@ esta linha deve ser escrita em letras maiúsculas
X(LIQ,A),ACR(A),,,,
@@ definir condições do sistema
@@ os valores de atividade de A serão a partir de W(A)=0.001
```

```

@@ na temperatura T
SET_CONDITION
p=1e5 n=1 t=T w(a)=0.001
@@ calcular equilíbrios
@@ este comando é repetido até não haver mudanças de iterações
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
@@ define um eixo variável (fração de A)
SET_AXIS_VARIABLE 1 w(a) 0 1 0.025
@@ o TC realiza os cálculos
STEP_WITH_OPTIONS,,,,
@@ obter a tabela de nome TABELA
TABULATE
TABELA
@@ ver resultados: na interface do TC
screen
@@ ou arquivo TXT
file.txt

```

8.2 Apêndice B – Linhas de Comando no TC para Obtenção de Base de Dados

Para obtenção de uma base de dados no TC, deve-se escrever as seguintes linhas de comando na interface do programa. Aqui, usa-se como exemplo um sistema genérico A-B. De maneira a se explicar os significados dos comandos, as linhas com os símbolos “@@” no início são linhas de comentários, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa.

Assim, na interface do TC escreve-se:

```

@@ entrar no módulo DATABASE_RETRIEVAL
GOTO_MODULE DATABASE_RETRIEVAL

```

@@ escolher qual base de dados usar, o padrão é a SSOL^[33]
 @@ SSOL = SGTE solution database 1992
 SWITCH_DATABASE SSOL
 @@ definir elementos A e B
 DEFINE_ELEMENTS a b
 @@ o comando GET_DATA obtém os dados
 GET_DATA
 @@ entrar no módulo GIBBS
 GOTO_MODULE GIBBS_ENERGY_SYSTEM
 @@ TC sumariza os dados termodinâmicos em um arquivo TDB
 LIST_DATA
 file.tdb
 @@ escolher a maneira como TC apresenta os dados
 @@ para saber todas as opções escreva o símbolo "?"
 n

8.3 Apêndice C – Tabelas para Compilação Preliminar de Dados

Os próximos apêndices mostram as tabelas montadas pra se compilar os dados para montagem do arquivo POP de cada sistema trabalhado.

8.3.1 Apêndice C1 – Tabelas para Compilação de Dados do Sistema Si – Al

A tabela 8.1 mostra os dados das curvas *liquidus*, *solidus* e *solvus* do sistema Si – Al experimentais. As coordenadas já estão nas unidades utilizadas no arquivo POP (abscissas em fração mássica de silício e ordenadas em temperatura Kelvin).

Além dos dados das curvas, utilizaram-se os valores dos invariantes no POP, sendo estes mostrados na tabela 8.2.

Tabela 8.1: Coordenadas das curvas *liquidus*, *solidus* e *solvus* do sistema Si – Al experimentais.

Curva	Coordenadas X e Y	
	W(Si)	T(K)
<i>Liquidus</i> Al ^(a)	2,07254E-02	918
<i>Liquidus</i> Al ^(a)	4,14201E-02	904
<i>Liquidus</i> Al ^(a)	6,20843E-02	890
<i>Liquidus</i> Al ^(a)	8,27179E-02	873
<i>Liquidus</i> Al ^(a)	1,03321E-01	857
<i>Liquidus</i> Si ^(b)	2,07254E-02	918
<i>Liquidus</i> Si ^(b)	4,14201E-02	904
<i>Liquidus</i> Si ^(b)	6,20843E-02	890
<i>Liquidus</i> Si ^(b)	8,27179E-02	873
<i>Solidus</i> Al ^(a)	2,07392E-03	935
<i>Solidus</i> Al ^(a)	4,14753E-03	920
<i>Solidus</i> Al ^(a)	6,22084E-03	890
<i>Solidus</i> Al ^(a)	8,29384E-03	880
<i>Solidus</i> Al ^(a)	1,03665E-02	875
<i>Solidus</i> Al ^(a)	1,24389E-02	860
<i>Solidus</i> Al ^(a)	1,45110E-02	855
<i>Solvus</i> Al ^(a)	2,07392E-03	630
<i>Solvus</i> Al ^(a)	4,14753E-03	690
<i>Solvus</i> Al ^(a)	6,22084E-03	740
<i>Solvus</i> Al ^(a)	8,29384E-03	770
<i>Solvus</i> Al ^(a)	1,03665E-02	790
<i>Solvus</i> Al ^(a)	1,24389E-02	820
<i>Solvus</i> Al ^(a)	1,45110E-02	840
<i>Solidus</i> Si ^(b)	9,98553E-01	1410
<i>Solidus</i> Si ^(b)	9,99036E-01	1320
<i>Solidus</i> Si ^(b)	9,99518E-01	1200
<i>Solidus</i> Si ^(b)	9,98553E-01	1620
<i>Solidus</i> Si ^(b)	9,99036E-01	1640
<i>Solidus</i> Si ^(b)	9,99518E-01	1660

^(a) Lado rico em Al

^(b) Lado rico em Si

Ref.: Dörner; Henig e Krieg (1980)^[35]

Tabela 8.2: Invariantes do sistema Si – Al experimentais.

Invariante	Coordenadas X e Y	
	W(Si)	T(K)
Fusão Al	0	933
Fusão Si	1	1687
Eutético	0,126	850

Ref.: ASM Metals Handbook^[30]

8.3.2 Apêndice C2 – Tabelas para Compilação de Dados do Sistema Si - Cr

A tabela 8.3 mostra os dados das curvas *liquidus*, *solidus*, *solvus* e solubilidades de intermetálicos do sistema Si – Cr experimentais. As coordenadas já estão nas unidades utilizadas no arquivo POP (abscissas em fração mássica de silício e ordenadas em temperatura Kelvin).

Além dos dados das curvas, utilizaram-se os valores dos invariantes no POP, sendo estes mostrados na tabela 8.4. E para o arquivo TCM utiliza-se dos parâmetros de solubilidade presentes na tabela 8.5.

Tabela 8.3: Coordenadas das curvas *liquidus*, *solidus*, *solvus* e solubilidades de intermetálicos do sistema Si – Cr experimentais.

Curva	Coordenadas X e Y	
	W(Si)	T(K)
<i>Liquidus</i> Cr-Cr ₃ Si ^(a)	0,0429	2123
<i>Liquidus</i> Cr-Cr ₃ Si ^(a)	0,061	2073
<i>Liquidus</i> Cr-Cr ₃ Si ^(a)	0,0844	2023
<i>Liquidus</i> Cr-Cr ₃ Si ^(b)	0,1186	2023
<i>Liquidus</i> Cr ₃ Si-βCr ₅ Si ₃ ^(b)	0,2045	2023
<i>Liquidus</i> Cr ₃ Si-βCr ₅ Si ₃ ^(b)	0,2277	1973
<i>Liquidus</i> βCr ₅ Si ₃ -αCr ₅ Si ₃ ^(c)	0,2704	1923
<i>Liquidus</i> βCr ₅ Si ₃ -αCr ₅ Si ₃ ^(c)	0,3026	1873
<i>Liquidus</i> βCr ₅ Si ₃ -αCr ₅ Si ₃ ^(c)	0,3293	1823
<i>Liquidus</i> αCr ₅ Si ₃ -CrSi ^(d)	0,3641	1773
<i>Liquidus</i> αCr ₅ Si ₃ -CrSi ^(d)	0,3859	1723
<i>Liquidus</i> CrSi-CrSi ₂ ^(e)	0,4709	1706
<i>Liquidus</i> CrSi ₂ -Si ^(e)	0,6422	1673
<i>Liquidus</i> CrSi ₂ -Si ^(e)	0,7147	1623
<i>Liquidus</i> Si-CrSi ₂ ^(f)	0,8169	1623
<i>Liquidus</i> Si-CrSi ₂ ^(f)	0,9308	1673
<i>Solvus</i> Cr ^(a)	0,0341	1523
<i>Solvus</i> Cr ^(a)	0,0519	1723
<i>Solvus</i> Cr ^(a)	0,0703	1923
<i>Solidus</i> Cr ^(a)	0,0341	2123
<i>Solidus</i> Cr ^(a)	0,0474	2073
<i>Solidus</i> Cr ^(a)	0,0564	2023
Solubilidade Cr ₃ Si-Cr ^(a)	0,1443	1373
Solubilidade Cr ₃ Si-Cr ^(a)	0,1496	1923
Solubilidade Cr ₃ Si-LIQ ^(g)	0,1496	2023
Solubilidade Cr ₃ Si-LIQ ^(g)	0,1709	2023
Solubilidade Cr ₃ Si-LIQ ^(g)	0,1764	1973
Solubilidade Cr ₃ Si-βCr ₅ Si ₃ ^(c)	0,1709	1873
Solubilidade Cr ₃ Si-βCr ₅ Si ₃ ^(c)	0,1819	1823
Solubilidade Cr ₃ Si-αCr ₅ Si ₃ ^(d)	0,1601	1373
Solubilidade Cr ₃ Si-αCr ₅ Si ₃ ^(d)	0,1709	1723
Solubilidade CrSi ₂ -CrSi ^(h)	0,5127	1673
Solubilidade CrSi ₂ -CrSi ^(h)	0,5214	1323
Solubilidade CrSi ₂ -LIQ ^(g)	0,5301	1673
Solubilidade CrSi ₂ -LIQ ^(g)	0,5389	1623
Solubilidade CrSi ₂ -Si ^(f)	0,5214	1323
Solubilidade CrSi ₂ -Si ^(f)	0,5301	1573

(a) Lado rico em Cr (b) Lado rico em Cr₃Si
(c) Lado rico em βCr₅Si₃ (d) Lado rico em αCr₅Si₃
(e) Lado rico em CrSi₂ (f) Lado rico em Si
(g) Lado do liquido (h) Lado rico em CrSi
Ref.: Chen; Du e Schuster (2009) ^[38]

Tabela 8.4: Invariantes do sistema Si – Cr experimentais.

Invariante	Coordenadas X e Y	
	W(Si)	T(K)
Fusão Cr	0	2180
Eutético Cr-Cr ₃ Si	0,0995	1971,52
Eutético Cr-Cr ₃ Si	0,076	1971,52
Eutético Cr-Cr ₃ Si	0,1487	1971,52
Fusão Cr ₃ Si	0,1593	2047,39
Peritético Cr ₃ Si-βCr ₅ Si ₃	0,2502	1932,07
Peritético Cr ₃ Si-βCr ₅ Si ₄	0,1798	1932,07
Peritético Cr ₃ Si-βCr ₅ Si ₅	0,2425	1932,07
Eutetoide Cr ₅ Si ₃	0,3936	1697,77
Eutetoide Cr ₅ Si ₄	0,2442	1774,05
Eutetoide Cr ₅ Si ₅	0,1772	1774,05
Transf. Fase Cr ₅ Si ₃	0,3535	1781,82
Transf. Fase Cr ₅ Si ₄	0,2439	1781,82
Transf. Fase Cr ₅ Si ₅	0,2442	1781,82
Peritético CrSi	0,2442	1697,77
Peritético CrSi	0,35	1697,77
Eutético CrSi-CrSi ₂	0,4219	1679,92
Eutético CrSi-CrSi ₃	0,35	1679,92
Eutético CrSi-CrSi ₄	0,5136	1679,92
Fusão CrSi ₂	0,5182	1713,6
Eutético CrSi ₂ -Si	0,7584	1595,9
Eutético CrSi ₂ -Si	0,5321	1595,9
Fusão Si	1	1687
Solubilidade no Si - Coef. Partição ^{[31][32]}	0,99999758	1595,9

Ref.: Chen; Du e Schuster (2009)^[38], Schei (1986)^[31] e Müller (1988)^[32]

Tabela 8.5: Parâmetros de solubilidade do sistema Si – Cr.

Fase	Parâmetro	Função
Líquida	L0(Cr,Si)	-128000+21,23883*T
	L1(Cr,Si)	-50016,61+14,31913*T
BCC_A2	L0(Si)	+GSIBCC
	L(Cr,Si)	-77309,9324-2,38320*T
	L1(Cr,Si)	-53247,5616+13,5898*T
Cr ₃ Si	L0(Cr,Si:*)	-391881,445
βCr ₅ Si ₃	L0(*:Cr,Si)	-4697,84363
CrSi ₂	L0(Cr,Si:*)	1535,4469

Ref.: Chen; Du e Schuster (2009)^[38], SGTE solution database 1992 (2000)^[33]

8.3.3 Apêndice C3 – Tabelas para Compilação de Dados do Sistema Si - Ti

Tabela 8.6: Coordenadas das curvas *liquidus*, *solidus*, *solvus* e solubilidades de intermetálicos do sistema Si – Ti experimentais.^[42]

Curva	Coordenadas X e Y	
	W(Si)	T(K)
<i>Liquidus</i> Ti-Ti ₅ Si ₃ ^(a)	0,019	1878
<i>Liquidus</i> Ti-Ti ₅ Si ₃ ^(a)	0,053	1773
<i>Liquidus</i> Ti-Ti ₅ Si ₃ ^(b)	0,111	1878
<i>Liquidus</i> Ti-Ti ₅ Si ₃ ^(b)	0,147	2052
<i>Liquidus</i> Ti-Ti ₅ Si ₃ ^(b)	0,198	2273
<i>Liquidus</i> Ti ₅ Si ₃ -Ti ₅ Si ₄ ^(b)	0,318	2273
<i>Liquidus</i> Ti ₅ Si ₄ -TiSi ^(c)	0,424	2052
<i>Liquidus</i> TiSi ₂ -Si ^(d)	0,635	1715
<i>Liquidus</i> Si-TiSi ₂ ^(e)	0,864	1692
<i>Solvus</i> βTi ^(a)	0,011	1273
<i>Solidus</i> βTi ^(a)	0,011	1773
<i>Solidus</i> βTi ^(a)	0,019	1668
Solubilidade Ti ₅ Si ₃ -LIQ ^(f)	0,253	1878
Solubilidade Ti ₅ Si ₃ -LIQ ^(f)	0,259	2052
Solubilidade Ti ₅ Si ₃ -LIQ ^(f)	0,264	2273
Solubilidade Ti ₅ Si ₃ -Ti ₅ Si ₄ ^(c)	0,28	2052
Solubilidade Ti ₅ Si ₃ -Ti ₅ Si ₄ ^(c)	0,272	1878
Solubilidade Ti ₅ Si ₃ -Ti ₅ Si ₄ ^(c)	0,264	1273
Solubilidade Ti ₅ Si ₃ -Ti ₅ Si ₄ ^(g)	0,253	1273

(a) Lado rico em Ti

(b) Lado rico em Ti₅Si₃

(c) Lado rico em Ti₅Si₄

(d) Lado rico em TiSi₂

(e) Lado rico em Si

(f) Lado rico em liquido

(g) Lado do Ti₃Si

Ref.: Yang *et al.* (2009)^[42]

Tabela 8.7: Invariantes do sistema Si – Ti experimentais.

Invariante	Coordenadas X e Y	
	W(Si)	T(K)
Fusão Ti	0	1941
Eutético Ti-Ti ₅ Si ₃	0,03	1613
Eutético Ti-Ti ₅ Si ₃	0,081	1613
Eutético Ti-Ti ₅ Si ₃	0,241	1613
Peritetóide Ti ₃ Si	0,025	1443
Peritetóide Ti ₃ Si	0,163	1443
Peritetóide Ti ₃ Si	0,249	1443
Eutetóide βTi-Ti ₃ Si	0,005	1119
Eutetóide βTi-Ti ₃ Si	0,011	1119
Eutetóide βTi-Ti ₃ Si	0,163	1119
Transf. fase βTi-αTi	0	1156
Fus Ti ₅ Si ₃	0,272	2394
Peritético Ti ₅ Si ₄	0,28	2193
Peritético Ti ₅ Si ₄	0,318	2193
Peritético Ti ₅ Si ₄	0,357	2193
Peritético TiSi	0,318	1845
Peritético TiSi	0,368	1845
Peritético TiSi	0,467	1845
Eutético TiSi-TiSi ₂	0,368	1748
Eutético TiSi-TiSi ₂	0,505	1748
Eutético TiSi-TiSi ₂	0,539	1748
Fusão TiSi ₂	0,539	1758
Eutético TiSi ₂ -Si	0,539	1605
Eutético TiSi ₂ -Si	0,721	1605
Fusão Si	1	1687
Solubilidade no Si - Coef. Partição ^{[31] [32]}	0,9999972	1605

Ref.: Yang *et al.* (2009)^[42], Schei (1986)^[31] e Müller (1988)^[32]

Tabela 8.8: Parâmetros de solubilidade do sistema Si – Ti.

Fase	Parâmetros	Função
Líquida	L0(Ti, Si)	-255852,17+21,87411*T
	L1(Ti, Si)	+25025,35-2,00203*T
	L2(Ti, Si)	+83940,65-6,71526*T
Ti ₅ Si ₃	L0(Si, Ti:Si:Ti)	-500000+40*T
	L0(Si:Si, Ti:Ti)	+43024,29-3,44194*T
	L0(Ti:Si, Ti:Ti)	+43024,29-3,44194*T
	L0(Si, Ti:Ti:Ti)	-500000+40*T

Ref.: Yang *et al.* (2009)^[42] e Seifert (1998)^[44]

8.4 Apêndice D – Linhas de Comando no TC para se Plotar um Diagrama Binário Utilizando-se de uma Base de Dados

Para obtenção de um diagrama a partir de uma base de dados no TC, deve-se escrever as seguintes linhas de comando na interface do programa. Aqui, usa-se como exemplo um sistema genérico A-B. De maneira a se explicar os significados dos comandos, as linhas com os símbolos “@@” no início são linhas de comentários, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa.

Assim, na interface do TC escreve-se:

```

@@ entrar no módulo DATABASE_RETRIEVAL
GOTO_MODULE DATABASE_RETRIEVAL
@@ escolher qual base de dados será usada
@@ “user” abre janela para escolher arquivo TDB
SWITCH_DATABASE USER
@@ definir elementos A e B
DEFINE_ELEMENTS a b
@@ o comando GET_DATA obtém os dados
GET_DATA
@@ entrar no módulo POLY-3
GOTO_MODULE PLOY-3
@@ definir condições do sistema
@@ Pressão de  $1 \cdot 10^5$ , número de mols=1
@@ temperatura=2000, fração mássica de A=0,5
@@ o valor de temperatura e fração devem estar nos limites a se calcular
SET_CONDITIONS
p=1e5 n=1 t=2000 w(a)=0.5
@@ verifica-se graus de liberdade
LIST_CONDITIONS
@@ calcular equilíbrios
@@ este comando é repetido até não haver mudanças de iterações
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM
COMPUTE_EQUILIBRIUM

```

```

COMPUTE_EQUILIBRIUM
@@ define o eixo X variável (fração de A)
SET_AXIS_VARIABLE 1 w(a) 0 1 0.025
@@ define o eixo Y variável (temperatura)
SET_AXIS_VARIABLE 2 T 1000 3000
@@ O TC calcula o diagrama
MAP ,,,,,,,
@@ entrar no módulo POST_PROCESSOR
POST
@@ definir eixos com unidades
@@ Y em °C e X em percentual mássico
SET_DIAGRAM_AXIS Y T-C
SET_DIAGRAM_AXIS X W-P
@@ definir escalas dos eixos
SET_SCALING_STATUS Y N 1000 2000 ,,
SET_SCALING_STATUS X N 0 100 ,,
@@ plotar diagrama
PLOT_DIAGRAM
@@ abrir interface do TC para usuário escrever comandos
SET_INTERACTIVE

```

8.5 Apêndice E – Arquivos POP Utilizados para Compilação de Dados

Nos próximos itens, têm-se os comandos do TC referentes aos arquivos POP para os sistemas abordados.

As linhas com os símbolos "\$" no início são linhas de comentários ou comandos não utilizados na otimização, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa. Alguns comandos estão abreviados. Devido ao grande número de linhas, as explicações dos comandos não foram colocadas aqui como nos apêndices A, B e D, estas podem ser encontradas no item 4.3.1 *Montagem do Arquivo POP*.

8.5.1 Apêndice E1 – Arquivo POP do Sistema Si – Al

\$

\$ Arquivo pop AL-Si - ensaios de aplicações de dados e otimização

\$ Março / Abril 2010

\$

\$ Fusão AL

\$ $660.452 + 273 = 933.452 \text{ K}$

\$

\$ REF: ASM Metals Handbook Volume 03. ^[30]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

\$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 20,1

\$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,FCC_A1=FIX 1

\$ S-R-S AL FCC,,,,,

\$ S-C P=1E5

\$ EXPERIMENT T=933:1

\$ EXPERIMENT W(SI)=0:0.0001

\$

\$ Fusão SI

\$ $1414 + 273 = 1687 \text{ K}$

\$

\$ REF: ASM Metals Handbook Volume 03. ^[30]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

\$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 30,1

\$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4=FIX 1

\$ S-R-S SI DIA,,,,,

\$ S-C P=1E5

\$ EXPERIMENT T=1687:1

\$ EXPERIMENT W(SI)=1.0:0.0001

\$

\$ Eutético

\$ $577+273 = 850 \text{ K}$

\$

\$ REF: ASM Metals Handbook Volume 03. ^[30]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4,FCC_A1=FIX 1

S-R-S AL FCC,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=850:10

EXPERIMENT W(SI)=0.126:0.01

set-weight 2.0 10

\$

\$ Tabelas de pontos curva liquidus Al rich-side

\$ REF: DÖRNER, P.; HENIG, E.Th.; KRIEG, H. Optimization and Calculation
\$ of The Binary System Al – Si. CALPHAD, Vol. 4, No.4, p. 241-254.

\$ Pergamon Press, 1980. ^[35]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 40

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 4@@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

CHANGE_STATUS PHASE FCC_A1=FIX 0

S-R-S AL LIQUID,,,,,

S-C P=1E5 W(SI)=@1:0.005

EXPERIMENT T=@2:10

TABLE-VALUES

2.07254E-02 918

4.14201E-02 904

6.20843E-02 890

8.27179E-02 873

1.03321E-01 857

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva liquidus Si rich-side

\$ REF: DÖRNER, P.; HENIG, E.Th.; KRIEG, H. Optimization and Calculation
\$ of The Binary System Al – Si. CALPHAD, Vol. 4, No.4, p. 241-254.

\$ Pergamon Press, 1980. ^[35]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 50

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 5@@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4=FIX 0

S-R-S SI LIQUID,,,,,

S-C P=1E5 W(SI)=@1:0.005

EXPERIMENT T=@2:10

TABLE-VALUES

2.05882E-01 940

4.08759E-01 1150

6.08696E-01 1350

8.05755E-01 1550

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva solvus Al rich-side

\$ REF: DÖRNER, P.; HENIG, E.Th.; KRIEG, H. Optimization and Calculation

\$ of The Binary System Al – Si. CALPHAD, Vol. 4, No.4, p. 241-254.

\$ Pergamon Press, 1980. ^[35]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 60

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 6@@,1

CHANGE_STATUS PHASE FCC_A1=FIX 0

CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4=FIX 1

S-R-S AL FCC,,,,,

S-C P=1E5 W(SI)=@1:0.005

EXPERIMENT T=@2:10

TABLE-VALUES

2.07392E-03 630

4.14753E-03	690
6.22084E-03	740
8.29384E-03	770
1.03665E-02	790
1.24389E-02	820
1.45110E-02	840

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva solidus Al rich-side

\$ REF: DÖRNER, P.; HENIG, E.Th.; KRIEG, H. Optimization and Calculation
\$ of The Binary System Al – Si. CALPHAD, Vol. 4, No.4, p. 241-254.

\$ Pergamon Press, 1980. ^[35]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 70

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 7@@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

CHANGE_STATUS PHASE FCC_A1=FIX 0

S-R-S AL FCC,,,,,

S-C P=1E5 W(SI)=@1:0.0005

EXPERIMENT T=@2:10

TABLE-VALUES

2.07392E-03	935
4.14753E-03	920
6.22084E-03	890
8.29384E-03	880
1.03665E-02	875
1.24389E-02	860
1.45110E-02	855

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva solvus Si rich-side

\$ REF: DÖRNER, P.; HENIG, E.Th.; KRIEG, H. Optimization and Calculation
\$ of The Binary System Al – Si. CALPHAD, Vol. 4, No.4, p. 241-254.

\$ Pergamon Press, 1980. [35]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 80

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 8@@,1

CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4=FIX 1

CHANGE_STATUS PHASE FCC_A1=FIX 0

S-R-S SI DIAMOND,,,,,

S-C P=1E5 W(SI)=@1:0.005

EXPERIMENT T=@2:10

TABLE-VALUES

9.99518E-01 1200

9.99036E-01 1320

9.98553E-01 1410

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva solidus Si rich-side

\$ REF: DÖRNER, P.; HENIG, E.Th.; KRIEG, H. Optimization and Calculation
of The Binary System Al – Si. CALPHAD, Vol. 4, No.4, p. 241-254.

\$ Pergamon Press, 1980. [35]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 90

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 9@@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4=FIX 0

S-R-S SI DIAMOND,,,,,

S-C P=1E5 W(SI)=@1:0.05

EXPERIMENT T=@2:10

S-S-V y(DIAMOND_A4,SI#1)=@3

TABLE-VALUES

9.99518E-01 1660 9.99518E-01

9.99036E-01 1640 9.99036E-01

9.98553E-01 1620 9.98553E-01

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de Atividade Al no LIQ a 1800

\$ REF: SGTE solution database 1992 - ThermoCalc SSOL. ^[33]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 100

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10@@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

S-R-S AL FCC,,,,,

S-C T=1800 P=1E5 X(AL)=@1:0.05

EXPERIMENT ACR(AL)=@2:0.05

TABLE-VALUES

5.10024E-01 2.66161E-04

5.34989E-01 2.87473E-04

5.59904E-01 3.08777E-04

5.84769E-01 3.29926E-04

6.09584E-01 3.50805E-04

6.34350E-01 3.71337E-04

6.59067E-01 3.91480E-04

6.83735E-01 4.11231E-04

7.08353E-01 4.30617E-04

7.32922E-01 4.49693E-04

7.57443E-01 4.68533E-04

7.81915E-01 4.87219E-04

8.06339E-01 5.05834E-04

8.30714E-01 5.24447E-04

8.55041E-01 5.43099E-04

8.79320E-01 5.61795E-04

9.03552E-01 5.80479E-04

9.27735E-01 5.99027E-04

9.51871E-01 6.17221E-04

9.75959E-01 6.34736E-04

1.00000E+00 6.51123E-04

5.10024E-01 2.66161E-04
 4.85009E-01 2.45012E-04
 4.59943E-01 2.24216E-04
 4.34828E-01 2.03968E-04
 4.09662E-01 1.84457E-04
 3.84445E-01 1.65860E-04
 3.59177E-01 1.48326E-04
 3.33858E-01 1.31976E-04
 3.08488E-01 1.16889E-04
 2.83067E-01 1.03106E-04
 2.57594E-01 9.06264E-05
 2.32070E-01 7.94088E-05
 2.06493E-01 6.93728E-05
 1.80865E-01 6.03986E-05
 1.55185E-01 5.23228E-05
 1.29452E-01 4.49275E-05
 1.03667E-01 3.79142E-05
 7.78298E-02 3.08512E-05
 5.19395E-02 2.30693E-05
 2.59963E-02 1.34514E-05
 2.60229E-07 1.64118E-10

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de Atividade AI no LIQ a 1373

\$ REF: SGTE solution database 1992 - ThermoCalc SSOL. [33]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 110

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 11@@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

S-R-S AL FCC,,,,,

S-C T=1373 P=1E5 X(AL)=@1:0.05

EXPERIMENT ACR(AL)=@2:0.05

TABLE-VALUES

5.10024E-01	6.80954E-04
5.34989E-01	7.39056E-04
5.59904E-01	7.98221E-04
5.84769E-01	8.58087E-04
6.09584E-01	9.18324E-04
6.34350E-01	9.78636E-04
6.59067E-01	1.03878E-03
6.83735E-01	1.09855E-03
7.08353E-01	1.15781E-03
7.32922E-01	1.21645E-03
7.57443E-01	1.27443E-03
7.81915E-01	1.33170E-03
8.06339E-01	1.38824E-03
8.30714E-01	1.44405E-03
8.55041E-01	1.49906E-03
8.79320E-01	1.55319E-03
9.03552E-01	1.60628E-03
9.27735E-01	1.65807E-03
9.51871E-01	1.70819E-03
9.75959E-01	1.75609E-03
1.00000E+00	1.80109E-03

TABLE-END

\$

SAVE_WORKSPACES

8.5.2 Apêndice E2 – Arquivo POP do Sistema Si – Cr

\$

\$ Arquivo pop CR-SI

\$ 25/08/2010

\$

\$ Fusão CR

\$ 1907 + 273 = 2180

```

$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=FIX 1
$ S-R-S CR BCC,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,CR)-X(BCC_A2,CR)=0
$ EXPERIMENT T=2180:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=0:5%
$ set-weight 2.0 1
$
$ Eutético CR-CR3SI
$ 1699+273 = 1972
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 2,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2,CR3SI=FIX 1
S-R-S SI DIA,,,,,
S-C P=1E5
EXPERIMENT T=1972:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=0.0760:5%
EXPERIMENT W(SI)=0.0995:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=0.1487:5%
set-weight 0.0 2
$
$ Fusão CR3SI
$ 1774 + 273 = 2047
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

```

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of
 \$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
 \$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 3,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CR3SI=FIX 1
 S-R-S SI DIA,,,,,
 S-C P=1E5
 S-C X(LIQ,CR)-X(CR3SI,CR)=0
 EXPERIMENT T=2047:5%
 EXPERIMENT W(SI)=0.1593:5%
 set-weight 0.0 3

\$

\$ Peritético CR₃Si-(BCr₅Si₃)
 \$ 1659+273 = 1932
 \$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of
 \$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
 \$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 4,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CR3SI,BCR5SI3=FIX 1
 S-R-S SI DIA,,,,,
 S-C P=1E5
 EXPERIMENT T=1932:5%
 \$ EXPERIMENT W(SI)=0.1798:5%
 \$ EXPERIMENT W(SI)=0.2502:5%
 EXPERIMENT W(SI)=0.2425:5%
 set-weight 2.0 4

\$

\$ Transf Fase CR₅Si₃ (ACr₅Si₃)
 \$ 1509 + 273 = 1782
 \$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
 \$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 5,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCR5SI3,ACR5SI3=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1782:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.3535:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.2439:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.2442:5%

set-weight 2.0 5

\$

\$ Eutetoide CR5SI3 (ACR5SI3)

\$ 1501 + 273 = 1774

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 6,1

CHANGE_STATUS PHASE BCR5SI3,CR3SI,ACR5SI3=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1782:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.1772:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.2442:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.3936:5%

set-weight 2.0 6

\$

\$ Peritético CRSI (CRSI)

\$ 1425 + 273 = 1698

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 7,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,ACR5SI3,CRSI=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1698:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.2442:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.3500:5%

set-weight 2.0 7

\$

\$ Eutético CRSI-CRSI2 (LIQ)

\$ $1407 + 273 = 1680$

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 8,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CRSI,CRSI2=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1680:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.3500:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.4219:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.5136:5%

set-weight 2.0 8

\$

\$ Fusão CRSI2

\$ $1441 + 273 = 1714$

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 9,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CRSI2=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

S-C X(LIQ,CR)-X(CRSI2,CR)=0

EXPERIMENT T=1712:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.5182:5%

set-weight 2.0 9

\$

\$ Eutético CRSI2-CR (LIQ)

\$ 1323+273 = 1596

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4,CRSI2=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1596:5%

\$ EXPERIMENT W(SI)=0.5321:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.7584:5%

set-weight 0.0 10

\$

\$ Fusão SI

\$ 1414 + 273 = 1687

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

```

$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 11,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4=FIX 1
$ S-R-S SI DIA,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,SI)-X(DIAMOND_A4,SI)=0
$ EXPERIMENT T=1687:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=1.0:5%
$ set-weight 2.0 11
$
$ COEF. PART. CR no SI K=1.0E-05
$ REF:
$ SCHEI, A.
$ Metallurgical Production of High Purity Silicon.
$ INFACON 86 Proceedings, p 389-398, 1986.[31]
$ MÜLLER, G.
$ Convection and Inhomogeneities in
$ Crystal Growth from the Melt.
$ New York, Springer-Verlag, 1988.[32]
$ Eutéctico SI END MEMBER: W(SI)=0.7584, TK=1596
$ K=SolubSOL/SolubLIQ=>SolubSOL=1.0E-05*(1-0.7584)
$ SolubSOL=0.000002416 <=> W(CR) <=> W(SI)=0.99999758
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 12,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CRSI2,DIAMOND_A4=FIX 1
S-R-S SI DIA,,,,,
S-C P=1E5
EXPERIMENT T=1596:5%
EXPERIMENT W(SI)=0.99999758:5%
set-weight 0.0 12
$
$ hipotese: Tamb=298K
$ ' Solub de Cr no Si = 0
$
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 13,1

```

```

$ CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4,CRSI2,DIAMOND_A4=FIX 1
$ S-R-S SI DIA,,,,,
$ S-C P=1E5
$ EXPERIMENT T=298:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=1.0:5%
$ set-weight 2.0 13
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus (CR)-CR3SI
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
$ equil com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 1
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,CR)-X(BCC_A2,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.0429 2123
$ 0.0610 2073
$ 0.0844 2023
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus CR-(CR3SI)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

```

```

$
$ TABLE-HEAD 2
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CR3SI=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,CR)-X(CR3SI,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.1186 2023
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus (CR3SI)-BCR5SI3
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
TABLE-HEAD 3
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CR3SI,BCR5SI3=FIX 1
S-R-S SI LIQUID,,,,,
S-C P=1E5
EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
EXPERIMENT T=@2:5%
TABLE-VALUES
0.2045 2023
0.2277 1973
TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus (BCR5SI3)-ACR5SI3
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of

```

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

TABLE-HEAD 4

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE BCR5SI3,LIQUID,ACR5SI3=FIX 1

S-R-S SI LIQUID,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT W(SI)=@1:5%

EXPERIMENT T=@2:5%

TABLE-VALUES

0.2704 1923

0.3026 1873

0.3293 1823

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva liquidus (ACR5SI3)-CRSI

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

TABLE-HEAD 5

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,ACR5SI3,CRSI=FIX 1

S-R-S SI LIQUID,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT W(SI)=@1:5%

EXPERIMENT T=@2:5%

TABLE-VALUES

0.3641 1773

0.3859 1723

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva liquidus (CRSI2)-CRSI
 \$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
 \$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of
 \$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
 \$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
 \$

\$
 TABLE-HEAD 6
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CRSI2=FIX 1
 S-R-S SI LIQUID,,,,,
 S-C P=1E5
 S-C X(LIQ,CR)-X(CRSI2,CR)=0
 EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
 EXPERIMENT T=@2:5%
 TABLE-VALUES
 0.4709 1706
 TABLE-END

\$
 \$ Tabelas de pontos curva liquidus (CRSI2)-SI
 \$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
 \$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of
 \$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
 \$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
 \$

TABLE-HEAD 7
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CRSI2=FIX 1
 S-R-S SI LIQUID,,,,,
 S-C P=1E5
 S-C X(LIQ,CR)-X(CRSI2,CR)=0
 EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
 EXPERIMENT T=@2:5%

TABLE-VALUES

0.6422 1673

0.7147 1623

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva liquidus CRSI2-(SI)

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

\$ equil com too many iterations

\$

\$ TABLE-HEAD 8

\$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

\$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4=FIX 1

\$ S-R-S SI LIQUID,,,,,

\$ S-C P=1E5

\$ S-C X(LIQ,SI)-X(DIAMOND_A4,SI)=0

\$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%

\$ EXPERIMENT T=@2:5%

\$ TABLE-VALUES

\$ 0.8169 1623

\$ 0.9308 1673

\$ TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva solvus CR

\$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.

\$ On The Melting of Cr₅Si₃ and Update of

\$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.

\$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]

\$

\$ equil com too many iterations

\$

```

$ TABLE-HEAD 9
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,CR3SI=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(BCC_A2,CR)-X(CR3SI,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.0341 1523
$ 0.0519 1723
$ 0.0703 1923
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solidus CR
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
$ equil com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 10
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,CR)-X(BCC_A2,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.0341 2123
$ 0.0474 2073
$ 0.0564 2023

```

```

$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade CR3SI (CR)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
$ TABLE-HEAD 11
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE CR3SI,BCC_A2=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(CR3SI,CR)-X(BCC_A2,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.1443 1373
$ 0.1496 1923
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade CR3SI (LIQ)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
$ TABLE-HEAD 12
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CR3SI=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,CR)-X(CR3SI,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%

```

```

$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.1496 2023
$ 0.1764 1973
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade CR3SI (BCR5SI3)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
TABLE-HEAD 13
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE CR3SI,BCR5SI3=FIX 1
S-R-S SI LIQUID,,,,,
S-C P=1E5
S-C X(CR3SI,CR)-X(BCR5SI3,CR)=0
EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
EXPERIMENT T=@2:5%
TABLE-VALUES
0.1709 1873
0.1819 1823
TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade CR3SI (ACR5SI3)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
$ equil com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 14

```

```

$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE CR3SI,ACR5SI3=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(CR3SI,CR)-X(ACR5SI3,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.1601 1373
$ 0.1709 1723
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade CRSI2 (CRSI)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
TABLE-HEAD 15
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE CRSI,CRSI2=FIX 1
S-R-S SI LIQUID,,,,,
S-C P=1E5
S-C X(CRSI,CR)-X(CRSI2,CR)=0
EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
EXPERIMENT T=@2:5%
TABLE-VALUES
0.5127 1673
0.5214 1323
TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade CRSI2 (LIQ)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of

```

```

$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
TABLE-HEAD 16
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,CRSI2=FIX 1
S-R-S SI LIQUID,,,,,
S-C P=1E5
S-C X(LIQ,CR)-X(CRSI2,CR)=0
EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
EXPERIMENT T=@2:5%
TABLE-VALUES
0.5301 1673
0.5389 1623
TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade CRSI2 (SI)
$ REF: CHEN, H.; DU, Y.; SCHUSTER, J.C.
$ On The Melting of Cr5Si3 and Update of
$ The Thermodynamic Description of Cr-Si.
$ CALPHAD, Vol. 33, p. 211-214. Elsevier, 2009.[38]
$
$ equil com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 17
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4,CRSI2=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(DIAMOND_A4,CR)-X(CRSI2,CR)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.5214 1323

```

\$ 0.5301 1573

\$ TABLE-END

\$

\$ Tabelas de Atividade SI no LIQ a 2500

\$ REF: SGTE solution database 1992 - ThermoCalc SSOL. [33]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

\$

TABLE-HEAD 18

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C T=2500 P=1E5 X(SI)=@1:5%

EXPERIMENT ACR(SI)=@2:5%

TABLE-VALUES

1.84978E-03 1.74812E-08

4.70927E-02 7.45872E-07

9.04899E-02 2.26400E-06

1.32152E-01 4.95812E-06

1.72181E-01 9.25308E-06

2.10671E-01 1.55739E-05

2.47710E-01 2.43052E-05

2.83377E-01 3.57561E-05

3.17748E-01 5.01331E-05

3.50892E-01 6.75264E-05

3.82873E-01 8.79073E-05

4.13752E-01 1.11136E-04

4.43585E-01 1.36977E-04

4.72424E-01 1.65121E-04

5.00317E-01 1.95206E-04

5.27311E-01 2.26840E-04

5.53449E-01 2.59621E-04

5.78770E-01 2.93152E-04

6.03312E-01	3.27060E-04
6.27111E-01	3.61000E-04
6.50199E-01	3.94665E-04
6.72609E-01	4.27787E-04
6.94369E-01	4.60141E-04
7.15508E-01	4.91543E-04
7.36052E-01	5.21847E-04
7.56025E-01	5.50943E-04
7.75451E-01	5.78755E-04
7.94353E-01	6.05234E-04
8.12750E-01	6.30357E-04
8.30664E-01	6.54119E-04
8.48112E-01	6.76535E-04
8.65113E-01	6.97634E-04
8.81684E-01	7.17455E-04
8.97840E-01	7.36046E-04
9.13598E-01	7.53461E-04
9.28972E-01	7.69758E-04
9.43975E-01	7.85000E-04
9.58621E-01	7.99248E-04
9.72923E-01	8.12567E-04
9.86892E-01	8.25018E-04
1.00000E+00	8.36211E-04

TABLE-END

\$

\$ hipotese solvus reta Tamb com solub 0 no dia

\$

\$ TABLE-HEAD 19

\$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

\$ CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4=FIX 1

\$ CHANGE_STATUS PHASE CRSI2,DIAMOND_A4=FIX 0

\$ S-R-S SI DIA_A4,,,,,

\$ S-C P=1E5

\$ EXPERIMENT W(SI)=@1:0.00000005

```

$ EXPERIMENT T=@2:5
$ TABLE-VALUES
$ 0.999998185    1197
$ 0.999998790    798
$ 0.999999395    399
$ TABLE-END
$
SAVE_WORKSPACES

```

8.5.3 Apêndice E3 – Arquivo POP do Sistema Si - Ti

```

$
$ Arquivo pop TI-Si
$ 04/09/2010
$
$ Fusão TI
$ 1668 + 273 = 1941
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=FIX 1
$ S-R-S TI BCC,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,TI)-X(BCC_A2,TI)=0
$ EXPERIMENT T=1941:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=0:5%
$ set-weight 2.0 1
$
$ Eutético TI-Ti5Si3
$ 1340+273 = 1613

```

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 2,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2,TI5SI3=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1613:5%

\$ EXPERIMENT W(BCC_A2,SI)=0.030:5%

EXPERIMENT W(LIQ,SI)=0.081:5%

\$ EXPERIMENT W(TI5SI3,SI)=0.241:5%

set-weight 2.0 2

\$

\$ Peritetoide TI3SI

\$ 1170+273 = 1443

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 3,1

CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,TI5SI3,TI3SI=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1443:5%

\$ EXPERIMENT W(BCC_A2,SI)=0.025:5%

EXPERIMENT W(TI3SI,SI)=0.163:5%

\$ EXPERIMENT W(TI5SI3,SI)=0.249:5%

set-weight 2.0 3

\$

\$ EUtetoide TI3SI

\$ 846+273 = 1119

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 4,1

CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,HCP_A3,TI3SI=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1119:5%

\$ EXPERIMENT W(HCP_A3,SI)=0.005:5%

EXPERIMENT W(BCC_A2,SI)=0.011:5%

\$ EXPERIMENT W(TI3SI,SI)=0.163:5%

set-weight 2.0 4

\$

\$ Tranf Fase BTI-ATI

\$ 883 + 273 = 1156

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 5,1

CHANGE_STATUS PHASE BCC_A2,HCP_A3=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

S-C X(BCC_A2,TI)-X(HCP_A3,TI)=0

EXPERIMENT T=1156:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.0:5%

set-weight 2.0 5

\$

\$ Fusão TI5SI3

\$ 2121 + 273 = 2394

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 6,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TI5SI3=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

S-C X(LIQ,TI)-X(TI5SI3,TI)=0

EXPERIMENT T=2394:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.272:5%

set-weight 2.0 6

\$

\$ Peritetico TI5SI4

\$ 1920 + 273 = 2193

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 7,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TI5SI3,TI5SI4=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=2193:5%

\$ EXPERIMENT W(TI5SI3,SI)=0.280:5%

EXPERIMENT W(TI5SI4,SI)=0.318:5%

\$ EXPERIMENT W(LIQ,SI)=0.357:5%

set-weight 2.0 7

\$

\$ Peritetico TISI

\$ 1572 + 273 = 1845

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
 \$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
 \$
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 8,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TI5SI4,TISI=FIX 1
 S-R-S SI DIA,,,,,
 S-C P=1E5
 EXPERIMENT T=1845:5%
 \$ EXPERIMENT W(TI5SI4,SI)=0.318:5%
 EXPERIMENT W(TISI,SI)=0.368:5%
 \$ EXPERIMENT W(LIQ,SI)=0.467:5%
 set-weight 2.0 8
 \$
 \$ Eutetico TISI-TISI2
 \$ 1475 + 273 = 1748
 \$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
 \$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
 \$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
 \$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
 \$
 CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 9,1
 CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TISI,TISI2=FIX 1
 S-R-S SI DIA,,,,,
 S-C P=1E5
 EXPERIMENT T=1748:5%
 \$ EXPERIMENT W(TISI,SI)=0.368:5%
 EXPERIMENT W(LIQ,SI)=0.505:5%
 \$ EXPERIMENT W(TISI2,SI)=0.539:5%
 set-weight 2.0 9
 \$
 \$ Fusão TISI2
 \$ 1485 + 273 = 1758
 \$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
 \$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TISI2=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

S-C X(LIQ,TI)-X(TISI2,TI)=0

EXPERIMENT T=1758:5%

EXPERIMENT W(SI)=0.667:5%

set-weight 2.0 10

\$

\$ Eutetico TISI2-SI

\$ 1332 + 273 = 1605

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 11,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4,TISI2=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C P=1E5

EXPERIMENT T=1605:5%

\$ EXPERIMENT W(TISI,SI)=0.539:5%

EXPERIMENT W(LIQ,SI)=0.721:5%

set-weight 2.0 11

\$

\$ Fusão SI

\$ 1414 + 273 = 1687

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

```

$
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 12,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4=FIX 1
$ S-R-S SI DIA,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,SI)-X(DIAMOND_A4,SI)=0
$ EXPERIMENT T=1687:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=1.0:5%
$ set-weight 2.0 12
$
$ COEF. PART. TI no SI K=1.0E-05
$ REF:
$ SCHEI, A.
$ Metallurgical Production of High Purity Silicon.
$ INFACON 86 Proceedings, p 389-398, 1986.[31]
$ MÜLLER, G.
$ Convection and Inhomogeneities in
$ Crystal Growth from the Melt.
$ New York, Springer-Verlag, 1988.[32]
$ Eutéctico SI END MEMBER: W(SI)=0.721, TK=1605
$  $K = \text{SolubSOL} / \text{SolubLIQ} \Rightarrow \text{SolubSOL} = 1.0\text{E-}05 * (1 - 0.721)$ 
$  $\text{SolubSOL} = 0.000002788 \Leftrightarrow W(\text{TI}) \Leftrightarrow W(\text{SI}) = 0.99999721$ 
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 13,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TISI2,DIAMOND_A4=FIX 1
S-R-S SI DIA,,,,,
S-C P=1E5
EXPERIMENT T=1605:5%
EXPERIMENT W(SI)=0.99999721:5%
set-weight 2.0 13
$
$ hipotese: Tamb=298K
$ Solub de Ti no Si = 0
$

```

```

$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 14,1
$ CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4,TISI2,DIAMOND_A4=FIX 1
$ S-R-S SI DIA,,,,,
$ S-C P=1E5
$ EXPERIMENT T=298:5%
$ EXPERIMENT W(SI)=1.0:5%
$ set-weight 2.0 14
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus (TI)-TI5SI3
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
$ equilibrio com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 14
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,TI)-X(BCC_A2,TI)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.019    1878
$ 0.053    1773
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus TI-(TI5SI3)
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

```

```

$
$ equilibrio com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 15
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TI5SI3=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,TI)-X(TI5Si3,TI)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.111    1878
$ 0.147    2052
$ 0.198    2273
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus (Ti5Si3)-Ti5Si4
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
$ equilibrio com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 16
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TI5SI3=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,TI)-X(TI5Si3,TI)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES

```

\$ 0.318 2273

\$ TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva liquidus (Ti5Si4)-TiSi

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

TABLE-HEAD 17

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,Ti5Si4=FIX 1

S-R-S SI LIQUID,,,,,

S-C P=1E5

S-C X(LIQ,Ti)-X(Ti5Si4,Ti)=0

EXPERIMENT W(Si)=@1:5%

EXPERIMENT T=@2:5%

TABLE-VALUES

0.424 2052

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva liquidus (TiSi2)-Si

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

TABLE-HEAD 18

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TiSi2=FIX 1

S-R-S SI LIQUID,,,,,

S-C P=1E5

S-C X(LIQ,Ti)-X(TiSi2,Ti)=0

EXPERIMENT W(Si)=@1:5%

```

EXPERIMENT T=@2:5%
TABLE-VALUES
0.635      1715
TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva liquidus TISi2-(Si)
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
$ equilibrio com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 19
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,DIAMOND_A4=FIX 1
$ S-R-S Si LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,TI)-X(DIAMOND_A4,TI)=0
$ EXPERIMENT W(Si)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.864      1692
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solvus Ti
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
TABLE-HEAD 20
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE Ti3Si,BCC_A2=FIX 1

```

```

S-R-S SI LIQUID,,,,,
S-C P=1E5
S-C X(BCC_A2,TI)-X(TI3SI,TI)=0
EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
EXPERIMENT T=@2:5%
TABLE-VALUES
0.011      1273
TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solidus TI
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
$ equilibrio com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 21
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,BCC_A2=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,TI)-X(BCC_A2,TI)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.011      1773
$ 0.019      1668
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade TI5SI3 (LIQ)
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

```

```

$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
$ equilibrio com too many iterations
$
$ TABLE-HEAD 22
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TI5SI3=FIX 1
$ S-R-S SI LIQUID,,,,,
$ S-C P=1E5
$ S-C X(LIQ,TI)-X(TI5SI3,TI)=0
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
$ EXPERIMENT T=@2:5%
$ TABLE-VALUES
$ 0.253      1878
$ 0.259      2052
$ 0.264      2273
$ TABLE-END
$
$ Tabelas de pontos curva solubilidade TI5SI3 (TI5SI4)
$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.
$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.
$ Zeitschrift Fur Metallkunde,
$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]
$
TABLE-HEAD 23
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE TI5SI4,TI5SI3=FIX 1
S-R-S SI LIQUID,,,,,
S-C P=1E5
S-C X(TI5SI4,TI)-X(TI5SI3,TI)=0
EXPERIMENT W(SI)=@1:5%
EXPERIMENT T=@2:5%
TABLE-VALUES
0.280      2052

```

0.272 1878

0.264 1273

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de pontos curva solubilidade Ti5Si3 (Ti3Si)

\$ REF: SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.

\$ Thermodynamic Optmization of The Ti-Si System.

\$ Zeitschrift Fur Metallkunde,

\$ Vol. 87, Issue 1, 1996.[45]

\$

TABLE-HEAD 24

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE Ti3Si,Ti5Si3=FIX 1

S-R-S SI LIQUID,,,,,

S-C P=1E5

S-C X(Ti3Si,Ti)-X(Ti5Si3,Ti)=0

EXPERIMENT W(Si)=@1:5%

EXPERIMENT T=@2:5%

TABLE-VALUES

0.253 1273

TABLE-END

\$

\$ Tabelas de Atividade SI no LIQ a 2773

\$ REF: SEIFERT, H. System Si-Ti.

\$ COST 507, in: ANSARA, I.; DINSDALE, A.T.; RAND,

\$ M. H. Thermochemical Database for

\$ Light Metal Alloys, 1998 -

\$ base de dados termodinâmicos COST,

\$ Thermo-Calc Version P, 2000.[44]

\$ - as incertezas são arbitrárias

\$

TABLE-HEAD 25

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1

CHANGE_STATUS PHASE LIQUID=FIX 1

S-R-S SI DIA,,,,,

S-C T=2500 P=1E5 X(SI)=@1:5%

EXPERIMENT ACR(SI)=@2:5%

TABLE-VALUES

1.70470E-04	1.28981E-10
4.20472E-02	2.72554E-08
8.24985E-02	5.54275E-08
1.21596E-01	9.75935E-08
1.59406E-01	1.69408E-07
1.95992E-01	2.96283E-07
2.31412E-01	5.21418E-07
2.65721E-01	9.16833E-07
2.98970E-01	1.59802E-06
3.31208E-01	2.74144E-06
3.62480E-01	4.60220E-06
3.92829E-01	7.52694E-06
4.22295E-01	1.19554E-05
4.50916E-01	1.84035E-05
4.78728E-01	2.74243E-05
5.05766E-01	3.95462E-05
5.32059E-01	5.51962E-05
5.57640E-01	7.46220E-05
5.82537E-01	9.78268E-05
6.06776E-01	1.24534E-04
6.30383E-01	1.54189E-04
6.53384E-01	1.86003E-04
6.75800E-01	2.19021E-04
6.97654E-01	2.52222E-04
7.18967E-01	2.84604E-04
7.39759E-01	3.15279E-04
7.60048E-01	3.43528E-04
7.79852E-01	3.68843E-04
7.99189E-01	3.90935E-04
8.18076E-01	4.09726E-04

```

8.36527E-01  4.25323E-04
8.54557E-01  4.37982E-04
8.72181E-01  4.48068E-04
8.89412E-01  4.56021E-04
9.06264E-01  4.62320E-04
9.22748E-01  4.67465E-04
9.38877E-01  4.71951E-04
9.54662E-01  4.76260E-04
9.70114E-01  4.80859E-04
9.85242E-01  4.86193E-04
9.92689E-01  4.89272E-04
1.00000E+00  4.92667E-04
TABLE-END
$
$ hipotese solvus reta Tamb com solub 0 no dia
$
$ TABLE-HEAD 26
$ CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
$ CHANGE_STATUS PHASE DIAMOND_A4,TISI2,DIAMOND_A4=FIX 1
$ S-R-S SI DIA_A4,,,,,
$ S-C P=1E5
$ EXPERIMENT W(SI)=@1:0.00000005
$ EXPERIMENT T=@2:5
$ TABLE-VALUES
$ 0.999997908  1203.75
$ 0.999998605  802.5
$ 0.999999303  401.25
$ TABLE-END
$
SAVE_WORKSPACES

```

8.6 Apêndice F – Arquivos TCM Utilizados para Otimização

Nos próximos itens, têm-se os comandos do TC referentes aos arquivos TCM para os sistemas abordados.

As linhas com os símbolos “@@” no início são linhas de comentários, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa. Devido ao grande número de linhas, as explicações dos comandos não foram colocadas aqui como nos apêndices A, B e D, estas podem ser encontradas no item 4.3.2 *Montagem do Arquivo TCM*.

8.6.1 Apêndice F1 – Arquivo TCM do Sistema Si – Al

O TCM do sistema Si – Al possui diversos comentários dos significados de cada parte do arquivo, assim como algumas explicações quanto a função dos comandos.

Referências utilizadas: [34], [33], [35].

```
@@
@@ ARQUIVO SETUP *.TCM DO SISTEMA AL-SI
@@
@@ Database file written 2010-3-31
@@
@@=====
@@ vai para modulo gibbs (ges)
go gibbs
@@ elementos no sistema
enter-element /- VA AL SI
@@ dados dos elementos      {Atomic mass} {H(298,15)} {S(298,15)}
am_el_d  /- ELECTRON_GAS    0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00 1
am_el_d  VA  VACUUM         0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00 1
am_el_d  AL  FCC_A1         2.6982E+01  4.5773E+03  2.8322E+01 2
am_el_d  SI  DIAMOND_A4     2.8085E+01  3.2175E+03  1.8820E+01 2
@@=====
@@ Gibbs Function Liquidos
@@ obtidos via list-data do modulo ges (go d; d-e; get; go g; l-d)
@@ al liq
```

ent-sym FUNCTION GALLIQ 298.15 +11005.553-11.840873*T
+7.9401E-20*T**7+GHSERAL; 9.33600E+02 Y
+10481.974-11.252014*T+1.234264E+28*T**(-9)
+GHSERAL; 2.90000E+03 N

@@ si liq

ent-sym FUNCTION GSILIQ 298.15 +50696.36-30.099439*T
+2.09307E-21*T**7+GHSERSI; 1.68700E+03 Y
+49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI; 3.60000E+03 N

@@ Gibbs Function solidas

@@ GHSERAL e GHSERSI

@@ obtidos via list-data do modulo ges (go d; d-e; get; go g; l-d)

@@ gibbs Al

ent-sym FUNCTION GHSERAL 298.15 -7976.15+137.071542*T-
24.3671976*T*LN(T) -.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1);
7.00000E+02 Y
-11276.24+223.02695*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 9.33600E+02 Y
-11277.683+188.661987*T-31.748192*T*LN(T)-1.234264E+28*T**(-9);
2.90000E+03 N

@@ gibbs Si

ent-sym FUNCTION GHSERSI 298.15 -8162.609+137.227259*T-
22.8317533*T*LN(T)-.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1);
1.68700E+03 Y
-9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);
3.60000E+03 N

@@ gibbs si fcc

@@ REF: DINSDALE, A. T.; SGTE Data for Pure Elements. Calphad, Vol. 15,
@@ No.04 (1991), p. 317-425. Pergamon Press. ^[34]

@@ diamond A_4 no fcc 51000-21.8T

ent-sym FUNCTION GHFCCSI 298.15 42837.391+115.436859*T-
22.8317533*T*LN(T)-1.912904E-3*T**2-0.003552E-6*T**3+176667*T**(-1);
1687 Y

+41542.358+145.481367*T-27.196*T*LN(T)-4.2037E30*T**-9; 3600 N

ent-sym FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N

@@=====

@@ indicação das fases do sistema (enter-phase)

@@ indicação dos parâmetros (enter-parameter)

ent-PHASE LIQUID L, 1

AL,SI ; N N

@@ função gibbs liquido determinada anteriormente com intervalos de T

ent-PARAMETER G(LIQUID,AL;0) 298.15 +GALLIQ; 2.90000E+03 N

ent-PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 298.15 +GSILIQ; 3.60000E+03 N

@@ parametros a serem otimizados no parametro L (delta G excess)

@@ de 1 a 30

ent-PARAMETER L(LIQUID,AL,SI;0) 298.15 +v1+v2*T; 2.00000E+03 N

ent-PARAMETER L(LIQUID,AL,SI;1) 298.15 +V4+V5*T; 2.00000E+03 N

ent-PARAMETER L(LIQUID,AL,SI;2) 298.15 +V7+V8*T; 2.00000E+03 N

@@ ent-PARAMETER L(LIQUID,AL,SI;3) 298.15 +V10+V11*T;

2.00000E+03 N

ent-PHASE FCC_A1, 2 1 1

AL,SI ; VA; N N

am-P-DES FCC_A1 major 1 AL VA,,,,

@@ função gibbs fase AL solido (FCC) determinada anteriormente com

@@ intervalos de T

ent-PARAMETER G(FCC_A1,AL;0) 298.15 +GHSERAL; 2.90000E+03 N

@@ a solubilidade do si no fcc considerada

@@ de 31 a 60

ent-PARAMETER L(FCC_A1,SI;0) 298.15 51000-21.88T+GHSERSI;

2.90000E+03 N

ent-PARAMETER L(FCC_A1,AL,SI;0) 298.15 V31+V32*T+V33*T*ln(T);

2.90000E+03 N

ent-PARAMETER L(FCC_A1,AL,SI;1) 298.15 V34+V36*T*ln(T);

2.90000E+03 N

ent-PARAMETER L(FCC_A1,AL,SI;2) 298.15 V38*T+V39*T*ln(T);

2.90000E+03 N

@@ ent-PARAMETER L(FCC_A1,AL,SI;3) 298.15 V41*T+V42*T*ln(T);

2.90000E+03 N

ent-PHASE DIAMOND_A4, 1 1

```

SI,AL ; VA; N N
am-P-DES DIA_A4 major 1 SI VA,,,,
@@ função gibbs fase SI solido (DIA) determinada anteriormente com
intervalos de @@ T
ent-PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 298.15 +GHSERSI;
3.60000E+03 N
@@ a solubilidade do al no dia considerada
@@ de 61 a 90
ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,AL;0) 298.15 V61+V62*T+GHSERAL;
3.60000E+03 N
ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,AL;0) 298.15 V64+V65*T;
3.60000E+03 N
ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,AL;1) 298.15 V67+V68*T;
3.60000E+03 N
@@ ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,AL;2) 298.15 V70+V71*T;
3.60000E+03 N
@@ ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,AL;3) 298.15 V73+V74*T;
3.60000E+03 N
@@ ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,AL;4) 298.15 V76+V77*T;
3.60000E+03 N
@@=====
@@ se colocado aqui "set-inter", o usuário poderia fazer esta parte
manualmente
@@ estas linhas determinam automaticamente:
    @@ criação de .par,
    @@ indicação das variaveis,
    @@ utilização do pop,
    @@ otimização
@@ vai para módulo parrot
go PAR
@@ cria arquivo .par
CREATE_NEW_STORE_FILE ALSIPAR.PAR
@@ indica variaveis
@@ VX+VY*T+VZ*T*ln(T)

```

```

@@ variaveis no liquido
@@ de 1 a 30 são no LIQUIDO
s-o-v 1 +10000 0
s-o-v 2 -1.2 0
@@s-o-v 3 -1.2 0
s-o-v 4 +10000 0
s-o-v 5 -1.2 0
@@s-o-v 6 -1.2 0
s-o-v 7 +10000 0
s-o-v 8 -1.2 0
@@s-o-v 9 -1.2 0
@@s-o-v 10 +10000 0
@@s-o-v 11 -1.2 0
@@s-o-v 12 -1.2 0
@@ variaveis no fcc
@@ de 31 a 60 no FCC_A1
s-o-v 31 +10000 0
s-o-v 32 -1.2 0
s-o-v 33 -1.2 0
s-o-v 34 +10000 0
@@s-o-v 35 -1.2 0
s-o-v 36 -1.2 0
@@s-o-v 37 +10000 0
s-o-v 38 -1.2 0
s-o-v 39 -1.2 0
@@s-o-v 40 +10000 0
@@s-o-v 41 -1.2 0
@@s-o-v 42 -1.2 0
@@ variaveis no dia
@@ de 61 a 90 no DIA_A4
s-o-v 61 +10000 0
s-o-v 62 -1.2 0
@@s-o-v 63 -1.2 0
s-o-v 64 +10000 0

```

```

s-o-v 65 -1.2 0
@@s-o-v 66 -1.2 0
s-o-v 67 +10000 0
s-o-v 68 -1.2 0
@@s-o-v 69 -1.2 0
@@s-o-v 70 +10000 0
@@s-o-v 71 -1.2 0
@@s-o-v 72 -1.2 0
@@s-o-v 73 +10000 0
@@s-o-v 74 -1.2 0
@@s-o-v 75 -1.2 0
@@s-o-v 76 +10000 0
@@s-o-v 77 -1.2 0
@@s-o-v 78 -1.2 0
@@ recebe dados de invariantes do pop
@@ no pop o eutetico tem peso 2
COMP ALSIPOP.POP,,,
@@ determina condições de otimização
@@ set-inter
S-O-C Y Y ,,,,,
@@ realiza otimização
opt 100,
@@rescale
@@ list-result
@@ fornece X(si) e T "otimizados"
l-r,,
file AL-SIVs.txt
l-r
c
file AL-SIVsfull.txt
@@=====
@@ comandos para plotar diagrama na tela
@@ vai para o modulo poly-3
go p-3

```

@@ define components = utiliza os dados otimizados para o sistema

d-c,,,

s-c

p=1e5 n=1 t=3000 w(si)=0.5

l-c

c-e

c-e

c-e

c-e

c-e

c-e

c-e

@@ indica eixos

s-a-v 1 w(si) 0 1,,,

s-a-v 2 t 300 3000,,,

map

post

@@ escala em %peso Si e T celcius

s-d-a x w-p si

s-d-a y t-c

@@ linhas no grafico

s-raster-status y,,,

a-l-t 50 300 y,,,

a-l-t 20 1250 y,,,

a-l-t 65 650 y,,,

a-l-t 5 580 y,,,

a-l-t 99 850 y,,,

a-l-t 0 500 y,,,

@@ abrir arquivo exp com dados experimentais para comparação

@@set-inter

append y ALSIEXP

0

1

@@ plota diagrama completo

```

plot
@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file na janela
@@ do diagrama
@@ cancelar janela de arquivos, TC continua rodando para plotar próximo
@@ diagrama
@@=====
@@ plotar atividade AI 1800K
back
go p-3
d-c,,,,,,,,
s-c
p=1e5 n=1 t=1800 x(AL)=0.001
l-c
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
s-a-v 1 x(AL) 0 1,,
step,,
post
@@ escala em %peso Si e T celcius
s-d-a x M-F AL
s-d-a y ac(al)
@@ linhas no grafico
s-raster-status y,,
@@ abrir arquivo exp
@@set-inter
append y ALSIEXPATIVIDADE
0
1
@@ plota atividade

```

plot file

@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file na janela

@@ do diagrama

@@ cancelar janela de arquivos, TC continua rodando para plotar próximo

@@ diagrama

@@=====

@@ plotar AIRICHSIDE

back

go p-3

d-c,,,

s-c

p=1e5 n=1 t=3000 w(si)=0.5

l-c

c-e

c-e

c-e

c-e

c-e

c-e

c-e

s-a-v 1 w(si) 0 1,,,

s-a-v 2 t 300 3000,,,

map

post

@@ escala em %peso Si e T celcius

s-d-a x w-p si

s-d-a y t-c

@@set-inter

s-s-s x n 0 3

s-s-s y n 275 700

@@ linhas no grafico

s-raster-status y,,,

a-l-t 0 450 y,,,

a-l-t 1.5 400 y,,,

```

a-l-t 2 600 y,,,
a-l-t 2 675 y,,,
@@ abrir arquivo exp
@@set-inter
append y ALSIEXPALRICH
0
1
@@ plota al rich side
plot file
@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file na janela
@@ do diagrama
@@ cancelar janela de arquivos, TC continua rodando para plotar próximo
@@ diagrama
@@=====
@@ plotar SiRICHSIDE
back
go p-3
d-c,,,
s-c
p=1e5 n=1 t=3000 w(si)=0.5
l-c
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
s-a-v 1 w(si) 0 1,,,
s-a-v 2 t 300 3000,,,
map
post
@@ escala em %peso Si e T celcius
s-d-a x w-p si

```

```

s-d-a y t-c
@@set-inter
s-s-s x n 95 100
s-s-s y n 300 1500
@@ linhas no grafico
s-raster-status y,,,
a-l-t 98.5 900 y,,,
a-l-t 97 1200 y,,,
a-l-t 97 400 y,,,
a-l-t 98 1450 y,,,
@@ abrir arquivo exp
@@set-inter
append y ALSIEXPSIRICH
0
1
@@ plota si rich side
plot file
@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file na janela
@@ do diagrama
@@ permite ao usuário digitar as proximas etapas manualmente
set-inter

```

8.6.2 Apêndice F2 – Arquivo TCM do Sistema Si - Cr

Referências utilizadas: [33], [38].

```

@@
@@@ ARQUIVO SETUP *.TCM DO SISTEMA CR-SI
@@
@@ Database file written 2010-08-25
@@=====
@@s-log-file
go gibbs

```

enter-element /- VA CR SI

```
@@ dados dos elementos      Atomic mass H(298,15)  S(298,15)
am-EL-d /- ELECTRON_GAS  0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00 1
am-EL-d VA VACUUM        0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00 1
am-EL-d CR BCC_A2        5.1996E+01  4.0500E+03  2.3560E+01 2
am-EL-d SI DIAMOND_A4    2.8085E+01  3.2175E+03  1.8820E+01 2
@@=====
```

@@ indicação das funções (enter-symbol function)

@@ obtidos via list-data do modulo ges (go d; d-e; get; go g; l-d)

```
ent-sym fun RTLNP  298.15 +R *T*LN(9.8692327E-06*P); 6000.00  N
```

@@ Gibbs Function CR

```
ent-sym FUNCTION GHSECR  2.98150E+02 -8856.94+157.48*T-
```

```
26.908*T*LN(T)+.00189435*T**2-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1);
```

```
2.18000E+03 Y
```

```
-34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T**(-9); 6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION GPCRLIQ  2.98150E+02 +YCRLIQ*EXP(ZCRLIQ);
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION GPCRBCC  2.98150E+02 +YCRBCC*EXP(ZCRBCC);
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION GCRFCC  2.98150E+02 +7284+.163*T+GHSECR;
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION YCRLIQ  2.98150E+02 +VCRLIQ*EXP(-ECRLIQ);
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION ZCRLIQ  2.98150E+02 +1*LN(XCRLIQ);
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION YCRBCC  2.98150E+02 +VCRBCC*EXP(-ECRBCC);
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION ZCRBCC  2.98150E+02 +1*LN(XCRBCC#);
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION VCRLIQ  2.98150E+02 +7.653E-06*EXP(ACRLIQ);
```

```
6.00000E+03 N
```

```
ent-sym FUNCTION ECRLIQ  2.98150E+02 +1*LN(CCRLIQ);
```

```
6.00000E+03 N
```

```

ent-sym FUNCTION XCRLIQ 2.98150E+02 +1*EXP(.8*DCRLIQ)-1;
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION VCRBCC 2.98150E+02 +7.188E-06*EXP(ACRBCC);
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION ECRBCC 2.98150E+02 +1*LN(CCRBCC);
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION XCRBCC 2.98150E+02 +1*EXP(.8*DCRBCC)-1;
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION ACRLIQ 2.98150E+02 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2;
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION CCRLIQ 2.98150E+02 3.72E-11; 6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION DCRLIQ 2.98150E+02 +1*LN(BCRLIQ);
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION ACRBCC 2.98150E+02 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2;
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION CCRBCC 2.98150E+02 2.08E-11; 6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION DCRBCC 2.98150E+02 +1*LN(BCRBCC);
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION BCRLIQ 2.98150E+02 +1+4.65E-11*P;
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION BCRBCC 2.98150E+02 +1+2.6E-11*P;
6.00000E+03 N
@@ Gibbs Function SI
@@ si liquido [33]
ent-sym FUNCTION GSILIQ 298.15 +50696.36-30.099439*T
+2.09307E-21*T**7+GHSERSI; 1.68700E+03 Y
+49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@ si solido [33]
ent-sym FUNCTION GHSERSI 298.15 -8162.609+137.227259*T-
22.8317533*T*LN(T)-.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1);
1.68700E+03 Y
-9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);
3.60000E+03 N

```

```

ent-sym FUNCTION GSIBCC 2.98150E+02 +47000-22.5*T+GHSERSI;
6.00000E+03 N
ent-sym FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N
@@=====
@@set-inter
ent-PHASE LIQUID L, 1
    CR,SI ; N N
ent-PARAMETER G(LIQUID,CR;0) 298.15 +24339.955-11.420225*T
+2.37615E-21*T**7+GHSERCR+GPCRLIQ; 2.18000E+03 Y
+18409.36-8.563683*T+2.88526E+32*T**(-9)+GHSERCR+GPCRLIQ;
6000 N
ent-PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 298.15 +50696.36-30.099439*T
+2.09307E-21*T**7+GHSERSI; 1.68700E+03 Y
+49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI; 3.60000E+03 N
@@ solub no liquido [38]
ent-PARAMETER L(LIQUID,CR,SI;0) 298.15 -128000+21.23883*T;
6.00000E+03 N
ent-PARAMETER L(LIQUID,CR,SI;1) 298.15 -50016.61+14.31913*T;
6.00000E+03 N
@@set-inter
@@-----
ent-phase CR3SI , 2 3 1
    CR,SI ; CR,SI ; N N
@@ solub no CR3SI [38]
ent-PARAM G(CR3SI,CR:CR;0) 298.15 +20000.00+10*T+4*GHSERCR ;
6000.00 N
ent-PARAM G(CR3SI,SI:CR;0) 298.15 +561830.369-61.07749*T
+GHSERCR +3*GHSERSI; 6000.00 N
ent-PARAM G(CR3SI,CR:SI;0) 298.15 -125904.402+5.14171*T
+3*GHSERCR +GHSERSI; 6000.00 N
ent-PARAM G(CR3SI,SI:SI;0) 298.15 +415925.967-65.93578*T
+4*GHSERSI; 6000.00 N
@@ solub no CR3SI [38]
ent-PARAM L(CR3SI,CR,SI:*;0) 298.15 -391881.445; 6000.00 N

```

am-p-des CR3SI major 1 CR SI ...

@@-----

ent-phase ACR5SI3 , 2 5 3

CR ; SI ; N N

ent-para G(ACR5SI3,CR:SI;0) 298.15 -329102.726+1077.75585*T
-182.578184*T*LN(T)-0.02391968*T**2-2.31728E-06*T**3; 6000 N

@@-----

ent-phase BCR5SI3 , 2 5 3

CR,SI ; CR,SI ; N N

ent-para G(BCR5SI3,CR:SI;0) 298.15 -277240.64+1048.67176*T
-182.578184*T*LN(T)-0.02391968*T**2-2.31728E-06*T**3; 6000 N

ent-para G(BCR5SI3,CR:CR;0) 298.15 40000+8*GHSECR; 6000 N

@@ solub no BCR5SI3 ^[38]

ent-PARAMETER L(BCR5SI3,*,CR,SI;0) 298.15 -4697.84363;
6.00000E+03 N

am-p-des BCR5SI3 major 1 CR SI ...

@@-----

ent-phase CRSI,, 2 1 1

CR; SI; N N

ent-para G(CRSI,CR:SI;0) 298.15 -83545.088+315.0996*T
-51.62865*T*LN(T)-0.00447355*T**2+391330*T**(-1); 6000 N

@@-----

ent-phase CRSI2 , 2 1 2

CR,SI ; CR,SI ; N N

ent-para G(CRSI2,CR:CR;0) 298.15 10000-1*T+3*GHSECR; 6000 N

ent-para G(CRSI2,SI:CR;0) 298.15 224822.024-27.60473*T+2*GHSECR
+GHSESI; 6000 N

ent-para G(CRSI2,CR:SI;0) 298.15 -100597.117+336.62707*T
-57.865*T*LN(T)-0.01323*T**2-4.32E-7*T**3; 6000 N

ent-para G(CRSI2,SI:SI;0) 298.15 84524.9887-26.27506*T
+3*GHSESI; 6000 N

@@ solub no CRSI2 ^[38]

ent-PARAMETER G(CRSI2,CR,SI,*,0) 2.98150E+02 1535.4469;
6.00000E+03 N

```

am-p-des CRSI2 major 1 CR SI ...
@@-----
@@set-inter
@@ fase BCC_A2
ent-PHASE BCC_A2 , 2 1 3
      CR,SI ; VA ; N N
@@ magnetic contribution [33]
am-p-des BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 ...,
ent-PARAMETER G(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 +GHSERCR+GPCRBCC;
6000 N
ent-PARAMETER TC(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -311.5; 6000 N
ent-PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) 298.15 -0.01; 6000 N
ent-PARAMETER L(BCC_A2,SI:VA;0) 298.15 +GSIBCC; 3600 N
@@ a solubilidade do SI no bcc considerada [38]
ent-PARAMETER L(BCC_A2,CR,SI:VA;0) 298.15 -77309.9324-2.38320*T;
6000 N
ent-PARAMETER L(BCC_A2,CR,SI:VA;1) 298.15 -53247.5616+13.5898*T;
6000 N
am-p-des BCC_A2 major 1 CR VA,,,
@@ fase DIA_A4
ent-PHASE DIAMOND_A4, 1 1
      SI,CR ; N N
ent-PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 298.15 +GHSERSI;
3.6000E+03 N
@@ a solubilidade do CR no dia considerada [38]
ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,CR;0) 298.15 V1+V2*T+GHSERCR;
3600 N
ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,CR;0) 298.15 v6+v7*T; 3600 N
am-p-des DIAMOND_A4 major 1 SI ...
@@set-inter
@@=====
go PAR
CREATE_NEW_STORE_FILE CRSIPAR.PAR
@@ CR diamond

```

```

s-o-v 1 +10000 0
s-o-v 2 -1.2 0
@@-----
@@ DIA L0
s-o-v 6 +10000 0
s-o-v 7 -1.2 0
@@ DIA L1
@@s-o-v 11 +10000 0
@@s-o-v 12 -1.2 0
@@ DIA L2
@@s-o-v 16 +10000 0
@@s-o-v 17 -1.2 0
@@ DIA L3
@@s-o-v 21 +10000 0
@@s-o-v 22 -1.2 0
@@-----
COMP CRSIPOP.POP,,,
S-O-C Y Y ,,,,,
OPT 10
@@rescale
l-r,,
file CR-SIVs.txt
l-r
c
file CR-SIVsfull.txt
@@=====
go p-3
d-c,,,
s-c
p=1e5 n=1 t=3000 w(si)=0.1
l-c
c-e
c-e
c-e

```

c-e
 c-e
 c-e
 c-e
 s-a-v 1 w(si) 0 1,,
 s-a-v 2 t 800 3000,,,
 map
 post
 s-d-a x w-p si
 s-d-a y t-c
 s-s-s x n 0 100
 s-s-s y n 800 2000
 s-raster-status y,,,
 a-l-t 5 1200 y,,,
 a-l-t 60 1000 y,,,
 a-l-t 60 1800 y,,,
 a-l-t 20 1300 y,,,
 a-l-t 30 1000 y,,,
 a-l-t 40 900 y,,,
 a-l-t 52 1200 y,,,
 a-l-t 60 1350 y,,,
 a-l-t 80 1333 y,,,
 a-l-t 47.2 1410 y,,,
 a-l-t 27 1450 y,,,
 a-l-t 28 1600 y,,,
 a-l-t 20 1550 y,,,
 a-l-t 12.6 1740 y,,,
 a-l-t 20 1700 y,,,
 a-l-t 0.875 1500 y,,,
 a-l-t 5.4 1800 y,,,
 a-l-t 15 900 y,,,
 a-l-t 100 1370 y,,,
 a-l-t 100 1100 Y,,,
 append y CRSIEXP

```

0
1
@@ plota diagrama
plot
@@=====
@@ plotar atividade Si 2500K
back
go p-3
d-c,,,,,,,,
s-c
p=1e5 n=1 t=2500 x(Si)=0.5
l-c
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
s-a-v 1 x(Si) 0 1,,
step,,
post
@@ escala em mole-fraction Si e T celcius
s-d-a x M-F Si
s-d-a y ac(Si)
@@ linhas no grafico
s-raster-status y,,
@@ abrir arquivo exp
@@set-inter
append y CRSIEXPATIVIDADE
0
1
@@ plota atividade
plot file

```

```

@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file no janela
@@ do diagrama
@@ cancelar janela de arquivos, TC continua rodando para plotar próximo
@@ diagrama
@@=====
@@ plotar SiRICHSIDE
back
go p-3
d-c,,,
s-c
p=1e5 n=1 t=1500 w(si)=0.99
l-c
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
s-a-v 1 w(si) 0.9 1,,,
s-a-v 2 t 1000 2000,,,
map
post
@@ escala em %peso Si e T celcius
s-d-a x w-p si
s-d-a y t-c
@@set-inter
s-s-s x n 99.8 100
s-s-s y n 1000 1450
@@ linhas no grafico
s-raster-status y,,,
a-l-t 99.85 1100 y,,,
a-l-t 99.95 1300 y,,,
a-l-t 99.85 1400 y,,,

```

```

@@ abrir arquivo exp
@@set-inter
append y CRSIEXPSIRICH
0
1
@@ plota si rich side
plot file
@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file no janela
@@ do diagrama
@@ permite ao usuário digitar as proximas etapas manualmente
set-inter

```

8.6.3 Apêndice F3 – Arquivo TCM do Sistema Si - Ti

```

@@
@@ ARQUIVO SETUP *.TCM DO SISTEMA TI-SI
@@
@@ Database file written 2010-09-04
@@
@@ REF: Seifert (1998) - base de dados termodinâmicos COST[44]
@@ REF: Seifert; Lukas e Petzow (1996)[45]
@@
@@=====
@@s-log-file
go gibbs
enter-element /- VA TI SI
@@ dados dos elementos      Atomic mass H(298,15)  S(298,15)
AM-EL-D /- ELECTRON_GAS      0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 1
AM-EL-D VA VACUUM            0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 1
AM-EL-D SI DIAMOND_A4        2.8085E+01 3.2175E+03 1.8820E+01 2
AM-EL-D TI HCP_A3            4.7880E+01 4.8240E+03 3.0720E+01 2
@@=====
@@set-inter

```

@@ indicação das funções (enter-symbol function)

@@ Gibbs Function Liquidos

@@ obtidos via list-data do modulo ges (go d; d-e; get; go g; l-d)

@@ TI liq

@@ COST

ent-sym FUNCTION GLIQTl 298.15

+12194.415-6.980938*T+GHSERTl; 1.30000E+03 Y

+368610.36-2620.99904*T+357.005867*T*LN(T)-.155262855*T**2

+1.2254402E-05*T**3-65556856*T**(-1)+GHSERTl; 1.94100E+03 Y

+104639.72-340.070171*T+40.9282461*T*LN(T)-.008204849*T**2

+3.04747E-07*T**3-36699805*T**(-1)+GHSERTl; 6.00000E+03 N

@@ si liq

@@ SSOL (NAO TEM NO COST)

ent-sym FUNCTION GSILlQ 298.15 +50696.36-30.099439*T

+2.09307E-21*T**7+GHSERSl; 1.68700E+03 Y

+49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSl; 3.60000E+03 N

@@ Gibbs Function solidas

@@ gibbs TI = COST

@@ BTl BCC

ent-sym FUNCTION GBCCTl 2.98150E+02

-1272.064+134.71418*T-25.5768*T*LN(T)

-6.63845E-04*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T**(-1); 1.15500E+03 Y

+6667.385+105.366379*T-22.3771*T*LN(T)+.00121707*T**2-8.4534E-

07*T**3-2002750*T**(-1); 1.94100E+03 Y

+26483.26-182.426471*T+19.0900905*T*LN(T)-.02200832*T**2

+1.228863E-06*T**3+1400501*T**(-1); 4.00000E+03 N

@@ ATl HCP

ent-sym FUNCTION GHSERTl 2.98150E+02

-8059.921+133.615208*T-23.9933*T*LN(T)

-.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 9.00000E+02 Y

-7811.815+132.988068*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3

+42680*T**(-1); 1.15500E+03 Y

+908.837+66.976538*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3

-1477660*T**(-1); 1.94100E+03 Y

```

-124526.786+638.806871*T-87.2182461*T*LN(T)+.008204849*T**2
-3.04747E-07*T**3+36699805*T**(-1); 4.00000E+03 N
@@ gibbs Si = COST
ent-sym FUNCTION GHSERSI 298.15 -8162.609+137.227259*T-
22.8317533*T*LN(T)
-.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1); 1.68700E+03 Y
-9457.642+167.281367*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);
3.60000E+03 N
ent-sym FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N
@@=====
@@set-inter
@@ COST
ent-PHASE LIQUID L, 1
TI,SI ; N N
ent-PARAMETER G(LIQUID,TI;0) 298.15 +GLIQTl; 6.00000E+03 N
ent-PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 298.15
+50696.4-30.0994*T+2.09307E-21*T**7+GHSERSI; 1.68700E+03 Y
+49828.2-29.5591*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI; 6.00000E+03 N
@@ solub no liq = Seifert, Lukas, Petzow. Metallkd 87
ent-PARAMETER L(LIQUID,TI,SI;0) 298.15 -255852.17+21.87411*T;
6.00000E+03 N
ent-PARAMETER L(LIQUID,TI,SI;1) 298.15 +25025.35-2.00203*T;
6.00000E+03 N
ent-PARAMETER L(LIQUID,TI,SI;2) 298.15 +83940.65-6.71526*T;
6.00000E+03 N
@@set-inter
@@-----
ent-phase TI3SI , 2 3 1
TI ; SI ; N N
@@ COST
ent-para G(TI3SI,TI:SI;0) 2.98150E+02 -200000+3.19924*T+GHSERSI
+3*GHSERTI; 6.00000E+03 N
@@set-inter
@@-----

```

ent-phase TI5SI3 , 3 2 3 3

TI,SI ; SI,TI ; TI ; N N

@@ COST

ent-PARAMETER G(TI5SI3,SI:SI:TI;0) 2.98150E+02 -
206191.45+16.49531*T+5*GHSERSI+3*GHSERTI; 6.00000E+03 N

ent-PARAMETER G(TI5SI3,TI:SI:TI;0) 2.98150E+02 -
583564.31+2.68514*T+5*GHSERTI+3*GHSERSI; 6.00000E+03 N

ent-PARAMETER G(TI5SI3,SI:TI:TI;0) 2.98150E+02
+417372.85+33.81017*T+2*GHSERSI+6*GHSERTI; 6.00000E+03 N

ent-PARAMETER G(TI5SI3,TI:TI:TI;0) 2.98150E+02
+40000+20*T+8*GHSERTI; 6.00000E+03 N

ent-PARAMETER L(TI5SI3,SI,TI:SI:TI;0) 2.98150E+02 -500000+40*T;
6.00000E+03 N

ent-PARAMETER L(TI5SI3,SI:SI,TI:TI;0) 2.98150E+02 +43024.29-
3.44194*T; 6.00000E+03 N

ent-PARAMETER L(TI5SI3,TI:SI,TI:TI;0) 2.98150E+02 +43024.29-
3.44194*T; 6.00000E+03 N

ent-PARAMETER L(TI5SI3,SI,TI:TI:TI;0) 2.98150E+02 -500000+40*T;
6.00000E+03 N

am-p-des TI5SI3 major 1 TI SI TI ,,,

@@-----

ent-phase TI5SI4 , 2 5 4

TI ; SI ; N N

ent-PARAMETER G(TI5SI4,TI:SI;0) 2.98150E+02
-711000+22.37355*T+5*GHSERTI+4*GHSERSI; 6.00000E+03 N

@@-----

ent-phase TISI , 2 1 1

TI ; SI ; N N

ent-PARAMETER G(TISI,TI:SI;0) 2.98150E+02 -
155061.7+7.6345*T+GHSERSI
+GHSERTI; 6.00000E+03 N

@@-----

ent-phase TISI2 , 2 1 2

TI ; SI ; N N

```

ent-PARAMETER G(TISI2,TI:SI;0) 2.98150E+02 -
175038.5+4.548*T+GHSERTI
+2*GHSERSI; 6.00000E+03 N
@@-----
@@set-inter
@@ fase BCC_A2
@@ COST
ent-PHASE BCC_A2 , 2 1 3
      TI,SI ; VA ; N N
@@ magnetic contribution = COST
am-p-des BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 ,,,
ent-PARAMETER G(BCC_A2,TI;0) 298.15 +GBCCTI; 3.6000E+03 N
@@ otimizando BCC
ent-PARAMETER L(BCC_A2,SI:VA;0) 2.98150E+02 V61+V62*T+GHSERSI;
6.00000E+03 N
ent-PARAMETER L(BCC_A2,SI,TI:VA;0) 2.98150E+02 V63+v64*T;
6.00000E+03 N
ent-PARAMETER L(BCC_A2,SI,TI:VA;1) 2.98150E+02 V65+v66*T;
6.00000E+03 N
ent-PARAMETER L(BCC_A2,SI,TI:VA;2) 2.98150E+02 V67+V68*T;
6.00000E+03 N
am-p-des BCC_A2 major 1 TI VA,,,
@@ fase HCP_A3
@@ COST
ent-PHASE HCP_A3 , 2 1 3
      TI,SI ; VA ; N N
@@ magnetic contribution = COST
am-p-des HCP_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 ,,,
ent-PARAMETER G(HCP_A3,TI:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERTI;
6.00000E+03 N
@@ otimizando HCP
ent-PARAMETER L(HCP_A3,SI:VA;0) 2.98150E+02 V51+V52*T+GHSERSI;
6.00000E+03 N
ent-PARAMETER L(HCP_A3,SI,TI:VA;0) 2.98150E+02 V53+V54*T;

```

```

6.00000E+03  N
ent-PARAMETER L(HCP_A3,SI,TI:VA;1) 2.98150E+02 V55+V56*T;
6.00000E+03  N
ent-PARAMETER L(HCP_A3,SI,TI:VA;2) 2.98150E+02 V57+V58*T;
6.00000E+03  N
am-p-des HCP_A3 major 1 TI VA ...,
@@ fase DIA_A4
ent-PHASE DIAMOND_A4, 1 1
    SI,TI ; N N
ent-PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 298.15 +GHSERSI; 3.6000E+03 N
@@ a solubilidade do TI no dia considerada = COST
@@ parametros originais do sistema no COST
@@ ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,TI;0) 298.15 25000+GHSERTI;
3.60000E+03 N
@@ ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,TI;0) 298.15 80*T;
3.60000E+03 N
ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,TI;0) 298.15 V1+V2*T+GHSERTI;
3.60000E+03 N
ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,TI;0) 298.15 v6+v7*T; 3.60000E+03 N
    ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,TI;1) 298.15 V11+V12*T;
3.60000E+03 N
    ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,TI;2) 298.15 V16+V17*T;
3.60000E+03 N
@@ ent-PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,TI;3) 298.15 V21+V22*T;
3.60000E+03 N
am-p-des DIAMOND_A4 major 1 SI ...,
@@=====
go PAR
CREATE_NEW_STORE_FILE TISIPAR.PAR
@@ fase DIA-----
s-o-V 1 +25000 0
s-o-v 2 -0.0 0
s-o-v 6 +10000 0
s-o-v 7 +80 0

```

```

s-o-v 11 +10000 0
s-o-v 12 -1.2 0
s-o-v 16 +10000 0
s-o-V 17 -1.2 0
@@s-o-v 21 +10000 0
@@s-o-v 22 -1.2 0
@@ fase HCP-----
s-o-v 51 +49200 0
s-o-v 52 -20.8 0
s-o-v 53 -302731.04 0
s-o-v 54 +69.08469 0
s-o-v 55 +25025.35 0
s-o-v 56 -2.00203 0
s-o-v 57 +83940.65 0
s-o-v 58 -6.71526 0
@@ fase BCC-----
s-o-v 61 +47000 0
s-o-v 62 -22.5 0
s-o-v 63 -275629.1 0
s-o-v 64 +42.5094 0
s-o-v 65 +25025.35 0
s-o-v 66 -2.00203 0
s-o-v 67 +83940.65 0
s-o-v 68 -6.71526 0
COMP TISIPOP.POP,,,
S-O-C Y Y ,,,,,
opt 10,
@@rescale
@@ entrar no módulo EDIT_EXPERIMENT
ED_EXP
@@ Ler dados experimentais gravados
READ 1
@@ Selecciona o equilíbrio com erro
SELECT_EQUILIBRIUM 7

```

```

@@ Calcula-se o equilibrio individualmente
COMPUTE_EQUILIBRIUM
C_EQ
@@ Se o erro persistir, determinar os valores padrão automaticamente
SET_ALL_START_VALUES ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
@@ Calcula-se o equilibrio individualmente
C_E
C_E
@@ Repete-se a operação para cada equilíbrio com erro
@@ Depois calcula-se todos os equilíbrios de maneira conjunta
@@ Selecciona-se o equilíbrio de menor número
@@ O TC irá calcular a partir dele
SEL 7
@@ Calcula-se todos os equilíbrios
COMPUTE_ALL_EQUILIBRIUM
@@ Salvar estas etapas
SAVE
@@ Retornar ao módulo PARROT
BACK
@@ Realizar a otimização novamente
OPT 0
@@ Se algum equilíbrio continuar com erros atribuir peso zero
ED_EXP
READ 1
SET_WEI 0 7
SAVE
BACK
opt 100,
l-r,,
file TI-SIVs.txt
l-r
c
file TI-SIVsfull.txt
@@=====

```

go p-3
 d-c,,,
 s-c
 p=1e5 n=1 t=2000 w(si)=0.1
 l-c
 c-e
 c-e
 c-e
 c-e
 c-e
 c-e
 c-e
 s-a-v 1 w(si) 0 1,,,
 s-a-v 2 t 0 3000,,,
 map
 post
 s-d-a x w-p si
 s-d-a y t-c
 s-s-s x n 0 100
 s-s-s y n 0 2500
 s-raster-status y,,
 a-l-t 5 500 y,,,
 a-l-t 20 370 y,,,
 a-l-t 30 250 y,,,
 a-l-t 35 500 y,,,
 a-l-t 40 600 y,,,
 a-l-t 60 2000 y,,,
 a-l-t 5 1000 y,,,
 a-l-t 0 1100 y,,,
 a-l-t 6 1250 y,,,
 a-l-t 5 1500 y,,,
 a-l-t 60 500 y,,,
 a-l-t 26 1160 y,,,
 a-l-t 56 1410 y,,

```

a-l-t 80 1350 y,,,
a-l-t 40 1500 y,,,
a-l-t 11 1370 y,,,
a-l-t 40 1670 y,,,
a-l-t 20 1800 y,,,
a-l-t 30 2000 y,,,
a-l-t 100 1000 y,,,
a-l-t 0 650 y,,,
append y TISIEXP
0
1
@@ plota diagrama
plot
@@=====
@@ plotar atividade SI 2773K
back
go p-3
d-c,,,,,,,,
s-c
p=1e5 n=1 t=2773 x(SI)=0.5
l-c
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
s-a-v 1 x(SI) 0 1,,,
step,,,
post
@@ escala em mole-fraction Si e T celcius
s-d-a x M-F SI
s-d-a y ac(SI)

```

```

@@ linhas no grafico
s-raster-status y,,,
@@ abrir arquivo exp
@@set-inter
append y TISIEXPATIVIDADE
0
1
@@ plota atividade
plot file
@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file no janela
@@ do diagrama
@@ cancelar janela de arquivos, TC continua rodando para plotar próximo
@@ diagrama
@@=====
@@ plotar SiRICHSIDE
back
go p-3
d-c,,,
s-c
p=1e5 n=1 t=1500 w(si)=0.99
l-c
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
c-e
s-a-v 1 w(si) 0.9 1,,,
s-a-v 2 t 1000 2000,,,
map
post
@@ escala em %peso Si e T celcius
s-d-a x w-p si

```

```

s-d-a y t-c
@@set-inter
s-s-s x n 98 100
s-s-s y n 1200 1450
@@ linhas no grafico
s-raster-status y,,,
a-l-t 98.5 1250 y,,,
a-l-t 99 1350 y,,,
a-l-t 98.25 1425 y,,,
a-l-t 100 1300 y,,,
a-l-t 100 1350 y,,,
@@ abrir arquivo exp
@@set-inter
append y TISIEXPSIRICH
0
1
@@ plota si rich side
plot file
@@ não salvar na janela de arquivos, salvar pelo save as bmp file no janela
@@ do diagrama
@@ permite ao usuário digitar as proximas etapas manualmente
set-inter

```

8.7 Apêndice G – Descrição de Fases com Sub-Redes

Na descrição de um composto genérico do tipo A_xB_y considerou-se dois sub-reticulados p e q, com número de sítios x e y respectivamente.

8.7.1 Apêndice G1 – Composto Estequiométrico

Se o composto é estequiométrico (sem solubilidade), a descrição deste no TCM é dada pelas seguintes linhas de comando (as linhas com os símbolos “@@”

no início são linhas de comentários, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa):

```

@@ inserir fase com sub-reticulados e número de sítios por sub-reticulado
ENTER_PHASE AXBY , 2 X Y
@@ indicar componentes presentes no sub-reticulado
@@ o símbolo ";" separa sub-reticulados diferentes
A ; B ; N N
@@ indicar F(T) do tipo  $A+BT+C\ln(T)+DT^2+ET^{-1}$ 
@@ T1 e T2 são os extremos de temperatura onde é válida a F(T)
@@ GHSERA e GHSERB são as funções energia livre de A e B
@@ a função GHSER é ponderada pela estequiometria
@@ o símbolo ":" separa sub-reticulados diferentes
ENTER_PARAMETER G(AXBY,A:B;0) T1
F(T)+X*GHSERA+Y*GHSERB; T2 N

```

8.7.2 Apêndice G2 – Composto Não Estequiométrico

Para compostos não estequiométricos (com solubilidade ou com lacunas), a descrição torna-se mais complexa, sendo necessária a indicação de quais dos elementos estão presentes em cada sub-reticulado e sítio, assim como um função L(T) específica para a solubilidade (parâmetro de excesso L do polinômio de RK, ver item 2.3.2.1.1.2.1 *Polinômio de Redlich-Kister*). É necessário, ao final, indicar qual elemento é majoritário em cada sítio usando o comando AMEND_PHASE_DESCRIPTION.

A descrição de um composto não estequiométrico no TCM é dada pelas seguintes linhas de comando (as linhas com os símbolos "@" no início são linhas de comentários, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa):

```

@@ inserir fase com sub-reticulados e número de sítios por sub-reticulado
ENTER_PHASE AXBY , 2 X Y
@@ indicar componentes presentes no sub-reticulado
@@ o símbolo ";" separa sub-reticulados diferentes

```

A,B ; A,B ; N N
 @@ indicar $F(T)$ do tipo $A+BT+C\ln(T)+DT^2+ET^{-1}$
 @@ T_1 e T_2 são os extremos de temperatura onde é válida a $F(T)$
 @@ GHSERA e GHSERB são as funções energia livre de A e B
 @@ a função GHSEr é ponderada pela estequiometria
 @@ o símbolo “.” separa sub-reticulados diferentes
 ENTER_PARAMETER G(AXBY,A:A;0) T_1
 $F_{AA}(T)+(X+Y)*GHSERA$; T_2 N
 ENTER_PARAMETER G(AXBY,B:B;0) T_1
 $F_{BB}(T)+(X+Y)*GHSERB$; T_2 N
 ENTER_PARAMETER G(AXBY,A:B;0) T_1
 $F_{AB}(T)+X*GHSERA+Y*GHSERB$; T_2 N
 ENTER_PARAMETER G(AXBY,B:A;0) T_1
 $F_{BA}(T)+Y*GHSERA+X*GHSERB$; T_2 N
 @@ indicar solubilidade
 @@ o “0” indica o grau do parâmetro
 ENTER_PARAMETER L(AXBY,A,B:B,A;0) T_1
 $L_0(T)$; T_2 N
 @@ indicar elemento majoritário nos sub-retuiculados
 AMEND_PHASE_DESCRIPTION AXBY MAJOR 1 A B

8.7.3 Apêndice G3 – Composto Não Estequiométrico com Número de Sub-Reticulados Maior que Número de Elementos

Em certos casos, é necessário se aplicar um número de sub-reticulados ainda maior que o número de elementos presentes, ou seja, um composto A_xB_y possuindo sub-reticulados p, q e r com sítios x, y e z. Não necessariamente todos os sub-reticulados possuem solubilidades, podendo ter-se algum com composição fixa.

De forma a se exemplificar como um composto deste fora descrito neste trabalho, tem-se aqui a descrição no TCM de um composto sem solubilidade no sub-reticulado r. A descrição é dada pelas seguintes linhas de comando (as linhas com os símbolos “@@” no início são linhas de comentários, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa):

@@ inserir fase com sub-reticulados e número de sítios por sub-reticulado

ENTER_PHASE AXBY , 3 X Y Z

@@ indicar componentes presentes no sub-reticulado

@@ o símbolo “;” separa sub-reticulados diferentes

@@ solubilidade presente nos sub-reticulados p e q apenas

A,B ; A,B ; A ; N N

@@ indicar $F(T)$ do tipo $A+BT+C\ln(T)+DT^2+ET^{-1}$

@@ T_1 e T_2 são os extremos de temperatura onde é válida a $F(T)$

@@ GHSERA e GHSERB são as funções energia livre de A e B

@@ a função GHSER é ponderada pela estequiometria

@@ o símbolo “.” separa sub-reticulados diferentes

ENTER_PARAMETER G(AXBY,A:A:B;0) T_1

$F_{AAB}(T)+(X+Y)*GHSERA+Z*GHSERB$; T_2 N

ENTER_PARAMETER G(AXBY,A:B:A;0) T_1

$F_{ABB}(T)+(X+Z)*GHSERA+Y*GHSERB$; T_2 N

ENTER_PARAMETER G(AXBY,A:B:A;0) T_1

$F_{BAA}(T)+(Y+Z)*GHSERA+X*GHSERB$; T_2 N

ENTER_PARAMETER G(AXBY,A:A:B;0) T_1

$F_{AAA}(T)+(X+Y+Z)*GHSERA$; T_2 N

@@ indicar solubilidade

@@ o “0” indica o grau do parâmetro

ENTER_PARAMETER L(AXBY,A,B:B:A;0) T_1

$L_{0A,B:B:A}(T)$; T_2 N

ENTER_PARAMETER L(AXBY,B:A,B:A;0) 298.15

$L_{0B,A,B:A}(T)$; T_2 N

ENTER_PARAMETER L(AXBY,A:A,B:A;0) T_1

$L_{0A:A,B:A}(T)$; T_2 N

ENTER_PARAMETER L(AXBY,B,A:A:A;0) T_1

$L_{0B,A:A:A}(T)$; T_2 N

@@ indicar elemento majoritário nos sub-retuiculados

AMEND_PHASE_DESCRIPTION AXBY MAJOR 1 A B A , , , , ,

8.8 Apêndice H – Arquivos EXP Utilizados para Comparação de Dados

As linhas com os símbolos "\$" no início são linhas de comentários ou comandos não utilizados na otimização, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa. Alguns comandos estão abreviados. Devido ao grande número de linhas, as explicações dos comandos não foram colocadas aqui como nos apêndices A, B e D.

Estabeleceu-se um padrão de símbolos e cores, de tal forma que, independente do diagrama, as representações das transformações, invariantes e solubilidades serão sempre representadas da mesma maneira.

8.8.1 Apêndice H1 – Arquivos EXP do Sistema Si – Al

Os itens 8.8.1.1 a 8.8.1.4 mostram os arquivos EXP para se plotar o sistema Si – Al inteiro, no lado rico em Al, no lado rico em Si e a atividade de Al a 1800K.

8.8.1.1 Apêndice H1A – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Sistema Inteiro

```
$
$ EXP ALSI 20/07/10
$
PROLOG 1
XSCALE      0.000      100.000
YSCALE      0.000      1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH     11.5000
YLENGTH     11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
```

\$

\$ DADOS EXPERIMENTAIS

\$

color 6

CLIP OF

1.1 0.70 MNAS6'Eutetico [30]

color 10

1.1 0.50 MNAS2'Fusões [30]

color 4

1.1 0.90 MNAS9'Liquidus [35]

color 2

1.1 0.30 MNAS1'Lado Rico em Al [35]

color 8

1.1 0.00 MNAS10'Lado Rico em Si [35]

CLIP ON

\$ eutético

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS6;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

12.6 577

5.0 577

20.0 577

30.0 577

40.0 577

50.0 577

60.0 577

70.0 577

80.0 577

90.0 577

BLOCKEND

\$ fusão

color 10

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS2;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

0.000 660.452

100.0 1414.00

BLOCKEND

\$ liquidus

color 4

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS9;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

2.07254 645

4.14201 631

6.20843 617

8.27179 600

10.3321 584

20.5882 667

40.8759 877

60.8696 1077

80.5755 1277

BLOCKEND

\$Lado rico em Al

color 2

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS1;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

2.07392E-01 357

4.14753E-01 417

6.22084E-01 467

8.29384E-01 497

1.03665E-00 517

1.24389E-00 547

1.45110E-00 567

2.07392E-01 662

4.14753E-01 647

6.22084E-01 617

8.29384E-01 607

1.03665E-00 602

1.24389E-00 587

```

1.45110E-00    582
BLOCKEND
$ Lado rico em Si
color 8
BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS10;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
9.99518E+01    927
9.99036E+01    1047
9.98553E+01    1137
9.99518E+01    1387
9.99036E+01    1367
9.98553E+01    1347
BLOCKEND

```

8.8.1.2 Apêndice H1B – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Lado Rico em Al

```

$
$ EXP ALSI – lado rico em Al 20/07/10
$
PROLOG 1
XSCALE    0.000    100.000
YSCALE    0.000    1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH    11.5000
YLENGTH    11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS EXPERIMENTAIS

```

\$

color 2

CLIP OF

1.1 0.30 MNAS1'Lado Rico em Al [35]

color 10

1.1 0.50 MNAS2'Fusão AL [30]

color 6

1.1 0.70 MNAS6'Pat. Eutético [30]

CLIP ON

\$Lado rico em Al

color 2

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS1;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

2.07392E-01 357

4.14753E-01 417

6.22084E-01 467

8.29384E-01 497

1.03665E-00 517

1.24389E-00 547

1.45110E-00 567

2.07392E-01 662

4.14753E-01 647

6.22084E-01 617

8.29384E-01 607

1.03665E-00 602

1.24389E-00 587

1.45110E-00 582

BLOCKEND

\$ eutético

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS6;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

1.5 577

2.0 577

```

2.5    577
BLOCKEND
$ fusão
color 10
BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS2;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
0.000    660.452
BLOCKEND

```

8.8.1.3 Apêndice H1C – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para o Lado Rico em Si

```

$
$ EXP ALSI – lado rico em Si 20/07/10
$
PROLOG 1
XSCALE    0.000    100.000
YSCALE    0.000    1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH    11.5000
YLENGTH    11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS EXPERIMENTAIS
$
color 8
CLIP OF
1.1 0.00 MNAS10'Lado Rico em Si [35]
color 6

```

1.1 0.70 MNAS6'Pat. Eutético [30]

color 10

1.1 0.50 MNAS2'Fusão SI [30]

CLIP ON

\$ Lado Rico em Si

color 8

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS10;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

9.99518E+01	927
9.99036E+01	1047
9.98553E+01	1137
9.99518E+01	1387
9.99036E+01	1367
9.98553E+01	1347

BLOCKEND

\$ eutético

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS6;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

95.5	577
96.5	577
97.5	577
98.5	577
99.5	577

BLOCKEND

\$ fusão

color 10

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS2;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

100.0	1414.00
-------	---------

BLOCKEND

8.8.1.4 Apêndice H1D – Arquivo EXP do Sistema Si – Al para a Atividade de Al a 1800K

```

$
$ EXP ALSI – atividade de Al a 1800K 20/07/10
$
PROLOG 1
XSCALE    0.000    100.000
YSCALE    0.000    1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH   11.5000
YLENGTH   11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS DE ATIVIDADE
$
color 2
CLIP OF
1.1 0.50 MNAS7'Atividade Al 1800K [33]
CLIP ON
$ ATIVIDADE
color 2
BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS7;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(AL) and ACR(AL)
5.10024E-01  2.66161E-04
5.34989E-01  2.87473E-04
5.59904E-01  3.08777E-04
5.84769E-01  3.29926E-04
6.09584E-01  3.50805E-04
6.34350E-01  3.71337E-04

```

6.59067E-01	3.91480E-04
6.83735E-01	4.11231E-04
7.08353E-01	4.30617E-04
7.32922E-01	4.49693E-04
7.57443E-01	4.68533E-04
7.81915E-01	4.87219E-04
8.06339E-01	5.05834E-04
8.30714E-01	5.24447E-04
8.55041E-01	5.43099E-04
8.79320E-01	5.61795E-04
9.03552E-01	5.80479E-04
9.27735E-01	5.99027E-04
9.51871E-01	6.17221E-04
9.75959E-01	6.34736E-04
1.00000E+00	6.51123E-04
5.10024E-01	2.66161E-04
4.85009E-01	2.45012E-04
4.59943E-01	2.24216E-04
4.34828E-01	2.03968E-04
4.09662E-01	1.84457E-04
3.84445E-01	1.65860E-04
3.59177E-01	1.48326E-04
3.33858E-01	1.31976E-04
3.08488E-01	1.16889E-04
2.83067E-01	1.03106E-04
2.57594E-01	9.06264E-05
2.32070E-01	7.94088E-05
2.06493E-01	6.93728E-05
1.80865E-01	6.03986E-05
1.55185E-01	5.23228E-05
1.29452E-01	4.49275E-05
1.03667E-01	3.79142E-05
7.78298E-02	3.08512E-05
5.19395E-02	2.30693E-05

```

2.59963E-02  1.34514E-05
2.60229E-07  1.64118E-10
BLOCKEND

```

8.8.2 Apêndice H2 – Arquivo EXP do Sistema Si - Cr

Os itens 8.8.2.1 a 8.8.2.3 mostram os arquivos EXP para se plotar o sistema Si – Cr inteiro, no lado rico em Si e a atividade de Si a 2500K.

8.8.2.1 Apêndice H2A – Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para o Sistema Inteiro

```

$
$ EXP CRSI 17/08/10
$
PROLOG 1
XSCALE    0.000    100.000
YSCALE    0.000    1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH   11.5000
YLENGTH   11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS EXPERIMENTAIS
$
CLIP OF
color 6
1.1 0.80 MNAS6'Eutetico[38]
1.1 0.60 MNAS7'Peritético[38]

```

1.1 0.70 MNAS8'Eutetoide[38]

color 10

1.1 0.40 MNAS4'Transf. Fase Cr5Si3[38]

1.1 0.50 MNAS2'Fusoes[38]

color 8

1.1 0.0 MNAS10'Solub. no Si (coef. part. [31][32])

color 4

1.1 0.90 MNAS9'Liquidus[38]

color 2

1.1 0.30 MNAS1'Solidus Cr[38]

1.1 0.20 MNAS5'Solvus Cr[38]

color 3

1.1 0.10 MNAS3'Solub. Internet.[38]

CLIP ON

\$ eutéticos

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS6;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

9.95 1699

7.60 1699

14.87 1699

42.19 1407

35.00 1407

51.36 1407

75.84 1323

53.21 1323

BLOCKEND

\$ peritéticos

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS7;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

17.98 1659

25.02 1659

24.25 1659

39.36 1425

35.00 1425

24.42 1425

BLOCKEND

\$ eutetoide

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS8;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

24.42 1501

17.72 1501

BLOCKEND

\$ transf fase

color 10

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS4;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

35.35 1509

24.39 1509

24.42 1509

BLOCKEND

\$ solubilidade no SI

color 8

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS10;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

99.999758 1323

BLOCKEND

\$ fusões

color 10

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS2;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

0 1907

15.93 1774

51.82 1441

100.0 1414.00

BLOCKEND

\$ liquidus

color 4

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS9;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

4.29 1850

6.1 1800

8.44 1750

11.86 1750

20.45 1750

22.77 1700

27.04 1650

30.26 1600

32.93 1550

36.41 1500

38.59 1450

47.09 1433

64.22 1400

71.47 1350

81.69 1350

93.08 1400

BLOCKEND

\$solidus CR

color 2

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS1;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

3.41 1850

4.74 1800

5.64 1750

BLOCKEND

\$ solvus CR

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS5;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

3.41 1250

5.19 1450

```

7.03      1650
BLOCKEND
$ solubs internet.
color 3
BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS3;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
14.43      1100
14.96      1650
14.96      1750
17.64      1700
18.19      1550
16.01      1100
17.09      1450
51.27      1400
52.14      1050
53.01      1400
53.89      1350
52.14      1050
53.01      1300
BLOCKEND

```

8.8.2.2 Apêndice H2B – Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para o Lado Rico em Si

```

$
$ EXP CRSI 22/09/10
$
PROLOG 1
XSCALE    0.000    100.000
YSCALE    0.000    1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH   11.5000

```

```

YLENGTH      11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS EXPERIMENTAIS
$
CLIP OF
color 8
1.1 0.0 MNAS10'Solub. no Si (coef. part. [31][32])
color 6
1.1 0.80 MNAS6'Eutetico[38]
Color 10
1.1 0.50 MNAS2'Fusão SI[38]
CLIP ON
$ Solub. no Si
color 8
BLOCK X=C1; Y=C2;      GOC=C4,WAS10;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
    99.999758 1323
BLOCKEND
$ patamar
color 6
BLOCK X=C1; Y=C2;      GOC=C4,WAS6;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
    99.81      1323
    99.83      1323
    99.85      1323
BLOCKEND
$ fusão
color 10
BLOCK X=C1; Y=C2;      GOC=C4,WAS2;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

```

100.0 1414.00
BLOCKEND

8.8.2.3 Apêndice H2C – Arquivo EXP do Sistema Si – Cr para a Atividade de Si a 2500K

```
$
$ EXP CRSI 21/09/10
$
PROLOG 1
XSCALE 0.000 100.000
YSCALE 0.000 1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH 11.5000
YLENGTH 11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS DE ATIVIDADE
$
color 2
CLIP OF
1.1 0.50 MNAS7'Atividade Si 2500K[33]
CLIP ON
$ ATIVIDADE
color 2
BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS7;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(SI) and ACR(SI)
1.84978E-03 1.74812E-08
4.70927E-02 7.45872E-07
```

9.04899E-02	2.26400E-06
1.32152E-01	4.95812E-06
1.72181E-01	9.25308E-06
2.10671E-01	1.55739E-05
2.47710E-01	2.43052E-05
2.83377E-01	3.57561E-05
3.17748E-01	5.01331E-05
3.50892E-01	6.75264E-05
3.82873E-01	8.79073E-05
4.13752E-01	1.11136E-04
4.43585E-01	1.36977E-04
4.72424E-01	1.65121E-04
5.00317E-01	1.95206E-04
5.27311E-01	2.26840E-04
5.53449E-01	2.59621E-04
5.78770E-01	2.93152E-04
6.03312E-01	3.27060E-04
6.27111E-01	3.61000E-04
6.50199E-01	3.94665E-04
6.72609E-01	4.27787E-04
6.94369E-01	4.60141E-04
7.15508E-01	4.91543E-04
7.36052E-01	5.21847E-04
7.56025E-01	5.50943E-04
7.75451E-01	5.78755E-04
7.94353E-01	6.05234E-04
8.12750E-01	6.30357E-04
8.30664E-01	6.54119E-04
8.48112E-01	6.76535E-04
8.65113E-01	6.97634E-04
8.81684E-01	7.17455E-04
8.97840E-01	7.36046E-04
9.13598E-01	7.53461E-04
9.28972E-01	7.69758E-04

```

9.43975E-01  7.85000E-04
9.58621E-01  7.99248E-04
9.72923E-01  8.12567E-04
9.86892E-01  8.25018E-04
1.00000E+00  8.36211E-04
BLOCKEND

```

8.8.3 Apêndice H3 – Arquivo EXP do Sistema Si - Ti

Os itens 8.8.3.1 a 8.8.3.3 mostram os arquivos EXP para se plotar o sistema Si – Ti inteiro, no lado rico em Si e a atividade de Si a 2773K.

8.8.3.1 Apêndice H3A – Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para o Sistema Inteiro

```

$
$ EXP CRSI 17/08/10
$
PROLOG 1
XSCALE    0.000    100.000
YSCALE    0.000    1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH   11.5000
YLENGTH   11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS EXPERIMENTAIS
$
CLIP OF

```

color 6

1.1 0.80 MNAS6'Eutetico[45]

1.1 0.70 MNAS8'Eutetoide/Peritetoide[45]

1.1 0.60 MNAS7'Peritetico[45]

color 10

1.1 0.40 MNAS4'Transf. Fase TI[45]

1.1 0.50 MNAS2'Congruentes[45]

color 8

1.1 0.0 MNAS10'Solub. no Si (coef. part. [31][32])

color 4

1.1 0.90 MNAS9'Liquidus[45]

color 2

1.1 0.30 MNAS1'Solidus Ti[45]

1.1 0.20 MNAS5'Solvus Ti[45]

color 3

1.1 0.10 MNAS3'Solub. Ti₅Si₃[45]

CLIP ON

\$ eutetico

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS6;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

3.0 1340

8.1 1340

24.1 1340

36.8 1475

50.5 1475

53.9 1475

53.9 1332

72.1 1332

BLOCKEND

\$ peritetico

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS7;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

28 1920

31.8 1920

35.7 1920

31.8 1572

36.8 1572

46.7 1572

BLOCKEND

\$ eutetoide

color 6

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS8;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

0.5 846

1.1 846

16.3 846

2.5 1170

16.3 1170

24.9 1170

BLOCKEND

\$ transf fase

color 10

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS4;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

0 883

BLOCKEND

\$ solubilidade no SI

color 8

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS10;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

99.999721 1332

BLOCKEND

\$ fusões

color 10

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS2;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

0 1668

27.2 2121

53.9 1485

100 1414

BLOCKEND

\$ liquidus

color 4

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS9;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

1.9 1605

5.3 1500

11.1 1605

14.7 1779

19.8 2000

31.8 2000

42.4 1779

63.5 1442

86.4 1419

BLOCKEND

\$solidus TI

color 2

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS1;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

1.1 1500

1.9 1395

BLOCKEND

\$ solvus TI

color 2

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C4,WAS5;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T

1.1 1000

BLOCKEND

\$ solubs intermet.

color 3

```

BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS3;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
    25.3  1605
    25.9  1779
    26.4  2000
    28    1779
    27.2  1605
    26.4  1000
    25.3  1000
BLOCKEND

```

8.8.3.2 Apêndice H3B – Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para o Lado Rico em Si

```

$
$ EXP TISI 12/10/10
$
PROLOG 1
XSCALE    0.000    100.000
YSCALE    0.000    1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH    11.5000
YLENGTH    11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS EXPERIMENTAIS
$
CLIP OF
color 8
1.1 0.0 MNAS10'Solub. no Si (coef. part. [31][32])

```

```

color 6
1.1 0.80 MNAS6'Eutetico [45]
Color 10
1.1 0.50 MNAS2'Fusão Si [45]
CLIP ON
$ Solub. no Si
color 8
BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS10;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
    99.999721 1332
BLOCKEND
$ patamar
color 6
BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS6;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
    98.25    1332
    99.00    1332
    99.75    1332
BLOCKEND
$ fusão
color 10
BLOCK X=C1; Y=C2;    GOC=C4,WAS2;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : W-P(SI) and T
    100.0    1414.00
BLOCKEND

```

8.8.3.3 Apêndice H3C – Arquivo EXP do Sistema Si – Ti para a Atividade de Si a 2773K

```

$
$ EXP TISI 21/09/10
$
PROLOG 1

```

```

XSCALE      0.000      100.000
YSCALE      0.000      1500.00
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH      11.5000
YLENGTH      11.5000
TITLE
XTEXT WEIGHT_PERCENT SILICON
YTEXT TEMPERATURE_CELCIUS
DATASET 1
$
$ DADOS EXPERIMENTAIS
$
color 2
CLIP OF
1.1 0.50 MNAS7'Atividade Si 2773K[33]
CLIP ON
$ ATIVIDADE
color 2
BLOCK X=C1; Y=C2;      GOC=C4,WAS7;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(SI) and ACR(SI)
  1.70470E-04  1.28981E-10
  4.20472E-02  2.72554E-08
  8.24985E-02  5.54275E-08
  1.21596E-01  9.75935E-08
  1.59406E-01  1.69408E-07
  1.95992E-01  2.96283E-07
  2.31412E-01  5.21418E-07
  2.65721E-01  9.16833E-07
  2.98970E-01  1.59802E-06
  3.31208E-01  2.74144E-06
  3.62480E-01  4.60220E-06
  3.92829E-01  7.52694E-06
  4.22295E-01  1.19554E-05

```

4.50916E-01	1.84035E-05
4.78728E-01	2.74243E-05
5.05766E-01	3.95462E-05
5.32059E-01	5.51962E-05
5.57640E-01	7.46220E-05
5.82537E-01	9.78268E-05
6.06776E-01	1.24534E-04
6.30383E-01	1.54189E-04
6.53384E-01	1.86003E-04
6.75800E-01	2.19021E-04
6.97654E-01	2.52222E-04
7.18967E-01	2.84604E-04
7.39759E-01	3.15279E-04
7.60048E-01	3.43528E-04
7.79852E-01	3.68843E-04
7.99189E-01	3.90935E-04
8.18076E-01	4.09726E-04
8.36527E-01	4.25323E-04
8.54557E-01	4.37982E-04
8.72181E-01	4.48068E-04
8.89412E-01	4.56021E-04
9.06264E-01	4.62320E-04
9.22748E-01	4.67465E-04
9.38877E-01	4.71951E-04
9.54662E-01	4.76260E-04
9.70114E-01	4.80859E-04
9.85242E-01	4.86193E-04
9.92689E-01	4.89272E-04
1.00000E+00	4.92667E-04

BLOCKEND

8.9 Apêndice I – Resultados do Comando LIST_RESULTS

Os próximos apêndices mostram os resultados de uma otimização obtidos via comando LIST_RESULTS no TC.

As linhas com os símbolos “\$” no início são linhas de comentários ou comandos não utilizados na otimização, não sendo inseridas obrigatoriamente no programa.

8.9.1 Apêndice I1 – Resultados do Comando LIST_RESULTS do Sistema Si – AI

```
=====
OUTPUT FROM P A R R O T. DATE 2010.10.5 10:35: 4
=====
```

```
*** OPTIMIZATION ERROR. SUM OF SQUARES FAILS TO DECREASE ***
NUMBER OF ITERATIONS: 70
```

```
== OPTIMIZING CONDITIONS ==
```

```
RELATIVE STANDARD DEVIATIONS FOR EXPERIMENTS: Y
MINIMUM SAVE ON FILE: Y
ERROR FOR INEQUALITIES = 1.00000000E+00
RELATIVE STEP FOR CALCULATION OF DERIVATIVES = 1.00000000E-04
ARGUMENTS FOR SUBROUTINE VA05AD (HSL)
MAXFUN = 100 DMAX = 1.00000000E+02 H = 1.00000000E-04
ACC = (INITIAL SUM OF SQUARES) * 1.00000000E-03
```

```
== OPTIMIZING VARIABLES ==
```

```
AVAILABLE VARIABLES ARE V1 TO V00
```

VAR.	VALUE	START VALUE	SCALING FACTOR	REL.STAND.DEV
V1	-8.20008748E+03	1.00000000E+04	1.00000000E+04	6.07699309E+00
V2	-5.33008213E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	4.20032341E+01

V4	-2.66030080E+01	1.00000000E+04	1.00000000E+04	4.43649239E+00
V5	-2.38858177E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	2.49296095E+01
V7	-1.87897330E+03	1.00000000E+04	1.00000000E+04	9.65234217E+00
V8	5.60419474E-01	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	5.56794732E+01
V31	5.46064188E+03	1.00000000E+04	1.00000000E+04	5.96892220E+01
V32	-2.05482839E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	7.39191763E+01
V33	-1.92647072E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	3.60992446E+01
V34	3.11291589E+04	1.00000000E+04	1.00000000E+04	6.43251798E+00
V36	-1.13165086E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	2.49468337E+01
V38	2.50728432E-01	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	1.37577105E+01
V39	-2.16697633E-01	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	1.47747280E+01
V61	7.97454780E+03	1.00000000E+04	1.00000000E+04	6.73481072E+00
V62	3.77441718E-02	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	3.50791105E+01
V64	2.16317811E+04	1.00000000E+04	1.00000000E+04	1.18100138E+01
V65	-1.15136098E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	8.68527007E+00
V67	-1.97023740E+04	1.00000000E+04	1.00000000E+04	7.87227558E+00
V68	-1.02186085E-01	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	4.03875161E+00

NUMBER OF OPTIMIZING VARIABLES : 19

ALL OTHER VARIABLES ARE FIX WITH THE VALUE ZERO

THE SUM OF SQUARES HAS CHANGED FROM 6.47332262E+04 TO
1.31649828E+04

DEGREES OF FREEDOM 75. REDUCED SUM OF SQUARES 1.75533104E+02

Error occurred while calculating some equilibria, listing not reliable

SYMBOL	STATUS	VALUE/FUNCTION
--------	--------	----------------

1 R	80000000	8.3145100E+00
2 RTLNP	20000000	+R*T*LN(1E-05*P)
3 V1	48000000	-8.2000875E+03
4 V2	48000000	-5.3300821E+00
6 V4	48000000	-2.6603008E+01
7 V5	48000000	-2.3885818E+00
9 V7	48000000	-1.8789733E+03

10 V8 48000000 5.6041947E-01
 33 V31 48000000 5.4606419E+03
 34 V32 48000000 -2.0548284E+00
 35 V33 48000000 -1.9264707E+00
 36 V34 48000000 3.1129159E+04
 38 V36 48000000 -1.1316509E+00
 40 V38 48000000 2.5072843E-01
 41 V39 48000000 -2.1669763E-01
 63 V61 48000000 7.9745478E+03
 64 V62 48000000 3.7744172E-02
 66 V64 48000000 2.1631781E+04
 67 V65 48000000 -1.1513610E+00
 69 V67 48000000 -1.9702374E+04
 70 V68 48000000 -1.0218608E-01

103 GHSERAL 20000000

298.15<T< 700.00: -7976.15+137.071542*T-24.3671976*T*LN(T)
 -.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1)
 700.00<T< 933.60: -11276.24+223.02695*T-38.5844296*T*LN(T)
 +.018531982*T**2-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1)
 933.60<T< 2900.00: -11277.683+188.661987*T-31.748192*T*LN(T)
 -1.234264E+28*T**(-9)

104 GALLIQ 20000000

298.15<T< 933.60: +11005.553-11.840873*T+7.9401E-20*T**7+GHSERAL
 933.60<T< 2900.00: +10481.974-11.252014*T+1.234264E+28*T**(-

9)+GHSERAL

105 GHSERSI 20000000

298.15<T< 1687.00: -8162.609+137.227259*T-22.8317533*T*LN(T)
 -.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1)
 1687.00<T< 3600.00: -9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)
 -4.20369E+30*T**(-9)

106 GSILIQ 20000000

298.15<T< 1687.00: +50696.36-30.099439*T+2.09307E-21*T**7+GHSERSI
 1687.00<T< 3600.00: +49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-

9)+GHSERSI

107 GHFCCSI 20000000

$$298.15 < T < 1687.00: +42837.391 + 115.436859 * T - 22.8317533 * T * \ln(T) \\ - .001912904 * T^{**2} - 3.552E-09 * T^{**3} + 176667 * T^{**(-1)} \\ 1687.00 < T < 3600.00: +41542.358 + 145.481367 * T - 27.196 * T * \ln(T) \\ - 4.2037E+30 * T^{**(-9)}$$

108 UN_ASS 20000000

$$298.15 < T < 300.00: 0.0$$

LIQUID

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: AL,SI

$$G(\text{LIQUID}, \text{AL}; 0) - H_{298}(\text{FCC_A1}, \text{AL}; 0) = 298.15 < T < 2900.00: +GALLIQ \\ G(\text{LIQUID}, \text{SI}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = 298.15 < T < 3600.00: +GSILIQ \\ L(\text{LIQUID}, \text{AL}, \text{SI}; 0) = 298.15 < T < 2000.00: +V1 + V2 * T \\ L(\text{LIQUID}, \text{AL}, \text{SI}; 1) = 298.15 < T < 2000.00: +V4 + V5 * T \\ L(\text{LIQUID}, \text{AL}, \text{SI}; 2) = 298.15 < T < 2000.00: +V7 + V8 * T$$

DIAMOND_A4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: AL,SI

$$G(\text{DIAMOND_A4}, \text{AL}; 0) - H_{298}(\text{FCC_A1}, \text{AL}; 0) = \\ 298.15 < T < 3600.00: +V61 + V62 * T + GHSERAL \\ G(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = 298.15 < T < 3600.00: \\ +GHSESI \\ L(\text{DIAMOND_A4}, \text{AL}, \text{SI}; 1) = 298.15 < T < 3600.00: +V67 + V68 * T$$

FCC_A1

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: AL,SI

$$G(\text{FCC_A1}, \text{AL}; 0) - H_{298}(\text{FCC_A1}, \text{AL}; 0) = 298.15 < T < 2900.00: +GHSERAL \\ G(\text{FCC_A1}, \text{SI}; 0) - H_{298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = 0.0$$

$L(\text{FCC_A1,AL,SI};1) = 298.15 < T < 2900.00: +V34 + V36 * T * \ln(T)$
 $L(\text{FCC_A1,AL,SI};2) = 298.15 < T < 2900.00: +V38 * T + V39 * T * \ln(T)$

===== BLOCK NUMBER 1

Error occurred while calculating some equilibria, listing not reliable

8.9.2 Apêndice I2 – Resultados do Comando LIST_RESULTS do Sistema Si – Cr

=====

OUTPUT FROM P A R R O T. DATE 2010.10.6 18:52:4

=====

*** SUCCESSFUL OPTIMIZATION. ***

NUMBER OF ITERATIONS: 5

== OPTIMIZING CONDITIONS ==

RELATIVE STANDARD DEVIATIONS FOR EXPERIMENTS: Y

MINIMUM SAVE ON FILE: Y

ERROR FOR INEQUALITIES = 1.00000000E+00

RELATIVE STEP FOR CALCULATION OF DERIVATIVES = 1.00000000E-04

ARGUMENTS FOR SUBROUTINE VA05AD (HSL)

MAXFUN = 10 DMAX = 1.00000000E+02 H = 1.00000000E-04

ACC = (INITIAL SUM OF SQUARES) * 1.00000000E-03

== OPTIMIZING VARIABLES ==

AVAILABLE VARIABLES ARE V1 TO V00

VAR.	VALUE	START VALUE	SCALING FACTOR	REL.STAND.DEV
V1	1.00010000E+04	1.00000000E+04	1.00000000E+04	3.94526740E+06

V2 -1.20000000E+00 -1.20000000E+00 -1.20000000E+00 3.77716840E+06
V6 1.00010000E+04 1.00000000E+04 1.00000000E+04 5.71422725E+06
V7 -1.20000000E+00 -1.20000000E+00 -1.20000000E+00 3.90140789E+06

NUMBER OF OPTIMIZING VARIABLES : 4

ALL OTHER VARIABLES ARE FIX WITH THE VALUE ZERO

THE SUM OF SQUARES HAS CHANGED FROM 2.35780433E+04 TO
2.35780433E+04

DEGREES OF FREEDOM 81. REDUCED SUM OF SQUARES 2.91086954E+02

SYMBOL STATUS VALUE/FUNCTION

1 R 80000000 8.3145100E+00
2 RTLNP 20000000 +R*T*LN(1E-05*P)
3 V1 48000000 1.0001000E+04
4 V2 48000000 -1.2000000E+00
8 V6 48000000 1.0001000E+04
9 V7 48000000 -1.2000000E+00
103 GHSECR 20000000
298.15<T< 2180.00: -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)+.00189435*T**2
-1.47721E-06*T**3+139250*T*(-1)
2180.00<T< 6000.00: -34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T*(-9)
104 YCRLIQ 24000000 0.0
105 ZCRLIQ 20000000 +1*LN(XCRLIQ)
106 GPCRLIQ 20000000 +YCRLIQ*EXP(ZCRLIQ)
107 YCRBCC 20000000 +VCRBCC*EXP(-ECRBCC)
108 ZCRBCC 24000000 0.0
109 GPCRBC 20000000 +YCRBCC*EXP(ZCRBCC)
110 GCRFCC 20000000 +7284+.163*T+GHSECR
111 XCRLIQ 20000000 +1*EXP(.8*DCRLIQ)-1
112 VCRBCC 20000000 +7.188E-06*EXP(ACRBCC)
113 ECRBCC 24000000 0.0
114 ACRLIQ 20000000 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2
115 VCRLIQ 20000000 +7.653E-06*EXP(ACRLIQ)
116 DCRLIQ 20000000 +1*LN(BCRLIQ)

117 ACRBCC 20000000 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2
 118 DCRBCC 20000000 +1*LN(BCRBCC)
 119 XCRBCC 20000000 +1*EXP(.8*DCRBCC)-1
 120 BCRLIQ 20000000 +1+4.65E-11*P
 121 BCRBCC 20000000 +1+2.6E-11*P
 122 GHSERSI 20000000
 298.15<T< 1687.00: -8162.609+137.227259*T-22.8317533*T*LN(T)
 -.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1)
 1687.00<T< 3600.00: -9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)
 -4.20369E+30*T**(-9)
 123 GSILIQ 20000000
 298.15<T< 1687.00: +50696.36-30.099439*T+2.09307E-21*T**7+GHSERSI
 1687.00<T< 3600.00: +49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI
 124 GSIBCC 20000000 +47000-22.5*T+GHSERSI
 125 UN_ASS 20000000
 298.15<T< 300.00: 0.0

LIQUID

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: CR,SI

G(LIQUID,CR;0)-H298(BCC_A2,CR;0) =

298.15<T< 2180.00: +24339.955-11.420225*T+2.37615E-21*T**7
 +GHSERCR+GPCRLIQ
 2180.00<T< 6000.00: +18409.36-8.563683*T+2.88526E+32*T**(-9)
 +GHSERCR+GPCRLIQ

G(LIQUID,SI;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) =

298.15<T< 1687.00: +50696.36-30.099439*T+2.09307E-21*T**7
 +GHSERSI
 1687.00<T< 3600.00: +49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)
 +GHSERSI

L(LIQUID,CR,SI;0) = -128000+21.23883*T

L(LIQUID,CR,SI;1) = -50016.61+14.31913*T

ACR5SI3

2 SUBLATTICES, SITES 5: 3

CONSTITUENTS: CR : SI

$$\begin{aligned} G(\text{ACR5SI3}, \text{CR:SI}; 0) - 5 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR}; 0) - 3 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = \\ -329102.726 + 1077.75585 * T - 182.578184 * T * \ln(T) - 0.02391968 * T^{**2} \\ - 2.31728 \text{E-} 06 * T^{**3} \end{aligned}$$

BCC_A2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

$$\begin{aligned} +1-.905299383 * \text{TAO}^{**}(-1) - .153008346 * \text{TAO}^{**3} - .00680037095 * \text{TAO}^{**9} \\ -.00153008346 * \text{TAO}^{**15} \end{aligned}$$

Magnetic function above Curie Temperature

$$\begin{aligned} -.0641731208 * \text{TAO}^{**}(-5) - .00203724193 * \text{TAO}^{**}(-15) \\ -4.27820805 \text{E-} 04 * \text{TAO}^{**}(-25) \end{aligned}$$

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: CR, SI : VA

$$G(\text{BCC_A2}, \text{CR:VA}; 0) - \text{H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR}; 0) = +\text{GHSERCR} + \text{GPCRBCC}$$

$$\text{TC}(\text{BCC_A2}, \text{CR:VA}; 0) = -311.5$$

$$\text{BMAGN}(\text{BCC_A2}, \text{CR:VA}; 0) = -.01$$

$$\begin{aligned} G(\text{BCC_A2}, \text{SI:VA}; 0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = \quad 298.15 < T < \quad 3600.00: \\ +\text{GSIBCC} \end{aligned}$$

$$\text{L}(\text{BCC_A2}, \text{CR, SI:VA}; 0) = -77309.9324 - 2.3832 * T$$

$$\text{L}(\text{BCC_A2}, \text{CR, SI:VA}; 1) = -53247.5616 + 13.5898 * T$$

BCR5SI3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 5: 3

CONSTITUENTS: CR, SI : CR, SI

$G(\text{BCR5SI3}, \text{CR}:\text{CR};0) - 8 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR};0) = +40000 + 8 * \text{GHSERCR}$
 $G(\text{BCR5SI3}, \text{SI}:\text{CR};0) - 3 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR};0) - 5 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI};0) = 0.0$
 $G(\text{BCR5SI3}, \text{CR}:\text{SI};0) - 5 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR};0) - 3 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI};0) =$
 $-277240.64 + 1048.67176 * T - 182.578184 * T * \ln(T) - 0.02391968 * T^{**2}$
 $-2.31728E-06 * T^{**3}$
 $G(\text{BCR5SI3}, \text{SI}:\text{SI};0) - 8 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI};0) = 0.0$
 $L(\text{BCR5SI3}, *: \text{CR}, \text{SI};0) = -4697.84363$

CR3SI

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 3: 1

CONSTITUENTS: CR, SI : CR, SI

$G(\text{CR3SI}, \text{CR}:\text{CR};0) - 4 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR};0) = +20000 + 10 * T + 4 * \text{GHSERCR}$
 $G(\text{CR3SI}, \text{SI}:\text{CR};0) - \text{H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR};0) - 3 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI};0) =$
 $+561830.369 - 61.07749 * T + \text{GHSERCR} + 3 * \text{GHSERSI}$
 $G(\text{CR3SI}, \text{CR}:\text{SI};0) - 3 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR};0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI};0) =$
 $-125904.402 + 5.14171 * T + 3 * \text{GHSERCR} + \text{GHSERSI}$
 $G(\text{CR3SI}, \text{SI}:\text{SI};0) - 4 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI};0) = +415925.967 - 65.93578 * T$
 $+4 * \text{GHSERSI}$
 $L(\text{CR3SI}, \text{CR}, \text{SI} : *:0) = -391881.445$

CRSI

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1

CONSTITUENTS: CR : SI

$G(\text{CRSI}, \text{CR}:\text{SI};0) - \text{H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR};0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI};0) = -83545.088$
 $+315.0996 * T - 51.62865 * T * \ln(T) - 0.00447355 * T^{**2} + 391330 * T^{**(-1)}$

CRSI2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 1: 2

CONSTITUENTS: CR, SI : CR, SI

$G(\text{CRSI2}, \text{CR}; \text{CR}; 0) - 3 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR}; 0) = +10000 - T + 3 * \text{GHSERCR}$
 $G(\text{CRSI2}, \text{SI}; \text{CR}; 0) - 2 \text{ H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR}; 0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) =$
 $+224822.024 - 27.60473 * T + 2 * \text{GHSERCR} + \text{GHSERSI}$
 $G(\text{CRSI2}, \text{CR}; \text{SI}; 0) - \text{H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR}; 0) - 2 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) =$
 $-100597.117 + 336.62707 * T - 57.865 * T * \ln(T) - 0.01323 * T^2 - 4.32E-07 * T^3$
 $G(\text{CRSI2}, \text{SI}; \text{SI}; 0) - 3 \text{ H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = +84524.9887 - 26.27506 * T$
 $+ 3 * \text{GHSERSI}$
 $L(\text{CRSI2}, \text{CR}, \text{SI}; 0) = 1535.4469$

DIAMOND_A4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: CR, SI

$G(\text{DIAMOND_A4}, \text{CR}; 0) - \text{H298}(\text{BCC_A2}, \text{CR}; 0) =$
 $298.15 < T < 3600.00: +V1 + V2 * T + \text{GHSERCR}$
 $G(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) - \text{H298}(\text{DIAMOND_A4}, \text{SI}; 0) = 298.15 < T < 3600.00:$
 $+ \text{GHSERSI}$
 $L(\text{DIAMOND_A4}, \text{CR}, \text{SI}; 0) = 298.15 < T < 3600.00: +V6 + V7 * T$

===== BLOCK NUMBER 1

4 T=1932	1 932.	24.	-0.3445	-1.4264E-02	
4 W(SI)=2.425E-1	0.2228	3.03E-03	-1.9685E-02	-6.494	*
5 T=1782	886.2	22.	-895.8	-40.22	*
5 W(SI)=2.442E-1	0.3988	3.05E-03	0.1546	50.64	*
6 T=1782	1288.	22.	-493.6	-22.16	*
6 W(SI)=2.442E-1	0.3185	3.05E-03	7.4312E-02	24.34	*
7 T=1698	1698.	21.	-0.4596	-2.1655E-02	
7 W(SI)=3.5E-1	0.2756	4.38E-03	-7.4352E-02	-16.99	*
8 T=1680	1044.	21.	-636.2	-30.30	*
8 W(SI)=4.219E-1	0.1346	5.27E-03	-0.2873	-54.47	*
9 T=1712	879.7	21.	-832.3	-38.89	*
9 W(SI)=5.182E-1	0.1520	6.48E-03	-0.3662	-56.53	*
5000 W(SI)=2.045E-1	0.2228	1.02E-02	1.8315E-02	1.791	

5000 T=2023	1932.	1.01E+02	-91.34	-0.9031	
5001 W(SI)=2.277E-1	0.2228	1.14E-02	-4.8848E-03	-0.4291	
5001 T=1973	1932.	99.	-41.34	-0.4191	
5002 W(SI)=2.704E-1	0.3988	1.35E-02	0.1284	9.496	*
5002 T=1923	886.2	96.	-1037.	-10.78	*
5003 W(SI)=3.026E-1	0.3988	1.51E-02	9.6190E-02	6.358	*
5003 T=1873	886.2	94.	-986.8	-10.54	*
5004 W(SI)=3.293E-1	0.3988	1.65E-02	6.9490E-02	4.220	
5004 T=1823	886.2	91.	-936.8	-10.28	*
5005 W(SI)=3.641E-1	0.2756	1.82E-02	-8.8452E-02	-4.859	
5005 T=1773	1698.	89.	-75.46	-0.8512	
5006 W(SI)=3.859E-1	0.2756	1.93E-02	-0.1103	-5.714	*
5006 T=1723	1698.	86.	-25.46	-0.2955	
5007 W(SI)=4.709E-1	0.1520	2.35E-02	-0.3189	-13.54	*
5007 T=1706	879.7	85.	-826.3	-9.687	*
5008 W(SI)=6.422E-1	0.1520	3.21E-02	-0.4902	-15.27	*
5008 T=1673	879.7	84.	-793.3	-9.483	*
5009 W(SI)=7.147E-1	0.1520	3.57E-02	-0.5627	-15.75	*
5009 T=1623	879.7	81.	-743.3	-9.159	*
5010 W(SI)=1.709E-1	0.3746	8.55E-03	0.2037	23.84	*
5010 T=1873	1288.	94.	-584.6	-6.242	*
5011 W(SI)=1.819E-1	0.3746	9.09E-03	0.1927	21.19	*
5011 T=1823	1288.	91.	-534.6	-5.865	*
5012 W(SI)=5.127E-1	0.3507	2.56E-02	-0.1620	-6.319	*
5012 T=1673	2660.	84.	987.5	11.80	*
5013 W(SI)=5.214E-1	0.3507	2.61E-02	-0.1707	-6.547	*
5013 T=1323	2660.	66.	1337.	20.22	*
5014 W(SI)=5.301E-1	0.1520	2.65E-02	-0.3781	-14.27	*
5014 T=1673	879.7	84.	-793.3	-9.483	*
5015 W(SI)=5.389E-1	0.1520	2.69E-02	-0.3869	-14.36	*
5015 T=1623	879.7	81.	-743.3	-9.159	*
5016 ACR(SI)=1.74812E-8	8.1522E-06	4.16E-07	8.1347E-06	19.55	*
5017 ACR(SI)=7.45872E-7	3.3892E-04	2.53E-05	3.3817E-04	13.39	*
5018 ACR(SI)=2.264E-6	1.0055E-03	9.40E-05	1.0032E-03	10.67	*

5019 ACR(SI)=4.95812E-6	2.1580E-03	2.34E-04	2.1531E-03	9.184	*
5020 ACR(SI)=9.25308E-6	3.9564E-03	4.77E-04	3.9471E-03	8.277	*
5021 ACR(SI)=1.55739E-5	6.5551E-03	8.50E-04	6.5395E-03	7.694	*
5022 ACR(SI)=2.43052E-5	1.0089E-02	1.38E-03	1.0065E-02	7.312	*
5023 ACR(SI)=3.57561E-5	1.4661E-02	2.07E-03	1.4626E-02	7.064	*
5024 ACR(SI)=5.01331E-5	2.0335E-02	2.93E-03	2.0285E-02	6.912	*
5025 ACR(SI)=6.75264E-5	2.7129E-02	3.96E-03	2.7061E-02	6.832	*
5026 ACR(SI)=8.79073E-5	3.5019E-02	5.13E-03	3.4931E-02	6.809	*
5027 ACR(SI)=1.11136E-4	4.3943E-02	6.41E-03	4.3832E-02	6.833	*
5028 ACR(SI)=1.36977E-4	5.3804E-02	7.78E-03	5.3667E-02	6.896	*
5029 ACR(SI)=1.65121E-4	6.4482E-02	9.20E-03	6.4317E-02	6.994	*
5030 ACR(SI)=1.95206E-4	7.5840E-02	1.06E-02	7.5645E-02	7.122	*
5031 ACR(SI)=2.2684E-4	8.7732E-02	1.20E-02	8.7505E-02	7.280	*
5032 ACR(SI)=2.59621E-4	0.1000	1.34E-02	9.9751E-02	7.464	*
5033 ACR(SI)=2.93152E-4	0.1125	1.46E-02	0.1122	7.674	*
5034 ACR(SI)=3.2706E-4	0.1252	1.58E-02	0.1248	7.910	*
5035 ACR(SI)=3.61E-4	0.1378	1.68E-02	0.1374	8.171	*
5036 ACR(SI)=3.94665E-4	0.1503	1.77E-02	0.1499	8.457	*
5037 ACR(SI)=4.27787E-4	0.1625	1.85E-02	0.1621	8.768	*
5038 ACR(SI)=4.60141E-4	0.1745	1.91E-02	0.1741	9.105	*
5039 ACR(SI)=4.91543E-4	0.1861	1.96E-02	0.1857	9.467	*
5040 ACR(SI)=5.21847E-4	0.1974	2.00E-02	0.1968	9.856	*
5041 ACR(SI)=5.50943E-4	0.2081	2.02E-02	0.2076	10.27	*
5042 ACR(SI)=5.78755E-4	0.2184	2.03E-02	0.2178	10.72	*
5043 ACR(SI)=6.05234E-4	0.2282	2.03E-02	0.2276	11.19	*
5044 ACR(SI)=6.30357E-4	0.2375	2.03E-02	0.2369	11.69	*
5045 ACR(SI)=6.54119E-4	0.2463	2.01E-02	0.2456	12.22	*
5046 ACR(SI)=6.76535E-4	0.2546	1.99E-02	0.2539	12.78	*
5047 ACR(SI)=6.97634E-4	0.2624	1.96E-02	0.2617	13.37	*
5048 ACR(SI)=7.17455E-4	0.2698	1.92E-02	0.2691	14.00	*
5049 ACR(SI)=7.36046E-4	0.2767	1.88E-02	0.2760	14.65	*
5050 ACR(SI)=7.53461E-4	0.2832	1.84E-02	0.2824	15.33	*
5051 ACR(SI)=7.69758E-4	0.2893	1.80E-02	0.2885	16.04	*
5052 ACR(SI)=7.85E-4	0.2950	1.75E-02	0.2942	16.78	*

5053 ACR(SI)=7.99248E-4	0.3003	1.71E-02	0.2995	17.55	*
5054 ACR(SI)=8.12567E-4	0.3053	1.66E-02	0.3045	18.34	*
5055 ACR(SI)=8.25018E-4	0.3099	1.61E-02	0.3091	19.15	*
5056 ACR(SI)=8.36211E-4	0.3141	1.57E-02	0.3133	19.94	*

8.9.3 Apêndice I3 – Resultados do Comando LIST_RESULTS do Sistema Si – Ti

```
=====
OUTPUT FROM P A R R O T. DATE 2010.10.12  14:27:31
=====
```

*** OPTIMIZATION ERROR. SUM OF SQUARES FAILS TO DECREASE ***

NUMBER OF ITERATIONS: 26

== OPTIMIZING CONDITIONS ==

RELATIVE STANDARD DEVIATIONS FOR EXPERIMENTS: Y

MINIMUM SAVE ON FILE: Y

ERROR FOR INEQUALITIES = 1.00000000E+00

RELATIVE STEP FOR CALCULATION OF DERIVATIVES = 1.00000000E-04

ARGUMENTS FOR SUBROUTINE VA05AD (HSL)

MAXFUN = 100 DMAX = 1.00000000E+02 H = 1.00000000E-04

ACC = (INITIAL SUM OF SQUARES) * 1.00000000E-03

== OPTIMIZING VARIABLES ==

AVAILABLE VARIABLES ARE V1 TO V00

VAR.	VALUE	START VALUE	SCALING FACTOR	REL.STAND.DEV
V1	2.50025000E+04	2.50000000E+04	2.50000000E+04	7.57846922E+05
V2	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.00000000E+03	6.95465188E+08
V6	1.00000000E+04	1.00000000E+04	1.00000000E+04	5.71602331E+08

V7	8.00000000E+01	8.00000000E+01	8.00000000E+01	1.42427950E+11
V11	1.00000000E+04	1.00000000E+04	1.00000000E+04	1.73202806E+08
V12	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	9.72966801E+10
V16	1.00000000E+04	1.00000000E+04	1.00000000E+04	8.07040484E+07
V17	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	-1.20000000E+00	2.30154847E+11
V51	4.92000000E+04	4.92000000E+04	4.92000000E+04	1.67343599E+04
V52	-2.08000000E+01	-2.08000000E+01	-2.08000000E+01	6.76861173E+04
V53	-3.02731040E+05	-3.02731040E+05	-3.02731040E+05	2.19258640E+03
V54	6.90846900E+01	6.90846900E+01	6.90846900E+01	1.45473008E+04
V55	2.50253500E+04	2.50253500E+04	2.50253500E+04	5.17892619E+04
V56	-2.00203000E+00	-2.00203000E+00	-2.00203000E+00	1.21900562E+04
V57	8.39406500E+04	8.39406500E+04	8.39406500E+04	2.27409863E+04
V58	-6.71593153E+00	-6.71526000E+00	-6.71526000E+00	1.88858852E+04
V61	4.70000000E+04	4.70000000E+04	4.70000000E+04	8.40292700E+03
V62	-2.25000000E+01	-2.25000000E+01	-2.25000000E+01	1.36481567E+04
V63	-2.75629100E+05	-2.75629100E+05	-2.75629100E+05	3.03696577E+03
V64	4.25094000E+01	4.25094000E+01	4.25094000E+01	1.02697884E+04
V65	2.50278525E+04	2.50253500E+04	2.50253500E+04	2.91371972E+04
V66	-2.00203000E+00	-2.00203000E+00	-2.00203000E+00	2.88356147E+04
V67	8.39406500E+04	8.39406500E+04	8.39406500E+04	4.53636336E+03
V68	-6.71526000E+00	-6.71526000E+00	-6.71526000E+00	1.14616098E+04

NUMBER OF OPTIMIZING VARIABLES : 24

ALL OTHER VARIABLES ARE FIX WITH THE VALUE ZERO

THE SUM OF SQUARES HAS CHANGED FROM 4.60046884E+06 TO
4.60683367E+06

DEGREES OF FREEDOM 51. REDUCED SUM OF SQUARES 9.03300719E+04

SYMBOL STATUS VALUE/FUNCTION

1 R	80000000	8.3145100E+00
2 RTLNP	20000000	+R*T*LN(1E-05*P)
3 V1	48000000	2.5002500E+04
8 V6	48000000	1.0000000E+04
9 V7	48000000	8.0000000E+01

13 V11 48000000 1.0000000E+04
 14 V12 48000000 -1.2000000E+00
 18 V16 48000000 1.0000000E+04
 19 V17 48000000 -1.2000000E+00
 53 V51 48000000 4.9200000E+04
 54 V52 48000000 -2.0800000E+01
 55 V53 48000000 -3.0273104E+05
 56 V54 48000000 6.9084690E+01
 57 V55 48000000 2.5025350E+04
 58 V56 48000000 -2.0020300E+00
 59 V57 48000000 8.3940650E+04
 60 V58 48000000 -6.7159315E+00
 63 V61 48000000 4.7000000E+04
 64 V62 48000000 -2.2500000E+01
 65 V63 48000000 -2.7562910E+05
 66 V64 48000000 4.2509400E+01
 67 V65 48000000 2.5027853E+04
 68 V66 48000000 -2.0020300E+00
 69 V67 48000000 8.3940650E+04
 70 V68 48000000 -6.7152600E+00

103 GHSERTI 20000000

298.15<T< 900.00: -8059.921+133.615208*T-23.9933*T*LN(T)
 -.0047777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1)
 900.00<T< 1155.00: -7811.815+132.988068*T-23.9887*T*LN(T)
 -.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3+42680*T**(-1)
 1155.00<T< 1941.00: +908.837+66.976538*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2
 +2.02715E-07*T**3-1477660*T**(-1)
 1941.00<T< 4000.00: -124526.786+638.806871*T-87.2182461*T*LN(T)
 +.008204849*T**2-3.04747E-07*T**3+36699805*T**(-1)

104 GLIQTl 20000000

298.15<T< 1300.00: +12194.415-6.980938*T+GHSERTI
 1300.00<T< 1941.00: +368610.36-2620.99904*T+357.005867*T*LN(T)
 -.155262855*T**2+1.2254402E-05*T**3-65556856*T**(-1)+GHSERTI
 1941.00<T< 6000.00: +104639.72-340.070171*T+40.9282461*T*LN(T)

$$-.008204849*T^{**2}+3.04747E-07*T^{**3}-36699805*T^{**}(-1)+GHSERTI$$

105 GHSERSI 20000000

$$298.15<T<1687.00: -8162.609+137.227259*T-22.8317533*T*LN(T)$$

$$-.001912904*T^{**2}-3.552E-09*T^{**3}+176667*T^{**}(-1)$$

$$1687.00<T<3600.00: -9457.642+167.281367*T-27.196*T*LN(T)$$

$$-4.20369E+30*T^{**}(-9)$$

106 GSILIQ 20000000

$$298.15<T<1687.00: +50696.36-30.099439*T+2.09307E-21*T^{**7}+GHSERSI$$

$$1687.00<T<3600.00: +49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T^{**}(-9)+GHSERSI$$

9)+GHSERSI

107 GBCCTI 20000000

$$298.15<T<1155.00: -1272.064+134.71418*T-25.5768*T*LN(T)$$

$$-6.63845E-04*T^{**2}-2.78803E-07*T^{**3}+7208*T^{**}(-1)$$

$$1155.00<T<1941.00: +6667.385+105.366379*T-22.3771*T*LN(T)$$

$$+.00121707*T^{**2}-8.4534E-07*T^{**3}-2002750*T^{**}(-1)$$

$$1941.00<T<4000.00: +26483.26-182.426471*T+19.0900905*T*LN(T)$$

$$-.02200832*T^{**2}+1.228863E-06*T^{**3}+1400501*T^{**}(-1)$$

108 UN_ASS 20000000

$$298.15<T<300.00: 0.0$$

LIQUID

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: SI,TI

$$G(\text{LIQUID},\text{SI};0)-H298(\text{DIAMOND_A4},\text{SI};0) =$$

$$298.15<T<1687.00: +50696.4-30.0994*T+2.09307E-21*T^{**7}+GHSERSI$$

$$1687.00<T<6000.00: +49828.2-29.5591*T+4.20369E+30*T^{**}(-9)+GHSERSI$$

$$G(\text{LIQUID},\text{TI};0)-H298(\text{HCP_A3},\text{TI};0) = +GLIQT$$

$$L(\text{LIQUID},\text{SI},\text{TI};0) = -255852.17+21.87411*T$$

$$L(\text{LIQUID},\text{SI},\text{TI};1) = +25025.35-2.00203*T$$

$$L(\text{LIQUID},\text{SI},\text{TI};2) = +83940.65-6.71526*T$$

BCC_A2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

$$+1-.905299383*TAO^{**}(-1)-.153008346*TAO^{**}3-.00680037095*TAO^{**}9$$

$$-.00153008346*TAO^{**}15$$

Magnetic function above Curie Temperature

$$-.0641731208*TAO^{**}(-5)-.00203724193*TAO^{**}(-15)$$

$$-4.27820805E-04*TAO^{**}(-25)$$

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: SI,TI : VA

$$G(BCC_A2,SI:VA;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +V61+V62*T+GHSERSI$$

$$G(BCC_A2,TI:VA;0)-H298(HCP_A3,TI;0) = 298.15<T< 3600.00: +GBCCTI$$

$$L(BCC_A2,SI,TI:VA;0) = +V63+V64*T$$

$$L(BCC_A2,SI,TI:VA;1) = +V65+V66*T$$

$$L(BCC_A2,SI,TI:VA;2) = +V67+V68*T$$

DIAMOND_A4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: SI,TI

$$G(DIAMOND_A4,SI;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) = 298.15<T< 3600.00:$$

$$+GHSERSI$$

$$G(DIAMOND_A4,TI;0)-H298(HCP_A3,TI;0) =$$

$$298.15<T< 3600.00: +V1+V2*T+GHSERTI$$

$$L(DIAMOND_A4,SI,TI;0) = 298.15<T< 3600.00: +V6+V7*T$$

$$L(DIAMOND_A4,SI,TI;1) = 298.15<T< 3600.00: +V11+V12*T$$

$$L(DIAMOND_A4,SI,TI;2) = 298.15<T< 3600.00: +V16+V17*T$$

HCP_A3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

$$+1-.860338755*TAO^{**}(-1)-.17449124*TAO^{**}3-.00775516624*TAO^{**}9$$

$$-.0017449124*TAO^{**}15$$

Magnetic function above Curie Temperature

$$-.0426902268*TAO^{**}(-5)-.0013552453*TAO^{**}(-15)$$

$$-2.84601512E-04*TAO^{**}(-25)$$

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: SI,TI : VA

$$G(HCP_A3,SI:VA;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0) = +V51+V52*T+GHSERSI$$

$$G(HCP_A3,TI:VA;0)-H298(HCP_A3,TI;0) = +GHSERTI$$

$$L(HCP_A3,SI,TI:VA;0) = +V53+V54*T$$

$$L(HCP_A3,SI,TI:VA;1) = +V55+V56*T$$

$$L(HCP_A3,SI,TI:VA;2) = +V57+V58*T$$

TI3SI

2 SUBLATTICES, SITES 3: 1

CONSTITUENTS: TI : SI

$$G(TI3SI,TI:SI;0)-H298(DIAMOND_A4,SI;0)- 3 H298(HCP_A3,TI;0) = -200000$$

$$+3.19924*T+GHSERSI+3*GHSERTI$$

TI5SI3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

3 SUBLATTICES, SITES 2: 3: 3

CONSTITUENTS: SI,TI : SI,TI : TI

$$G(TI5SI3,SI:SI:TI;0)- 5 H298(DIAMOND_A4,SI;0)- 3 H298(HCP_A3,TI;0) =$$

$$-206191.45+16.49531*T+5*GHSERSI+3*GHSERTI$$

$$G(TI5SI3,TI:SI:TI;0)- 3 H298(DIAMOND_A4,SI;0)- 5 H298(HCP_A3,TI;0) =$$

$$-583564.31+2.68514*T+5*GHSERTI+3*GHSERSI$$

$$G(TI5SI3,SI:TI:TI;0)- 2 H298(DIAMOND_A4,SI;0)- 6 H298(HCP_A3,TI;0) =$$

$$+417372.85+33.81017*T+2*GHSERSI+6*GHSERTI$$

$$G(TI5SI3,TI:TI:TI;0)- 8 H298(HCP_A3,TI;0) = +40000+20*T+8*GHSERTI$$

$$L(TI5SI3,SI,TI:SI:TI;0) = -500000+40*T$$

$$L(TI5SI3,SI:SI,TI:TI;0) = +43024.29-3.44194*T$$

$$L(TI5SI3,TI:SI,TI:TI;0) = +43024.29-3.44194*T$$

$$L(TI5SI3,SI,TI:TI:TI;0) = -500000+40*T$$

TI5SI4

2 SUBLATTICES, SITES 5: 4

CONSTITUENTS: TI : SI

$$G(TI5SI4,TI:SI;0)-4\text{ H298}(\text{DIAMOND_A4},SI;0)-5\text{ H298}(\text{HCP_A3},TI;0) = \\ -711000+22.37355*T+5*GHSERTI+4*GHSERSI$$

TISI

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1

CONSTITUENTS: TI : SI

$$G(TISI,TI:SI;0)-\text{H298}(\text{DIAMOND_A4},SI;0)-\text{H298}(\text{HCP_A3},TI;0) = -155061.7 \\ +7.6345*T+GHSERSI+GHSERTI$$

TISI2

2 SUBLATTICES, SITES 1: 2

CONSTITUENTS: TI : SI

$$G(TISI2,TI:SI;0)-2\text{ H298}(\text{DIAMOND_A4},SI;0)-\text{H298}(\text{HCP_A3},TI;0) = \\ -175038.5+4.548*T+GHSERTI+2*GHSERSI$$

===== BLOCK NUMBER 1

2 T=1613	1613.	20.	-1.4977E-02	-7.4281E-04	
2 W(LIQUID,SI)=8.1E-2	8.1128E-02	1.01E-03	1.2802E-04	0.1264	
3 T=1443	1443.	18.	0.2041	1.1318E-02	
3 W(TI3SI,SI)=1.63E-1	0.1635	2.04E-03	5.4637E-04	0.2682	
4 T=1119	881.5	14.	-237.5	-16.98	*
4 W(BCC_A2,SI)=1.1E-2	0.3026	1.37E-04	0.2916	2121.	#
5 T=1156	3.181	14.	-1153.	-79.78	*
6 T=2394	758.8	30.	-1635.	-54.64	*
6 W(SI)=2.72E-1	7.8209E-15	3.40E-03	-0.2720	-80.00	*

8 T=1845	1843.	23.	-2.168	-9.3988E-02	
8 W(TISI,SI)=3.68E-1	0.3697	4.60E-03	1.7097E-03	0.3717	
9 T=1748	1747.	22.	-0.5964	-2.7297E-02	
9 W(LIQUID,SI)=5.05E-1	0.5067	6.31E-03	1.7141E-03	0.2715	
10 T=1758	1757.	22.	-0.7843	-3.5692E-02	
10 W(SI)=6.67E-1	0.5398	8.34E-03	-0.1272	-15.25	*
11 T=1605	1604.	20.	-0.7271	-3.6241E-02	
11 W(LIQUID,SI)=7.21E-1	0.7208	9.01E-03	-1.8757E-04	-2.0812E-02	
13 T=1605	1604.	20.	-0.7271	-3.6241E-02	
13 W(SI)=9.9999721E-1	0.6538	1.25E-02	-0.3462	-27.70	*
5000 W(SI)=4.24E-1	0.3194	2.12E-02	-0.1046	-4.935	
5000 T=2052	2225.	1.03E+02	173.4	1.690	
5001 W(SI)=6.35E-1	0.5398	3.18E-02	-9.5163E-02	-2.997	
5001 T=1715	1757.	86.	42.22	0.4923	
5002 W(SI)=1.1E-2	0.1635	5.50E-04	0.1525	277.4	#
5002 T=1273	3241.	64.	1968.	30.91	*
5003 W(SI)=2.8E-1	0.3194	1.40E-02	3.9384E-02	2.813	
5003 T=2052	3491.	1.03E+02	1439.	14.03	*
5004 W(SI)=2.72E-1	0.3194	1.36E-02	4.7384E-02	3.484	
5004 T=1878	3491.	94.	1613.	17.18	*
5005 W(SI)=2.64E-1	0.3194	1.32E-02	5.5384E-02	4.196	
5005 T=1273	3491.	64.	2218.	34.85	*
5006 W(SI)=2.53E-1	0.1635	1.27E-02	-8.9454E-02	-7.071	*
5006 T=1273	2321.	64.	1048.	16.47	*
5007 ACR(SI)=1.28981E-10	3.2356E-08	1.62E-09	3.2227E-08	19.94	*
5008 ACR(SI)=2.72554E-8	6.7035E-06	3.16E-07	6.6762E-06	21.12	*
5009 ACR(SI)=5.54275E-8	1.3726E-05	8.74E-07	1.3670E-05	15.64	*
5010 ACR(SI)=9.75935E-8	2.4820E-05	2.30E-06	2.4722E-05	10.75	*
5011 ACR(SI)=1.69408E-7	4.4883E-05	5.78E-06	4.4714E-05	7.734	*
5012 ACR(SI)=2.96283E-7	8.2595E-05	1.39E-05	8.2299E-05	5.926	*
5013 ACR(SI)=5.21418E-7	1.5393E-04	3.20E-05	1.5341E-04	4.799	
5014 ACR(SI)=9.16833E-7	2.8770E-04	7.05E-05	2.8678E-04	4.066	
5015 ACR(SI)=1.59802E-6	5.3382E-04	1.49E-04	5.3223E-04	3.572	
5016 ACR(SI)=2.74144E-6	9.7477E-04	3.01E-04	9.7203E-04	3.232	

5017 ACR(SI)=4.6022E-6	1.7393E-03	5.79E-04	1.7347E-03	2.998	
5018 ACR(SI)=7.52694E-6	3.0165E-03	1.06E-03	3.0090E-03	2.839	
5019 ACR(SI)=1.19554E-5	5.0653E-03	1.85E-03	5.0533E-03	2.738	
5020 ACR(SI)=1.84035E-5	8.2142E-03	3.05E-03	8.1958E-03	2.683	
5021 ACR(SI)=2.74243E-5	1.2846E-02	4.81E-03	1.2819E-02	2.667	
5022 ACR(SI)=3.95462E-5	1.9364E-02	7.20E-03	1.9324E-02	2.685	
5023 ACR(SI)=5.51962E-5	2.8137E-02	1.03E-02	2.8082E-02	2.737	
5024 ACR(SI)=7.4622E-5	3.9445E-02	1.40E-02	3.9370E-02	2.821	
5025 ACR(SI)=9.78268E-5	5.3413E-02	1.81E-02	5.3315E-02	2.941	
5026 ACR(SI)=1.24534E-4	6.9969E-02	2.25E-02	6.9844E-02	3.099	
5027 ACR(SI)=1.54189E-4	8.8827E-02	2.69E-02	8.8673E-02	3.301	
5028 ACR(SI)=1.86003E-4	0.1095	3.08E-02	0.1093	3.554	
5029 ACR(SI)=2.19021E-4	0.1314	3.39E-02	0.1311	3.869	
5030 ACR(SI)=2.52222E-4	0.1537	3.60E-02	0.1534	4.261	
5031 ACR(SI)=2.84604E-4	0.1757	3.69E-02	0.1754	4.751	
5032 ACR(SI)=3.15279E-4	0.1967	3.66E-02	0.1964	5.366	*
5033 ACR(SI)=3.43528E-4	0.2161	3.51E-02	0.2158	6.147	*
5034 ACR(SI)=3.68843E-4	0.2336	3.26E-02	0.2332	7.150	*
5035 ACR(SI)=3.90935E-4	0.2488	2.94E-02	0.2484	8.457	*
5036 ACR(SI)=4.09726E-4	0.2617	2.57E-02	0.2612	10.18	*
5037 ACR(SI)=4.25323E-4	0.2722	2.17E-02	0.2718	12.50	*
5038 ACR(SI)=4.37982E-4	0.2807	1.79E-02	0.2802	15.63	*
5039 ACR(SI)=4.48068E-4	0.2873	1.44E-02	0.2868	19.88	*
5040 ACR(SI)=4.56021E-4	0.2923	1.15E-02	0.2919	25.46	*
5041 ACR(SI)=4.6232E-4	0.2962	9.19E-03	0.2957	32.19	*
5042 ACR(SI)=4.67465E-4	0.2992	7.73E-03	0.2987	38.64	*
5043 ACR(SI)=4.71951E-4	0.3018	7.19E-03	0.3013	41.91	*
5044 ACR(SI)=4.7626E-4	0.3042	7.64E-03	0.3037	39.75	*
5045 ACR(SI)=4.80859E-4	0.3069	9.16E-03	0.3064	33.45	*
5046 ACR(SI)=4.86193E-4	0.3101	1.18E-02	0.3096	26.20	*
5047 ACR(SI)=4.89272E-4	0.3120	1.36E-02	0.3115	22.90	*
5048 ACR(SI)=4.92667E-4	0.3141	1.57E-02	0.3137	19.99	*

8.10 Apêndice J – Arquivos TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases

O Apêndice J possui os arquivos de base de dados com os valores otimizados. Com estes TDBs, é possível obter-se o diagrama otimizado sem a necessidade de se ter os arquivos POP e TCM, ou seja, sem se realizar a otimização novamente.

8.10.1 Apêndice J1 – Arquivo TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases no sistema Si – Al.

\$ Database file written 2010-10- 5

\$ From database: SSOL

\$ Inserção de dados otimizados

ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT AL FCC_A1	2.6982E+01	4.5773E+03	2.8322E+01!
ELEMENT SI DIAMOND_A4	2.8085E+01	3.2175E+03	1.8820E+01!

FUNCTION GHSERAL 2.98150E+02 -7976.15+137.071542*T-
24.3671976*T*LN(T)

-.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 7.00000E+02 Y
-11276.24+223.02695*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 9.33600E+02 Y
-11277.683+188.661987*T-31.748192*T*LN(T)-1.234264E+28*T**(-9);
2.90000E+03 N !

FUNCTION GHSESI 2.98150E+02 -8162.609+137.227259*T-
22.8317533*T*LN(T)

-.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1); 1.68700E+03 Y
-9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);
3.60000E+03 N !

FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N !

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

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
 CONSTITUENT LIQUID:L :AL,SI : !

PARAMETER G(LIQUID,AL;0) 2.98150E+02 +11005.553-11.840873*T
 +7.9401E-20*T**7+GHSERAL#; 9.33600E+02 Y
 +10481.974-11.252014*T+1.234264E+28*T**(-9)+GHSERAL#;
 2.90000E+03 N REF283 !
 PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 2.98150E+02 +50696.36-30.099439*T
 +2.09307E-21*T**7+GHSERSI#; 1.68700E+03 Y
 +49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI#;
 3.60000E+03 N REF283 !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SI;0) 2.98150E+02 -8.20008748E+03-
 5.33008213E+00*T; 2.00000E+03 N !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SI;1) 2.98150E+02 -2.66030080E+01-
 2.38858177E+00*T; 2.00000E+03 N !
 PARAMETER G(LIQUID,AL,SI;2) 2.98150E+02 -1.87897330E+03
 +5.60419474E-01*T; 2.00000E+03 N !

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !
 CONSTITUENT DIAMOND_A4 :SI%,AL : VA% : !

PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 2.98150E+02 +GHSERSI#;
 3.60000E+03 N REF283 !
 PARAMETER L(DIAMOND_A4,AL;0) 298.15 7.97454780E+03
 +3.77441718E-02*T+GHSERAL#; 3.60000E+03 N !
 PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,AL;0) 298.15 2.16317811E+04
 -1.15136098E+00*T; 3.60000E+03 N !
 PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,AL;1) 298.15 -1.97023740E+04
 -1.02186085E-01*T; 3.60000E+03 N !

PHASE FCC_A1 %(2 1 1 !

CONSTITUENT FCC_A1 :AL%,SI : VA% : !

PARAMETER G(FCC_A1,AL:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERAL#;
2.90000E+03 N REF283 !

PARAMETER G(FCC_A1,SI:VA;0) 2.98150E+02 +51000-
21.8*T+GHSERSI#; 3.60000E+03 N REF283 !

PARAMETER G(FCC_A1,AL,SI:VA;0) 2.98150E+02 5.46064188E+03-
2.05482839E+00*T-1.92647072E+00*T*ln(T); 2.00000E+03 N !

PARAMETER L(FCC_A1,AL,SI;1) 298.15 3.11291589E+04
-1.13165086E+00*T*ln(T); 2.90000E+03 N !

PARAMETER L(FCC_A1,AL,SI;2) 298.15 2.50728432E-01*T
-2.16697633E-01*T*ln(T); 2.90000E+03 N !

\$ Lista de referências do TC

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

REF283 'Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements,
Calphad Vol 15(1991) p 317-425,
also in NPL Report DMA(A)195 Rev. August 1990'

REF247 'D. Ludecke, Z Metallkunde vol 77, (1986) p 278-283; AL-MG-SI'

REF95 'I Ansara, P Willemin B Sundman (1988); Al-Ni'

REF295 'N. Saunders, unpublished research, COST-507, (1991); Al-Cu'

REF90 'I Ansara, unpublished work (1991); Cr-Si'

REF293 'N. Saunders, private communication (1991); Al-Ti-V' !

8.10.2 Apêndice J2 – Arquivo TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases no sistema Si – Cr.

\$ Database file written 2010- 8-25

\$ From database: SSOL

ELEMENT /- ELECTRON_GAS 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!

ELEMENT VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!

ELEMENT CR BCC_A2 5.1996E+01 4.0500E+03 2.3560E+01!
 ELEMENT SI DIAMOND_A4 2.8085E+01 3.2175E+03 1.8820E+01!

FUNCTION GHSECR 2.98150E+02 -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)
 +.00189435*T**2-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2.18000E+03 Y
 -34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T**(-9); 6.00000E+03 N !
 FUNCTION GPCRLIQ 2.98150E+02 +YCRLIQ#*EXP(ZCRLIQ#);
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION GHSESI 2.98150E+02 -8162.609+137.227259*T-
 22.8317533*T*LN(T)-.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1);
 1.68700E+03 Y
 -9457.642+167.271767*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);
 3.60000E+03 N !
 FUNCTION GPCRBCC 2.98150E+02 +YCRBCC#*EXP(ZCRBCC#);
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION GSIBCC 2.98150E+02 +47000-22.5*T+GHSESI#;
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION GCRFCC 2.98150E+02 +7284+.163*T+GHSECR#;
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION YCRLIQ 2.98150E+02 +VCRLIQ#*EXP(-ECRLIQ#);
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION ZCRLIQ 2.98150E+02 +1*LN(XCRLIQ#); 6.00000E+03 N !
 FUNCTION YCRBCC 2.98150E+02 +VCRBCC#*EXP(-ECRBCC#);
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION ZCRBCC 2.98150E+02 +1*LN(XCRBCC#); 6.00000E+03 N !
 FUNCTION VCRLIQ 2.98150E+02 +7.653E-06*EXP(ACRLIQ#);
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION ECRLIQ 2.98150E+02 +1*LN(CCRLIQ#); 6.00000E+03 N !
 FUNCTION XCRLIQ 2.98150E+02 +1*EXP(.8*DCRLIQ#)-1;
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION VCRBCC 2.98150E+02 +7.188E-06*EXP(ACRBCC#);
 6.00000E+03 N !
 FUNCTION ECRBCC 2.98150E+02 +1*LN(CCRBCC#); 6.00000E+03 N !

```

FUNCTION XCRBCC 2.98150E+02 +1*EXP(.8*DCRBCC#)-1;
6.00000E+03 N !
FUNCTION ACRLIQ 2.98150E+02 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2;
6.00000E+03 N !
FUNCTION CCRLIQ 2.98150E+02 3.72E-11; 6.00000E+03 N !
FUNCTION DCRLIQ 2.98150E+02 +1*LN(BCRLIQ#); 6.00000E+03 N !
FUNCTION ACRBCC 2.98150E+02 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2;
6.00000E+03 N !
FUNCTION CCRBCC 2.98150E+02 2.08E-11; 6.00000E+03 N !
FUNCTION DCRBCC 2.98150E+02 +1*LN(BCRBCC#); 6.00000E+03 N !
FUNCTION BCRLIQ 2.98150E+02 +1+4.65E-11*P; 6.00000E+03 N !
FUNCTION BCRBCC 2.98150E+02 +1+2.6E-11*P; 6.00000E+03 N !
FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N !

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

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
    CONSTITUENT LIQUID:L :CR,SI : !

PARAMETER G(LIQUID,CR;0) 2.98150E+02 +24339.955-11.420225*T
+2.37615E-21*T**7+GHSERCR#+GPCRLIQ#; 2.18000E+03 Y
+18409.36-8.563683*T+2.88526E+32*T**(-9)+GHSERCR#+GPCRLIQ#;
6.00000E+03 N REF283 !
PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 2.98150E+02 +50696.36-30.099439*T
+2.09307E-21*T**7+GHSERSI#; 1.68700E+03 Y
+49828.165-29.559069*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI#;
3.60000E+03 N REF283 !
PARAMETER G(LIQUID,CR,SI;0) 2.98150E+02 -128000+21.23883*T;
6.00000E+03 N REF90 !
PARAMETER G(LIQUID,CR,SI;1) 2.98150E+02 -50016.61+14.31913*T;
6.00000E+03 N REF90 !

```

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

PHASE BCC_A2 %& 2 1 3 !

CONSTITUENT BCC_A2 :CR%,SI : VA% : !

PARAMETER G(BCC_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02
+GHSERCR#+GPCRBCC#;

6.00000E+03 N REF283 !

PARAMETER TC(BCC_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 -311.5;
6.00000E+03 N REF281 !

PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 -.01;
6.00000E+03 N REF281 !

PARAMETER G(BCC_A2,SI:VA;0) 2.98150E+02 +GSIBCC#;
3.60000E+03 N REF283 !

PARAMETER G(BCC_A2,CR,SI:VA;0) 2.98150E+02 -77309.9324-
2.38320*T; 6.00000E+03 N REF90 !

PARAMETER G(BCC_A2,CR,SI:VA;1) 2.98150E+02 -
53247.5616+13.5898*T; 6.00000E+03 N REF90 !

PHASE CR3SI % 2 3 1 !

CONSTITUENT CR3SI :CR%,SI : CR,SI% : !

PARAM G(CR3SI,CR:CR;0) 298.15 +20000.00+10*T+4*GHSERCR ;
6000.00 N !

PARAM G(CR3SI,SI:CR;0) 298.15 +561830.369-61.07749*T
+GHSERCR +3*GHSERSI; 6000.00 N !

PARAM G(CR3SI,CR:SI;0) 298.15 -125904.402+5.14171*T
+3*GHSERCR +GHSERSI; 6000.00 N !

PARAM G(CR3SI,SI:SI;0) 298.15 +415925.967-65.93578*T
+4*GHSERSI; 6000.00 N !

PARAM G(CR3SI,CR,SI:*;0) 298.15 -391881.445; 6000.00 N !

PHASE ACR5SI3 % 2 5 3 !

CONSTITUENT ACR5SI3 :CR : SI : !

PARAMETER G(ACR5SI3,CR:SI;0) 2.98150E+02
 329102.726+1077.75585*T -182.578184*T*LN(T)-.02391968*T**2
 -2.31728E-06*T**3; 6.00000E+03 N REF90 !

PHASE BCR5SI3 % 2 5 3 !

CONSTITUENT BCR5SI3 :CR%,SI : CR,SI% : !

PARAMETER G(BCR5SI3,CR:SI;0) 2.98150E+02 -
 277240.64+1048.67176*T-182.578184*T*LN(T)-.02391968*T**2
 -2.31728E-06*T**3; 6.00000E+03 N REF90 !

PARAMETER G(BCR5SI3,CR:CR;0) 2.98150E+02 40000 +8*GHSERCR#;
 6.00000E+03 N REF90 !

PARAMETER G(BCR5SI3,CR:CR,SI;0) 2.98150E+02 -4697.84363;
 6.00000E+03 N REF90 !

PARAMETER G(BCR5SI3,SI:CR,SI;0) 2.98150E+02 -4697.84363;
 6.00000E+03 N REF90 !

PHASE CRSI % 2 1 1 !

CONSTITUENT CRSI :CR : SI : !

PARAMETER G(CRSI,CR:SI;0) 2.98150E+02 -83545.9887+315.0996*T
 -51.62865*T*LN(T)-.00447355*T**2+391330*T**(-1); 6.00000E+03 N
 REF90 !

PHASE CRSI2 % 2 1 2 !

CONSTITUENT CRSI2 :CR%,SI : CR,SI% : !

PARAMETER G(CRSI2,CR:CR;0) 2.98150E+02 +10000-
 1*T+3*GHSERCR#; 6.00000E+03 N REF90 !

PARAMETER G(CRSI2,SI:CR;0) 2.98150E+02 +224822.024-27.60473*T

+2*GHSERCR#+GHSERSI#; 6.00000E+03 N REF90 !
 PARAMETER G(CRSI2,CR:SI;0) 2.98150E+02 -100597.117+336.62707*T
 -57.865*T*LN(T)-.01323*T**2-4.32E-07*T**3; 6.00000E+03 N REF90 !
 PARAMETER G(CRSI2,SI:SI;0) 2.98150E+02 +84524.9887-
 26.27506*T+3*GHSERSI#; 6.00000E+03 N REF90 !
 PARAMETER G(CRSI2,CR,SI:CR;0) 2.98150E+02 1535.4469;
 6.00000E+03 N REF90 !
 PARAMETER G(CRSI2,CR,SI:SI;0) 2.98150E+02 1535.4469;
 6.00000E+03 N REF90 !

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !
 CONSTITUENT DIAMOND_A4 :SI%,CR : !

PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 2.98150E+02 +GHSERSI#;
 3.60000E+03 N REF283 !
 PARAMETER G(DIAMOND_A4,CR;0) 298.15 +10000-
 1.2*T+GHSERCR#; 3600 N !
 PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI,CR;0) 298.15 +10000-1.2*T; 3600 N !

\$ Lista de referências do TC

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

- REF283 'Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements,
 Calphad Vol 15(1991) p 317-425,
 also in NPL Report DMA(A)195 Rev. August 1990'
 REF90 'I Ansara, unpublished work (1991); Cr-Si'
 REF281 'Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, NPL Report
 DMA(A)195 September 1989'
 REF213 'P. Gustafson, TRITA-MAC 342, (1987); CR-FE-W'
 REF58 'B. Sundman, TEST' !

8.10.3 Apêndice J3 – Arquivo TDB com inserção das variáveis otimizadas nas funções termodinâmicas das fases no sistema Si – Ti.

\$ Database file written 2010- 9- 1

\$ From database: COST

ELEMENT /- ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT SI DIAMOND_A4	2.8085E+01	3.2175E+03	1.8820E+01!
ELEMENT TI HCP_A3	4.7880E+01	4.8240E+03	3.0720E+01!

SPECIES SI1	SI!
SPECIES SI2	SI2!
SPECIES SI3	SI3!
SPECIES TI1	TI!

FUNCTION GHSERSI 2.98150E+02 -8162.609+137.236859*T-
22.8317533*T*LN(T)-.001912904*T**2-3.552E-09*T**3+176667*T**(-1);
1.68700E+03 Y
-9457.642+167.281367*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);
3.60000E+03 N !

FUNCTION GHSERTI 2.98150E+02 -8059.921+133.615208*T-
23.9933*T*LN(T)-.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1);
9.00000E+02 Y
-7811.815+132.988068*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2
-9.0876E-08*T**3+42680*T**(-1); 1.15500E+03 Y
+908.837+66.976538*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2
+2.02715E-07*T**3-1477660*T**(-1); 1.94100E+03 Y
-124526.786+638.806871*T-87.2182461*T*LN(T)+.008204849*T**2
-3.04747E-07*T**3+36699805*T**(-1); 4.00000E+03 N !

FUNCTION GBCCTI 2.98150E+02 -1272.064+134.71418*T-
25.5768*T*LN(T)-6.63845E-04*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T**(-1);
1.15500E+03 Y
+6667.385+105.366379*T-22.3771*T*LN(T)+.00121707*T**2
-8.4534E-07*T**3-2002750*T**(-1); 1.94100E+03 Y

```

+26483.26-182.426471*T+19.0900905*T*LN(T)-.02200832*T**2
+1.228863E-06*T**3+1400501*T**(-1); 4.00000E+03 N !
FUNCTION GFCCTI 2.98150E+02 +6000-.1*T+GHSERTI#;
6.00000E+03 N !
FUNCTION GLIQT I 2.98150E+02 +12194.415-6.980938*T+GHSERTI#;
1.30000E+03 Y
+368610.36-2620.99904*T+357.005867*T*LN(T)-.155262855*T**2
+1.2254402E-05*T**3-65556856*T**(-1)+GHSERTI#; 1.94100E+03 Y
+104639.72-340.070171*T+40.9282461*T*LN(T)-.008204849*T**2
+3.04747E-07*T**3-36699805*T**(-1)+GHSERTI#; 6.00000E+03 N !
FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 300 N !

```

```

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

```

```

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID:L :SI,TI : !

```

```

PARAMETER G(LIQUID,SI;0) 2.98150E+02 +50696.4-30.0994*T
+2.09307E-21*T**7+GHSERSI#; 1.68700E+03 Y
+49828.2-29.5591*T+4.20369E+30*T**(-9)+GHSERSI#;
6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(LIQUID,TI;0) 2.98150E+02 +GLIQT I#;
6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(LIQUID,SI,TI;0) 2.98150E+02 -255852.17+21.87411*T;
6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(LIQUID,SI,TI;1) 2.98150E+02 +25025.35-2.00203*T;
6.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(LIQUID,SI,TI;2) 2.98150E+02 +83940.65-6.71526*T;
6.00000E+03 N REF0 !

```

```

TYPE_DEFINITION ( GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
PHASE BCC_A2 %( 2 1 3 !

```

CONSTITUENT BCC_A2 :SI,TI% : VA% : !

PARAMETER G(BCC_A2,SI:VA;0) 2.98150E+02 +47000-
22.5*T+GHSERSI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(BCC_A2,TI:VA;0) 2.98150E+02 +GBCCTI#;
6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(BCC_A2,SI,TI:VA;0) 2.98150E+02 -275629.1+42.5094*T;
6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(BCC_A2,SI,TI:VA;1) 2.98150E+02 +25025.35-2.00203*T;
6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(BCC_A2,SI,TI:VA;2) 2.98150E+02 +83940.65-6.71526*T;
6.00000E+03 N REF0 !

\$ THIS PHASE HAS A DISORDERED CONTRIBUTION FROM BCC_A2
TYPE_DEFINITION) GES AMEND_PHASE_DESCRIPTION BCC_B2
DIS_PART BCC_A2,,,!

PHASE BCC_B2 %) 3 .5 .5 3 !

CONSTITUENT BCC_B2 :SI,TI : SI%,TI% : VA : !

PARA G(BCC_B2,SI:SI:VA;0) 298.15 0; 6000 N!

PARA G(BCC_B2,TI:SI:VA;0) 298.15 0; 6000 N!

PARA G(BCC_B2,SI:TI:VA;0) 298.15 0; 6000 N!

PARA G(BCC_B2,TI:TI:VA;0) 298.15 0; 6000 N!

PHASE DIAMOND_A4 % 1 1.0 !

CONSTITUENT DIAMOND_A4 :SI%,TI : !

PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI;0) 2.98150E+02 +GHSERSI#;
6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(DIAMOND_A4,TI;0) 2.98150E+02 2.50025000E+04
+0.00000000E+00*T+GHSERTI#; 6.00000E+03 N !

PARAMETER G(DIAMOND_A4,SI,TI;0) 2.98150E+02 1.00000000E+04
+8.00000000E+01*T; 6.00000E+03 N !

PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,TI;1) 298.15 1.00000000E+04

-1.20000000E+00*T; 3.60000E+03 N
 PARAMETER L(DIAMOND_A4,SI,TI;2) 298.15 1.00000000E+04
 -1.20000000E+00*T; 3.60000E+03 N

TYPE_DEFINITION + GES A_P_D HCP_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
 PHASE HCP_A3 %+ 2 1 .5 !
 CONSTITUENT HCP_A3 :SI,TI% : VA% : !

PARAMETER G(HCP_A3,SI:VA;0) 2.98150E+02 +49200-
 20.8*T+GHSERSI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(HCP_A3,TI:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERTI#;
 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(HCP_A3,SI,TI:VA;0) 2.98150E+02 -
 302731.04+69.08469*T; 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(HCP_A3,SI,TI:VA;1) 2.98150E+02 +25025.35-2.00203*T;
 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(HCP_A3,SI,TI:VA;2) 2.98150E+02 +83940.65-6.71526*T;
 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE SI2TI % 2 2 1 !
 CONSTITUENT SI2TI :SI : TI : !

PARAMETER G(SI2TI,SI:TI;0) 2.98150E+02 -
 175038.5+4.548*T+GHSERTI#+2*GHSERSI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE SI3TI5 % 3 2 3 3 !
 CONSTITUENT SI3TI5 :SI,TI : SI,TI : TI : !

PARAMETER G(SI3TI5,SI:SI:TI;0) 2.98150E+02 -206191.45+16.49531*T
 +5*GHSERSI#+3*GHSERTI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(SI3TI5,TI:SI:TI;0) 2.98150E+02 -583564.31+2.68514*T
 +5*GHSERTI#+3*GHSERSI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(SI3TI5,SI:TI:TI;0) 2.98150E+02 +417372.85+33.81017*T
 +2*GHSERSI#+6*GHSERTI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PARAMETER G(SI3TI5,TI:TI:TI;0) 2.98150E+02
 +40000+20*T+8*GHSERTI#; 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SI3TI5,SI,TI:SI:TI;0) 2.98150E+02 -500000+40*T;
 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SI3TI5,SI:SI,TI:TI;0) 2.98150E+02 +43024.29-3.44194*T;
 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SI3TI5,TI:SI,TI:TI;0) 2.98150E+02 +43024.29-3.44194*T;
 6.00000E+03 N REF0 !
 PARAMETER G(SI3TI5,SI,TI:TI:TI;0) 2.98150E+02 -500000+40*T;
 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE SI4TI5 % 2 4 5 !
 CONSTITUENT SI4TI5 :SI : TI : !

PARAMETER G(SI4TI5,SI:TI;0) 2.98150E+02 -
 711000+22.37355*T+4*GHSERSI#+5*GHSERTI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE SITI % 2 1 1 !
 CONSTITUENT SITI :SI : TI : !

PARAMETER G(SITI,SI:TI;0) 2.98150E+02 -
 155061.7+7.6345*T+GHSERSI#+GHSERTI#; 6.00000E+03 N REF0 !

PHASE SITI3 % 2 1 3 !
 CONSTITUENT SITI3 :SI% : TI% : !

PARAMETER G(SITI3,SI:TI;0) 2.98150E+02 -
 200000+3.19924*T+GHSERSI#+3*GHSERTI#; 6.00000E+03 N REF0 !

LIST_OF_REFERENCES
 NUMBER SOURCE !