

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA Ta–B¹

Vanessa Motta Chad²

Flávio Ferreira³

Paulino Bacci Fernandes⁴

Gilberto Carvalho Coelho⁵

Carlos Ângelo Nunes⁵

Resumo

No presente trabalho, o sistema Ta–B foi otimizado termodinamicamente com base no método CALPHAD. As fases Ta₃B₂, TaB, Ta₃B₄ e B (boro) foram modeladas como compostos estequiométricos. As fases L (líquido), BCC (tântalo), Ta₂B e TaB₂ foram modeladas como soluções, usando o modelo de sub-redes, com seus termos de excesso descritos pelos polinômios de Redlich–Kister. O procedimento de otimização foi baseado em dados experimentais das temperaturas *liquidus*, dados das transformações invariantes e de entalpia de formação. O diagrama calculado Ta–B reproduz bem os valores experimentais da literatura.

Palavras-chave: Intermetálicos; Diagrama de fases; Propriedades termodinâmicas; Sistema Ta–B.

THERMODYNAMIC MODELING OF THE Ta–B SYSTEM

Abstract

In the present work, the Ta–B system was thermodynamically optimized based on the CALPHAD method. The phases Ta₃B₂, TaB, Ta₃B₄ and B (boron) were modeled as stoichiometric compounds. The phases L (liquid), BCC (tantalum), Ta₂B and TaB₂ were modeled as solutions, using the sublattices model, with their excess terms described by the Redlich-Kister polynomials. The optimization procedure was based on experimental data of *liquidus* temperatures, data of invariant transformations and enthalpy of formation. The calculated Ta–B diagram reproduces well the experimental values from the literature.

Keywords: Intermetallics; Phase diagrams; Thermodynamic properties; Ta–B System.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Aluna Doutorado – Depto. Eng. Materiais (DEMAR), Escola de Engenharia de Lorena (EEL–USP).

³ Professor – Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (TMC–EEIMVR–UFF).

⁴ Aluno Doutorado – Depto. Eng. Materiais (DEMAR), Escola de Engenharia de Lorena (EEL–USP).

⁵ Professor – Depto. Eng. Materiais (DEMAR), Escola de Engenharia de Lorena (EEL–USP).

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais para altas temperaturas é essencial para gerações futuras de motores de aeronaves e turbinas a gás. 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.^(1,2) A otimização termodinâmica do sistema Ta–B é parte de um projeto de pesquisa, que investiga as relações de fases na região rica de Ta sistema Ta–Si–B.

O diagrama Ta–B atualmente aceito,⁽³⁾ mostrado na Figura 1, é baseado nas propostas de Rudy e Windisch⁽⁴⁾ e Portnoi, Romashov e Salibekov.⁽⁵⁾ No entanto, recentes informações experimentais que modificam o diagrama Ta–B⁽³⁾ foram reportados por Chad *et al.*⁽⁶⁾: (i) a composição do líquido eutético rico em Ta está localizada em 18% at.B ao invés de 23% at.B; (ii) a composição do líquido peritético rico em Ta está localizada em 22,5% at.B ao invés de 27% at.B; (iii) a decomposição eutetóide da fase Ta₂B ocorre em 1925±25°C ao invés de 2.040±30°C. Além disso, investigações experimentais recentes em nosso grupo de pesquisa também mostraram um intervalo de solubilidade a 1500°C para a fase TaB₂ entre 66% e 72% at.B, concordando com os valores informados por Rudy e Windisch,⁽⁴⁾ ao invés de 62 e 72% at.B.⁽³⁾ Todas estas informações são consideradas na presente otimização.

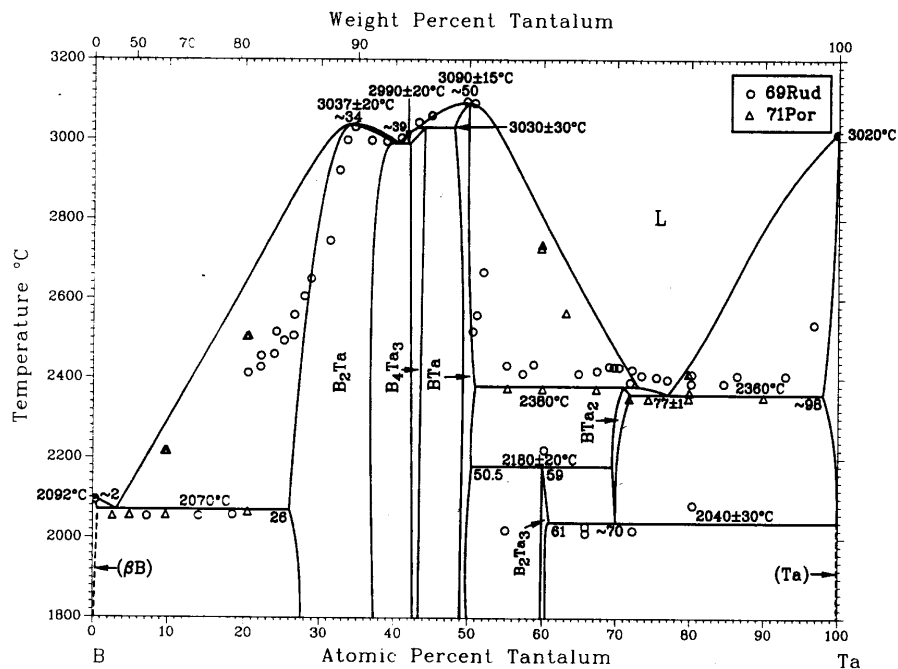


Figura 1: Diagrama de fases do sistema Ta–B.⁽³⁾

Os dados termodinâmicos disponíveis para este sistema são: (i) a entalpia de formação da fase TaB₂;⁽⁷⁻⁹⁾ e (ii) a variação de entalpia com a temperatura, H(T)–H(298K), para a fase TaB₂.⁽¹⁰⁾

A única otimização do sistema Ta–B disponível na literatura é devido a Kaufman.⁽¹¹⁾ No entanto, algumas considerações podem ser feitas sobre a otimização do Kaufman: (i) todas as fases sólidas foram modeladas como compostos estequiométricos; (ii) Kaufman considerou a composição de Ta₂B em 33,3% at.B e não entre 29% e 31% at.B, como sugerido por Rudy e Windisch⁽⁴⁾ e

Portnoi, Romashov e Salibekov,⁽⁵⁾ (iii) algumas informações experimentais^(12,13) não foram consideradas e; (iv) nos sistema MR–Si–B, estamos utilizando o estado de referência adotado pelo SGTE, que não é compatível com o estado de referência adotado por Kaufman. Assim, o objetivo do presente trabalho é fornecer um novo conjunto de coeficientes termodinâmicos que dêem reproduzam melhor os equilíbrios de fases experimentais e os dados termodinâmicos disponíveis na literatura para o sistema Ta–B.⁽³⁾

2 MODELOS TERMODINÂMICOS

As fases Ta₃B₄, TaB, Ta₃B₂ e B (boro) foram modeladas como compostos estequiométricos. As fases L (líquido), BCC (tântalo), Ta₂B e TaB₂ 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⁽¹⁴⁾ assim como por Hillert,⁽¹⁵⁾ 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.⁽¹⁶⁾ A Tabela 1 mostra os dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis no sistema Ta–B, em suas estequiometrias ideais.⁽¹⁷⁾ Uma fase é modelada como um composto estequiométrico quando o intervalo de composição onde ela é estável é muito limitado, por exemplo, perto da sua estequiometria ideal, e portanto pode-se considerar cada sub-rede sendo ocupada sempre por um único componente. Quando uma fase é estável 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 TaB₂ e Ta₂B no presente trabalho. Em tal caso, uma solução randômica de espécies, que inclui vacâncias, ocorre em pelo menos uma das sub-redes da fase. Compostos extremos (*end-members*) estáveis ou metaestáveis são formados nos casos limites de ocupação de sub-redes de solução. Considerando-se o caso em que a espécie não é complexa, como constituintes iônicos, a energia de Gibbs para cada fase individual ϕ , G_m^ϕ , é descrita pelo CEF com a seguinte equação expressa por mol de fórmula unitária⁽¹⁵⁾ (Nota-se abaixo que o sufixo sobrescrito “s” não representa uma potência e seu significado será esclarecido posteriormente):

$$G_m^\phi = \sum_s n^s (1 - y_{va}^s) \sum_i x_i {}^o G_i^{\text{stst}} + \sum_{\text{end}} \Delta_f {}^o G_{\text{end}}^\phi \prod y_i^s + RT \sum_s n^s \sum_i y_i^s \ln(y_i^s) + {}^E G_m^\phi \quad (1)$$

podendo ser também escrita na forma⁽¹⁵⁾

$$G_m^\phi = \sum_{\text{end}} {}^o G_{\text{end}}^\phi \prod y_i^s + RT \sum_s n^s \sum_i y_i^s \ln(y_i^s) + {}^E G_m^\phi \quad (2)$$

$$\text{com } {}^o G_{\text{end}}^\phi = \Delta_f {}^o G_{\text{end}}^\phi + \sum_i {}^o G_i^{\text{stst}} n^s \quad (3)$$

Os símbolos das equações (1)–(3) têm os seguintes significados:

- n^s é o coeficiente estequiométrico da sub-rede “s”;
- y_{va}^s é a fração de posições de vacância na sub-rede “s”;

- x_i é a fração molar do componente “ i ” no composto;
- ${}^o G_i^{\text{stst}}$ é a energia livre de Gibbs do componente “ i ” no estado padrão;
- end é um vetor contendo compostos extremos;
- $\Delta_f^o G_{\text{end}}^\phi$ é a energia livre de Gibbs de formação dos compostos extremos da fase ϕ ;
- y_i^s é a fração de posições do componente “ i ” na sub-rede “ s ”;
- ${}^E G_m^\phi$ é a energia de Gibbs de excesso da fase ϕ .

Tabela 1: Dados das estruturas cristalinas das fases sólidas estáveis no sistema Ta–B.^(16,17)

Fase	Protótipo	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Posição Wyckoff	Átomo	x	y	z
BCC	W	$Im-3m$	$cI2$	2a	Ta	0	0	0
				6b	$ip^{(1)}$	0	0,5	0,5
Ta ₂ B	Al ₂ Cu	$I4/mcm$	$tI12$	8h	Ta	0,1661	0,6661	0
				4a	B	0	0	0,25
Ta ₃ B ₂	U ₃ Si ₂	$P4/mbm$	$tP10$	2a	Ta	0	0	0
				4g	B	0,389	0,889	0
				4h	Ta	0,181	0,681	0,5
TaB	CrB	$Cmcm$	$oC8$	4c	Ta	0	0,1453	0,25
				4c	B	0	0,4360	0,25
Ta ₃ B ₄	Ta ₃ B ₄	$Immm$	$oI14$	2c	Ta	0,5	0,5	0
				4g	Ta	0	0,180	0
				4g	B	0	0,375	0
				4h	B	0	0,444	0,5
TaB ₂	AlB ₂	$P6/mmm$	$hP3$	1a	Ta	0	0	0
				2d	B	0,3333	0,6667	0,5
B-Rhom	B	$R-3m$	$hR111$	– ⁽²⁾	B	–	–	–

⁽¹⁾ ip se refere às posições intersticiais.

⁽²⁾ Posições Wyckoff e suas coordenadas foram intencionalmente suprimidas para a fase B-Rhom. A lista completa pode ser encontrada em Bolmgren, Lundström e Terenius.⁽¹⁷⁾

Os somatórios são executados para vetores cujos elementos são sub-redes (s), componentes (i) ou compostos extremos (end), e o produto Πy_i^s contem as frações de posições correspondentes aos componentes presentes em cada composto extremo. Os compostos extremos são formados quando cada sub-rede é ocupada por um único componente. Portanto, o primeiro termo do lado direito da Eq. (2) descreve uma superfície de referência em que as energias de interação entre componentes vizinhos em diferentes sub-redes são essencialmente consideradas. O

segundo termo do lado direito da Eq. (2) leva em conta a entropia ideal da mistura, sob a suposição de mistura randômica dos componentes dentro das sub-redes. O termo de excesso leva em conta as energias de interação entre diferentes componentes nas sub-redes, que são dados por parâmetros de interação (L_{xs}^ϕ). Uma expressão geral para o termo de excesso é dada em Sundman e Ågren.⁽¹⁴⁾ Para o presente trabalho, é suficiente considerar as energias de interação de "soluções de excesso" formadas sob a consideração da mistura randômica de diferentes componentes "i1" e "i2" em cada sub-rede enquanto as outras sub-redes são ocupadas por um único componente "i". Usando polinômios de Redlich–Kister para os parâmetros de interação,⁽¹⁸⁾ o termo de excesso pode ser descrito por:

$${}^E G_m^\phi = \sum_{xs} \Pi y_i^s \sum_v {}^v L_{xs}^\phi (y_{i1}^s - y_{i2}^s)^v \quad (4)$$

onde ${}^v L_{xs}^\phi$ é o parâmetro de interação de ordem "v". O primeiro somatório é executado para um vetor cujos elementos são todos "soluções de excesso" (xs) e o produto Πy_i^s contem as frações de posições correspondentes aos componentes presentes em cada "solução de excesso".

2.1 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:

$${}^o G_m^\phi - H_i^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} \quad (5)$$

onde H_i^{SER} é a entalpia do elemento estável "i" a 298,15 K.

2.2 Fase Líquida

A fase líquida foi modelada como uma solução de uma única sub-rede substitucional. Portanto, as frações de posições na Eq. (2) são equivalentes às frações molares e os compostos extremos são coincidentes com os elementos puros, por exemplo, ${}^o G_{\text{end1}}^L = {}^o G_{\text{Ta}}^L$ e ${}^o G_{\text{end2}}^L = {}^o G_{\text{B}}^L$, levando à seguinte expressão para sua energia de Gibbs:

$$G_m^L = x_{\text{Ta}} {}^o G_{\text{Ta}}^L + x_{\text{B}} {}^o G_{\text{B}}^L + RT[x_{\text{Ta}} \ln(x_{\text{Ta}}) + x_{\text{B}} \ln(x_{\text{B}})] + x_{\text{Ta}} x_{\text{B}} [{}^0 L_{\text{Ta,B}}^L + {}^1 L_{\text{Ta,B}}^L (x_{\text{B}} - x_{\text{Ta}}) + {}^2 L_{\text{Ta,B}}^L (x_{\text{B}} - x_{\text{Ta}})^2] \quad (6)$$

2.3 Fase BCC

A estrutura cúbica de corpo centrado (BCC) pode ser modelada como uma fase com duas sub-redes, ou seja, uma sub-rede correspondente à posição Wyckoff 2a (substitucional) e outra correspondente às posições intersticiais octaédricas 6b. Para manter a compatibilidade dentro das bases de dados termodinâmicos, este modelo é normalmente adotado ainda que nenhuma solução intersticial seja formada no sistema específico. Na fase BCC do sistema Ta–B, os átomos de B ocupam as posições intersticiais.⁽¹⁹⁾ Portanto, o modelo (Ta)(B,Va)₃ foi escolhido levando à seguinte expressão para sua energia de Gibbs:

$$G_m^{BCC} = y_{Ta}^{s1} y_{Va}^{s2} {}^oG_{Ta:Va}^{BCC} + y_{Ta}^{s1} y_B^{s2} {}^oG_{Ta:B}^{BCC} + 3RT[y_B^{s2} \ln(y_B^{s2}) + y_{Va}^{s2} \ln(y_{Va}^{s2})] + y_B^{s2} y_{Va}^{s2} [{}^0L_{Ta:B,Va}^{BCC} + {}^1L_{Ta:B,Va}^{BCC} (y_B^{s2} - y_{Va}^{s2}) + \dots] \quad (7)$$

onde ${}^oG_{Ta:Va}^{BCC}$ e ${}^oG_{Ta:B}^{BCC}$ correspondem aos compostos extremos e são descritos por:

$$\begin{aligned} {}^oG_{Ta:Va}^{BCC} &= {}^oG_{Ta}^{BCC} \\ {}^oG_{Ta:B}^{BCC} &= {}^oG_{Ta}^{BCC} + 3 {}^oG_B^{Rhom} + \Delta_f {}^oG_{Ta:B}^{BCC} \end{aligned} \quad (8)$$

A fase BCC é descrita dentro dos limites (Ta)(Va)₃ e (Ta)(B)₃, correspondem ao Ta-BCC puro, quando a sub-rede intersticial está vazia, e ao composto metaestável TaB₃-BCC, quando a sub-rede intersticial é completamente preenchida com átomos de B.

2.4 Fase Ta₂B

A fase Ta₂B exibe uma estrutura tetragonal (*t*/12, grupo espacial *I4/mcm*, protótipo Al₂Cu) com duas sub-redes, onde átomos de Ta e B ocupam as posições Wyckoff 8h e 4a, respectivamente. Como mencionado anteriormente, esta fase apresenta um intervalo de homogeneidade (29% a 31% at.B) que não inclui a estequiometria ideal 2:1 (33,3% at.B). Considerando que não há nenhuma informação na literatura sobre a estrutura de defeitos desta fase e que seu intervalo de estabilidade ocorre só no lado rico em Ta (<33,3 % at.B), é razoável supor que a estrutura de defeito da rede seja relacionada a vacâncias nas posições de B. Portanto, o modelo (Ta)₂(B,Va)₁ foi adotado para a fase Ta₂B no presente trabalho, com sua energia de Gibbs descrita pela seguinte equação:

$$G_m^{Ta_2B} = y_{Ta}^{s1} y_B^{s2} {}^oG_{Ta:B}^{Ta_2B} + y_{Ta}^{s1} y_{Va}^{s2} {}^oG_{Ta:Va}^{Ta_2B} + RT[y_B^{s2} \ln(y_B^{s2}) + y_{Va}^{s2} \ln(y_{Va}^{s2})] + {}^E G_{Ta:B,Va}^{Ta_2B} \quad (9)$$

onde os compostos extremos são descritos por:

$$\begin{aligned} {}^oG_{Ta:B}^{Ta_2B} &= 2 {}^oG_{Ta}^{BCC} + {}^oG_B^{Rhom} + \Delta_f {}^oG_{Ta:B}^{Ta_2B} \\ {}^oG_{Ta:Va}^{Ta_2B} &= 2 {}^oG_{Ta}^{BCC} + {}^oG_{Va} + \Delta_f {}^oG_{Ta:Va}^{Ta_2B} \end{aligned} \quad (10)$$

e o termo de excesso é dado por:

$${}^E G_{Ta:B,Va}^{Ta_2B} = y_B^{s2} y_{Va}^{s2} [{}^0L_{Ta:B,Va}^{Ta_2B} + {}^1L_{Ta:B,Va}^{Ta_2B} (y_B^{s2} - y_{Va}^{s2}) + \dots] \quad (11)$$

Assim, a fase Ta₂B é descrita entre os compostos extremos Ta-*hP3* (metaestável) e Ta₂B quando a segunda sub-rede é ocupada unicamente por vacâncias ou átomos de B, respectivamente.

2.5 Fase TaB₂

A fase TaB₂ exibe uma estrutura hexagonal (*hP3*, grupo espacial *P6/mmm*, protótipo AlB₂) com duas sub-redes, com átomos de Ta e B ocupando posições Wyckoff 1a e 2d, respectivamente. Como mencionado anteriormente, esta fase mostra um intervalo extenso de homogeneidade (66% a 72% at.B). Post, Glaser e Moskowitz⁽²⁰⁾ compararam as características estruturais de vários diboretos e propuseram vacâncias em ambas as posições de Ta e B como mecanismos de defeito para explicar o intervalo de homogeneidade observado nestes compostos. Esta estrutura de defeitos de rede foi confirmada experimentalmente como sendo a

razão dos intervalos de homogeneidade da fase NbB₂ no sistema Nb–B⁽²¹⁾ e do diboreto de molibdênio estabilizado por Zr.⁽²²⁾ Recentemente, a mesma estrutura de defeito de rede foi usada com êxito no modelo termodinâmico da fase NbB₂.⁽²³⁾ Portanto, o modelo (Ta,Va)₁(B,Va)₂ foi adotado para a fase TaB₂ no presente trabalho com sua energia de Gibbs descrita pela seguinte equação:

$$G_m^{\text{TaB}_2} = y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{B}}^{s2} {}^oG_{\text{Ta:B}}^{\text{TaB}_2} + y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{Va}}^{s2} {}^oG_{\text{Ta:Va}}^{\text{TaB}_2} + y_{\text{Va}}^{s1} y_{\text{B}}^{s2} {}^oG_{\text{Va:B}}^{\text{TaB}_2} + y_{\text{Va}}^{s1} y_{\text{Va}}^{s2} {}^oG_{\text{Va:Va}}^{\text{TaB}_2} + RT\{[y_{\text{Ta}}^{s1} \ln(y_{\text{Ta}}^{s1}) + y_{\text{Va}}^{s1} \ln(y_{\text{Va}}^{s1})] + 2[y_{\text{B}}^{s2} \ln(y_{\text{B}}^{s2}) + y_{\text{Va}}^{s2} \ln(y_{\text{Va}}^{s2})]\} + {}^E G_{\text{Ta,Va:B,Va}}^{\text{TaB}_2} \quad (12)$$

onde compostos extremos são descrito por:

$$\begin{aligned} {}^oG_{\text{Ta:B}}^{\text{TaB}_2} &= {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{BCC}} + 2 {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} + \Delta_f {}^oG_{\text{Ta:B}}^{\text{TaB}_2} \\ {}^oG_{\text{Ta:Va}}^{\text{TaB}_2} &= {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{BCC}} + 2 {}^oG_{\text{Va}} + \Delta_f {}^oG_{\text{Ta:Va}}^{\text{TaB}_2} \\ {}^oG_{\text{Va:B}}^{\text{TaB}_2} &= {}^oG_{\text{Va}} + 2 {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} + \Delta_f {}^oG_{\text{Va:B}}^{\text{TaB}_2} \\ {}^oG_{\text{Va:Va}}^{\text{TaB}_2} &= {}^oG_{\text{Va}} + 2 {}^oG_{\text{Va}} + \Delta_f {}^oG_{\text{Va:Va}}^{\text{TaB}_2} \end{aligned} \quad (13)$$

e o termo de excesso:

$${}^E G_{\text{Ta,Va:B,Va}}^{\text{TaB}_2} = y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{Va}}^{s1} y_{\text{B}}^{s2} {}^0L_{\text{Ta,Va:B}}^{\text{TaB}_2} + y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{Va}}^{s1} y_{\text{Va}}^{s2} {}^0L_{\text{Ta,Va:Va}}^{\text{TaB}_2} + y_{\text{Ta}}^{s1} y_{\text{B}}^{s2} y_{\text{Va}}^{s2} {}^0L_{\text{Ta:B,Va}}^{\text{TaB}_2} + y_{\text{Va}}^{s1} y_{\text{B}}^{s2} y_{\text{Va}}^{s2} {}^0L_{\text{Va:B,Va}}^{\text{TaB}_2} \quad (14)$$

Nas Eqs. (13), ${}^oG_{\text{Ta:Va}}^{\text{TaB}_2}$ corresponde à energia de Gibbs do Ta puro com estrutura hexagonal *hp3* e ${}^oG_{\text{Va:B}}^{\text{TaB}_2}$ ao dobro daquela do B nesta mesma estrutura. A energia de Gibbs do composto extremo com vacâncias em ambas as sub-redes da fase TaB₂ é considerada ser zero (${}^oG_{\text{Va:Va}}^{\text{TaB}_2} = 0$).

2.6 Fases Estequiométricas

As estruturas cristalinas dos boretos estequiométricos sugerem para seus modelos o uso de múltiplas sub-redes: (i) para Ta₃B₂, (Ta)₂(B)₄(Ta)₄; (ii) para TaB, (Ta)₄(B)₄; (iii) para Ta₃B₄, (Ta)₂(B)₄(Ta)₄(B)₄. No entanto, no presente trabalho, posições ocupadas pelo mesmo elemento foram consideradas ser energeticamente equivalentes, reduzindo suas descrições para duas sub-redes, usando os menores inteiros como índices estequiométricos. Assim, as energias de Gibbs dos boretos estequimétricos são descritas pelas seguintes equações:

Ta₃B₂

$$G_m^{\text{Ta}_3\text{B}_2} = 3 {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{BCC}} + 2 {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} + \Delta_f {}^oG_{\text{Ta:B}}^{\text{Ta}_3\text{B}_2} \quad (15)$$

TaB

$$G_m^{\text{TaB}} = {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{BCC}} + {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} + \Delta_f {}^oG_{\text{Ta:B}}^{\text{TaB}} \quad (16)$$

Ta₃B₄

$$G_m^{\text{Ta}_3\text{B}_4} = 3 {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{BCC}} + 4 {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} + \Delta_f {}^oG_{\text{Ta:B}}^{\text{Ta}_3\text{B}_4} \quad (17)$$

3 O PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO (RESULTADOS E DISCUSSÃO)

Os parâmetros ${}^nL_{ij}^\phi$ nas Eqs. (6), (7), (11) e (14) ($\phi = L, BCC, TaB_2$ ou Ta_2B) assim como a energia de formação de Gibbs dos compostos extremos nas Eqs. (8), (10) e (13) e dos compostos estequiométricos nas Eqs. (15)–(17) são descritos de acordo com a Eq. (5). Seus coeficientes a e b correspondem às variáveis ajustáveis no procedimento de otimização (Tabela 2).

As descrições usadas para as energias de Gibbs dos elementos puros em seus estados estáveis e metaestáveis foram extraídas da base de dados SSOL do SGTE⁽²⁴⁾ e são dadas no Apêndice.

Para as energias de Gibbs de formação dos compostos estequiométricos, só os coeficientes a e b da Eq. (5) foram usados. Isto corresponde à adoção da regra de Neumann–Kopp, a qual descreve a capacidade térmica de uma fase como sendo a soma das capacidades térmicas de seus componentes, proporcionalmente a seus coeficientes estequiométricos na fase. A Figura 2 compara as medidas de entalpia, $[H(T)–H(298K)]$, feitas por Bolgar et al.⁽¹⁰⁾ para a fase TaB_2 (símbolos) com valores calculados pela regra de Neumann–Kopp (linha contínua) indicando que esta regra descreve bem os dados de entalpia deste boreto.

O presente processo de otimização foi baseado principalmente em dados de temperaturas *liquidus*, transformações invariantes e limites de solubilidade da fase TaB_2 , medidos por Rudy e Windisch,⁽⁴⁾ com as modificações relacionadas às reações invariantes sugeridas por Chad et al.⁽⁶⁾. Os valores experimentais para a entalpia de formação de TaB_2 informados por Kirpichev et al.⁽⁷⁾ e Meschel e Kleppa⁽⁸⁾ são $-186,575$ kJ/mol de fase e $-159,900$ kJ/mol de fase, respectivamente. De experimentos de evaporação de TaB_2 , Leitnaker et al.⁽⁹⁾ calcularam que o calor de formação deste boreto deve ser de menor magnitude que $-190,340$ kJ/mol de fase, em conformidade com os valores medidos por Kirpichev et al.⁽⁷⁾ e Meschel e Kleppa.⁽⁸⁾ O processo de otimização foi executado considerando a média dos valores medidos^(7,8) ($-173,237$ kJ/mol de fase) para a entalpia de formação de TaB_2 .

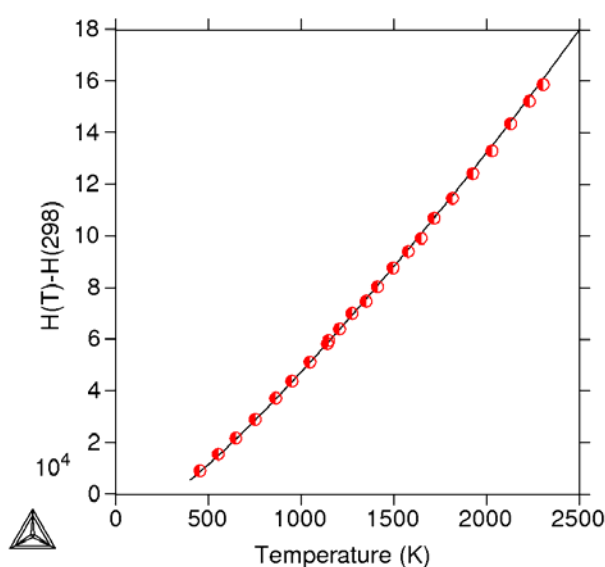


Figura 2: Comparação entre as medidas de $H(T)–H(298)$ (kJ/mol de fase)⁽¹⁰⁾ e os valores de capacidade térmica calculados pela regra de Neumann–Kopp.

O modelo $(Ta)_1(B,Va)_3$ escolhido para BCC conduz à definição do composto extremo TaB_3 com sua energia de Gibbs de formação dada por $\Delta_f^o G_{Ta:B}^{BCC}$ na Eq. (8).

Para o Ta_2B , o modelo $(Ta)_2(B,Va)_1$ também conduz à definição do composto extremo Ta (puro) com estrutura Ta_2B ($t/12$), com sua energia de Gibbs de formação dada por $\Delta_f^\circ G_{Ta:Va}^{Ta_2B}$ na Eq. (10). Nenhuma informação experimental está disponível para esses compostos metaestáveis. Um valor positivo de 5000 J/mol de átomos é freqüentemente usado⁽²⁵⁾ para as energias de Gibbs de formação de tais compostos metaestáveis. Assim, os valores de 20000 J/mol de fase e 10000 J/mol de fase foram adotados aqui para $\Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{BCC}$ e $\Delta_f^\circ G_{Ta:Va}^{Ta_2B}$, respectivamente.

O modelo $(Ta,Va)_1(B,Va)_2$, escolhido para a descrição de TaB_2 , conduz aos quatro compostos extremos dados na Eq. (13). A energia de Gibbs do composto extremo com ambas as sub-redes vazias foi considerada ser zero ($\Delta_f^\circ G_{Va:Va}^{TaB_2} = 0$). As descrições para o Ta-*hp3* e o B-*hp3* foram adotadas para os parâmetros $\Delta_f^\circ G_{Ta:Va}^{TaB_2}$ e $\Delta_f^\circ G_{Va:B}^{TaB_2}$, respectivamente. Os coeficientes *a* e *b* para o composto extremo $\Delta_f^\circ G_{Ta:B}^{TaB_2}$ são variáveis ajustáveis no presente trabalho. A energia de Gibbs de TaB_2 é determinada pela superfície de referência definida por seus quatro compostos extremos⁽¹⁵⁾, corrigida pelo termo de excesso. Durante a otimização, foi verificada a estabilização do TaB_2 na composição estequiométrica e em sua vizinhança, o que é desejável, mas também próximo a composições correspondentes a uma estrutura cristalina TaB_2 quase vazia com razão Ta:B de aproximadamente 1:2. Para resolver este problema, foi atribuído arbitrariamente o valor fixo de 200 kJ/mol de fase para cada um dos parâmetros de excesso ${}^0L_{Ta,Va:Va}^{TaB_2}$ e ${}^0L_{Va:B,Va}^{TaB_2}$. Os coeficientes para os outros dois parâmetros de excesso, ${}^0L_{Ta,Va:B}^{TaB_2}$ e ${}^0L_{Ta:B,Va}^{TaB_2}$, permaneceram como variáveis ajustáveis no presente trabalho.

O diagrama de fase calculado é mostrado em Figura 3, onde uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados pode ser observada. Os coeficientes otimizados das funções energia livre de Gibbs para as fases do sistema são apresentados na Tabela 2.

O valor calculado para a entalpia de formação de TaB_2 (-161,867 kJ/mol de fase) reproduz bem a média dos valores experimentais (-173,237 kJ/mol de fase, média de ⁽⁷⁾ e ⁽⁸⁾), ajustando-se melhor ao valor medido por Meschel e Kleppa.⁽⁸⁾

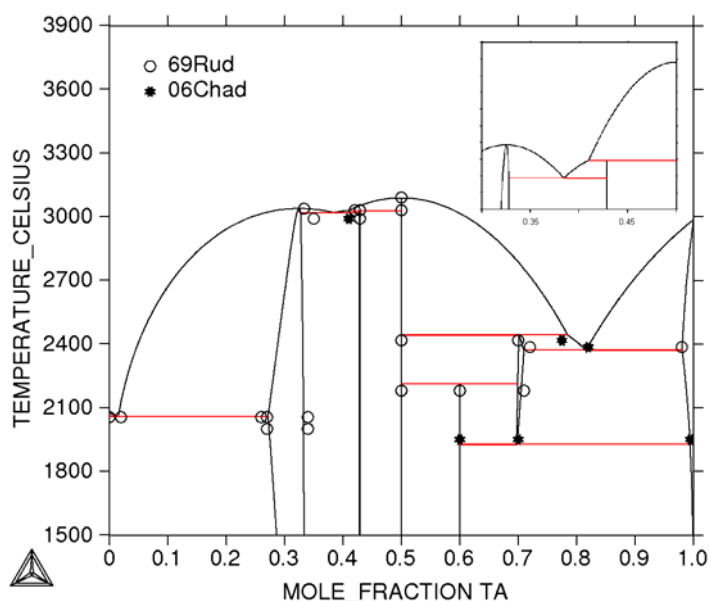


Figura 3: Diagrama de fases do sistema binário Ta-B otimizado.

Tabela 2: Coeficientes da energia de Gibbs otimizados para todas as fases do sistema Ta–B.

Fase	Modelo	Parâmetro	Coeficientes	
			A	b
L	(Ta,B)	${}^0L_{Ta,B}^L$	-142389	+22,53
BCC	(Ta)(B,Va) ₃	$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:B}^{BCC}$	+20000	
		${}^0L_{Ta:B,Va}^{BCC}$	-12200	-3,0
Ta ₂ B	(Ta) ₂ (B,Va) ₁	$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:B}^{Ta_2B}$	-91472	-1,79
		$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:Va}^{Ta_2B}$	+10000	
		${}^0L_{Ta:B,Va}^{Ta_2B}$	+36542	
Ta ₃ B ₂	(Ta) ₃ (B) ₂	$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:B}^{Ta_3B_2}$	-197777	+1,49
TaB	(Ta) ₁ (B) ₁	$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:B}^{TaB}$	-98976	+1,2
Ta ₃ B ₄	(Ta) ₃ (B) ₄	$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:B}^{Ta_3B_4}$	-370984	+11,98
TaB ₂	(Ta,Va)(B,Va) ₂	$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:B}^{TaB_2}$	-173455	+10,58
		$\Delta_f^{\circ}G_{Ta:Va}^{TaB_2}$	+12000	+2,4
		$\Delta_f^{\circ}G_{Va:B}^{TaB_2}$	+100416	-19,412
		${}^0L_{Ta,Va:B}^{TaB_2}$	-109386	+24,97
		${}^0L_{Ta:B,Va}^{TaB_2}$	+247782	
		${}^0L_{Ta,Va:Va}^{TaB_2}$	+200000	
		${}^0L_{Va:B,Va}^{TaB_2}$	+200000	

Apêndice – Energia de Gibbs dos elementos puro em seus estados estáveis e metaestáveis.

$$\begin{aligned}
 {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{BCC}} &= -7285.889 + 119.139858 T - 23.7592624 T \ln(T) \\
 &\quad - 0.002623033 T^2 + 1.70109 \cdot 10^{-7} T^3 - 3293 T^{-1} \quad (298 < T < 1300) \\
 &\quad - 22389.955 + 243.88676 T - 41.137088 T \ln(T) \\
 &\quad + 0.006167572 T^2 - 6.55136 \cdot 10^{-7} T^3 + 2429586 T^{-1} \quad (1300 < T < 2500) \\
 &\quad + 229382.886 - 722.59722 T + 78.5244752 T \ln(T) \\
 &\quad - 0.017983376 T^2 + 1.95033 \cdot 10^{-7} T^3 - 93813648 T^{-1} \quad (2500 < T < 3258) \\
 &\quad - 963392.734 + 2773.7774 T - 337.227976 T \ln(T) \\
 &\quad + 0.039791303 T^2 - 9.74251 \cdot 10^{-7} T^3 + 509949511 T^{-1} \quad (3258 < T < 6000) \\
 {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} &= -7735.284 + 107.111864 T - 15.6641 T \ln(T) \\
 &\quad - 0.006864515 T^2 + 6.18878 \cdot 10^{-7} T^3 + 370843 T^{-1} \quad (298.13 < T < 1100) \\
 &\quad - 16649.474 + 184.801744 T - 26.6047 T \ln(T) \\
 &\quad - 7.9809 \cdot 10^{-4} T^2 - 2.556 \cdot 10^{-8} T^3 + 1748270 T^{-1} \quad (1100 < T < 2348) \\
 &\quad - 36667.582 + 231.336244 T - 31.5957527 T \ln(T) \\
 &\quad - 0.00159488 T^2 + 1.34719 \cdot 10^{-7} T^3 + 11205883 T^{-1} \quad (2348 < T < 3000) \\
 &\quad - 21530.653 + 222.396264 T - 31.4 T \ln(T) \quad (3000 < T < 6000) \\
 {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{L}} &= +21649.235 + 111.545352 T - 23.7592624 T \ln(T) \\
 &\quad - 0.002623033 T^2 + 1.70109 \cdot 10^{-7} T^3 - 3293 T^{-1} \quad (298 < T < 1000) \\
 &\quad + 44244.377 - 66.840037 T + 0.6988726 T \ln(T) \\
 &\quad - 0.012638738 T^2 + 6.35857 \cdot 10^{-7} T^3 - 3613900 T^{-1} \quad (1000 < T < 3258) \\
 &\quad - 6389.794 + 258.024683 T - 41.84 T \ln(T) \quad (3258 < T < 6000) \\
 {}^oG_{\text{B}}^{\text{L}} &= +48458.559 - 20.268025 T + {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} \quad (298.13 < T < 500) \\
 &\quad + 41119.703 + 82.101722 T - 14.9827763 T \ln(T) \\
 &\quad - 0.007095669 T^2 + 5.07347 \cdot 10^{-7} T^3 + 335484 T^{-1} \quad (500 < T < 2348) \\
 &\quad + 28842.012 + 200.94731 T - 31.4 T \ln(T) \quad (2348 < T < 3000) \\
 &\quad + 50372.665 - 21.448954 T + {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} \quad (3000 < T < 6000) \\
 {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{HCP}} &= +12000 + 2.4 T + {}^oG_{\text{Ta}}^{\text{BCC}} \quad (298.13 < T < 6000) \\
 {}^oG_{\text{B}}^{\text{HCP}} &= +50208 - 9.706 T + {}^oG_{\text{B}}^{\text{Rhom}} \quad (298.13 < T < 6000)
 \end{aligned}$$

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (#00/11620-0) e CNPQ (#141497/03-3).

REFERÊNCIAS

- 1 BEWLAY, B.P.; JACKSON, M.R.; ZHAO, J.-C.; SUBRAMANIAN, P.R. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 34, p. 2043-2052, 2003.
- 2 MITRA, R. International Materials Reviews, v. 51, n. 1, p. 13-64, 2006.
- 3 OKAMOTO, H. Journal of Phase Equilibria, v. 3, p. 394-395, 1993.
- 4 RUDY, E.; WINDISCH, S.T. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon system, AFML-TR-65-2, part I, vol. X. OH: Wright-Patterson Air Force Base; 1966.
- 5 PORTNOI, K.I.; ROMASHOV, V.M.; SALIBEKOV, S.E. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, v. 11, p.925-927, 1971.
- 6 CHAD, V.M.; RAMOS, E.C.T.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A.; FERREIRA, F.; ROGL, P. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, v. 27, p. 452-455, 2006.

- 7 KIRPICHEV, E.P.; RUBTSOV, YU. I.; SOROKINA, T.V.; PROKUDINA, V.K. Russian Journal of Physical Chemistry, v. 8, p. 1128-1130, 1979.
- 8 MESCHEL, S.V.; KLEPPA, O.J. Journal of Chemical Physics, v. 2, p. 349-354, 1993.
- 9 LEITNAKER, J.M.; BOWMAN, M.G.; GILLES, P.W. Journal of the Electrochemical Society, v. 6, p. 568-572, 1961.
- 10 BOLGAR, A.S.; LYASHCHENKO, A.B.; KLOCHKOV, L.A.; BLINDER, A.V.; MURATOV, V.B. Journal of Less-Common Metals, v. 117, p. 303-306, 1986.
- 11 KAUFMAN, L. CALPHAD, v. 3, p. 243-259, 1991.
- 12 NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F.; KIEFFER, R. Zeitschrift für Metallkunde, v. 7, p. 417-423, 1959.
- 13 KIESSLING R. Acta Chemica Scandinavica, v. 3, p. 603-615, 1949.
- 14 SUNDMAN, B.; ÅGREN, J. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 42, p. 297-301, 1981.
- 15 HILLERT, M. Journal of Alloy and Compounds, v. 320, p. 161-176, 2001.
- 16 VILLARS, P; CALVERT, L.D. (Editors) Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. 2nd ed., 1991, 4 vols. Materials Park, OH: ASM International; 1991.
- 17 BOLMGREN, H.; LUNDSTRÖM, T.; TERGENIUS, L.-E. Journal of the Less-Common Metals, v. 16, p. 341-45, 1990.
- 18 REDLICH, O., KISTER A.T. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 40, p. 345-348, 1948.
- 19 KIESSLING, R. Acta Chemica Scandinavica, v. 3, p. 603-615, 1949.
- 20 POST, B.; GLASER, F.; MOSKOWITZ, D. Acta Metallurgica, v. 2, p. 20-25, 1954.
- 21 NUNES, C.A.; KACZOROWSKI D.; ROGL, P.; BALDISSERA, M.R.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; GRYSIV, A.; ANDRÉ, G.; BOUREÉ, F.; OKADA, S. Acta Materialia, v. 53, p. 3679-3687, 2005.
- 22 MUZZY, L.E.; AVDEEV, M.; LAWES, G.; HAAS, M.K.; ZANDBERGEN, H.W.; RAMIREZ, A.P.; JORGENSEN, J.D.; CAVA, R.J. Physica C, v. 382, p. 1531-65, 2002.
- 23 PEÇANHA, R.M.; FERREIRA, F.; COELHO, G.C.; NUNES, C.A.; SUNDMAN, B. Intermetallics, v. 15, p. 999-1005, 2007.
- 24 SGTE Solution Database, Version 1992, provided by Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden (www.thermocalc.se).
- 25 NETO, J.G.C.; FRIES, S.G.; LUKAS, H.L. CALPHAD, v. 3, p. 219-228, 1993.