

**Andreza Sommerauer Franchim**

**MODELAMENTO POR CVM DOS DIAGRAMAS  
DE FASES DOS SISTEMAS TI-AL E NI-AL**

Trabalho de Formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do grau de Engenheira Metalúrgica

**SÃO PAULO  
2003**

**Andreza Sommerauer Franchim**

**MODELAMENTO POR CVM DOS DIAGRAMAS  
DE FASES DOS SISTEMAS TI-AL E NI-AL**

Trabalho de Formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do grau de Engenheira Metalúrgica

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica  
Sub-área:  
Metalurgia Física

Orientador:  
Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

**SÃO PAULO  
2003**

“(...) quem são os inventores de Tlön? O plural é inevitável, porque a hipótese de um único inventor - de um infinito Leibniz trabalhando na treva e na modéstia - fora descartada unanimemente. Conjetura-se que este *brave new world* é obra de uma sociedade secreta de astrônomos, de biólogos, de engenheiros, de metafísicos, de poetas, de químicos, de algebristas, de moralistas, de pintores, de geômetras... dirigidos por um obscuro homem de gênio. Muitos são os indivíduos que dominam essas disciplinas diversas, mas não os capazes de invenção e menos os capazes de subordinar a invenção a um rigoroso plano sistemático. Esse plano é tão vasto que a contribuição de cada escritor é infinitesimal.”

Jorge Luis Borges in *Tlön, Uqbar, Orbis Tertius* (do livro *Ficções* -1944)

# AGRADECIMENTOS

A todos os que me ajudaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Cláudio Schön pela amizade, confiança e apoio.

Aos colegas do LCCMat, Pablo, Márcio, Renata e também a Silvana, pelos momentos que passamos juntos e aos amigos do departamento (funcionários, professores e alunos de graduação e pós-graduação).

Ao Lu, pelo amor, carinho, ajuda e paciência.

Ao Armando, por me trazer sã e salva todos os dias para a USP.

À FAPESP pelo apoio financeiro (Proc. 01/10913-6).

Agradeço especialmente a dois grandes amigos sem os quais este trabalho não existiria.

Ao Mestre Luiz Tadeu Fernandes Eleno, pela ajuda, desde o início do projeto, pela enorme paciência e por dividir parte do seu enorme conhecimento termodinâmico e computacional, adquiridos no laboratório, e de sua cultura literária, musical e lingüística. Obrigada, Luiz, pela enorme ajuda e pela companhia nos concertos.

Ao Marcelo Bianchi, grande amigo do itinerário do ônibus e brilhante aluno de geofísica do IAG, por propor idéias inovadoras para a realização do projeto, além de auxiliar nas suas implementações. Obrigada Marcelinho, pelos bate-papos musicais, pelas idéias que solucionaram grandes problemas e pela ajuda computacional.

E por fim, à minha família: meus pais e minha irmã.

# RESUMO

Os diagramas de fases dos sistemas Ni-Al e Ti-Al, para teores de alumínio menores que  $x_{Al}=0,5$  são modelados pelo método variacional de clusters (CVM) na aproximação do tetraedro. Os parâmetros de interação para os cálculos foram derivados por comparação com dados termodinâmicos experimentais e com estimativas por métodos de primeiros princípios, publicados na literatura. Os equilíbrios entre fases derivadas por ordenação dos reticulados CFC (L1<sub>0</sub>- TiAl) e CCC (B2 - TiAl) são calculados com o auxílio das estabilidades de reticulado publicadas na base de dados SGTE Pure Elements. Os equilíbrios envolvendo as fases derivadas por ordenação do reticulado hexagonal compacto (HC) foram inicialmente desconsideradas.

# Sumário

|                                                               |            |
|---------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Resumo</b>                                                 | <b>iii</b> |
| <b>Sumário</b>                                                | <b>v</b>   |
| <b>Lista de Figuras</b>                                       | <b>vii</b> |
| <b>Lista de Tabelas</b>                                       | <b>ix</b>  |
| <b>1 Introdução</b>                                           | <b>1</b>   |
| 1.1 O CVM - Método Variacional de Clusters . . . . .          | 4          |
| 1.1.1 Energia interna e estabilidades de reticulado . . . . . | 4          |
| 1.1.2 Entropia . . . . .                                      | 7          |
| 1.1.3 Minimização da energia livre . . . . .                  | 7          |
| 1.1.3.1 Estabilidades de reticulado . . . . .                 | 8          |
| 1.1.3.2 Termo aditivo . . . . .                               | 9          |
| <b>2 O sistema Titânio-Alumínio</b>                           | <b>11</b>  |
| 2.1 Cálculos de propriedades e diagramas de fases . . . . .   | 12         |
| 2.1.1 Sistema Ti-Al CCC . . . . .                             | 12         |
| 2.1.2 Sistema Ti-Al CFC . . . . .                             | 15         |
| <b>3 O sistema Níquel-Alumínio</b>                            | <b>17</b>  |
| 3.1 Cálculos dos diagramas de fases . . . . .                 | 17         |

|          |                                          |           |
|----------|------------------------------------------|-----------|
| 3.1.1    | Sistema Ni-Al CCC . . . . .              | 18        |
| 3.1.2    | Sistema Ni-Al CFC . . . . .              | 19        |
| <b>4</b> | <b>Conclusões e considerações finais</b> | <b>23</b> |

# Lista de Figuras

|     |                                                                                                                             |    |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Esquema do tetraedro regular (CFC) . . . . .                                                                                | 5  |
| 1.2 | Esquema do tetraedro irregular (CCC) . . . . .                                                                              | 5  |
| 2.1 | Primeiro diagrama Ti-Al calculado e pontos experimentais . . . .                                                            | 13 |
| 2.2 | Diagrama Ti-Al CCC calculado e pontos experimentais . . . . .                                                               | 14 |
| 2.3 | Potenciais químicos calculados - linha azul - e experimentais - pontos - em função das composições para $T=1473K$ . . . . . | 15 |
| 3.1 | Energias de formação para as fases CCC do sistema Ni-Al . . . .                                                             | 19 |
| 3.2 | Diagrama calculado Ni-Al CCC . . . . .                                                                                      | 20 |
| 3.3 | Energias de formação das fases CFC para o sistema Ni-Al . . . .                                                             | 21 |
| 3.4 | Diagrama Ni-Al CFC calculado pelo CVM . . . . .                                                                             | 21 |

# INTRODUÇÃO

Compostos intermetálicos ordenados possuem muitas propriedades que os tornam atrativos como possíveis materiais estruturais para usos em altas temperaturas.

Os compostos dos sistemas Ti-Al e Ni-Al e suas ligas, materiais promissores para aplicações na indústria aeroespacial como substitutos das superligas, são muito caros para usos comuns. Porém, em muitos casos, suas propriedades específicas (incluindo resistência à corrosão) são desejáveis na superfície de componentes metálicos e o recobrimento com uma camada apropriada pode ser suficiente para alcançar a demanda [10]. Em particular, a forte ligação entre átomos diferentes em muitos destes compostos proporciona altos pontos de fusão e alto módulo de elasticidade, resultando numa alta resistência em temperaturas elevadas. Porém a maior barreira para o amplo uso dos intermetálicos ordenados é devida à falta de ductilidade e/ou tenacidade destes materiais em temperatura ambiente [3].

Os aluminetos de titânio de várias composições oferecem propriedades atrativas para os usos estruturais se comparados aos materiais aeroespaciais convencionais. A combinação de boa resistência em altas temperaturas, capacidade de fluência e densidade relativamente baixa faz dessa classe de materiais bons candidatos a substituir as ligas de titânio mais convencionais e, em alguns casos, as superligas de níquel, que tradicionalmente têm sido utilizadas nesta indústria. Por isso, muitas pesquisas têm sido direcionadas na tentativa de melhorar a ductilidade dos compostos  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$  e  $TiAl_3$  sem alterar as outras excelentes propriedades mecânicas [2]. A tabela I mostra as propriedades desses aluminetos

Tabela 1.1: propriedades dos aluminetos de titânio, ligas convencionais à base de titânio e superligas

| Propriedade                            | base - Ti | base - $Ti_3Al$  | base - TiAl     | Superligas          |
|----------------------------------------|-----------|------------------|-----------------|---------------------|
| Estrutura                              | hc/ccc    | D0 <sub>19</sub> | L1 <sub>0</sub> | cfc/L1 <sub>2</sub> |
| Densidade ( $g/cm^3$ )                 | 4,5       | 4,1 - 4,7        | 3,7 - 3,9       | 8,3                 |
| Módulo de elasticidade (GPa)           | 95 - 115  | 110 - 145        | 160 - 180       | 206                 |
| Limite de elasticidade (MPa)           | 380-1150  | 700 - 990        | 400 - 650       | —                   |
| Limite de resistência (MPa)            | 480-1200  | 800-1140         | 450 - 800       | —                   |
| Ductilidade (% a T amb.)               | 10 - 25   | 2 - 10           | 1 - 4           | 3 - 5               |
| Ductilidade (% a T alta)               | 12 - 50   | 10 - 20          | 10 - 60         | 10 - 20             |
| Tenacidade à fratura ( $MPa\sqrt{m}$ ) | alta      | 13 - 30          | 10 - 20         | 25                  |
| Limite de fluência ( $^{\circ}C$ )     | 600       | 760              | 1000            | 1090                |
| Oxidação ( $^{\circ}C$ )               | 600       | 650              | 900             | 1090                |

de titânio, comparadas às das ligas convencionais de titânio e às superligas [12]. Os módulos de elasticidade destes compostos são mais baixos que o das superligas, porém sua retenção em alta temperatura é particularmente alta, provavelmente por causa da forte ligação A-B na sua estrutura ordenada. As propriedades em altas temperaturas como resistência à deformação por fluência e resistência à fadiga são melhores que as de ligas de titânio convencionais, por causa da baixa difusão em ligas ordenadas. Um grande número de componentes de compressores e de turbinas tem sido fabricado com sucesso com aluminetos de titânio. A necessidade de desenvolver novos materiais que sejam mais leves e ainda possuam aproximadamente as mesmas propriedades mecânicas e resistência à oxidação que as superligas é cada vez maior e já há indicações de sucesso deste desenvolvimento nos últimos anos [12].

O estudo dos intermetálicos à base de Ni tipo B2 é de grande interesse devido às suas aplicações potenciais como materiais estruturais em altas temperaturas. Como estes materiais sofrem de falta de ductilidade à temperatura ambiente, a atividade de desenvolvimento destes materiais é direcionada em todo o mundo para melhorar esta propriedade através de diversas estratégias: adição de diferentes tipos de elementos de liga, produção de uma microestrutura contendo segunda fase com ductilidade mais elevada. Ligas Ni-Al-Ti têm atraído atenção recente-

mente como metais de adição na soldagem e brasagem para dispositivos feitos à base de superligas de Ni, assim como de intermetálicos estruturais à base de Ti-Al. As propriedades mecânicas do material de base é fortemente aumentada com o controle da microestrutura das camadas adicionadas [4].

Os compostos baseados no alumineto de níquel (NiAl) são assunto de um desenvolvimento contínuo de ligas estruturais de baixa densidade e alta resistência com endurecimento por segunda fase para aplicações em turbinas. As fortes ligações entre o alumínio e o níquel, que persistem em temperaturas elevadas, causam excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas e resistência específica, que são competitivas com as das superligas e cerâmicas. Com isso, estas ligas oferecem novas oportunidades para aplicações em turbinas em temperaturas mais altas que as atualmente possíveis com superligas à base de níquel convencionais [13, 15, 18].

Uma das vantagens dos intermetálicos baseados em NiAl é um ponto de fusão acima de  $1460\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que é aproximadamente  $100\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$  mais alto que o ponto de fusão das superligas convencionais de níquel. Sua condutividade térmica é aproximadamente quatro vezes maior que das ligas de níquel. Possuem também uma excelente resistência à oxidação e à corrosão a quente. Além disso, estes materiais possuem uma densidade de  $6,20\text{-}6,35\text{ g/c}^3$  (que é cerca de 75% da densidade das melhores superligas) e apresenta elevada resistência específica acima da temperatura de transição dútil-frágil ( $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [15].

A liga Ti-Ni também tem sido extensivamente estudada e aplicada na área médica desde a descoberta inicial de seu comportamento de memória de forma e pseudo-elasticidade [8]. Intermetálicos porosos de Ni-Ti com memória de forma têm sido itens centrais de atenção. Eles são geralmente utilizados como implantes de tecidos duros (como ossos artificiais) por causa da sua estrutura, boas propriedades mecânicas, alta biocompatibilidade, efeito de memória de forma e excelente pseudo-elasticidade. A estrutura porosa e a compressibilidade permitem o transporte de fluidos corporais, e eles são benéficos para o crescimento de novos tecidos ósseos, fazendo a fixação do implante mais natural e confiável. Além disso, o comportamento de deformação mecânica de materiais biológicos, que tem alta recuperação de deformação, após a deformação, é muito diferente dos materiais metálicos. Por isso só a pseudo-elasticidade das ligas de memória

de forma, especialmente das ligas Ni-Ti pode satisfazer este requisito médico-mecânico. Conseqüentemente, esta liga tem se tornado comercialmente importante pelo seu uso potencial como material funcional em muitas aplicações de engenharia, incluindo estruturas ativas, adaptativas e inteligentes [8,9].

É de grande importância para a aplicação destas ligas a compreensão dos equilíbrios e das fases metaestáveis presentes nesses sistemas e os alcances destas (meta)estabilidades, de acordo com determinados parâmetros, como a composição e a temperatura. Por isso, os diagramas de equilíbrio composição-temperatura para esses sistemas têm sido muito estudados e muitas pesquisas envolvendo técnicas como solidificação rápida têm sido realizadas para identificar estruturas metaestáveis [3].

O CVM (Cluster Variation Method) tem sido muito utilizado, e com sucesso, para a análise de reações ordem-desordem ou equilíbrio de fases em estruturas cúbicas como CCC e CFC, podendo auxiliar no estudo das fases destes compostos.

## 1.1 O CVM - Método Variacional de Clusters

O CVM foi proposto inicialmente como um formalismo geral para aproximar a entropia de sistemas cristalinos. O princípio fundamental do método é definir um cluster básico, que inclua todas as interações entre átomos que devem ser levadas em consideração nos cálculos. Antes de partir para as equações pertinentes ao modelo, é necessário definir um cluster: um certo número fixo de átomos, apresentando uma configuração geométrica fixa. Neste trabalho, foram utilizados como clusters básicos o tetraedro irregular baseado no sistema CCC e o tetraedro regular na estrutura CFC [16]. Os esquemas dos tetraedros regular e irregular podem ser vistos nas figuras 1.1 e 1.2.

### 1.1.1 Energia interna e estabilidades de reticulado

Definido o cluster e suas probabilidades, devemos escrever a energia livre do sistema em função dessas probabilidades. Inicialmente, a energia interna do sistema é dada por:

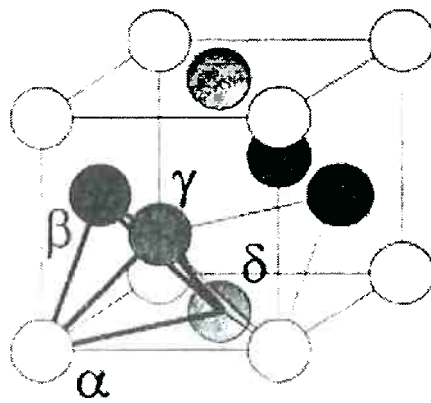


Figura 1.1: Esquema do tetraedro regular (CFC)

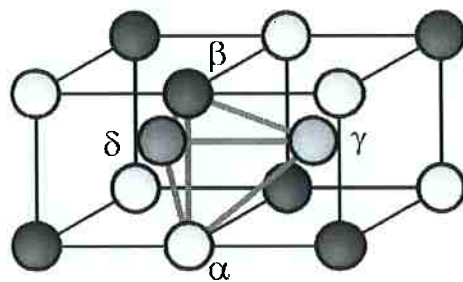


Figura 1.2: Esquema do tetraedro irregular (CCC)

$$U = 6N \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (1.1)$$

onde  $N$  é o número de posições do reticulado,  $\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$  é a probabilidade de encontrar um tetraedro (seja na estrutura CCC ou na CFC) com a configuração  $i, j, k, l$  e  $\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$  é a energia correspondente a essa configuração. Usualmente, as energias são decompostas em contribuições relativas a pares, triângulos e tetraedros propriamente ditos. Além disso, é comum referir as propriedades termodinâmicas à mistura mecânica dos elementos puros. Quando essas duas transformações são aplicadas, obtemos uma série de parâmetros, denominados parâmetros de interação do CVM. Para cada sistema binário, existem quatro parâmetros independentes. As energias de formação das diferentes estruturas possíveis de tratamento através do modelo do tetraedro irregular no reticulado cúbico de corpo centrado para um sistema binário A-B são escritas em função dos parâmetros de interação do CVM da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} U_{D0_3(A_3B)}^f \\ U_{B_2}^f \\ U_{B_{32}}^f \\ U_{D0_3(AB_3)}^f \end{pmatrix} = 6N \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{4} & \frac{1}{3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2}{3} \\ 1 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ 0 & 1 & \frac{1}{4} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \times (W_{ABAB}W_{ABBB}W_{AB}^{(2)}W_{AB}^{(1)}) \quad (1.2)$$

Já as energias de formação das diferentes estruturas do tetraedro regular no reticulado cúbico de face centrada para um sistema binário A-B são escritas da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} U_{L1_2(A_3B)}^f \\ U_{L1_0}^f \\ U_{L1_2(AB_3)}^f \end{pmatrix} = 2N \begin{pmatrix} 1 & 0 & \frac{3}{2} \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & \frac{3}{2} \end{pmatrix} \times (W_{AAAB}W_{ABBB}W_{AB}) \quad (1.3)$$

onde os parâmetros  $W$  são os parâmetros de interação do CVM e as energias  $U$  são as energias de formação das estruturas, tomadas a relativas à temperatura de 0K.

Para um sistema binário, portanto, teremos quatro parâmetros de interação

CCC e mais três parâmetros CFC. Para o cálculo do equilíbrio de fases baseadas em reticulados diferentes, como é o caso dos sistemas Ni-Al e Ti-Al, é necessária a introdução das estabilidades de reticulado, ou seja, a diferença de energia livre dos componentes puros nas diferentes estruturas cristalinas. Toma-se como referência a energia livre do componente puro em um determinado estado e calcula-se a diferença entre os valores de energia da fase em questão e a referência.

### 1.1.2 Entropia

A expressão para a entropia fornecida pelo CVM considera todas as configurações possíveis dentro da aproximação utilizada. No caso da aproximação do tetraedro irregular, deve-se considerar os pontos, os pares de primeiros e segundos vizinhos, os triângulos e o tetraedro propriamente dito. Para o tetraedro regular, que não considera interações entre pares de segundos vizinhos, são consideradas as configurações de pontos, pares de primeiros vizinhos, triângulos e o tetraedro propriamente dito. A determinação do número de interações é feita com base em considerações geométricas que não serão discutidas aqui. Além disso, a expressão da entropia para o CVM é bastante complicada quando escrita explicitamente, e assim será aqui omitida. A discussão sobre a entropia pode ser encontrada nas referências [16] [13].

### 1.1.3 Minimização da energia livre

A energia livre do sistema é dada pela expressão  $G = U + PV - TS$ , onde  $G$  é a energia livre de Gibbs,  $P$  a pressão,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura,  $U$  e  $S$  a energia interna e a entropia já definidas anteriormente. Em sistemas sólidos é comum desprezarmos o termo  $PV$ , já que a variação de volume pode ser desprezada diante das outras variáveis [16]. Desta forma, podemos utilizar a expressão  $A = U - TS$  onde  $A$  indica agora a energia livre de Helmholtz.

A energia livre do sistema é função do número de átomos de cada espécie - logo é função da composição - e da temperatura. Porém, a dependência com a composição não é adequada ao cálculo de diagramas de fases, já que geralmente há mais de uma fase em equilíbrio no sistema, cada uma com sua composição

e sua energia livre. Num equilíbrio, o que se mantém constante em todas as fases é o potencial químico,  $\mu_i$  em vez de  $x_i$ . Para fazer esta conversão, utiliza-se a transformada de Legendre da energia livre. Mas este procedimento requer o conhecimento da dependência da composição com o potencial químico de maneira analítica. A formulação do CVM não fornece essa relação e, portanto, devemos adotar, neste caso, um procedimento alternativo. Fazemos isso definindo uma função  $F$  tal que:

$$F = A - N \sum_{i=1}^n \mu_i x_i \quad (1.4)$$

onde  $n$  é o número de componentes do sistema. Devemos observar que os potenciais químicos para uma dada composição não são todos independentes, já que estão relacionados com a tangente à curva da energia livre em função da composição, e essa tangente é única. Além disso, o CVM não modela lacunas, em sua formulação atual. Com isso, podemos definir as variáveis  $\mu_i^*$  [16] dadas por:

$$\mu_i^* = \mu_i + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \mu_j \quad (1.5)$$

Com essa nova variável, a função  $F$  é reescrita na forma:

$$F = A - N \sum_{i=1}^n \mu_i^* x_i \quad (1.6)$$

### 1.1.3.1 Estabilidades de reticulado

O potencial químico  $\mu_i$  é descrito por:

$$\mu_i = \mu_i' - \mu_i^0 \quad (1.7)$$

onde  $\mu_i^0$  é o estado de referência do composto  $i$ . Para um elemento puro, por convenção  $\mu_i^0$  é igual a zero. Porém, no caso de cálculos de equilíbrios de fases de reticulados diferentes é necessário considerar o estado de referência de cada uma delas, para os diferentes componentes, para que as diferentes fases possam

ser comparadas.

### 1.1.3.2 Termo aditivo

Os termos aditivos  $\mu_i^0$  necessários para o cálculo são iguais à energia livre molar para elementos puros. As expressões para a energia livre de cada elemento, em cada estrutura, foram obtidas da base de dados SGTE pure elements, através do programa Thermocalc.

Para inseri-las no programa (que é escrito em FORTRAN), foram utilizadas bibliotecas dinâmicas, escritas em linguagem C. O fato das bibliotecas estarem em linguagem diferente do programa não foi empecilho, pois, embora o programa principal (cvm17bf4.f) seja escrito em FORTRAN, durante sua compilação ele é convertido e executado em C, podendo assim haver interfaces entre rotinas nas duas linguagens.

Bibliotecas dinâmicas são bibliotecas que são carregadas em momentos diferentes do início do programa [1]. Elas são úteis especialmente para a implementação de "plugins" ou módulos, porque permitem esperar carregar o "plugin" somente quando ele é necessário. Elas são também úteis para quem deseja ocasionalmente compilar seu código no código da máquina e usar a versão compilada para propósitos de eficiência, sem paradas.

Em Linux, bibliotecas dinâmicas não são especiais do ponto de vista de seu formato; elas são construídas como objetos padrão ou bibliotecas padrão compartilhadas. A principal diferença é que as bibliotecas não são carregadas automaticamente.

A interface usada pelo Linux é basicamente a mesma usada em Solaris. Porém, esta interface não é suportada por todas as plataformas; plataformas Windows utilizam DLLs com uma interface completamente diferente.

Um exemplo dos programas escritos pode ser visto no apêndice 1.

## 2

# O SISTEMA TITÂNIO-ALUMÍNIO

O diagrama fases binário Ti-Al tem sido um assunto de grande interesse por causa da variedade de resultados apresentados por diferentes pesquisadores. Os diversos diagramas apresentam discrepâncias nas temperaturas de equilíbrio, nas composições e nas relações de fases [11]. Pode-se notar, em particular, os desacordos entre os equilíbrios em altas temperaturas dos aluminetos de titânio, que considera-se que existem devido à contaminação com oxigênio. Como os aluminetos de titânio são candidatos potenciais para uso em altas temperaturas, uma redeterminação do diagrama de fases nessa região, utilizando amostras com baixos níveis de contaminação por oxigênio é muito importante. Ohnuma et. al. [11] fizeram um estudo experimental cuidadoso, obtendo pontos de equilíbrio de fases no lado rico em titânio do diagrama. Estes pontos obtidos serão utilizados para comparação neste trabalho.

Em composições abaixo de aproximadamente 10 at.% Al e em baixas temperaturas, uma fase de solução sólida hexagonal compacta (HC -  $\text{Ti}\alpha$ ) é estável. Em temperaturas mais altas, o  $\text{Ti}\alpha$  se transforma em uma solução sólida cúbica de corpo centrado (CCC  $\text{Ti}\beta$ ). A fase ordenada  $\text{TiAl}_3$ , que tem estrutura  $\text{D0}_{19}$  baseada no reticulado HC existe em composições entre 25 e 35 at.% Al. Para concentrações atômicas de alumínio maiores que 50%, todas as fases em equilíbrio têm estruturas cristalinas baseadas no reticulado cúbico de faces centradas (CFC). A fase ordenada  $\text{TiAl}$  ( $\gamma$ ), é estável num extenso campo de composições e

| $W_{AB}^1$              | $W_{AB}^2$            | $W_{ABAB}$ | $W_{ABBB}$ |
|-------------------------|-----------------------|------------|------------|
| -502,8 k <sub>B</sub> K | +177 k <sub>B</sub> K | 0          | 0          |

Tabela 2.1: Parâmetros de entrada utilizados inicialmente nos cálculos

tem a estrutura L1<sub>0</sub>. Em 75 at.% Al, a fase TiAl<sub>3</sub> ( $\tau$ ), que tem a estrutura D0<sub>22</sub> baseada no reticulado CFC é estável num campo pequeno de composições [2]. Em contraste com a fase Ti<sub>3</sub>Al, ambas as fases TiAl e TiAl<sub>3</sub> mantêm-se ordenadas até seus pontos de fusão. A fase desordenada CFC de solução sólida (A1) é estável para concentrações de Ti de aproximadamente 2% abaixo do ponto de fusão do Al. Entre 55 e 75% Al, o diagrama não é bem estabelecido experimentalmente [2].

## 2.1 Cálculos de propriedades e diagramas de fases

### 2.1.1 Sistema Ti-Al CCC

O sistema Ti-Al CCC foi calculado com o CVM diversas vezes. No primeiro cálculo, os parâmetros de entrada utilizados foram obtidos: i) a partir das energias de formação e ii) do valor ( $w^2$ ) proposto por Ishikawa et. al. [7]. Os parâmetros de interação  $w_{ABAB}$  e  $w_{ABBB}$  foram considerados zero inicialmente. A tabela 3.2 mostra os parâmetros utilizados. A figura 2.1 mostra o resultado obtido. Os pontos experimentais também estão na figura e, como pode-se perceber, o ajuste não foi satisfatório.

Obs.:  $1k_B K = 8,31451 J$

Para obter as energias de formação e, conseqüentemente, os parâmetros de interação, é necessário converter os estados de referência do Ti e do Al para a estrutura CCC. Para isto, precisa-se adicionar às energias de formação das fases em seus estados de referência (HC para o Ti e CFC para o Al) as energias de formação do Ti, do Al e do composto TiAl CCC. Estas energias foram obtidas a partir do banco de dados SGTE pure elements, que fornece a energia livre de Gibbs de cada elemento em cada estado. Para obter o acréscimo na energia de formação, calcula-se  $U = F + T \frac{dF}{dT}$ , para T=298,14K.

Para que o diagrama calculado se aproximasse mais dos resultados experimen-

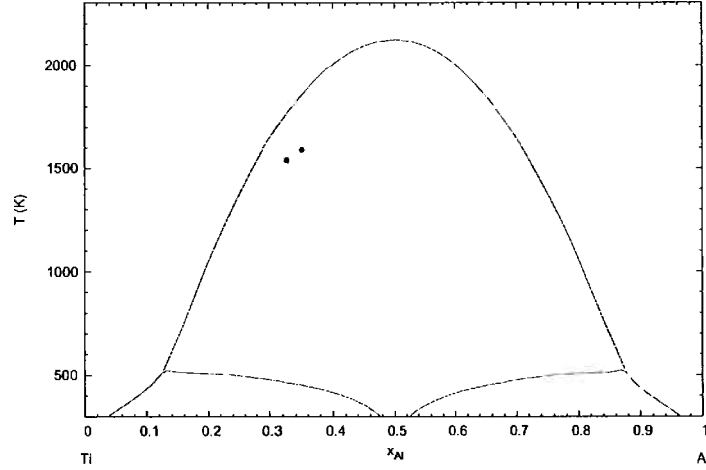


Figura 2.1: Primeiro diagrama Ti-Al calculado e pontos experimentais

| $W_{AB}^1$            | $W_{AB}^2$           | $W_{ABAB}$            | $W_{ABBB}$ |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------|
| -650 k <sub>B</sub> K | 177 k <sub>B</sub> K | -150 k <sub>B</sub> K | 0          |

Tabela 2.2: Parâmetros de entrada do cálculo final do diagrama Ti-Al CCC

tais, foram realizados alguns cálculos, inicialmente inserindo-se o parâmetro de entrada  $w_{ABAB}$  e, em seguida, variando-se o parâmetro  $w^{(1)}$ .

Além dos dois pontos experimentais obtidos por Ohnuma et. al. [11], há também para comparação pontos experimentais de potenciais químicos para determinadas composições obtidos por Eckert et. al. [5]. Após diversas tentativas, um resultado satisfatório foi obtido tanto para os potenciais químicos como para o diagrama de fases. Os resultados obtidos podem ser verificados nas figuras 2.2 e 2.3.

Os valores experimentais de potencial químico foram convertidos para o mesmo estado de referência do cálculo para que a comparação pudesse ser feita. A tabela 2.2 mostra os parâmetros do CVM utilizados neste cálculo.

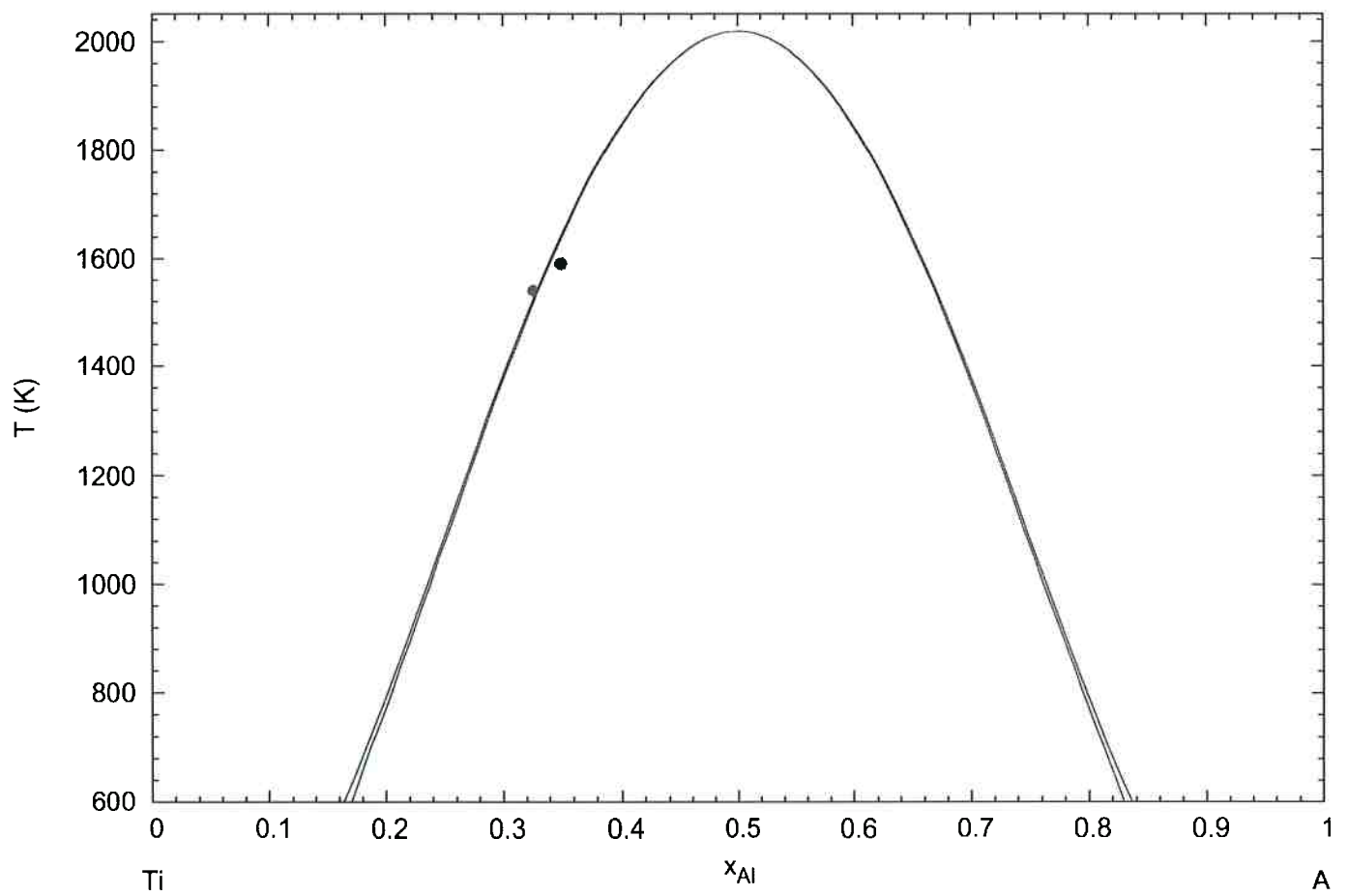


Figura 2.2: Diagrama Ti-Al CCC calculado e pontos experimentais

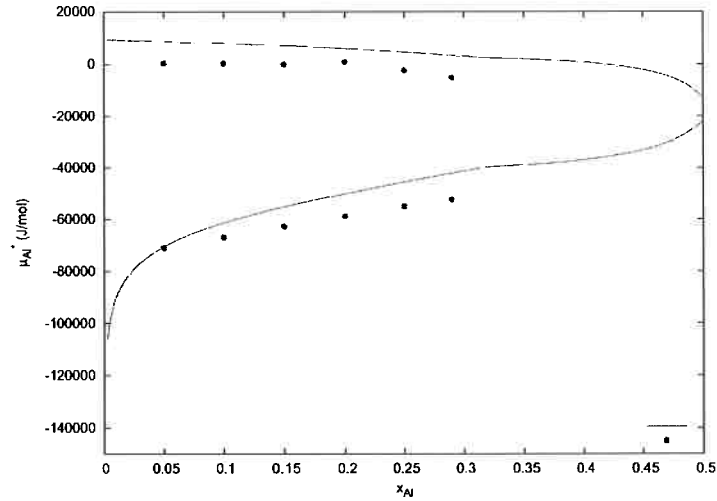


Figura 2.3: Potenciais químicos calculados - linha azul - e experimentais - pontos - em função das composições para  $T=1473K$

| $W_{AAAB}$   | $W_{ABBB}$   | $W_{AB}$      |
|--------------|--------------|---------------|
| -300 $k_B K$ | -502 $k_B K$ | -1644 $k_B K$ |

Tabela 2.3: Parâmetros de entrada obtidos para o cálculo do diagrama Ti-Al CFC

### 2.1.2 Sistema Ti-Al CFC

Para o cálculo do diagrama Ti-Al CFC, devem ser realizadas algumas aproximações. Primeiramente, a fase  $TiAl_3$  com estrutura  $D0_{22}$  (baseada no reticulado CFC) será aproximada pela estrutura  $L1_2$ , pois a estrutura  $D0_{22}$  não pode ser modelada a partir de um tetraedro. Em segundo lugar, a energia de formação da fase  $L1_2$  -  $Ti_3Al$  será considerada equivalente à energia de formação da fase  $D0_{19}$ , que é baseada no reticulado HC. Para as conversões dos estados de referência, é necessário o mesmo procedimento usado no cálculo do sistema CCC.

Os parâmetros de entrada utilizados para o cálculo do sistema Ti-Al CFC, que foram calculados a partir das energias de formação, são mostrados na tabela 3.3.

O cálculo do diagrama Ti-Al com ambas as estruturas CCC e CFC em equilíbrio está sendo realizado, o módulo das estabilidades de reticulado já foi implan-

tado. Porém, pela escassez de tempo, o diagrama completo ainda não pôde ser obtido, mas alguns pontos já foram calculados, o que mostra que pode-se obter o diagrama. O fato é que o procedimento para este cálculo é muito mais complexo do que o procedimento que envolve cálculos com apenas uma estrutura.

### 3

## O SISTEMA NÍQUEL-ALUMÍNIO

O diagrama de fases Ni-Al é caracterizado por uma fase líquida, uma fase CFC (A1) em ambos os cantos ricos em Al e Ni, um composto intermetálico  $\text{NiAl}_3$  e três fases intermediárias com uma faixa variável de solubilidades  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , NiAl e  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . As quatro fases intermediárias recebem o nome, pela notação structurbericht, de fase ortorrômbica  $\text{D0}_{20}(\text{NiAl}_3)$ , fase hexagonal  $\text{D5}_{13}(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$ , a fase cúbica (CCC) B2 (NiAl) e a fase cúbica (CFC)  $\text{L1}_2(\text{Ni}_3\text{Al})$ . Sigli e Sanchez [17] mostraram que a aproximação do tetraedro do CVM é um sistema apropriado para descrever o diagrama de fases deste sistema binário [14]. As fases  $\text{D0}_{20}$  e  $\text{D5}_{13}$  não podem ser modeladas pelo CVM com sua configuração atual, pois seria necessário um cluster mais complexo que o tetraedro, com um maior número de átomos, para modelá-las.

Muitos cálculos de diagramas de fases baseados no CVM têm sido feitos combinados com cálculos de primeiros princípios, em que o dado de entrada é apenas o número atômico dos elementos constituintes e quantidades computacionais e relevantes são derivadas baseadas nos princípios de teorias eletrônicas [19].

### 3.1 Cálculos dos diagramas de fases

Os valores das energias de formação das diferentes fases (CCC e CFC) do sistema Ni-Al foram obtidos a partir de Pasturel et al [14]. Esta referência forneceu os valores de energia de coesão ( $E_c$ ) para as diferentes fases. A energia de formação

Tabela 3.1: Energias de coesão para as diferentes fases do sistema Ni-Al

| Estrutura       | Composição | Energia de Coesão ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) |
|-----------------|------------|-------------------------------------------|
| CFC A1          | Ni         | -584,231                                  |
| L1 <sub>2</sub> | $Ni_3Al$   | -586,732                                  |
| L1 <sub>0</sub> | NiAl       | -548,698                                  |
| L1 <sub>2</sub> | $NiAl_3$   | -468,407                                  |
| A1              | Al         | -400,794                                  |
| CCC A2          | Ni         | -581,185                                  |
| D0 <sub>3</sub> | $Ni_3Al$   | -585,104                                  |
| B2              | NiAl       | -568,112                                  |
| D0 <sub>3</sub> | $NiAl_3$   | -463,064                                  |
| A2              | Al         | -395,569                                  |

de determinada fase  $\alpha$  ( $U^\alpha$ ) foi calculada a partir da energia de coesão de acordo com a equação:

$$U^\alpha = E_c^\alpha - x_{Ni}E_c(Ni) - x_{Al}E_c(Al) \quad (3.1)$$

Os valores de energia de coesão obtidos por Pasturel et al [14] estão na tabela 3.1:

No trabalho citado, o sistema Ni-Al foi calculado com base em dados de primeiros princípios, e considerando o volume. É importante notar que o volume não está sendo considerado no presente trabalho, o que leva a resultados diferentes do obtido na referência citada.

### 3.1.1 Sistema Ni-Al CCC

As fases consideradas no sistema Ni-Al CCC são  $Ni_3Al$  (D0<sub>3</sub>), NiAl(B2),  $NiAl_3$ (D0<sub>3</sub>) e Ni e Al (A2). Os valores de energia de formação obtidos de Pasturel et al [14], no entanto, mostram que a fase D0<sub>3</sub>( $NiAl_3$ ) não estará presente no cálculo, já que sua energia de formação é maior que a da mistura heterogênea entre as fases A2 e B2 na mesma composição, como pode ser visto na figura 3.1. Não foi necessária a mudança do estado de referência, pois os valores já foram obtidos com referência na estrutura CCC.

Os parâmetros de entrada do CVM podem ser obtidos com as energias de

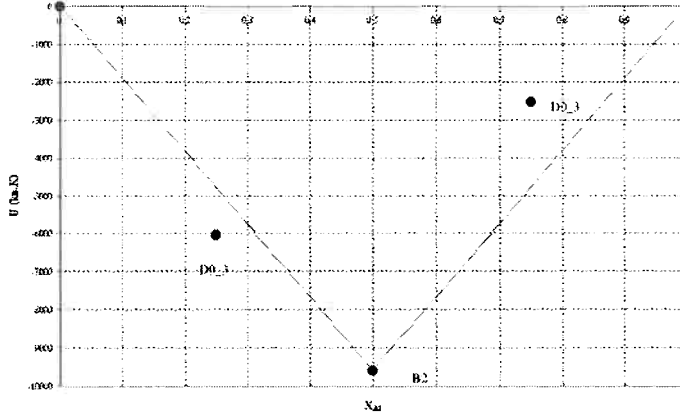


Figura 3.1: Energias de formação para as fases CCC do sistema Ni-Al

Tabela 3.2: Parâmetros de entrada para o cálculo do sistema Ni-Al CCC ( $k_B K$ )

| $w^1$ | $w^2$  | $w_{NiAlNiAl}$ | $w_{NiAlAlAl}$ |
|-------|--------|----------------|----------------|
| -2397 | -838,3 | 280,5          | 585,9          |

formação e se encontram na tabela 3.2.

O diagrama Ni-Al CCC foi calculado com os valores acima e pode ser visto na figura 3.2.

Como se pode ver no diagrama obtido, a escala de temperatura está superdimensionada (a temperatura crítica de transformação B2/A2 é de aproximadamente 7550 K). A discrepância entre o cálculo atual e os valores experimentais observados indica claramente que algum fator importante foi desconsiderado na descrição física do sistema. Alguns prováveis candidatos são a desconsideração dos graus de liberdade referentes ao magnetismo do Ni e a não inclusão das contribuições vibracionais e variações de volume no cálculo [6].

### 3.1.2 Sistema Ni-Al CFC

Os valores das energias de formação das fases baseadas em reticulados CFC foram obtidos da mesma referência [14]. Neste caso, os valores de energia obtidos se aproximaram dos valores experimentais. As fases consideradas neste caso são Ni e Al (A1),  $Ni_3Al$  e  $NiAl_3$ (L1<sub>2</sub>) e NiAl (L1<sub>0</sub>). Os valores dos parâmetros de

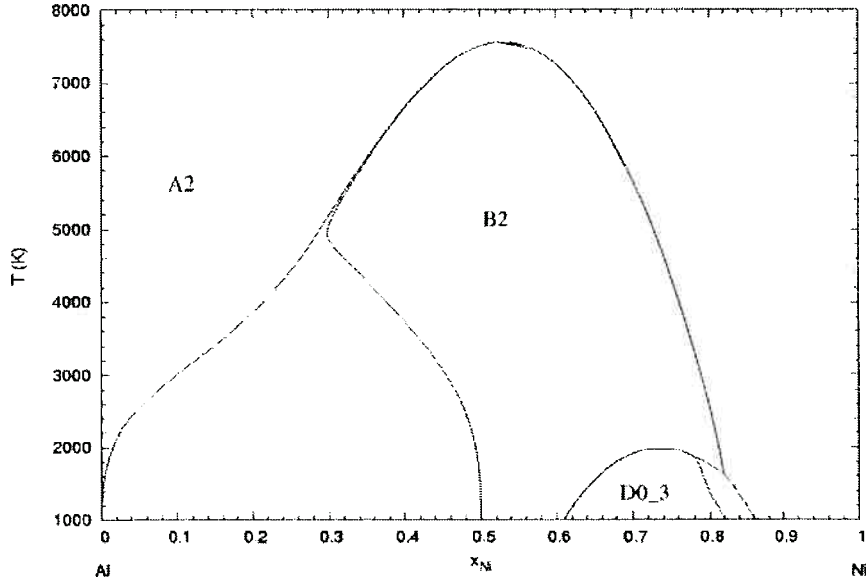


Figura 3.2: Diagrama calculado Ni-Al CCC

Tabela 3.3: Parâmetros de entrada para o cálculo do diagrama Ni-Al CFC ( $k_B K$ )

| $w_{NiAl}$ | $w_{NiNiNiAl}$ | $w_{NiAlAlAl}$ |
|------------|----------------|----------------|
| -1684      | -360           | 1200           |

entrada se encontram na tabela 3.3. Neste caso, a fase  $NiAl_3$  não estará presente no diagrama, já que sua energia de formação é maior que a da mistura heterogênea entre as fases  $L1_0$  e  $A1$  na mesma composição, como pode ser visto na figura 3.3.

A figura 3.4 mostra o diagrama obtido.

Também neste diagrama as temperaturas de transformação são mais altas que dos valores experimentais, porém com menor diferença. O motivo é o mesmo do caso anterior, já que se trata de dados provenientes da mesma referência.

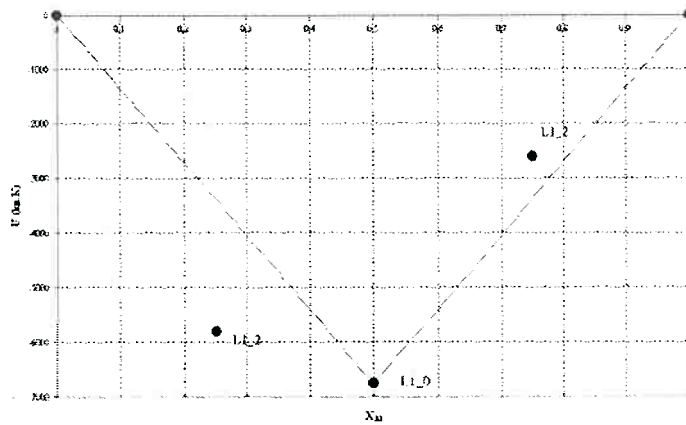


Figura 3.3: Energias de formação das fases CFC para o sistema Ni-Al

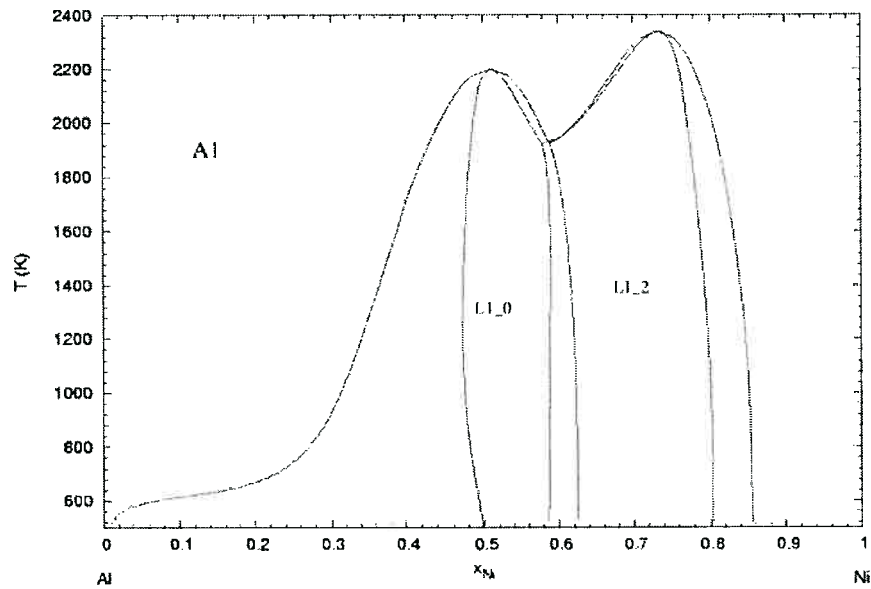


Figura 3.4: Diagrama Ni-Al CFC calculado pelo CVM

## 4

# CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O diagrama Ti-Al CCC calculado foi bem ajustado aos pontos experimentais obtidos por Ohnuma et. al. [11].

Os valores de potenciais químicos para o sistema Ti-Al CCC calculados a 1473 K também são próximos dos obtidos experimentalmente por Eckert et al [5].

As estabilidades de reticulado foram inseridas no programa CVM, o que torna possível o cálculo de curvas de equilíbrio entre fases de estruturas cristalinas diferentes.

Com isso, o CVM torna-se cada vez mais uma poderosa ferramenta para o cálculo de propriedades termodinâmicas e diagramas de fases.

Esperamos que o resultado deste trabalho seja útil ao entendimento da Termodinâmica Computacional e que possa ser utilizado para o desenvolvimento de novos modelos e cálculos de diagramas de fases mais próximos aos experimentais.

# APÊNDICE 1

```
/* Exemplo de código da biblioteca dinâmica criada (rotina Al.c): */
#include <stdio.h>
#include <math.h>
void
_init ()
{
printf ("Modulo Energia\nElemento Al\n");
}
double temperatura (double t, int fase)
{
double aux;
int ok;
ok = 0;
switch (fase)
{
case 0: /* BCC */
if (t>=298&&t<=700)
{
aux=2106.85+(132.258542*t)-(24.3671976*t*log(t))
-(0.001884662*pow(t,2))-((8.77664E-7)*pow(t, 3))
+ (74092 * pow (t, -1));
```

```

ok = 1;
}
else
if (t>700&&t<=933)
{
aux=-1193.24+(218.235446*t)-(38.5844296*t*log(t))
+(0.018531982*pow(t,2))-(5.764227e-6*pow(t,3))
+(74092*pow(t,-1));
ok=1;
}
else
if ((t>933) && (t<=2900))
{
aux=-1195.378+(183.871153*t)-(31.748192*t*log(t))
-(1.230524e28*pow(t,-9));
ok=1;
}
break;
case 1: /* FCC */
if ((t>=298) && (t<=700))
{
aux=-7976.15+(137.093038*t)-(24.3671976*t*log(t))
-(0.001884662*pow(t,2))-((8.77664E-7)*pow(t, 3))
+ (74092*pow (t, -1));
ok = 1;
}
else
if ((t>700) && (t<=933))

```

```

{
aux=-11276.24+(223.048446*t)-(38.5844296*t*log(t))
+(0.018531982*pow(t,2))-(5.764227e-6*pow(t,3))
+(74092*pow(t,-1));
ok=1;
}
else
if ((t>933) && (t<=2900))
{
aux=-11278.378+(188.684153*t)-(31.748192*t*log(t))
-(1.230524e28*pow(t,-9));
ok=1;
}
break;
default:
printf ("Erro: fase nao encontrada\n");
}
if (ok)
{
printf ("Temperatura: %f Fase: %d En: %f\n", t, fase, aux);
return aux;
}
else
{
printf ("Erro\n");
return -1; /* Valor de retorno caso deu errado */
}
}

```

## Referências

- [1] <http://www.linux.se/doc/HOWTO/Program-Library-HOWTO/index.html>.
- [2] M. Asta, D. De Fontaine, and M. van Schilfgaarde. First-principles study of phase stability of Ti-Al intermetallic compounds. *Journal of Materials Research*, 8(10):2554–2568, October 1993.
- [3] M. Asta, D. De Fontaine, M. van Schilfgaarde, M. Sluiter, and M. Methfessel. First-principles phase stability study of fcc alloys in the ti-al system. *Physical Review B*, 46(9):5055–5072, September, 1st 1992.
- [4] H. Dutta, S.K. Pradhan, and M. De. Microstructural evolution on ball-milling elemental blends of Ni, Al and Ti by Rietveld’s method. *Materials chemistry and physics*, 74:167–176, may 2002.
- [5] M. Eckert, L. Bencze, D. Kath, H. Nickel, and K. Hilpert. Thermodynamic activities in the alloys of the ti-al system. *Berichte der Bunsengesellschaft fr physikalische Chemie*, 100(4):418–424, 1996.
- [6] P.G. Gonzalez-Ormeno. *Determinação dos diagramas de fases do sistema Fe-Al-Mo cubico de corpo centrado por calculos de primeiros princípios*. PhD thesis, Universidade de São Paulo- Instituto de física, 2002.
- [7] K. Ishikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Aoki. Phase stability of the  $x_2\text{alti}$  (x: Fe, co, ni and cu) heusler and b2-type intermetallic ompounds. *Acta Materialia*, 50:2233–2243, 2002.
- [8] Bing-Yun Li, Li-Jian Rong, and Yi-Yi Li. Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering. *Intermetallics*, 8:643–646, march 2000.

- [9] A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, and Z.A. Munir. Field-activated pressure-assisted synthesis of NiTi. *Intermetallics*, 11:555–571, 2003.
- [10] E. Lunarska, M. Ziomek-Moroz, and A. Michalski. Eletrochemical determining of penetrating porosity and the chemical and phase composition of pulse plasma deposited Ti-Al and Ni-Al coatings. *Intermetallics*, 9:711–719, 2001.
- [11] I. Ohnuma, R. Fujita, H. Kainuma, R. Ishikawa, and K. Ishida. Phase equilibria in the ti-al binary system. *Acta Materialia*, 48:3113–3123, 2000.
- [12] Symposium on High Temperature Aluminides and 1989 Intermetallics, Indianapolis. *High temperature aluminides and intermetallics :proceedings*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [13] A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton, and M. van Schilfgaarde. First-principles determination of the Ni-Al phase diagram. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4:945–959, 1992.
- [14] A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton, and M. van Schilfgaarde. First-principles determination of the Ni-Al phase diagram. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4:945–959, 1992.
- [15] F. Scheppe, P. R. Sahm, W. Hermann, U. Paul, and J. Preuhs. Nickel aluminides: a step toward industrial application. *Materials Science and Engineering*, A329-331:596–601, 2002.
- [16] C. G. Schön. *Thermodynamics of Multicomponent systems with Chemical and Magnetic Interactions*. PhD thesis, Universität Dortmund, 1998.
- [17] C. Sigli and J.M. Sanchez. Theoretical description of phase equilibrium in binary alloys. *Acta Metallurgica*, 33(6):1097–1104, june 1985.
- [18] M. Sluiter and P. Turchi. Theoretical study of phase stability in ni-al and ni-ti alloys. pages 605–611.
- [19] J. R. Soh and H. M. Lee. Phenomenological phase diagram calculation of the ni-al system in the ni-rich region. *Acta Materialia*, 1997.