

# MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA Cr–Si–B NA REGIÃO RICA EM Cr USANDO O MÉTODO CALPHAD<sup>1</sup>

Tales Ferreira Villela<sup>2</sup>  
Flávio Ferreira<sup>3</sup>  
Vanessa Motta Chad<sup>3</sup>  
Gilberto Carvalho Coelho<sup>4</sup>  
Carlos Ângelo Nunes<sup>5</sup>

## Resumo

No presente trabalho, o sistema Cr–Si–B foi otimizado termodinamicamente na região rica em Cr com base no método CALPHAD com a utilização do programa Thermo-Calc. As fases L(liquido), BCC (Cr), Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (T2) e αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) foram modeladas como soluções, usando o modelo de sub-redes, com os termos de excesso descritos pelos polinômios de Redlich-Kister. As fases CrSi, Cr<sub>2</sub>B, CrB foram modelada como compostos estequiométricos. O procedimento de otimização foi baseado em dados experimentais das temperaturas liquidus, transformações invariantes, solubilidades sólidas e de entalpias de formação. Os diagramas binários Cr–Si, Cr–B e Si–B calculados reproduzem bem os valores experimentais da literatura. Para o ternário Cr–Si–B, foram reproduzidas satisfatoriamente tanto a secção isoterma a 1.200°C quanto a projeção liquidus. Embora, para projeção liquidus, ainda necessita-se de mais informações para uma adequada reprodução em relação ao tamanho dos campos de precipitação primária.

**Palavras-chave:** Intermetálicos; Diagrama de fases; Propriedades termodinâmicas; Sistema Cr–Si–B.

## THERMODYNAMIC MODELING OF THE Cr–Si–B SYSTEM IN THE Cr–RICH REGION USING THE CALPHAD METHOD

### Abstract

In the present work, the Cr–Si–B system was thermodynamically optimized in the Cr-rich region, based on the Calphad method using the Thermo-Calc program. The phases L(liquid), BCC (Cr), Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> and αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> were modeled as solutions, using the sublattices model, with the excess terms described by the Redlich-Kister polynomials. The phases CrSi, Cr<sub>2</sub>B, CrB were modeled as stoichiometric compounds. The optimization procedure was base on experimental data of liquidus temperatures, invariant transformations, solid solubility and enthalpies of transformations. The calculated binaries Cr-Si, Cr-B and B-Si are in good agreement with the literature informations. For the Cr–Si–B ternary, the isothermal section at 1.200°C was well reproduced. For the liquidus projection it was also obtained a reasonable result, specially considering the fields of primary precipitation, but some adjustment must be done with the size of these fields.

**Key words:** Intermetallics; Phase diagrams; Thermodynamic properties; Cr–Si–B System.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Aluno Doutorado – Depto. Eng. Materiais (Demar), Escola de Engenharia de Lorena (EEL–USP)*

<sup>3</sup> *Professor – Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (VEP–EEIMVR–UFF).*

<sup>4</sup> *Aluna Pós-Doutorado – Depto. Eng. Materiais (Dema), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).*

<sup>5</sup> *Professor – Depto. Eng. Materiais (Demar), Escola de Engenharia de Lorena (EEL–USP).*

# 1 INTRODUÇÃO

A busca por maior eficiência energética passa por projeto de novas gerações de turbinas a gás e motores de aeronaves. Para tanto, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais para aplicações estruturais que suportem as elevadas temperaturas necessárias que em muitos casos serão superiores a 1.100 °C. Ligas MR–Si–B (MR: metal refratário) são candidatas potenciais porque podem apresentar um bom equilíbrio entre as propriedades necessárias para aplicações em altas temperaturas.<sup>(1-4)</sup> No caso das ligas do sistema Cr–Si–B, estas poderão ser usadas tanto como aditivos em ligas estruturais como em revestimentos protetores das mesmas.

A otimização termodinâmica do sistema Cr–Si–B é parte de um projeto de pesquisa, que visa o desenvolvimento de um banco de dados termodinâmicos relacionado à classe de ligas MR–Si–B.

Atualmente, o desenvolvimento preliminar de materiais refratários depende em grande parte de simulações numéricas que auxiliam na seleção de composições (ou intervalos de composições) que apresentam as mais elevadas temperaturas de fusão e as mais baixas sensibilidades às agressões químicas do ambiente de trabalho. Estas simulações são somente possíveis e úteis se houver a disponibilidade de bancos de dados termodinâmicos confiáveis. Estes bancos de dados são desenvolvidos pelo método Calphad basicamente a partir de informações experimentais relativas ao equilíbrio de fases e às grandezas termodinâmicas fundamentais e usando informações resultantes de cálculos *ab initio*, principalmente quando as medidas das grandezas termodinâmicas são difíceis ou impossíveis.

Para uma adequada otimização termodinâmica do sistema Cr–Si–B, é necessário informações de dados experimentais confiáveis sobre as relações de fases deste sistema. Serão considerados as informações experimentais do ternário (determinação da projeção liquidus e da seção isotérmica a 1.200 °C na região rica em Cr) produzidas pelo grupo do Demar-EEL-USP.<sup>(5)</sup>

O processo de otimização termodinâmica do ternário Cr–Si–B, depende fundamentalmente das descrições termodinâmicas de seus subsistemas binários. Existem algumas versões para estes binários reportadas na literatura e no DEMAR-EEL-USP vem sendo conduzido trabalhos experimentais de verificação das relações de fases nestes binários.

O diagrama de fases Cr–Si<sup>(6)</sup> atualmente aceito, mostrado na Figura 1.a), é baseado principalmente nos estudos de Chang<sup>(7)</sup> com as modificações baseadas nos dados de Parthé *et al.*,<sup>(8)</sup> Goldschmidt e Brand<sup>(9)</sup> e Kocherzhinsky.<sup>(10)</sup> Nesse diagrama, as fases Cr<sub>SS</sub>, Si<sub>SS</sub> e o líquido L, bem como as fases intermediárias Cr<sub>3</sub>Si, αCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, βCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CrSi e CrSi<sub>2</sub> são indicadas como as únicas estáveis. Informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis são dadas na Tabela 1.

Chad<sup>(5)</sup> não observou a existência da fase βCr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, confirmando experimentalmente as demais relações de fases sugeridas em Massalski<sup>(6)</sup> e indica pequenas alterações nas composições da fase líquida que participa das reações invariantes.

O diagrama de fases Cr–B<sup>(6)</sup> atualmente aceito, mostrado na Figura 1.c), foi proposto por Liao e Spear<sup>(11)</sup> com base principalmente nos resultados de Portnoi *et al.*<sup>(12,13)</sup> e Guy e Uraz.<sup>(14)</sup> Nesse diagrama, as fases B<sub>SS</sub>, Cr<sub>SS</sub> e o líquido L, bem como as fases intermediárias Cr<sub>2</sub>B, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, CrB, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, CrB<sub>2</sub> e CrB<sub>4</sub> são indicadas como as únicas estáveis. Informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis são dadas na Tabela 1. No programa de reavaliação experimental

dos diagramas de fases MR–B conduzidos em nosso grupo,<sup>(15)</sup> as relações de fases propostas por Liao e Spear foram confirmadas. Informações experimentais termodinâmicas neste sistema são escassas. O resultado mais relevante que encontramos até o momento foi a entalpia de formação da fase CrB<sub>2</sub> (–39,8 kJ/mol de átomos) reportada por Topor e Kleppa.<sup>(16)</sup>

**Tabela 1.** Informações cristalográficas das fases do sistema Cr–Si–B<sup>(6,17,18)</sup>

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designação Strukturbericht	Protótipo
Cr	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i> (229)	<i>A2</i>	W
Si	<i>cF8</i>	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>A4</i>	C (diam)
βB	<i>hR105</i>	<i>R-3m</i> (166)	...	βB
Cr <sub>3</sub> Si	<i>cP8</i>	<i>Pm-3n</i> (223)	<i>A15</i>	Cr <sub>3</sub> Si
αCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i> (140)	<i>D8<sub>m</sub></i>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
βCr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	*	*	*	*
CrSi	<i>cP8</i>	<i>P2<sub>1</sub>3</i> (198)	<i>B20</i>	FeSi
CrSi <sub>2</sub>	<i>hP9</i>	<i>P6<sub>2</sub>22</i> (180)	<i>C40</i>	CrSi <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> B	<i>oF40</i>	<i>Fddd</i> (70)	<i>D1<sub>f</sub></i>	Mn <sub>4</sub> B
Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i> (140)	<i>D8<sub>1</sub></i>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>
CrB	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i> (63)	<i>B<sub>f</sub></i>	CrB
Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	<i>oI14</i>	<i>Immm</i> (71)	<i>D7<sub>b</sub></i>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
CrB <sub>2</sub>	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i> (191)	<i>C32</i>	AlB <sub>2</sub>
CrB <sub>4</sub> <sup>(a)</sup>	<i>o**</i>	*	*	*
βB <sub>SS</sub>	<i>hR12</i>	<i>R-3m</i>	...	B
B <sub>n</sub> Si	<i>hR12</i>	<i>R-3m</i>	...	B
B <sub>6</sub> Si	<i>oP280</i>	<i>Pnnm</i> (58)	...	B <sub>6</sub> Si
B <sub>3</sub> Si	<i>hR15</i>	<i>R-3m</i>	<i>D1<sub>g</sub></i>	B <sub>4</sub> C

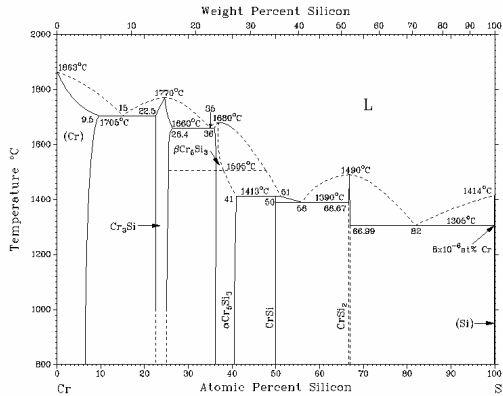
<sup>(a)</sup> Fase considerada estável em Massalski,<sup>(6)</sup> mas de estrutura desconhecida.

O diagrama Si–B<sup>(6)</sup> atualmente aceito, mostrado na Figura 1.e), é baseado na revisão publicada por Olesinski and Abbaschian,<sup>(19)</sup> os quais apresentaram também uma versão do cálculo termodinâmico deste sistema. As fases consideradas estáveis são as soluções Si<sub>SS</sub>, SiB<sub>6</sub>, SiB<sub>n</sub>, B<sub>SS</sub> e o líquido L. Informações sobre as estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis são dadas na Tabela 1. Recentemente, a solução SiB<sub>3</sub> foi sugerida ser metaestável.<sup>(20)</sup> Os coeficientes adotados na maioria das otimizações de sistemas ternários e de ordem superior são aqueles publicados por Fries e Lukas.<sup>(17)</sup> Estes autores consideraram todos os dados experimentais de diagrama de fases e termodinâmicos assim como propuseram os modelos para as soluções com base em suas informações cristalográficas. Entretanto, as informações experimentais termodinâmicas de Zaitsev e Kodentsov<sup>(21)</sup> só se tornaram disponíveis em 2001 e, obviamente, não foram consideradas na otimização de Fries e Lukas. Assim, está sendo desenvolvida uma nova versão otimizada do sistema Si–B.

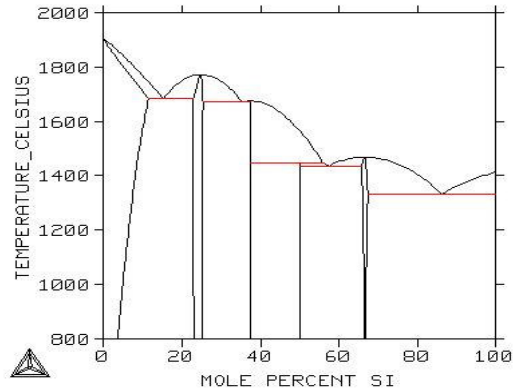
A única informação experimental relativa ao ternário Cr–Si–B encontrada na literatura até o momento é a seção isotérmica a 1.300°C reportada por Nowotny *et al.*,<sup>(22)</sup> mostrada na Figura 2. De acordo com o diagrama Cr–B atualmente aceito (Figura 1.c) e confirmado com experimentos em nosso grupo, a fase Cr<sub>4</sub>B não é estável neste sistema. A presença desta fase na seção isotérmica da Figura 2 é devida, provavelmente, à pureza do B usado nos experimentos de Nowotny *et al.*,<sup>(22)</sup> reportada ser de 96,35%. Com base neste problema dos resultados de

Nowotny *et al.*<sup>(22)</sup> e em continuidade às reavaliações experimentais dos sistemas MR–Si–B em nosso grupo, Chad<sup>(5)</sup> estudou a seção isotérmica a 1.200 °C e a projeção liquidus na região rica em Cr do sistema Cr–Si–B. Os resultados obtidos até o momento sugerem que mesmo a fase ternária indicada por D8<sub>8</sub> na Figura 2 não é estável neste sistema e, portanto, as relações de fases ali representadas devem ser alteradas.

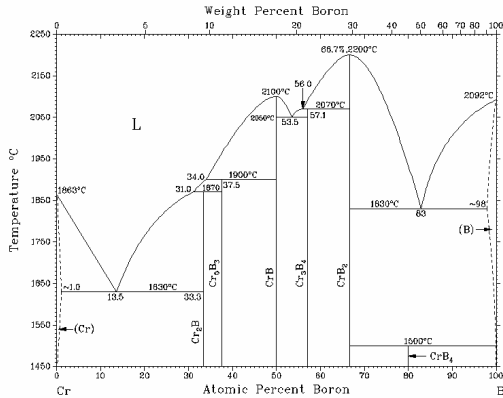
1.a) Cr-Si Massalski



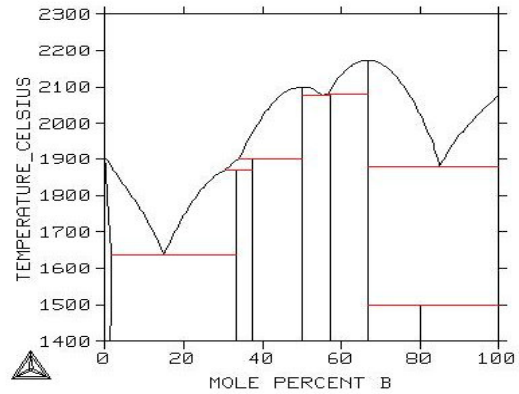
1.b) Cr-Si Calculado



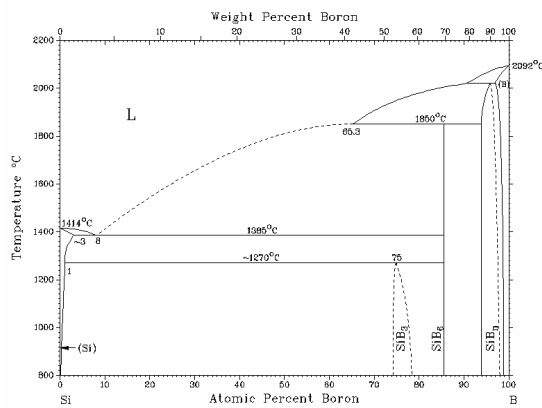
1.c) Cr-B Massalski



1.d) Cr-B Calculado



1.e) Si-B Massalski



1.f) Si-B Calculado

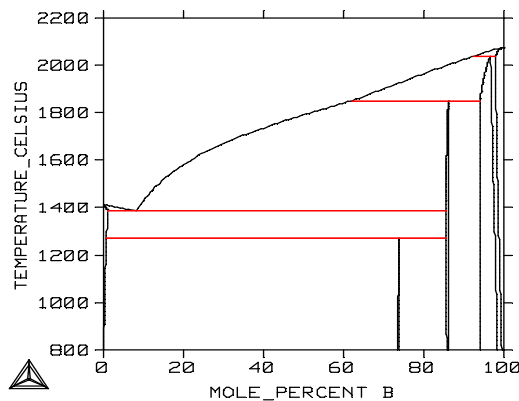
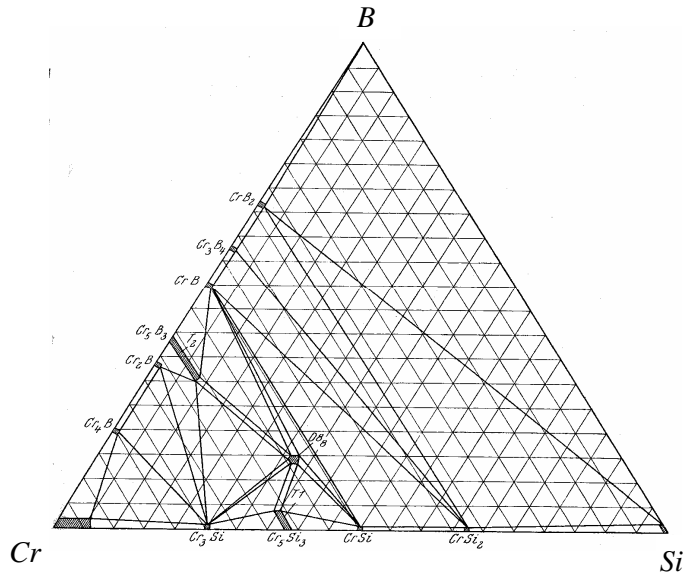
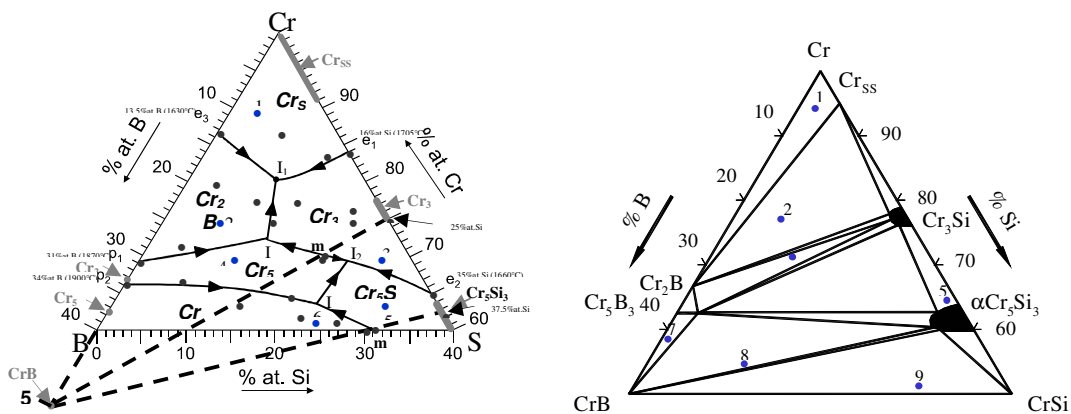


Figura 1. Diagramas de Fases dos Sistemas Binários Cr–Si, Cr–B e Si–B da literatura<sup>(6)</sup> a), c) e e) e Calculados com o Thermo-Calc b), d) e f).



**Figura 2.** Seção isotérmica do sistema Cr–Si–B<sup>(22)</sup> a 1.300°C.

Na Figura 3 são apresentadas as relações de fases na região rica em Cr do ternário Cr–Si–B, na forma da projeção *liquidus* e da seção isotérmica a 1.200 °C.<sup>(5)</sup> Nos lados Cr–B e Cr–Si da projeção *liquidus* são representados os pontos de interesse dos binários envolvidos. As composições do líquido nas transformações eutéticas dos binários são referenciadas por e1, e2, e3, ...; as composições do líquido nas reações peritéticas binárias por p1, p2, p3, ...; as composições das fases com fusões congruentes por c1, c2, c3, ...; e os equilíbrios envolvendo quatro fases por I1, II1, II2, ..., notação adotada por Rhines.<sup>(23)</sup> Também estão representadas, em ton cinza claro, as máximas extensões das composições das fases binárias não estequiométricas. Como discutido anteriormente, não foi possível verificar a estabilidade da fase  $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$  no sistema Cr–Si. Portanto, não será feita distinção entre  $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$  e  $\beta\text{Cr}_5\text{Si}_3$  ficando representadas, na projeção *liquidus*, simplesmente por  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ . Na Figura 3, são também indicadas as composições das amostras confeccionadas para o presente estudo.



**Figura 3.** Região rica em Cr do sistema Cr–Si–B: projeção *liquidus* e seção isotérmica a 1.200 °C, propostas por Chad.<sup>(5)</sup>

Os resultados de caracterização microestrutural das amostras ternárias após tratamento térmico a 1.200°C, conduziram à proposta de seção isotérmica apresentada na Figura 3. As relações de fases a 1.200°C do presente trabalho são diferentes daquelas propostas por Nowotny *et al.*<sup>(22)</sup> na seção isotérmica mostrada a 1.300°C. As diferenças entre elas são basicamente as ausências das fases Cr<sub>4</sub>B, em conformidade com o diagrama Cr–B atualmente aceito,<sup>(6)</sup> e D8<sub>8</sub> em nossas amostras. Em alguns sistemas binários MR–Si (p.ex., Ti–Si, Hf–Si), a fase com estequiometria MR<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> é estável na estrutura hexagonal D8<sub>8</sub> enquanto em diversos outros (p.ex., Ta–Si, Nb–Si, Cr–Si, Cr–B) suas modificações estruturais tetragonais (D8<sub>m</sub> e D8<sub>l</sub>, também conhecidas como T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>) é que são estáveis.<sup>(6)</sup> Resultados de caracterização microestrutural de amostras com composição 52Cr33Si15B após tratamentos térmicos a 1.200°C por 200 horas, 1.400°C e 1.900°C por 6 horas sugerem que a fase D8<sub>8</sub> não é estável neste ternário. No trabalho desenvolvido por Nowotny *et al.*,<sup>(22)</sup> é importante ressaltar que a fase D8<sub>8</sub> pode ter sido estabilizada por outros elementos intersticiais (O, N, C), devido à baixa pureza do B (96,35 %), ou ao uso de cadinho de grafite em seus experimentos.

Análises das microestruturas no estado bruto de fusão das amostras obtidas por Chad<sup>(5)</sup> levaram à proposta de projeção *liquidus* apresentada na Figura 3. Note que esta proposta é consistente com a não estabilidade da fase D8<sub>8</sub> no ternário Cr–Si–B.

Foi então realizada uma otimização preliminar do sistema ternário Cr–Si–B na região rica em Cr com base nos resultados obtidos por nosso grupo<sup>(5)</sup> e aqueles reportados na literatura como exposto acima, para que possa servir de referência para a realização de novos experimentos que nos permitam obter melhores parâmetros otimizados para o cálculo do sistema Cr–Si–B completo.

## 2 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para a etapa de otimização, foi utilizado o programa Thermo–Calc,<sup>(24)</sup> o qual é baseado no método CALPHAD (**CAL**culacion of **PH**ase **D**iagrams). O trabalho consiste em avaliar criticamente a bibliografia relativa a um determinado sistema. A partir dos artigos referentes à cristalografia das fases, são escolhidos os modelos para a função de energia livre de Gibbs que descreverão estas fases no sistema binário. As descrições termodinâmicas dos elementos puros são conhecidas.<sup>(25)</sup> Usando os artigos contendo resultados experimentais de medidas termodinâmicas (p. ex.: entalpia de mistura, entalpia de formação etc.) e de diagramas de fases (p. ex.: temperaturas de transformação de fases, limites de solubilidade etc.), é construído o arquivo de dados experimentais.

Nos sistema MR–Si–B, estamos utilizando o estado de referência adotado pelo SGTE. Assim, o objetivo do presente trabalho é fornecer um conjunto preliminar de coeficientes termodinâmicos que possam reproduzir satisfatoriamente os equilíbrios de fases experimentais e os dados termodinâmicos disponíveis na literatura para o sistema Cr–Si–B na região rica em Cr.

Como discutido acima, existem diferentes versões de otimizações dos binários Cr–Si,<sup>(26,27)</sup> Cr–B<sup>(11,28,29)</sup> e Si–B<sup>(17,19,21,28,30)</sup> disponíveis na literatura. Normalmente, busca-se verificar qual a melhor versão de cada binário que serviria de base para a modelagem do ternário. Entretanto, como os diagramas atualmente aceitos<sup>(6)</sup> foram razoavelmente bem reproduzidos com os cálculos dos binários seguindo as descrições existentes para os binários Cr–Si e Cr–B disponíveis no banco de dados SSOL2 do SGTE<sup>(31)</sup> mostrados nas Figuras 1.b) e 1.d) e Si–B

disponíveis em COST 507<sup>(17)</sup> mostrado na Figura 1.f), optamos por mudar a estratégia partindo das descrições existentes nestes bancos de dados, e verificando assim quais devem ser os pontos críticos para a modelagem do ternário.

No sistema Cr-Si não serão consideradas as duas formas alotrópicas para a fase Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ( $\alpha$  e  $\beta$ ). Será mantido o modelo do banco de dados SSOL2<sup>(31)</sup> que considera a fase  $\alpha$  como a única estável neste binário, o que está de acordo com as evidências experimentais encontradas nos trabalhos desenvolvidos em nosso grupo.

## 2.1 Modelos Termodinâmicos

Na região rica em Cr, as fases CrSi, Cr<sub>2</sub>B, e CrB foram modeladas como compostos estequiométricos. As fases L (líquido), BCC (Cr), Cr<sub>3</sub>Si,  $\alpha$ Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (T1) com solução sólida de B e Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> com solução sólida de Si (T2) foram modeladas como soluções, usando o Formalismo de Energia de Compostos (CEF), com os termos de excesso descritos pelos polinômios de Redlich–Kister.

O CEF, descrito em detalhe por Sundman e Ågren<sup>(32)</sup> assim como por Hillert,<sup>(33)</sup> permite uma descrição adequada das propriedades termodinâmicas das fases tomando como base a existência de sub-redes. As sub-redes são basicamente dadas pelas diferentes posições Wyckoff dos átomos na estrutura cristalina da fase. Posições vazias intersticiais também são consideradas como sub-redes se elas podem eventualmente ser ocupadas por átomos, como em soluções intersticiais. Uma referência útil para modelar compostos intermetálicos é a compilação de Villars e Calvert.<sup>(18)</sup> A Tabela 1 mostra os dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis no sistema Cr-Si-B (na região rica em Cr), em suas estequiometrias ideais.<sup>(34)</sup> Um composto, cujo intervalo de composição onde ele é estável for muito limitado, pode ser modelado como um composto estequiométrico, por exemplo, perto da sua estequiometria ideal, e, portanto podem-se considerar cada sub-rede sendo ocupada sempre por um único componente. No caso de uma fase binária estável que permite a solubilidade de um terceiro elemento em um intervalo de composição não desprezível, o conhecimento da estrutura específica de defeito na rede cristalina é essencial para a escolha correta do modelo, que é o caso das fases T1 e T2.

### 2.1.1 Energia de Gibbs para componentes puros

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura de cada elemento puro é descrita por uma equação da forma geral (banco de dados):<sup>(25)</sup>

$${}^{\circ}G_i^{\phi} - H_i^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} \quad (1)$$

### 2.1.2 Fase líquida

A fase líquida foi modelada como uma solução de uma única sub-rede substitucional, segundo a expressão abaixo para sua energia de Gibbs (banco de dados):<sup>(17,31)</sup>

$$\begin{aligned} G_m^L = & x_{\text{Cr}} {}^{\circ}G_{\text{Cr}}^L + x_{\text{Si}} {}^{\circ}G_{\text{Si}}^L + x_{\text{B}} {}^{\circ}G_{\text{B}}^L + RT[x_{\text{Cr}} \ln(x_{\text{Cr}}) + x_{\text{Si}} \ln(x_{\text{Si}}) + x_{\text{B}} \ln(x_{\text{B}})] + \\ & + x_{\text{Cr}}x_{\text{B}}[{}^0L_{\text{Cr,B}}^L + {}^1L_{\text{Cr,B}}^L(x_{\text{B}} - x_{\text{Cr}}) + {}^2L_{\text{Cr,B}}^L(x_{\text{B}} - x_{\text{Cr}})^2] + \\ & + x_{\text{Cr}}x_{\text{Si}}[{}^0L_{\text{Cr,Si}}^L + {}^1L_{\text{Cr,Si}}^L(x_{\text{Si}} - x_{\text{Cr}})] + x_{\text{Si}}x_{\text{B}}[{}^0L_{\text{Si,B}}^L + {}^1L_{\text{Si,B}}^L(x_{\text{B}} - x_{\text{Si}})] \end{aligned} \quad (2)$$

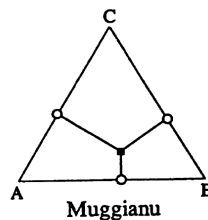
Os símbolos das equações (1) e (2) têm os seguintes significados:

${}^{\circ}G_i^{\phi}$  energia livre de Gibbs do componente “i” na estrutura da fase  $\phi$ ;

- $H_i^{\text{SER}}$  entalpia do elemento estável "i" a 298,15 K;  
 $G_m^\phi$  energia livre de Gibbs molar para cada fase individual  $\phi$ ;  
 $x_i$  fração molar do componente "i";  
 ${}^vL_{xs}^\phi$  parâmetro de interação de ordem "v" ( ${}^vL_{xs}^\phi = a + b T$ )

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como primeiro passo na modelagem do sistema Cr–Si–B, foi feita a extrapolação dos binários para o ternário sem considerar nenhuma informação experimental ternária e, conseqüentemente, nenhum parâmetro de correção para os termos de excesso que descrevem as estabilidades das fases binárias no ternário. Segundo o modelo de Muggianu *et al.*,<sup>(35)</sup> este procedimento corresponde supor que as relações de fases no sistema ternário podem ser reproduzidas pelas contribuições energéticas das fases dos binários, inversamente proporcionais às distâncias que cada composição ternária se encontra afastada do binário correspondente. Geometricamente, esse fator de proporcionalidade é tomado pelo segmento de reta perpendicular a cada binário que passa pelo ponto de composição ternária, como ilustrado na Figura 4 abaixo.



**Figura 4.** Extrapolação das contribuições energéticas dos binários para uma dada composição ternária, segundo o modelo de Muggianu *et al.*<sup>(35)</sup>

Como pode ser observado na Figura 5.b, o principal insucesso dessa extrapolação na descrição das relações de fases determinadas experimentalmente na região rica em Cr da seção isotérmica a 1.200 °C foi em relação à ausência do equilíbrio bifásico  $\text{Cr}_5\text{B}_3 + \text{Cr}_5\text{Si}_3$ . Considerando a projeção *liquidus* calculada nessa mesma região, é observada a linha monovariante de equilíbrio entre CrB,  $\text{Cr}_3\text{Si}$  e líquido (L) ao invés daquela de equilíbrio entre  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  e líquido (L) (Figura 5.a). Essas discrepâncias sugerem que a extrapolação superestima a contribuição da fase  $\text{Cr}_3\text{Si}$  e/ou subestima as contribuições das fases  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  e  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ . A segunda hipótese nos parece mais provável, uma vez que as informações experimentais mostram que as fases  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  (T2) e  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  (T1) admitem, respectivamente, Si e B em suas estruturas, fato que deve aumentar relativamente suas estabilidades no ternário. A fase  $\text{Cr}_3\text{Si}$  também apresenta solubilidade de B em sua estrutura, mas a incorporação desta informação experimental no modelo que descreve sua energia livre de Gibbs deve aumentar ainda mais sua estabilidade, agravando a discrepância observada.

A partir das considerações acima, foi dado um segundo passo no sentido de considerar a solubilidade de B na estrutura da fase  $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$  (T1). Esta fase possui estrutura tetragonal  $t/32$ , designação Strukturbericht  $\text{D8}_m$  (T1), protótipo  $\text{W}_5\text{Si}_3$ , com posições Wyckoff<sup>(18)</sup> 4b e 16k para o Cr e 4a e 8h para o Si. Reduzindo o número de átomos por posição Wyckoff aos menores inteiros, essa estrutura sugere a adoção do modelo  $(\text{Cr})_1(\text{Cr})_4(\text{Si})_1(\text{Si})_2$  para sua descrição termodinâmica. Supondo que as



posições do Cr sejam energeticamente equivalentes e o mesmo ocorrendo para as posições do Si, o modelo de quatro sub-redes pode ser simplificado para o modelo de 2 sub-redes  $(Cr)_5(Si)_3$ . Supondo ainda a possibilidade de substituição de átomos de Cr ou de Si pelos de B na (T1), foram testados os modelos  $(Cr,B)_5(Si)_3$  e  $(Cr)_5(Si,B)_3$ . Esse último modelo foi o que levou à melhor reprodução dos dados experimentais da projeção *liquidus*, apesar de ainda permanecer a discrepância em relação aos dados da seção isotérmica a 1.200 °C, como pode ser visto na Figura 5.c.

Na seqüência do procedimento de modelagem do ternário, e em função dos resultados do segundo passo, foi considerada também a solubilidade de Si na estrutura da fase  $Cr_5B_3$  (T2). Esta fase possui estrutura tetragonal *t/32*, designação Strukturbericht D8<sub>1</sub> (T2), protótipo  $Cr_5B_3$ , com posições Wyckoff<sup>(18)</sup> 4c e 16l para o Cr e 4a e 8h para o B. Reduzindo o número de átomos por posição Wyckoff aos menores inteiros, essa estrutura sugere a adoção do modelo  $(Cr)_1(Cr)_4(B)_1(B)_2$  para sua descrição termodinâmica. Considerando que somente as posições do Cr sejam energeticamente equivalentes, o modelo de quatro sub-redes pode ser simplificado para o modelo de 3 sub-redes  $(Cr)_5(B)_1(B)_2$ . A redução para três sub-redes ao invés de duas sub-redes foi adotada neste momento, pois a substituição do B pelo Si nas posições Wyckoff 4a dessa fase seria suficiente para descrever a estabilidade da fase (T2) dentro do limite de solubilidade sugerido pelos dados experimentais da seção isotérmica a 1.200 °C. Os resultados da modelagem do sistema ternário considerando o modelo  $(Cr)_5(B)_1(B,Si)_2$  para a fase (T2) adicionalmente ao modelo  $(Cr)_5(Si,B)_3$  para a fase (T1), levaram a uma boa descrição da seção isotérmica a 1.200 °C, e uma melhoria da descrição da superfície *liquidus*, embora ainda haja discrepâncias em relação ao tamanho dos campos.

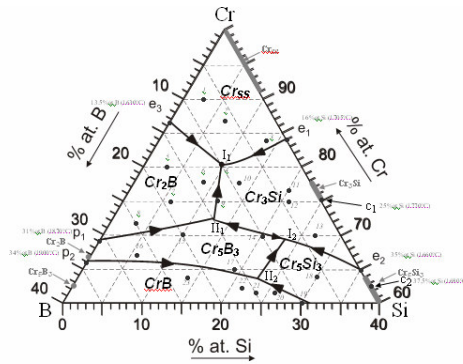
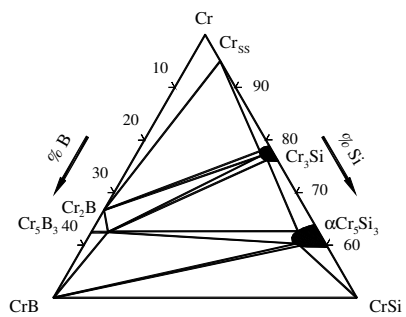
Os resultados apresentados e discutidos acima indicam que a modelagem termodinâmica do sistema ternário Cr–Si–B é fortemente dependente da descrição termodinâmica das fases (T1) e (T2). A descrição da solubilidade de B na fase  $Cr_3Si$  certamente terá influência nos resultados finais, particularmente na influência das relações de fases envolvendo o composto (T1). É importante salientar que a fase  $Cr_5Si_3$  (T2) ainda está sendo considerada como estequiométrica no binário Cr–Si e que a descrição da solubilidade de Si neste binário deverá compensar em parte o esperado aumento de estabilidade da fase  $Cr_3Si$  com a adição de B.

Os coeficientes otimizados das funções energia livre de Gibbs para as fases do sistema ternário Cr–Si–B, na região rica em Cr, estão apresentados na Tabela 2.

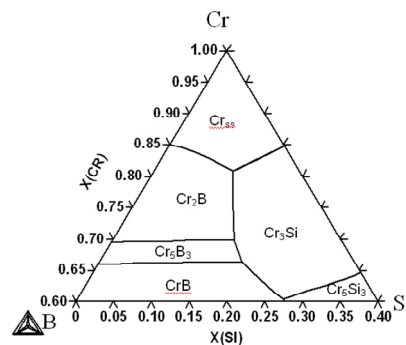
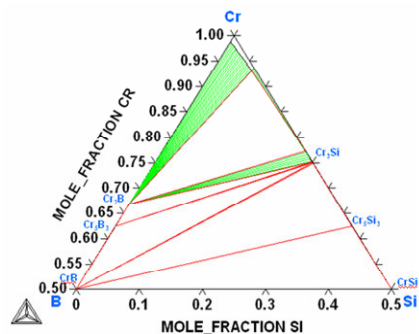
#### 4 PRÓXIMAS ETAPAS

Diversos aspectos restam ainda ser considerados na modelagem do sistema ternário Cr–Si–B, como, por exemplo, a reavaliação do sistema binário Si–B. Entretanto, os pontos listados abaixo se destacam como sendo mais relevantes para as próximas etapas:

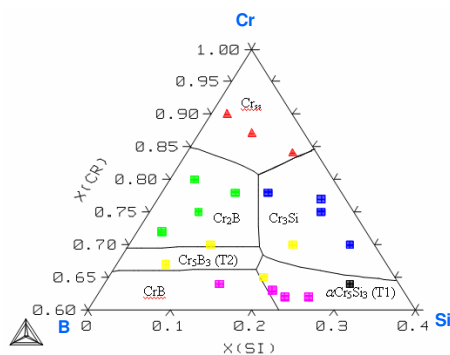
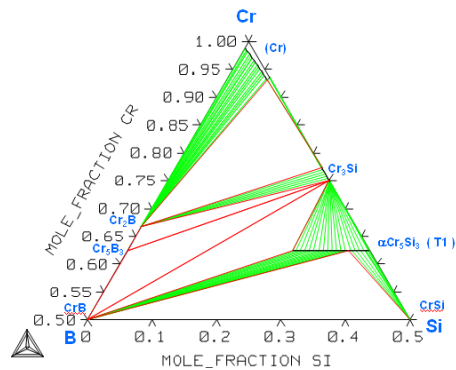
1. Procurar na literatura evidências experimentais sobre a estrutura de defeitos das fases  $Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2) assim como de fases com os mesmos protótipos cristalográficos, de forma a estabelecer o modelo termodinâmico que melhor se aproxime da realidade física destas fases;
2. Pesquisar experimentalmente os limites de solubilidade das fases  $Cr_5Si_3$  (T1) e  $Cr_5B_3$  (T2) no ternário em temperaturas diferentes de 1.200 °C para que a dependência de suas estabilidades com a temperatura possa ser considerada corretamente.



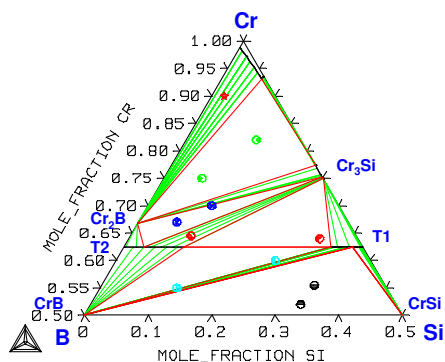
(a)



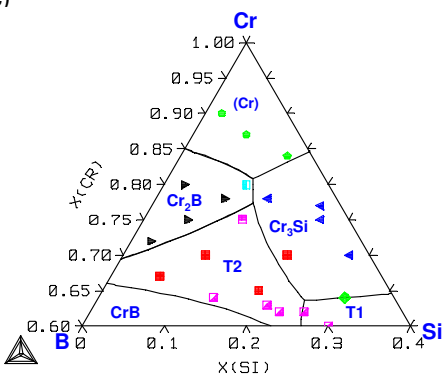
(b)



(c)



(d)



**Figura 5.** Seções isotérmicas a 1.200 °C e projeções liquidus para o sistema Cr–Si–B: **(a)** diagramas experimentais;<sup>(5)</sup> **(b)** diagramas calculados pela extrapolação direta dos binários; **(c)** diagramas calculados a partir da condição (b), mas com o modelo  $(Cr)_5(Si)_3B$  para a descrição da fase  $Cr_5Si_3$  (T1); **(d)** diagramas calculados a partir da condição (c), mas com o modelo  $(Cr)_5(B)_1(B,Si)_2$  para a descrição da fase  $Cr_5B_3$  (T2).

3. Descrever a solubilidade binária de Si na fase  $\alpha\text{Cr}_5\text{Si}_3$  e a solubilidade ternária de B na fase  $\text{Cr}_3\text{Si}$ .
4. Otimizar o sistema Cr-Si-B considerando também os parâmetros ternários de interação na fase líquida.

**Tabela 2.** Coeficientes da energia de Gibbs otimizados para as fases do sistema Cr–Si–B ( na região rica em Cr ).

Fase	Modelo	Parâmetro	Coeficientes	
			a	b
T1	$(\text{Cr})_5(\text{B},\text{Si})_3$	${}^0L_{\text{Cr},\text{B},\text{Si}}^{\text{T1}}$	+12,42	
T1	$(\text{Cr})_5(\text{B})_3$	$\Delta_f^{\circ}G_{\text{Cr},\text{B}}^{\text{T1}}$	+62907,44	+33.2
T2	$(\text{Cr})_5(\text{B})_1(\text{B},\text{Si})_2$	$\Delta_f^{\circ}G_{\text{Cr},\text{B},\text{Si}}^{\text{T2}}$	-253864,49	

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (#04/12328-1) e ao “Grupo Phase” do DEMAR/EEL–USP.

### REFERÊNCIAS

- 1 HACK, K. (Ed.) “The SGTE Book; Thermodynamic at work”, The Institut of Materials, London, UK, 1996.
- 2 “Computer Simulations from Thermodynamic Data: Materials Production and Development”, MRS Bulletin, 24(4) 1999.
- 3 “Materials research by means of multiscale computer simulation”, MRS Bulletin, 26(3) 2001.
- 4 WARD-CLOSE, C. M.; MINOR, R.; DOORBAR, P. J. Intermetallic-matrix composites – A Review. Intermetallics, v. 4, p. 217-219, 1996.
- 5 CHAD, V. M. “Avaliação experimental da seção isotérmica a 1200 °C e da projeção liquidus na região rica em Cr dos sistema Cr–Si–B”, tese defendida em 28 de abril de 2008, PPGEM, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2008.
- 6 MASSALSKI, T.B. (ed.), “Binary Alloy Phase Diagrams”, ASM International, 1990.
- 7 CHANG, Y.A., “Phase relationships in the system Chromium–Silicon”, Trans. Metall. AIME, 242, 1509-1515, 1968.
- 8 PARTHE, E.; NOWOTNY, H.; SCHMID, H. “Structural determination of silicides”, Monatsh. Chem., 86, 385-396, 1955.
- 9 GOLDSCHMIDT, H. J.; BRAND, J. A. “The constitution of the Chromium-Niobium-Silicon System”, J. Less-Common Met., 3, 34-43, 1961.
- 10 KOCHERZHINSKY, Ju. A. “Differential thermocouple up to 2450 °C and thermographic investigation of refractory silicides”, Therm. Anal., Proc. 3rd ICTA DAVOS, 1, 549-559, 1971.
- 11 LIAO, P. K.; SPEAR, K. E. “The B–Cr (Boron–Chromium) System”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7(3), 232-236, 1986.
- 12 PORTNOI, K. I.; ROMASHOV, V. M.; ROMANOVICH, I. V. “Diagram of state of the Chromium–Boron system”, Poroshk. Metall., 4(76), 51-57, 1969.
- 13 PORTNOI, K. I.; ROMASHOV, V. M. “Binary constitution diagrams of systems composed of various elements and Boron – a review”, Poroshk. Metall., 5(113), 48-56, 1972.
- 14 GUY, C. N.; URAZ, A. A. “The Chromium–Boron system”, J. Less-Common Met., 48, 199-203, 1976.

- 15 GIGIOTTI, J. C. J.; CHAD, V. M.; FARIA, M. I. S. T.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A. "Microstructural characterization of as-cast Cr–B alloys", *Materials Characterization*, 59, 47-52, 2008.
- 16 TOPOR, L.; KLEPPA, O. J. "Molar enthalpy of formation of CrB<sub>2</sub> by high-temperature calorimetry", *J. Chem. thermodyn.*, 17(2), 109-116, 1985.
- 17 FRIES, S.; LUKAS, H. L. "B–Si" in : I. ANSARA, A.T. DINSDALE, M.H. Rand, editors, "COST 507", Luxembourg, European Communities, 1998
- 18 PEARSON, P.; CALVERT, L. D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermetallic phases*. 2<sup>nd</sup> ed. Materials Park: ASM International, 1991.
- 19 OLESINSKI R. W; ABBASCHIAN G. J. "The B–Si (boron–silicon) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5(5), 478-484, 1984.
- 20 ASELAGE, T. L. "The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: metastability of SiB<sub>3</sub>", *Journal of Materials Research*, 13(7):1786-1794, 1998.
- 21 ZAITSEV, A. I.; KODENTSOV, A. A. "Thermodynamic properties and phase equilibria in the Si–B system", *Journal of Phase Equilibria* 2001; 22(2):126-135.
- 22 NOWOTNY, H.; PIEGGER, E.; KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F. "Das Dreistoffsystem: Chrom-Silizium-Bor", *Monatshefte für Chemie*, 89, 611-617, 1958.
- 23 RHINES, F. N. *Phase Diagrams in Metallurgy, Their Development and Application*. New York: Mc-Graw-Hill, 1956.
- 24 SUNDMAN, B.; JANSSON, B.; ANDERSSON, J. O. "The Thermo-Calc databank system", *CALPHAD*, 9(2), 153-190, 1985.
- 25 DINSDALE, A. T. "SGTE data for pure elements", *CALPHAD*, 15(4), 317-425, 1991.
- 26 COUGHANOWR, C. A.; ANSARA, I. "Assessment of the Cr–Si system", *CALPHAD*, 18(2), 125-140, 1994.
- 27 Y. Du, J.C. Schuster, "Experimental reinvestigation of the CrSi–Si partial system and update of the thermodynamic description of the entire Cr–Si system", *Journal of Phase Equilibria*, 21(3), 281-286, 2000.
- 28 KAUFMAN, L.; UHRENIUS, B.; BIRNIE, D.; TAYLOR, K. "Coupled pair potential, thermochemical and phase diagram data for transition metal binary systems – VII", *CALPHAD*, 8 (1), 25-66, 1984.
- 29 CAMPBELL, C. E.; KATTNER, U. R. "Assessment of the Cr–B system and extrapolation to the Ni–Al–Cr–B quaternary system", *CALPHAD*, 26(3), 477-490, 2002.
- 30 DIRKX, R. R.; SPEAR, K. E. "Optimization of thermodynamic data for silicon borides", *CALPHAD*, 11(2), 167-175, 1987.
- 31 SGTE Alloy Solution Database, Version nov/2002, provided by Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden ([www.thermocalc.se](http://www.thermocalc.se)).
- 32 SUNDMAN, B.; ÅGREN, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 42, p. 307-301, 1981.
- 33 HILLERT, M. *Journal of Alloy and Compounds*, v. 320, p. 161-176, 2001.
- 34 BOLMGREN, H.; LUNDSTRÖM, T.; TERGENIUS, L.-E. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 16, p. 341-45, 1990.
- 35 MUGGIANU, Y. M.; GAMBINO, M.; BROS, J. P. "Enthalpies of formation of liquid alloys Bi–Ga–Sn at 723 K – choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary system", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 72(1), 83-88, 1975.