

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Gilberto Carvalho
Coelho E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 24/01/92.

ORIENTADOR

Tese de Mestrado
Cálculo Termodinâmico do Sistema Fe-Nb
e
Estudo Experimental do Sistema Fe-Ta
Autor:
Gilberto Carvalho Coelho

02/92

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Mecânica
Departamento de engenharia de Materiais

Nº Publicação: 02/92

Tese de Mestrado

Cálculo Termodinâmico do Sistema Fe-Nb
e
Estudo Experimental do Sistema Fe-Ta

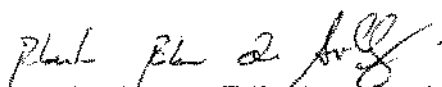
Autor:

Gilberto Carvalho Coelho


Aprovado por:



Prof. Dr. Sergio Gama, Presidente
LMBT-DFESCM-IFGW/DEMA-FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez
DCMM/PUC-RJ



Profa. Dra. Ana Maria-Martinez Nazar
DEMA-FEM/UNICAMP

Campinas-SP, 24 de janeiro de 1992.

Pelos meus pais:
Antônio Joaquim e Maria Helena

A:
Taciana

Que as palavras de Josiah Willard Gibbs, dedicadas a Clausius, sirvam de norte aos nossos trabalhos:

“Tal trabalho não é medido pela contagem de títulos ou páginas. Seu verdadeiro monumento não está nas estantes de livrarias, mas nos pensamentos dos homens...”

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente aos meus pais, meus irmãos e aos meus padrinhos Iale e Licerda por todo o apoio dado durante este período. A meus amigos Joaquim Gonçalves Costa Neto e Carlos Angelo Nunes pela amizade e presença nos momentos cruciais. Ao Professor Sergio Gama pela paciente orientação e confiança. Aos meus amigos Jocarly, Edson, Inácio e Alain pela alegria, descontração e harmonia no convívio.

Agradeço às novas amizades conquistadas no CEMAR através da pessoa do Shigue, companheiro de oriental sapiência; aos novos amigos do LMBT através da pessoa do Rubens, companheiro de noites de trabalho.

Sem a participação de várias pessoas, a realização deste trabalho seria extremamente dificultada. Por isso sou especialmente grato ao Dr. Hans Leo Lukas e Dra. Suzana Gomes Fries no apoio dado ao trabalho de cálculo do sistema Fe-Nb; ao Prof. Carlos Alberto Ribeiro pela dedicação nas microanálises eletrônicas; aos funcionários do LMBT/IF, Téc. Cleusa Barnabé, Téc. Walter A. Longo, Téc. Orival F. Silva, Téc. Célia M. B. Anesi, Dona Helena S. C. Lopes e Secretária Maria Del Carmen Zulueta, à Téc. Rita H. B. Jacon (DEMA/FEM), ao fotógrafo Mário Valter (CT) e aos funcionários do CEMAR através do Téc. Juramir Victor Dias, pelo apoio dado ao estudo do sistema Fe-Ta.

Agradeço à sempre surpreendente pessoa do Dr. Daltro Garcia Pinatti, idealizador do LMBT e do CEMAR, modelo de trabalhador da área científica. Ao empenho dedicado pelo Prof. C. A. Baldan e Dr. G. Effenberg para a efetivação do estágio realizado no PML/MPI-Stuttgart.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Este trabalho contou com o suporte financeiro e bolsa de estudos da CAPES, CNPq e FAPESP.

RESUMO

O cálculo termodinâmico de diagramas de fases é uma ferramenta moderna para otimização da descrição destes diagramas, a partir de dados experimentais. Neste trabalho, é calculado o diagrama Fe-Nb, usando dois tratamentos. No primeiro, as fases intermediárias Fe_2Nb e FeNb são descritas como fases estequiométricas e, no segundo, através da utilização do modelo de sub-redes, possuindo uma faixa de estabilidade. Os diagramas resultantes estão em boa concordância com os dados da literatura, e o resultante do segundo tratamento reproduz a reação peritética de formação da fase FeNb , recentemente comprovada em nosso laboratório.

O estudo experimental do sistema Fe-Ta foi realizado usando as técnicas de análises metalográfica, por raios X e microanálise eletrônica. Foram confeccionados pares de difusão e amostras nas composições 20, 30, 33, 40, 42, 45, 50, 51, 60, 70 e 80%atTa. É sugerido um diagrama de fases preliminar onde a fase FeTa se forma periteticamente, e são indicados os intervalos de estabilidade das fases Fe_2Ta e FeTa a 1400°C como sendo de 28 a 38%atTa e 49 a 58%atTa, respectivamente.

ABSTRACT

Thermodynamic calculation of phase diagrams is a modern tool for optimization of phase diagrams, by adjusting the phase describing function to experimental data. In this work, the Fe-Nb phase diagram has been calculated using two treatments. In the first one, the intermediate phases Fe_2Nb and FeNb have been described as stoichiometric compounds, and, in the second, as compounds with solid solubility, using the sublattice model. The resulting phase diagrams are in good agreement with the literature data, and the phase diagram arising from the second treatment reproduces the peritectic reaction for the formation of the FeNb phase, which was recently verified in our laboratory.

The experimental study of the Fe-Ta system has been carried out by means of the following techniques: metallography, X-ray diffractometry and electron microanalysis. Diffusion couples and samples with 20, 30, 33, 40, 42, 45, 50, 51, 60, 70 and 80%atTa have been made. A preliminary Fe-Ta phase diagram is proposed, in which the FeTa phase forms peritectically, and the composition ranges of the intermediate phases Fe_2Ta and FeTa at 1400°C , have been determined as 28 to 38%atTa and 49 to 58%atTa, respectively.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Revisão Teórica	4
2.1	Introdução	4
2.2	Primeira lei da termodinâmica	4
2.2.1	Capacidade Calorífica e Entalpia	5
2.3	Segunda lei da termodinâmica	6
2.4	A função Energia Livre de Gibbs e o critério de equilíbrio	6
2.4.1	Relação entre c_p e H , S e G	7
2.5	Sistemas abertos	8
2.5.1	Potencial químico e propriedade parcial molar	8
2.5.2	Condições de equilíbrio para sistemas heterogêneos	10
2.5.3	Soluções binárias	10
2.6	Modelos usados no cálculo do sistema Fe-Nb	12
2.6.1	Modelo de Redlich-Kister	12
2.6.2	Modelo estequiométrico	13
2.6.3	Modelo de sub-rede [58Wag]	13
2.6.4	Relações termodinâmicas importantes	15
2.7	Os programas de cálculo de diagramas de fases [91Luk]	16
3	Cálculo Termodinâmico do Sistema Ferro-Nióbio	19
3.1	Introdução	19
3.2	Dados de Literatura	19
3.2.1	Dados de Diagrama de Fases	19
3.2.2	Dados Termodinâmicos	20
3.3	Descrição Termodinâmica das Fases	20
3.3.1	Polinômio de Redlich-Kister [48Red]	21
3.3.2	Modelo Estequiométrico	22
3.3.3	Modelo de Sub-rede [52Wag]	22
3.3.4	Contribuição Magnética [78Hil]	23
3.4	Resultados e discussões	24
4	Estudo do sistema Fe-Ta	43
4.1	Revisão Bibliográfica	43
4.1.1	Introdução	43

4.1.2	Dados de diagrama de fases	44
4.1.3	Dados termodinâmicos	46
4.2	Metodologia experimental	47
4.2.1	Matéria prima	47
4.2.2	Equipamentos usados	48
4.2.3	Preparação das amostras	51
4.3	Resultados e discussão	52
4.3.1	As três primeiras séries de amostras	53
4.3.2	A quarta série de amostras	54
4.3.3	A quinta série de amostras	55
4.3.4	Diagrama proposto	56
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	77
5.1	Cálculo termodinâmico do sistema Fe-Nb	77
5.2	Estudo do sistema Fe-Ta	78
5.3	Geral	79
A	Reavaliação dos Valores de Potencial Químico (μ) Obtidos Através de	
	Medidas de Força Eletromotriz (f.e.m.)	81
A.1	Princípio do método	81
A.2	As medidas experimentais	83

Lista de Figuras

2.1	Pacote de programas BINGSS, BINFKT e BILDER	17
3.1	Diagrama Nb-Fe segundo o primeiro tratamento	26
3.2	Parte do diagrama rica em Fe (primeiro tratamento)	27
3.3	Potencial químico do Nb e do Fe <i>vs</i> T (primeiro tratam.)	28
3.4	Entalpias de mistura e de formação do líquido a 1873 K (primeiro tratam.)	29
3.5	Potencial químico do Fe na fase líquido <i>vs</i> X (primeiro tratam.)	30
3.6	Entalpia de formação da fase NbFe ₂ <i>vs</i> T (primeiro tratam.)	31
3.7	Diagrama Nb-Fe de acordo com o segundo tratamento	32
3.8	Parte do diagrama rica em Fe (segundo tratamento)	33
3.9	Potencial químico do Nb e do Fe <i>vs</i> T (segundo tratam.)	34
3.10	Entalpias de mistura e de formação do líquido a 1873 K (segundo tratam.)	35
3.11	Potencial químico do Fe na fase líquido <i>vs</i> X (segundo tratam.)	36
3.12	Entalpia de formação da fase NbFe ₂ <i>vs</i> T (segundo tratam.)	37
3.13	Comparação entre os diagramas calculados neste trabalho e por 90Hua	38
4.1	Diagrama Fe-Ta proposto por 86Swa	43
4.2	Diagramas Fe-Ta sugeridos por diversos autores.	46
4.3	fluxograma dos eventos experimentais	48
4.4	Fornos a arco utilizados para a confecção de amostras	49
4.5	Fornos de tratamento térmico utilizados	49
4.6	Par de difusão mecânico Fe-Ta	53
4.7	Microestrutura de amostras Fe-Ta das 3 primeiras séries	59
4.8	Amostras Fe-Ta série 4	60
4.9	Amostra Fe-Ta série 4 (continuação)	61
4.10	Amostras Fe-Ta série 4 (continuação)	62
4.11	Difratogramas das amostras como fundidas (série 4).	63
4.12	Difratogramas das amostras como fundidas (série 4), (continuação)	64
4.13	Difratogramas das amostras como fundidas (série 4), (continuação)	65
4.14	Amostras Fe-Ta série 5	66
4.15	Amostras Fe-Ta série 5 (continuação)	67
4.16	Amostras Fe-Ta série 5 (continuação)	68
4.17	Amostras Fe-Ta série 5 (continuação)	69
4.18	Difratogramas das amostras como fundidas (série 5).	70
4.19	Difratogramas das amostras como fundidas (série 5), (continuação)	71
4.20	Difratogramas das amostras como fundidas (série 5), (continuação)	72
4.21	Evolução dos difratogramas das amostras como fundidas (série 5)	73
4.22	Diagrama Fe-Ta proposto neste trabalho	74

Lista de Tabelas

3.1	Método experimental usado nos estudos do sistema Nb-Fe	20
3.2	Parâmetros usados para descrever as fases puras	21
3.3	Coefficientes resultantes do primeiro tratamento	25
3.4	Coefficientes resultantes do segundo tratamento	39
3.5	Resultados dos cálculos de ^{86}Pau	40
4.1	Técnicas reportadas na literatura para determinação do sistema Fe-Ta	44
4.2	Parâmetros de rede das fases Fe_2Ta e FeTa	45
4.3	Entalpia de mistura em ligas líquidas	47
4.4	Dados de raios X dos arquivos JCPDS para o sistema Fe-Ta	50
4.5	Composições das amostras FeTa	52
4.6	Resultado das análises por raios X das amostras da série 4	57
4.7	Resultado das análises por raios X das amostras da série 5	58

Capítulo 1

Introdução

Diagramas de fases são representações gráficas das condições de equilíbrio termodinâmico. O conhecimento dos equilíbrios de fases é fundamental em todas as partes da ciência dos materiais. Gordon [68Gor], no capítulo 1 de seu livro, faz uma ótima avaliação da natureza e importância dos diagramas de fases:

“Materiais no estado sólido existem sob muitas formas diferentes, ou *fases*. O número de tais fases pode ser grande, mesmo para substâncias puras; por exemplo, gelo pode existir em qualquer uma de seis formas sólidas, e o importante metal ferro exibe quatro fases sólidas. Em sistemas contendo mais que uma *espécie química* o número de fases pode ser correspondentemente maior; não com pouca frequência, mesmo em sistemas comercialmente importantes, os dados disponíveis cobrem somente partes dos sistemas. Tendo em vista que as propriedades dos materiais dependem significativamente da natureza, número, quantidades e formas das várias fases possíveis presentes e podem ser alteradas por variações nestas quantidades, é vital, no uso dos materiais, conhecer as condições sob as quais qualquer sistema dado existirá em suas várias formas possíveis. Uma riqueza de tais informações a respeito de um grande número de sistemas tem sido acumulada. Para registrar esta quantidade enorme de dados, tornou-se costume plotar o número e composições (e, indiretamente, as quantidades) de fases presentes como uma função da temperatura, pressão e composição global. Estes gráficos são chamados *diagramas de fases*, *diagramas de constituição* ou *diagramas de equilíbrio*. O último nome se deve ao fato de que tais diagramas propõem-se a mostrar as fases mais estáveis que ocorrem sob condições de equilíbrio.

O termo “condições de equilíbrio” requer alguma elaboração. Estritamente falando, o *estado de equilíbrio* de um sistema é o estado no qual as propriedades do sistema não irão variar com o tempo ad infinitum a menos que seja imposto sobre ele alguma força. Neste sentido, força usualmente significa uma alteração na temperatura, pressão e composição mas, também, pode se referir à aplicação de forças mecânicas, elétricas, etc. Na prática, entretanto, a definição de equilíbrio é geralmente modificada para levar em conta as taxas relativas dos possíveis processos que podem ser induzidos em um sistema por variações na temperatura ou pressão ou composição. Em tais casos, as reações dentro do sistema podem ocorrer a taxas que são (1) tão lentas que elas produzem somente variações desprezíveis no mais longo período de tempo prático, (2) Tão rápidas que elas alcançam o equilíbrio em um tempo menor que o menor período prático de tempo, e (3) de magnitude intermediária.

O diagrama de fases vai normalmente mostrar os reagentes nos processos do tipo (1) e os produtos nos processos dos tipos (2) e (3) como o *equilíbrio de fases*. O mais notável exemplo disto é o diagrama de fases ferro-carbono. Este diagrama inclui o importante sistema de ligas conhecidas como aço, sob o qual, não é exagero dizer, a nossa civilização moderna está baseada. As fases sólidas normalmente mostradas no diagrama ferro-carbono são três formas do ferro (ferro- α , ferro- γ , ferro- δ) e cementita, ou carboneto de ferro, Fe_3C . O último, se for dado tempo suficiente, decompõe-se em grafita e ferro; entretanto, o carboneto de ferro é mostrado no diagrama preferencialmente à grafita porque na faixa de temperatura, pressão e composição importante ao aço, carboneto de ferro é a fase mais rica em carbono encontrada quase que invariavelmente.

Atualmente, ambos a determinação e o uso de diagramas de equilíbrio são largamente empíricos. Existe, entretanto, uma base firme para tais diagramas na ciência da termodinâmica. A princípio, pelo menos, diagramas de equilíbrio podem ser calculados a partir de relações termodinâmicas; na prática, entretanto, isto pode ser feito, ainda, somente para situações relativamente simples por duas razões: a teoria exata para o caso geral é proibitivamente complexa, e a maioria dos dados termodinâmicos fundamentais não estão ainda disponíveis. ... ”

Este trabalho de mestrado consiste de duas partes: a primeira é a aplicação de um programa de cálculo de diagramas de fases, desenvolvido pelo Dr. H. L. Lukas, MPI-PML/Stuttgart, [91Luk], ao sistema ferro-nióbio. Este programa é dependente dos dados experimentais disponíveis para os sistemas e da escolha adequada dos modelos para descrever as funções termodinâmicas (que por sua vez descrevem as fases); a segunda parte trata do estudo experimental do sistema ferro-tântalo, através do uso de algumas técnicas atualmente disponíveis.

É esperado que este trabalho contribua de alguma forma para a realização de trabalhos posteriores de outros pesquisadores.

Bibliografia

- [53Dar] L. S. Darken, R. W. Gurry. "*Physical Chemistry of Metals*", McGraw-Hill, New York, 1953.
- [91Luk] H. L. Lukas, S. Fries, U. Kattner, J. Weiss, "Manual of the Computer Programs BINGSS, BINFKT, TERGSS e TERFKT", Max-Planck-Institut für Metallforschung / PML, Version 91-3, julho, 1991.

Capítulo 2

Revisão Teórica

2.1 Introdução

O objetivo deste capítulo não é fazer uma descrição detalhada dos fundamentos da Termodinâmica, mesmo porque existem referências muito boas neste sentido, por exemplo [53Dar], [68Gor], [83Lup], dentre outras. O que se pretende aqui é relembrar rapidamente alguns conceitos termodinâmicos que serão importantes para o entendimento do cálculo de diagramas de fases. A referência mais usada nas 3 primeiras seções deste capítulo foi a de [83Lup], de modo que não será feita a citação em cada trecho em particular.

2.2 Primeira lei da termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica afirma que *em qualquer processo a energia é conservada*. A tradução matemática deste princípio é

$$dE = \delta q + \delta w \quad (2.1)$$

onde E , q e w são, respectivamente, a energia, o calor e o trabalho *absorvidos pelo sistema*, da vizinhança.

O termo de trabalho mais comumente encontrado na termoquímica é o trabalho feito contra pressões externas; ele é igual à pressão externa P_{ext} multiplicado pela variação de volume resultante do sistema:

$$w = - \int P_{ext} dV \quad (2.2)$$

Em um processo *reversível* a pressão externa P_{ext} é igual à pressão interna P do sistema; o trabalho é, então

$$w = - \int P dV \quad (2.3)$$

resultando na nova forma para a equação 2.1

$$dE = \delta q - P dV \quad (2.4)$$

O termo de trabalho que será considerado neste desenvolvimento é o do trabalho contra a pressão externa. Caso contrário, será citado explicitamente no texto.

2.2.1 Capacidade Calorífica e Entalpia

Quando uma substância absorve calor, sua temperatura é geralmente aumentada, e a relação entre a quantidade de calor absorvida δq e o aumento de temperatura dT , de grande importância prática, é chamada *capacidade calorífica* e designada por C

$$C = \delta q / dT \quad (2.5)$$

É conveniente introduzir, agora, a função *entalpia* H , definida como

$$H = E + PV \quad (2.6)$$

Então

$$dH = d(E + PV) = \delta q + \delta w + V dP + P dV \quad (2.7)$$

e, sendo $\delta w = -P dV$,

$$dH = \delta q + V dP \quad (2.8)$$

Em um processo ocorrendo à pressão constante,

$$(dH)_P = (\delta q)_P \quad (2.9)$$

ou seja, o calor absorvido (ou liberado) por um sistema à pressão constante é igual ao seu aumento (ou diminuição) de entalpia. Por isto a entalpia é chamada, às vezes, de *conteúdo de calor*. Uma consequência da equação acima é

$$C_p = (\partial H / \partial T)_P \quad (2.10)$$

C_p sendo chamado de *capacidade calorífica à pressão constante*. Se usarmos C_p por unidade de massa do sistema, temos a *capacidade calorífica específica* ou simplesmente *calor específico*, designado por c_p .

A dependência de c_p com a temperatura de uma substância é geralmente expressa por uma equação da forma

$$c_p = a + bT - c/T^2 \quad (2.11)$$

que é de natureza empírica e usualmente válida acima da temperatura ambiente. Frequentemente o termo c/T^2 é omitido e, quando os dados são escassos ou a faixa de temperatura é pequena, o termo bT é também omitido (ou seja, c_p é assumido ser constante). Em certos casos, entretanto, tais como quando uma transformação de fase magnética ocorre em um material, uma equação simples como a 2.11 não pode representar a variação de c_p , mesmo para uma faixa de temperatura estreita.

2.3 Segunda lei da termodinâmica

Sob um dado conjunto de condições, pode-se imaginar um sistema passando por vários processos nos quais a energia é conservada (primeira lei). Entretanto, é experiência comum observar que somente ocorrem processos que trazem o sistema a um estado de repouso, isto é, a um estado de equilíbrio. Considerando que este estado de equilíbrio é uma propriedade do sistema — então, que este estado pode ser descrito por uma função — o segundo princípio (ou lei) da termodinâmica determina a extensão e a direção de tais processos. *Ele afirma a existência de uma função de estado, a entropia S , que, para todo processo reversível, é definida por*

$$dS = \delta q_{rev}/T \quad (2.12)$$

e para todo processo irreversível é tal que

$$dS > \delta q/T \quad (2.13)$$

ou, de uma forma compacta,

$$dS \geq \delta q/T \quad (2.14)$$

Têm sido usadas neste texto as palavras “reversível” e “irreversível”, e seus significados devem ser lembrados. Um processo reversível é caracterizado por um estado de balanço tal que uma variação infinitesimal nas condições externas causa uma reversão na direção do processo. Processos reais nunca são reversíveis, mas eles podem estar muito próximos disto, e certamente podem ser *imaginados* reversíveis. Este fato é importante porque cálculos termodinâmicos são muito mais facilmente executados para processos reversíveis. Variações nas funções de estado não dependem do caminho individual percorrido mas dos estados inicial e final. Assim, um caminho reversível é imaginado ligar estes dois estados, ao longo do qual os cálculos são executados.

2.4 A função Energia Livre de Gibbs e o critério de equilíbrio

Da combinação das primeira e segunda leis, ou seja, combinando as equações 2.4 e 2.14, vem que

$$dE - TdS + PdV \leq 0 \quad (2.15)$$

Uma infinidade de processos podem ocorrer ou serem imaginados ocorrer em um sistema. As conseqüentes variações virtuais das funções termodinâmicas serão designadas pelo símbolo \tilde{d} . Uma classe de tais variações está no campo dos estados de equilíbrio se nenhuma variação irreversível ocorrer, ou seja, se a desigualdade da equação 2.13 ou 2.15 for violada. Em outras palavras, o *critério de equilíbrio termodinâmico* para um sistema fechado pode ser expresso como

$$\tilde{d}S \leq \tilde{d}q/T \quad (2.16)$$

$$\tilde{d}E - T\tilde{d}S + P\tilde{d}V = 0 \quad (2.17)$$

Por conveniência, será denotada por $\tilde{d}Z$ a quantidade

$$\tilde{d}Z = \tilde{d}E - T\tilde{d}S + P\tilde{d}V \quad (2.18)$$

O critério de equilíbrio é, então,

$$\tilde{d}Z \geq 0 \quad (2.19)$$

Dependendo das restrições às quais um sistema é submetido, a introdução de certas funções termodinâmicas é geralmente de bastante utilidade. Como em diagramas de fases são normalmente representados equilíbrios de fases à pressão constante (pressão atmosférica), e uma variável de fácil controle é a temperatura, a função *energia livre de Gibbs*, definida por

$$G \equiv E + PV - TS \quad (2.20)$$

será de grande valia para a definição do critério de equilíbrio à T e P constantes. Senão vejamos:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.21)$$

que à T e P constantes

$$dG = dE + PdV - TdS \quad (2.22)$$

ou seja,

$$(\tilde{d}Z)_{P,T} = (\tilde{d}E - T\tilde{d}S + P\tilde{d}V)_{P,T} = (\tilde{d}G)_{P,T} \quad (2.23)$$

Consequentemente, o critério de equilíbrio pode ser expresso por

$$(\tilde{d}G)_{P,T} \geq 0 \quad (2.24)$$

O significado de uma desigualdade tal como a 2.24 é que, a temperatura e pressão constantes, as únicas variações possíveis que não resultam em um processo irreversível, devem aumentar a energia livre do sistema, ou seja, no equilíbrio a energia livre está em um mínimo. Uma transformação espontânea pode ocorrer, à temperatura e pressão contantes, somente se estiverem associadas com uma diminuição da energia livre de Gibbs do sistema.

2.4.1 Relação entre c_p , e H , S e G

Vimos na equação 2.10 que

$$H = \int c_p dT \quad (2.25)$$

Uma outra relação importante vem como consequência da segunda lei. Combinando a equação 2.5 e 2.12, a pressão constante, temos que

$$dS = \frac{c_p}{T} dT \quad (2.26)$$

ou

$$S = \int \frac{c_p}{T} dT \quad (2.27)$$

Usando as definições de G e H (equações 2.6 e 2.20), vem que

$$G = H - TS \quad (2.28)$$

que a pressão constante

$$G = \int c_p dT - T \int \frac{c_p}{T} dT \quad (2.29)$$

Escolhendo para a função $c_p = c_p(T)$ uma relação como a dada por [89Din], temos

$$c_p = -C - \sum_n n(n-1)D_j T^{n-1} \quad (2.30)$$

$$H = A - CT - \sum_n (n-1)D_j T^n \quad (2.31)$$

$$S = -B - C - CT \ln(T) - \sum_n n D_j T^{n-1} \quad (2.32)$$

e

$$G = A + BT + CT \ln(T) + \sum_n D_j T^n \quad (2.33)$$

onde A , B , C e D_j são coeficientes das descrições destas funções.

2.5 Sistemas abertos

Nas seções anteriores foram mostrados princípios e deduzidas equações válidas para qualquer sistema *fechado*, isto é, para qualquer sistema que permite transferência de calor e trabalho (energia), mas não de massa, através de suas fronteiras. Será tratado, agora, o caso de sistemas *abertos*. Para simplificar, será considerado, primeiro, o caso de sistemas abertos homogêneos.

2.5.1 Potencial químico e propriedade parcial molar

Um sistema aberto homogêneo é um sistema que consiste de uma fase única e que permite transferência de massa através de suas fronteiras. A energia livre de Gibbs de tal sistema irá depender não somente das variáveis necessárias para estudar um sistema fechado (tais como pressão e temperatura), mas também das variáveis necessárias para descrever seu

tamanho e composição. Escolhendo como variáveis independentes a pressão, a temperatura e o número de moles n_i dos componentes do sistema, temos:

$$G = G(T, P, n_i), \quad (2.34)$$

a diferencial perfeita de G pode ser escrita

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.35)$$

As primeiras duas derivadas parciais podem ser facilmente identificadas. Desde que a composição é mantida constante, elas são idênticas às derivadas parciais $(\partial G/\partial T)_{P, n_i}$ e $(\partial G/\partial P)_{T, n_i}$ de um sistema fechado, ou seja, à $-S$ e V . Assim,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.36)$$

A última derivada parcial é chamada de *potencial químico do componente i* e é representado por μ_i . Esta equação, então, se torna

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.37)$$

O potencial químico pode, assim, ser definido pela derivada parcial

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.38)$$

e μ_i pode ser visto como a taxa de variação da energia livre de Gibbs total de um sistema quando, mantendo a temperatura e pressão constantes, uma quantidade infinitesimal do componente i é adicionada ao sistema sem variar o número de moles dos outros componentes j (ou a adição de um mol do componente i a um sistema grande — matematicamente, infinitamente grande).

É um fato experimentalmente verificado que a energia de um sistema é proporcional ao seu tamanho (assumindo que o volume do sistema é suficientemente grande para tornar desprezível a influência de sua superfície). Por exemplo, se o número de moles de cada componente é dobrado, a energia se torna duas vezes o seu valor original. A energia é dita ser uma *propriedade extensiva* do sistema. Outras funções tais como entropia, volume, entalpia e energia livre de Gibbs, são também propriedades extensivas, enquanto temperatura e pressão são inalteradas pelo tamanho do sistema. Elas são ditas *propriedades intensivas*.

A derivada parcial de qualquer função extensiva Y em relação ao número de moles de um componente i — mantendo constante o número de moles dos outros componentes j — é chamada uma *propriedade parcial molar* e é usualmente designada pelo símbolo \bar{Y}_i . Por exemplo, o potencial químico de i (μ_i) é a energia livre parcial molar do componente i (daqui para frente, neste texto, o termo energia livre será empregado para designar a energia livre de Gibbs):

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i \quad (2.39)$$

e a entalpia, entropia e volume parcial molar de i , são, respectivamente,

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (2.40)$$

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (2.41)$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (2.42)$$

Derivadas parciais molares não têm que necessariamente ser tomadas sob condições de temperatura e pressão constantes; elas podem ser tomadas sob diferentes condições tais como temperatura e volume constantes. Na prática, as primeiras condições são as mais úteis e, a menos se especificado ao contrário, *propriedades parciais molares* neste texto referir-se-ão àquelas definidas a T e P constantes.

2.5.2 Condições de equilíbrio para sistemas heterogêneos

É considerado, agora, um sistema fechado constituído dos sistemas abertos homogêneos (fases) $\alpha, \beta, \dots, \theta$. Cada fase ν contém n_1^ν moles do componente 1, n_2^ν moles do componente 2, ..., n_m^ν moles do componente m . É mostrado (por exemplo, no capítulo II, seção 4 de [83Lup]) que no caso onde as fronteiras de cada fase são completamente deformáveis e permitem a transferência de calor e massa, as condições de equilíbrio resultam em

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\theta = P \quad (2.43)$$

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\theta = T \quad (2.44)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\theta = \mu_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, m \quad (2.45)$$

2.5.3 Soluções binárias

Usualmente, em aplicações práticas, não se dispõe de elementos e compostos puros mas de uma mistura de metais (ligas) e de compostos (escórias, mates, vidros, etc.). As propriedades de um componente em solução podem diferir consideravelmente das propriedades daquele componente quando puro. A dependência do potencial químico e outras funções termodinâmicas com a composição é um assunto importante da termoquímica dos materiais. O tratamento nesta seção será restrito às soluções binárias.

Funções termodinâmicas de solução

Considerando um sistema composto de n_A moles de A puro e n_B moles de B puro, ambos com a mesma estrutura α , a temperatura T e pressão P , focalizando a atenção na propri-

idade termodinâmica extensiva Y , o valor de Y para o sistema de A e B antes de entrar em solução é

$$Y_{a.s} = n_A Y_A^o + n_B Y_B^o \quad (2.46)$$

onde Y_A^o e Y_B^o são, respectivamente, os valores molares de Y para A puro e B puro, e Y é o valor global da variável Y . Mantendo a mesma temperatura e pressão, A e B são misturados para obter uma solução de $n_A + n_B$ moles de A e B na mesma estrutura α . Neste novo sistema, Y tem o valor

$$Y_{d.s} = n_A \bar{Y}_A + n_B \bar{Y}_B \quad (2.47)$$

onde \bar{Y}_A e \bar{Y}_B representam as propriedades parciais molares de A e B, e os índices $a.s$ e $d.s$ significam "antes" e "depois" de entrar em solução. A diferença nos valores de Y depois e antes de entrar em solução é designado por ${}^s Y$ (Y de solução):

$${}^s Y = Y_{d.s} - Y_{a.s} = n_A (\bar{Y}_A - Y_A^o) + n_B (\bar{Y}_B - Y_B^o) \quad (2.48)$$

Esta equação pode ser reescrita como

$${}^s Y = n_A {}^s Y_A + n_B {}^s Y_B \quad (2.49)$$

Aplicando estas equações às funções energia livre de Gibbs, entropia e entalpia, e dividindo por $n_A + n_B$, vem

$${}^s G = x_A (\mu_A - G_A^o) + x_B (\mu_B - G_B^o) = x_A {}^s G_A + x_B {}^s G_B \quad (2.50)$$

$${}^s S = x_A (\bar{S}_A - S_A^o) + x_B (\bar{S}_B - S_B^o) = x_A {}^s S_A + x_B {}^s S_B \quad (2.51)$$

$${}^s H = x_A (\bar{H}_A - H_A^o) + x_B (\bar{H}_B - H_B^o) = x_A {}^s H_A + x_B {}^s H_B \quad (2.52)$$

Solução ideal

Para definirmos uma solução ideal, é necessário distinguir a entropia em dois termos diferentes. A entropia \bar{S}_A difere da S_A^o devido às frequências vibracionais e, assim, a aleatoriedade posicional dos átomos de A em A puro não são as mesmas que aquelas dos átomos de A em solução. Há, ainda, uma outra variação importante, chamada *entropia configuracional de mistura*, ou simplesmente entropia de mistura, relacionada com a formação da solução. Esta variação é, por natureza, puramente estatística. Antes da mistura, os átomos estão em uma condição relativa de alta ordem, uma vez que cada tipo de átomo está restrito a uma porção específica do sistema; depois da mistura, os átomos estão em um arranjo muito mais aleatório, uma vez que ambos os tipos de átomos podem se mover através de todo o sistema, e esta aleatoriedade extra é equivalente a um aumento na entropia, a entropia de mistura. Desde que este incremento de entropia não está associado com os componentes separados ou com os átomos individuais mas com a solução como um todo, ele será incluído separadamente como $\Delta^m S$. A equação 2.50 pode, então ser escrita

$${}^s G = x_A {}^s H_A + x_B {}^s H_B - T(x_A {}^s S_A + x_B {}^s S_B) - T\Delta^m S \quad (2.53)$$

Uma solução ideal é, por definição, aquela para a qual

$$H_A - H_A'' = 0 = H_B - H_B'' \quad (2.54)$$

$$S_A - S_A'' = 0 = S_B - S_B'' \quad (2.55)$$

Isto implica que, para uma solução ideal

$${}^oG = -T\Delta^m S \quad (2.56)$$

Para o caso onde os átomos de A e B substituem uns aos outros aleatoriamente na estrutura α a equação acima toma a forma

$${}^oG = -T\Delta^m S = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2.57)$$

Soluções reais

Soluções reais são, é claro, não ideais. O número de diferentes formas que a energia livre pode desviar da idealidade é grande. Para descrever estes desvios, a descrição da energia livre para soluções reais é dividida entre um termo ideal, ${}^{id}G$, e outro de excesso, ${}^E G$. A equação para descrever a energia livre da solução toma, então, a forma

$${}^oG = {}^{id}G + {}^E G \quad (2.58)$$

Para descrever o termo de excesso, foram desenvolvidos vários modelos, por exemplo o polinomial [48Red], o de sub-redes [52Wag], o de líquidos parcialmente iônicos [85Hil], dentre outros. Os modelos de Redlich-Kister e de sub-redes foram usados no cálculo do sistema Fe-Nb.

2.6 Modelos usados no cálculo do sistema Fe-Nb

2.6.1 Modelo de Redlich-Kister

O desenvolvimento de funções como ${}^E G$ em série de potências em relação a x foi originalmente sugerido por Margules [895Ma]. Para soluções não eletrolíticas isto é sempre possível e, em numerosos casos, útil. A utilidade, entretanto, depende grandemente da forma da série. [48Red], considerando que:

- a série deveria ser desenvolvida de tal forma que os termos de mais alto grau fossem correções dos de menor grau, para evitar o inconveniente do resultado aparecer como pequenas diferenças de termos grandes;
- uma vez que ${}^E G = 0$ para $x = 0$ e $x = 1$, cada termo deveria conter o fator $x(1-x)$ e
- seria desejável desenvolver uma série em relação a uma variável simétrica em relação aos dois componentes (a variável mais simples sendo do tipo $(2x-1)$);

sugeriu a forma:

$${}^E G = x(1-x) \left[B + C(2x-1) + D(2x-1)^2 + \dots \right] \quad (2.59)$$

2.6.2 Modelo estequiométrico

No modelo estequiométrico, a energia livre de Gibbs de solução, ${}^G G$, é dada somente pelo termo de excesso ${}^E G$, uma vez que o termo ideal, ${}^{id} G = -T\Delta^m S$ é nulo (pois só existe uma configuração possível para os átomos na solução, que é a configuração dos átomos na estrutura da fase estequiométrica). O termo de excesso é, então, idêntico à energia livre de formação da fase considerada

$${}^G G = \Delta^J G \quad (2.60)$$

2.6.3 Modelo de sub-rede [58Wag]

Estudos de ligas através da técnica de raios X frequentemente revelam soluções sólidas com distribuição ordenada dos átomos onde as diferentes espécies atômicas são encontradas em posições definidas. Em um composto ordenado $A_p B_q$, é associada uma sub-rede às posições dos átomos de A na estrutura, e outra às dos átomos de B . O estado de ordem completa pode existir somente se a relação do número de átomos das duas espécies for igual à razão dos inteiros p/q . Um excesso de qualquer dos dois componentes deve resultar em um desvio do estado perfeitamente ordenado. Desconsiderando casos complexos, existem três tipos básicos de defeitos: átomos intersticiais, vazios nas posições atômicas e átomos substitucionais.

Equações básicas da teoria de desordem

Fazendo o desenvolvimento para um composto binário $A_p B_q$ e definindo as variáveis:

n_1, n_2	número de átomos das espécies 1 e 2
n_{La}, n_{La1}, n_{La2}	número de posições normais total e das espécies 1 e 2 ($n_{La} = n_{La1} + n_{La2}$)
n_0	número de posições intersticiais
n_{01}, n_{02}	número de átomos das espécies 1 e 2 localizados em posições intersticiais
n_{10}, n_{12}	número de vazios e de átomos da espécie 2 localizados em posições normais da espécie 1
n_{20}, n_{21}	número de vazios e de átomos da espécie 1 localizados em posições normais da espécie 2
n_{11}, n_{22}	número de átomos das espécies 1 e 2 localizados em posições normais

A razão de posições normais, n_{La1}/n_{La2} , é dada pela razão dos inteiros p/q . Do ponto de vista geométrico, a ordem completa só é possível ocorrer para fração molar definida, ou *concentração de ordem*, $x_2 = q/(p+q)$.

O número de defeitos é assumido ser pequeno comparado com o número total de posições.

Desde que as forças entre os átomos individuais decresce rapidamente com o aumento da distância, uma energia de interação entre defeitos deve ser levada em conta somente no caso de proximidade imediata. O número de defeitos vizinhos em relação ao número total de defeitos pode, em geral, ser desprezado se o número de defeitos é pequeno comparado com o número de posições. Sob estas suposições, a energia total E^* pode ser considerada, com razoável precisão, uma função linear do número de átomos nos diferentes estados.

$$E^* = \left(n_{La} E^{cid} + n_{91} E_{91} + n_{92} E_{92} + n_{10} E_{10} + n_{12} E_{12} + n_{20} E_{20} + n_{21} E_{21} \right) / N_o \quad (2.61)$$

onde E^{cid} é o aumento de energia quando 1 mol de liga, contendo os componentes A e B na razão $p:q$, forma uma estrutura idealmente ordenada, as energias dos átomos isolados A e B tomadas como zero. E_{91} e E_{92} representam os aumentos de energia se 1 mol da espécie A e B , respectivamente, são trazidos para posições intersticiais. E_{10} e E_{20} são as variações de energia causadas pela remoção de 1 mol de átomos das espécies A e B das posições do tipo 1 e 2. E_{12} é a variação de energia causada pela remoção de 1 mol de átomos do tipo A das posições normais n_{La1} para o infinito e sua substituição por 1 mol de átomos da espécie B , correspondentemente para E_{21} . Finalmente N_o é o número de Avogadro.

A entalpia H^* , entropia vibracional S^* e volume V^* podem ser expressos como uma função linear da mesma maneira que a energia. Assim

$$H^* = \left(n_{La} H^{cid} + n_{91} H_{91} + n_{92} H_{92} + n_{10} H_{10} + n_{12} H_{12} + n_{20} H_{20} + n_{21} H_{21} \right) / N_o \quad (2.62)$$

$$S^* = \left(n_{La} S^{cid} + n_{91} S_{91} + n_{92} S_{92} + n_{10} S_{10} + n_{12} S_{12} + n_{20} S_{20} + n_{21} S_{21} \right) / N_o \quad (2.63)$$

$$V^* = \left(n_{La} V^{cid} + n_{91} V_{91} + n_{92} V_{92} + n_{10} V_{10} + n_{12} V_{12} + n_{20} V_{20} + n_{21} V_{21} \right) / N_o \quad (2.64)$$

Além disto, existe a entropia de posição que é dada por

$$\begin{aligned} \Delta^m S^* = -k & \left[n_{91} \ln \frac{n_{91}}{n_9} + n_{92} \ln \frac{n_{92}}{n_9} + \right. \\ & n_{10} \ln \frac{n_{10}}{n_{La1}} + n_{20} \ln \frac{n_{20}}{n_{La2}} + \\ & n_{12} \ln \frac{n_{12}}{n_{La1}} + n_{21} \ln \frac{n_{21}}{n_{La2}} + \\ & (n_{La1} - n_{10} - n_{12}) \ln \frac{n_{La1} - n_{10} - n_{12}}{n_{La1}} + \\ & (n_{La2} - n_{20} - n_{21}) \ln \frac{n_{La2} - n_{20} - n_{21}}{n_{La2}} + \\ & \left. (n_9 - n_{91} - n_{92}) \ln \frac{n_9 - n_{91} - n_{92}}{n_9} \right] \end{aligned} \quad (2.65)$$

Assim, segundo as equações 2.62, 2.63 e 2.65, a descrição da energia livre é dada por

$$^s G^* = H^* - TS^* - T\Delta^m S^* \quad (2.66)$$

onde $T\Delta^m S^*$ representa o termo ideal e $H^* - TS^*$ o termo de excesso da energia livre de Gibbs.

2.6.4 Relações termodinâmicas importantes

Relação de Neumann-Kopp

Em 1864 Kopp propôs, a partir de observações empíricas, que o calor específico de um composto sólido ou líquido é igual à soma dos calores específicos de seus elementos constituintes nos estados sólido ou líquido [83Lup]. Esta regra é confiável a temperaturas onde o valor de Dulong-Petit de $3R$ por átomo-grama se aplica mas é somente aproximadamente válida a baixas temperaturas. Em compostos binários, esta regra pode ser traduzida como

$$c_{p,(A_{1-x},B_x)} = (1-x)c_{p,A} + xc_{p,B} \quad (2.67)$$

Regra de Richard

Para a maioria dos metais, o aumento de entropia na fusão, ΔS_f° , é geralmente da ordem de $2\sim 3$ cal/°K mol. Esta observação é geralmente referida como regra de Richard. Este valor é explicado pela teoria de vazios da estrutura líquida, a qual supõe que um dos doze vizinhos mais próximos de cada átomo em um sólido de estrutura compacta é substituído, na fusão, em média, por um vazio. Então $1/12$ do total das ligações químicas é desfeito e a energia correspondente deve ser fornecida.

Relação entre entalpia e entropia de excesso

Uma equação empírica foi proposta por Kubaschewski [79Kub], e recentemente refinada por Tanaka e outros [90Tan], que fornece uma relação entre os valores máximos da entalpia de excesso, ΔH , e entropia de excesso, $\Delta^E S$, de um líquido binário. Kubaschewski propôs

$$\frac{\Delta H}{\Delta^E S} = T_o \quad (2.68)$$

com um valor universal para T_o igual a 3000 K, enquanto segundo [90Tan] este fator é dependente do sistema e para sistemas binários A-B é aproximado por

$$\frac{\Delta H}{\Delta^E S} = \frac{14}{\left(\frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B}\right)} \quad (2.69)$$

Equação de Gibbs-Konovalov

A regra de Gibbs-Konovalov relaciona a inclinação da curva *liquidus* com a derivada segunda da energia livre do líquido em relação à concentração e com a entalpia de solução reversível, ΔH^{rs} , na seguinte equação [81Goo]

$$\frac{\partial T}{\partial x^{liq}} = \frac{(x^{liq} - x^\alpha) T \frac{\partial^2 G^{liq}}{\partial x^{liq 2}}}{\Delta H^{rs}} \quad (2.70)$$

onde ΔH^{rs} é expressa por

$$\Delta H^{rs} = H^\alpha - H^{liq} - (X^\alpha - X^{liq}) \frac{\partial H^{liq}}{\partial x} \quad (2.71)$$

2.7 Os programas de cálculo de diagramas de fases [91Luk]

O conhecimento dos equilíbrios de fases é fundamental em todas as partes da ciência dos materiais. Um método moderno para preparar este conhecimento para uma aplicação é o cálculo termodinâmico dos equilíbrios a partir de dados experimentais armazenados em um banco de dados em computadores. Assim, a geração de dados termodinâmicos confiáveis e de fácil leitura em computadores é muito importante.

Para aplicações em computadores, os dados são armazenados como expressões analíticas para as funções termodinâmicas de estado e valores numéricos dos parâmetros ajustáveis destas expressões. Os programas para cálculo de sistemas binários desenvolvidos pelo Dr. H. L. Lukas [91Luk] são divididos em três blocos principais:

- *BINGSS* é um programa para determinação dos coeficientes ajustáveis das expressões analíticas das funções termodinâmicas, através da utilização do método dos mínimos quadrados, utilizando todos os tipos de dados experimentais que dão informações quantitativas sobre as propriedades termodinâmicas. Os arquivos de entrada deste programa são

1. *SYS.COE* - arquivo contendo os coeficientes (não ajustáveis) das funções que descrevem as fases puras (usadas como referência) e os coeficientes ajustáveis das descrições das funções de excesso, segundo os modelos escolhidos.
2. *SYS.DAT* - arquivo contendo os valores dos dados experimentais extraídos da literatura.
3. *SYS.BGL* - arquivo contendo instruções de execução deste programa.

e os de saída são

1. *STORE.COE* - arquivo com o mesmo conteúdo do *SYS.COE*, agora contendo os coeficientes ajustados.
 2. *OUTPUT.LST* - arquivo contendo tabelas que mostram os resultados de cada etapa de execução do programa *BINGSS*.
- *BINFKT* - programa para calcular os equilíbrios das fases, usando os coeficientes ajustados pelo programa *BINGSS*, aplicando como condição de equilíbrio a igualdade dos potenciais químicos dos elementos nas fases. Este programa prepara um arquivo de pontos para o programa gráfico *BILDER*. Os arquivos de entrada são
1. *SYS.COE* - arquivo contendo os coeficientes ajustados. É o arquivo de saída *STORE.COE*.
 2. *SYS.DAT* - é o mesmo arquivo descrito acima. Os pontos experimentais serão usados aqui somente para preparação do arquivo de entrada do programa gráfico, através do qual serão "plotados" afim de comparar o resultado do ajuste dos coeficientes.
 3. *SYS.BFL* - arquivo contendo instruções de execução deste programa.

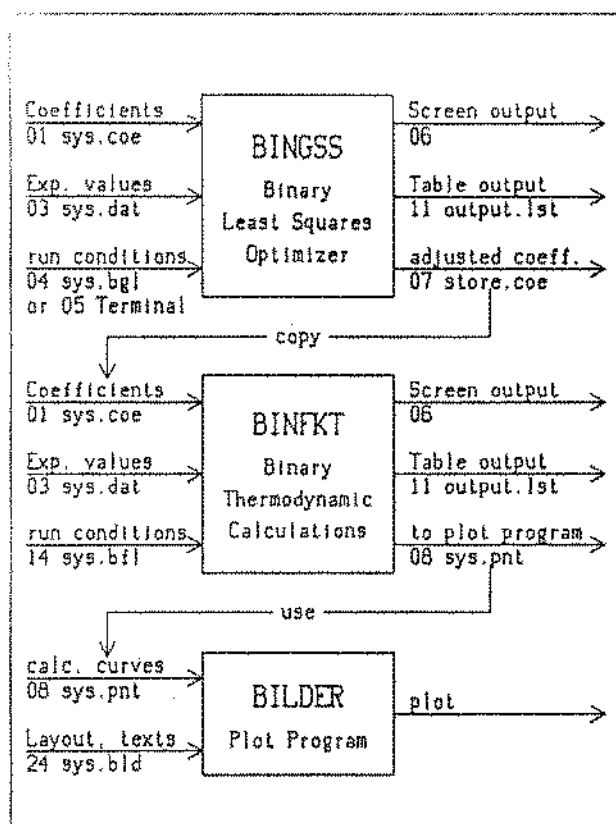


Figura 2.1: Pacote de programas BINGSS, BINFKT e BILDER

e os de saída são

1. *SYS.PNT* - arquivo contendo os pontos para geração das figuras.
 2. *OUTPUT.LST* - arquivo contendo tabelas que mostram os resultados do cálculo dos equilíbrios.
- *BILDER* ou *PLOT* - programas para representar graficamente os resultados do cálculo. O programa *PLOT* está disponível somente na versão para microcomputadores. Os arquivos de entrada são
 1. *SYS.PNT* - o mesmo arquivo descrito acima.
 2. *SYS.BLD* - arquivo contendo as informações do "layout" das figuras.
 e a saída é o arquivo de gráficos para a tela ou para impressão.

A figura 2.1 mostra o fluxo de dados entre os programas *BINGSS*, *BINFKT* e *BILDER*.

Bibliografia

- [895Ma] M. Margules, Sitzber. Akad. Wiss. Wien., 104 (1895) 1243.
- [48Red] O. Redlich and A. Kister, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 345-348.
- [52Wag] C. Wagner, "Thermodynamic of Alloys", Addison-Wesley Press Inc., Cambridge, Mass. USA (1952).
- [53Dar] L. S. Darken, R. W. Gurry, "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill, New York, 1953.
- [68Gor] P. Gordon, "Principles of Phase Diagrams in Materials Systems", McGraw-Hill, New York, 1968.
- [79Kub] O. Kubaschewski, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, New York, 1979, p 55.
- [81Goo] D. Goodman, "The Centennial of the Gibbs-Konovalov Rule", Bull. Alloy Phase Diagrams 2(1) (1981) 29-34.
- [83Lup] C. H. P. Lupis, "Chemical Thermodynamics of Materials", Elsevier North-Holland, New York, 1983.
- [85Hil] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Agren, Metall. Trans. 16A, (1985) 261-.
- [89Din] A. T. Dinsdale, "SGTE Data for Pure Elements", N. P. L. Report DMA (A) 195, National Physical Laboratory, Teddington, UK (1989).
- [90Tan] T. Tanaka, N. A. Gokcen, Z. Morita, "Relationship between Partial enthalpy of Mixing and Partial Excess Entropy of Solute Elements in Infinitely Dilute Solutions of Liquid Binary Alloys", Z. Metallkde. 81 (1990) 349-353.
- [91Luk] H. L. Lukas, S. G. Fries, U. Kattner, J. Weiss, "Manual of the Computer Programs BINGSS, BINFKT, TERGSS e TERFKT". Max-Planck-Institut für Metallforschung / PML, Version 91-3. julho, 1991.
- [91Luk] H. L. Lukas, S. G. Fries, "Demonstration of 'BINGSS' by the Mg-Zn System", apresentado no "International Phase Diagram Prediction Symposium", Cincinnati, OH, 21 a 25 de Outubro de 1991.

Capítulo 3

Cálculo Termodinâmico do Sistema Ferro-Nióbio

3.1 Introdução

O sistema Ferro-Nióbio foi avaliado criticamente em um artigo publicado por [86Pau]. Foi também relatado naquele artigo um conjunto de coeficientes obtidos por um cálculo termodinâmico no qual as fases intermediárias (NbFe_2 (ϵ) e NbFe (μ)) foram modeladas como estequiométricas. Recentemente [90Hua] calculou termodinamicamente este sistema usando o modelo de sub-redes para descrever a fase NbFe e um modelo estequiométrico para a fase NbFe_2 . Aqui, o cálculo do sistema é realizado usando os dois tratamentos: descrevendo as fases intermediárias como estequiométricas no primeiro tratamento e no segundo usando o modelo de sub-redes para descrever o intervalo de solubilidade. Alguns dados recentes [89Ich], [91Zel] foram incluídos neste cálculo. Foram usados os programas desenvolvidos pelo Dr. H. L. Lukas [91Luk] para os sistemas binários.

3.2 Dados de Literatura

Os dados de literatura podem ser classificados em dois tipos:

1 - dados de diagrama de fases, que descrevem os intervalos de estabilidade das fases em um diagrama temperatura *vs* composição;

2 - dados termodinâmicos, os quais descrevem o comportamento das propriedades termodinâmicas das fases com a variação de temperatura e composição.

As várias técnicas experimentais usadas pelos autores na obtenção dos dados do diagrama de fases são listadas na tabela 3.1.

3.2.1 Dados de Diagrama de Fases

O diagrama Fe-Nb atualmente aceito tem 5 fases: (1) líquido, (2) bcc (Nb, Fe- α e Fe- δ), (3) fcc (Fe- γ), (4) NbFe_2 (ϵ), que é uma fase de Laves com estrutura do tipo MgZn_2 , e (5) FeNb (μ) com uma estrutura do tipo W_6Fe_7 , tendo um pequeno desvio da composição estequiométrica. A região rica em ferro está muito bem definida pelos dados de [37Vor],

Tabela 3.1: Método experimental usado nos estudos do sistema Nb-Fe

Autor	Valores aproximados da faixa de composição (em %atNb)									
	Tipo de experimento usado									
	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	EXP 5	EXP 6	EXP 7	EXP 8	EXP 9	EXP10
37Vor	0-17		0-10					0-17	0-4	
38Egg	0-57		40-99							
38Vog	0-70		0-5							
39Gen	0-9					0-2				
60Gol			0-99				0-99			
61Gib	0-15	0-4								
64Fer	0-12			0-5						
66Abr			0-1							
67Den		24-42	24-42							
67Ram		0-99	0-99							
70Fis	0-2	0-2		0-2						
72Bew					33					
91Zel	20-98	20-98								20-98

Legenda dos experimentos :

EXP 1 - Análise Térmica	EXP 6 - Microdureza
EXP 2 - Metalografia	EXP 7 - Pirometria Ótica
EXP 3 - Raios X	EXP 8 - Densidade
EXP 4 - Susceptibilidade Magnética	EXP 9 - Resistividade Elétrica
EXP 5 - Microscopia Eletrônica	EXP10 - Microanálise Eletrônica

[38Egg], [38Vog], [39Gen], [61Gib], [64Fer], [66Abr] e [70Fis]. A região intermediária (30 a 70%at.Fe) é basicamente descrita pelos dados de [38Egg], [38Vog], [67Den], [67Ram], [72Bew] e [91Zel]. Para a região rica em nióbio, existem apenas dados de [60Gol], [67Ram] e [91Zel].

3.2.2 Dados Termodinâmicos

Os valores termodinâmicos disponíveis para o sistema são:

(a) a atividade do Fe na fase líquido a 1873 K medida por [89Ich] por meio de um espectrômetro de massa com célula de Knudsen. O potencial químico do Fe no campo de duas fases NbFe₂/Fe foi medido por [66Dro], [69Bar] e [72Haw] usando técnicas de *fem*, no intervalo de temperatura de 1200 a 1400 K.

(b) a entalpia de formação da fase líquido a 1873 K foi medida por [82lgu] na faixa de composição 75 a 95%at.Fe e, a 1960 K, por [87Sud] na faixa de 80 a 90%at.Fe.

(c) diferenças de entalpia em diferentes temperaturas para a fase NbFe₂ foram medidas por [68Rez] e relatadas na forma de uma equação linear para o calor específico.

3.3 Descrição Termodinâmica das Fases

Os elementos puros nas suas formas mais estáveis a 298.15 K foram escolhidos como o estado de referência do sistema. As equações publicadas por [89Din] foram usadas para

Tabela 3.2: Parâmetros usados para descrever as fases puras

Temperat.	A	B	C	D.10 ⁻³	E	F.10 ⁻⁷	I.10 ⁻²⁰	J.10 ⁻²²
Nióbio (bcc)								
298-2750	-8519,353	142,045475	-26,4711	0,203475	93399	-3,50120		
2750-6000	-37669,300	271,720843	-41,7700					1,528238
Nióbio (líquido)								
298-2750	21262,202	131,229057	-26,4711	0,203475	93399	-3,50120	-3,06098	
2750-6000	-7499,398	260,756148	-41,7700					
Ferro (bcc)								
298-1811	1225,700	124,134000	-23,5143	-0,439752	77359	-0,58927		
1811-6000	-25383,581	299,312550	-46,0000					0,229603
Ferro (fcc)								
298-1811	-236,700	132,416000	-24,6643	-3,757520	77359	-0,58927		
1811-6000	-27097,396	300,252560	-46,0000					0,278854
Ferro (líquido)								
298-1811	13265,870	117,575570	-23,5143	-4,397520	77359	-0,58927		
1811-6000	-10838,830	291,302000	-46,0000					

valores dados em J/mol de átomos.

descrever as funções termodinâmicas dos elementos puros. As equações são dadas na forma de (${}^oG_i(T) - H_i^{SER}(298.15K)$), onde a dependência da temperatura é expressa pela seguinte equação

$${}^oG_i(T) = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + E/T + FT^3 + IT^7 + JT^{-9} \quad (3.1)$$

Os parâmetros usados (A a J) são listados na tabela 3.2. As temperaturas citadas referem-se à escala de temperatura IPTS-68.

As energias livres de Gibbs das fases (G^p) foram representadas pelos seguintes modelos:

3.3.1 Polinômio de Redlich-Kister [48Red]

Este modelo foi usado para descrever as fases líquido e terminais bcc e fcc. O polinômio de Redlich-Kister é usado no termo de excesso da equação

$$G^p - H^{SER} = {}^{ref}G + {}^{id}G^p + {}^E G^p \quad (3.2)$$

onde:

$${}^{ref}G = [{}^oG_{Nb}^{ref1}(T) - H_{Nb}^{SER}(298, 15K)]x_{Nb} + [{}^oG_{Fe}^{ref2}(T) - H_{Fe}^{SER}(298, 15K)]x_{Fe} \quad (3.3)$$

$${}^{id}G^p = RT[x_{Nb} \ln(x_{Nb}) + x_{Fe} \ln(x_{Fe})] \quad (3.4)$$

$${}^E G^p = x_{Nb} x_{Fe} [M_0 + M_1(x_{Nb} - x_{Fe}) + M_2(x_{Nb} - x_{Fe})^2 + \dots] \quad (3.5)$$

e M_i pode ser dependente da temperatura como na equação 3.1.

3.3.2 Modelo Estequiométrico

Usado para descrever as fases intermediárias (ε e μ) no primeiro tratamento. A energia de Gibbs é dada pela equação

$$G^p - H^{SER} = {}^{ref}G + \Delta^f G^p \quad (3.6)$$

onde ${}^{ref}G$ é expressa pela equação 3.3 e a variação de energia livre de formação do composto, $\Delta^f G^p$, pode ser dependente da temperatura como na equação 3.1.

3.3.3 Modelo de Sub-rede [52Wag]

Foi usada a descrição de três sub-redes para a fase μ , a fórmula de sub-redes sendo $Nb_a Fe_b (Fe, Nb)_c$ ($a=b=6, c=1$), e uma descrição de duas sub-redes para a fase ε , a fórmula de sub-rede sendo $(Nb, Fe)_a (Fe, Nb)_b$ ($a = 1, b = 2$). A energia de Gibbs neste modelo, como usada em [91Luk], é dada por

$$G^p - H^{SER} = {}^{ref}G + {}^{id}G^p + \Delta^f G^p + {}^E G^p \quad (3.7)$$

onde:

para a fase ε :

$${}^{id}G^p = RT \{ a [y'_{Nb} \ln(y'_{Nb}) + y'_{Fe} \ln(y'_{Fe})] + b [y''_{Nb} \ln(y''_{Nb}) + y''_{Fe} \ln(y''_{Fe})] \} / (a + b) \quad (3.8)$$

$$\Delta^f G^p = G^{\circ} + G_{21} n_{21} - G_{12} n_{12} \quad (3.9)$$

${}^E G^p$ é desprezada nesta descrição.

Note que $n_{1j} = y'_j a / (a + b)$ e $n_{2j} = y''_j b / (a + b)$

para a fase μ :

$${}^{id}G^p = RT [c / (a + b + c)] (y_{Nb} \ln y_{Nb} + y_{Fe} \ln y_{Fe}) \quad (3.10)$$

$$\Delta^f G^p = y_{Nb} {}^f G^{Nb_{a+b}, Fe_c} + y_{Fe} {}^f G^{Nb_a, Fe_{b+c}} \quad (3.11)$$

$${}^E G^p = y_{Nb} y_{Fe} [M_0 + M_1 (y_{Nb} - y_{Fe}) + M_2 (y_{Nb} - y_{Fe})^2 + \dots] \quad (3.12)$$

$$y_i = x_i [(a + b + c) / c] - b / c \quad (3.13)$$

As variáveis nas equações 3.2 a 3.13 significam:

G^p	energia de Gibbs molar da fase p
x_{Nb}, x_{Fe}	fração molar do elemento na fase
${}^{\circ}G_{Nb}^{ref1}(T)$	energia de Gibbs do Nb puro, na temperatura T ,

$G_{Fe}^{ref1}(T)$	energia de Gibbs do Fe puro, na temperatura T , no estado da fase <i>ref1</i>
$H_i^{SER}(298, 15K)$	entalpia do elemento puro i no seu estado estável à temperatura de referência (Stable Element Reference)
H^{SER}	abreviação de $H_{Nb}^{SER}(298, 15K)x_{Nb} + H_{Fe}^{SER}(298, 15K)x_{Fe}$
n_{ij}	número de moles da espécie j na sub-rede i em um mol de átomos da fase p
y_j', y_j''	fração de posições da espécie j na sub-rede ' i ' ou ''
y_i	fração de posições da espécie j na sub-rede de substituição
G^*, G_{ij}	energia de Gibbs de formação do composto ideal e de "defeitos" (equações (8) e (9))

O número de sub-redes escolhido para descrever a fase ϵ está baseado principalmente nos resultados de [67Den]. A escolha de 3 sub-redes para descrever a fase μ é uma hipótese de trabalho.

3.3.4 Contribuição Magnética [78Hil]

Um termo foi adicionado para a descrição da contribuição magnética à energia de Gibbs da fase bcc. Considerando a fração l da entalpia magnética total que é absorvida acima da temperatura de Curie, $l = 4$ [76Ind], a energia de Gibbs é dada pela equação

$$G^{mag} = RT_c \ln(\beta + 1) f(t) \quad (3.14)$$

onde:

$$f(t) = -0.9053 + t - 0.153t^4 - 0.0068t^{10} - 0.00153t^{16}$$

para $t < 1$

$$f(t) = -0.06417t^{-4} - 0.002037t^{-14} - 0.0004278t^{-24}$$

para $t > 1$

$$t = T/T_c$$

$$T_c(bcc) = T_{c,Fe}x_{Fe}$$

$$\beta(bcc) = \beta_{Fe}x_{Fe}$$

β é o momento atômico médio. Foi usado $T_{c,Fe} = 1043K$ e $\beta_{Fe} = 2.22$ magnetons de Bohr [89Din].

3.4 Resultados e discussões

Infelizmente, além da falta de dados termodinâmicos para este sistema, alguns dos existentes estão em contradição. Os autores [82Igu] e [87Sud] reportaram os seguintes valores para a entalpia de formação do líquido:

Composição em at%Nb	Entalpia de Formação (J / mol de átomos)	
	[82Igu] (1873 K)	[87Sud] (1960 K)
90	-836,8	-5500
80	-1924,6	-10400

Os valores de [87Sud] estão reportados na tabela original como entalpia de mistura. Existe uma contradição na própria tabela de [87Sud], quando a entalpia parcial molar é comparada com o valor integral. Assim, os valores de [87Sud] não foram considerados no cálculo, tendo sido usados somente na impressão do gráfico.

Em experimentos eletroquímicos para medição de força eletromotriz (*fem*) realizados por [66Dro], [69Bar] e [73Haw], aparecem contradições em relação à fase óxida de nióbio em equilíbrio com as fases Fe e NbFe₂, resultando em contradições nos valores de potencial químico do Nb na fase NbFe₂. O autor [66Dro] reportou-a como sendo NbO, enquanto [69Bar], através de experimentos de estabilização e análise por raios X, identificou-a como NbO₂. Subsequentemente [72Haw], também através de análise por raios X, confirmou-a como NbO₂. [66Dro] e [69Bar] reportaram os resultados experimentais na sua forma primitiva — valores de f.e.m. — permitindo, assim, uma reinterpretação dos mesmos à luz de dados atuais. Os resultados reavaliados (ver apêndice I) indicam os seguintes valores para o potencial químico de Nb no equilíbrio Fe-NbFe₂:

Potencial químico do Nb no equilíbrio Fe-NbFe ₂ (J/mol de Nb)		
Temperatura em K	Referência	
	[66Dro]	[69Bar]
1200	-51213	-68766
1300	-43971	-59994

O autor [73Haw] relatou seus resultados somente na forma de valores aproximados de atividade do Nb no campo bifásico, não tendo sido estes resultados, portanto, submetidos à mesma reavaliação.

Em relação às medidas de diagrama de fases, os únicos valores excluídos do cálculo foram os limites de solubilidade do Nb no Fe(bcc), de [38Vog].

Os coeficientes resultantes do primeiro tratamento, ε e μ consideradas como fases estequiométricas, são mostrados na tabela 3.3 e o diagrama, na figura 3.1. Este conjunto de coeficientes descreve bem os valores experimentais, como mostrado nas figuras de 3.1 a 3.6. Comparativamente com os cálculos de [86Pau], cujos resultados estão mostrados na tabela 3.5, os realizados neste trabalho têm a vantagem de descrever a fase NbFe₂ através de uma única função. Os diagramas não podem ser comparados porque aquele mostrado por

Tabela 3.3: Coeficientes resultantes do primeiro tratamento

Parâmetro	A	B
fase líquido - Redlich-Kister referências - Nb(liq) e Fe(liq)		
M_0	-48018,55	3,20124
M_1	-9286,38	0,61909
fase bcc - Redlich-Kister referências - Nb(bcc) e Fe(bcc)		
M_0	1673,04	-0,11154
M_1	6004,63	-0,40030
fase fcc - Redlich-Kister referências - Nb(fcc) e Fe(fcc)		
M_0	-16660,43	1,11069
fase NbFe ₂ - estequiométrico referências - Nb(bcc) e Fe(fcc)		
$\Delta^J G$	-18524,74	1,23499
fase NbFe - estequiométrico referências - Nb(bcc) e Fe(fcc)		
$\Delta^J G$	-19825,64	1,32172

A e B descrevem a dependência do parâmetro com a temperatura, em J/mol de átomos

[86Pau] não representa o resultado de seu cálculo. Neste tratamento, foi usado o programa de otimização dos coeficientes, *BINGSS*.

Os coeficientes resultantes do segundo tratamento são mostrados na tabela 3.4. Neste caso, os coeficientes foram obtidos por tentativa. Os dados experimentais estão relativamente bem descritos pelo conjunto de coeficientes, como pode ser visto nas figuras de 3.7 a 3.12.

O resultado do segundo tratamento reproduz os achados dos estudos recentemente realizados por [91Zel], onde a fase μ é sugerida ser formada através de uma reação peritética entre ϵ e o líquido rico em nióbio. Na figura 3.13 é feita a comparação entre os diagramas calculados neste trabalho (primeiro tratamento) e no de [90Hua], havendo uma concordância muito boa entre eles.

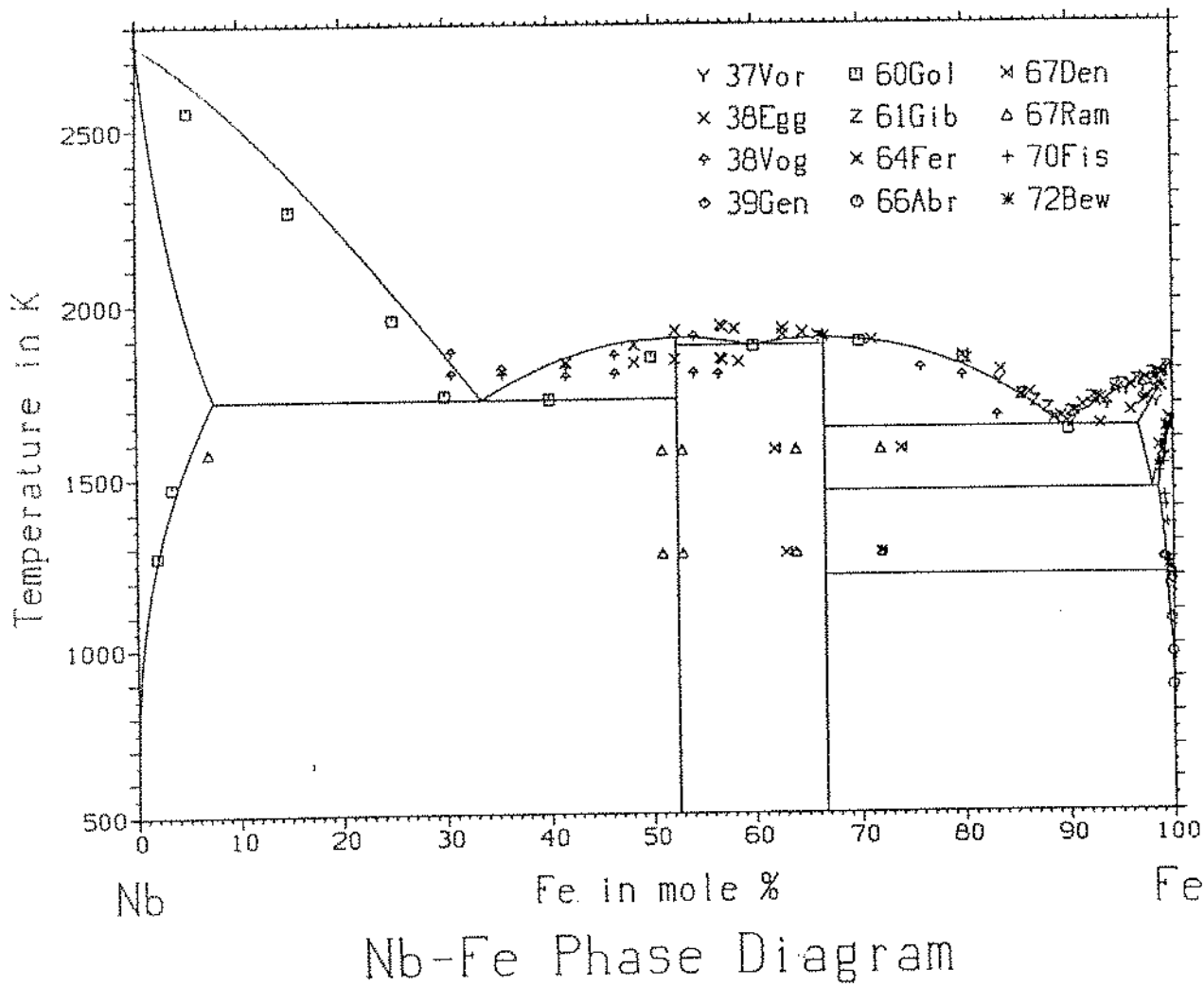


Figura 3.1: Diagrama Nb-Fe segundo o primeiro tratamento.

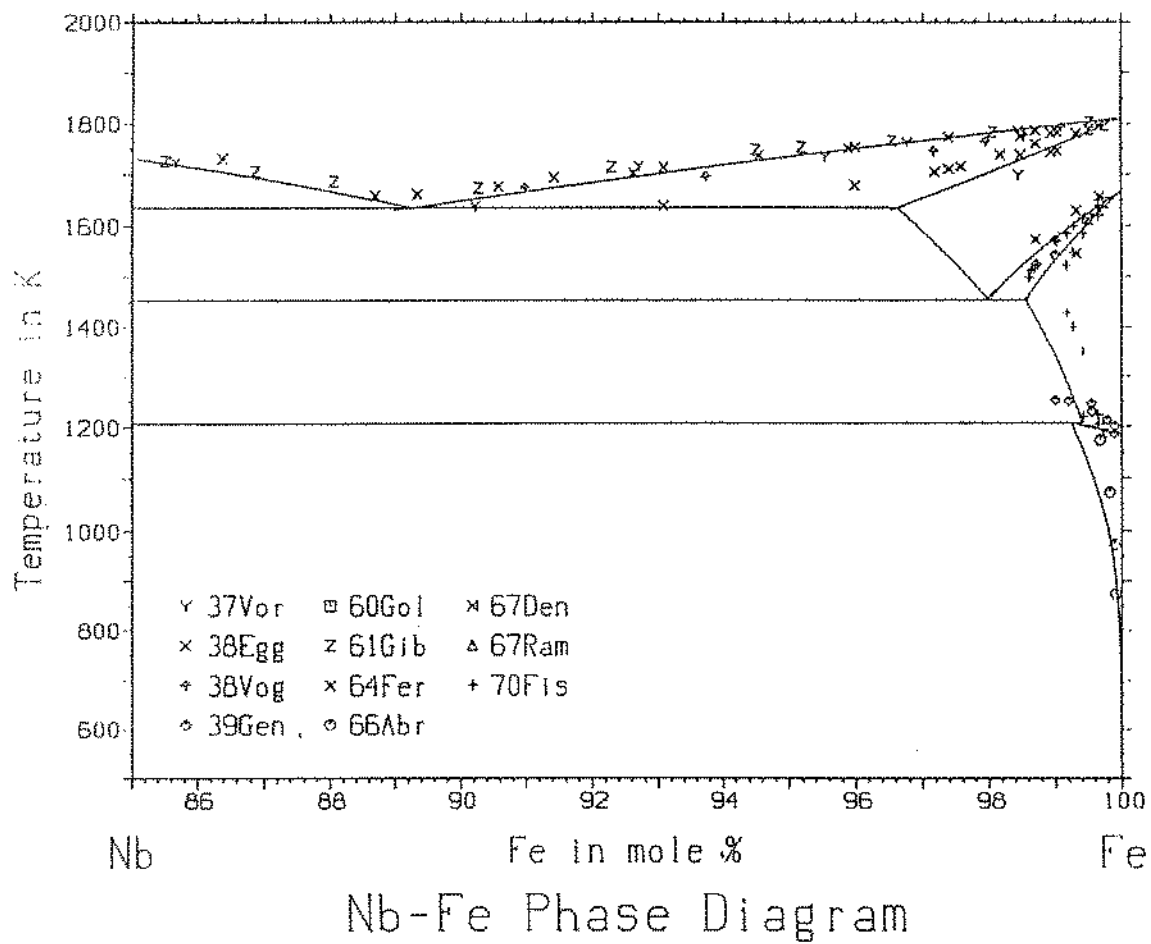


Figura 3.2: Parte do diagrama rica em Fe (primeiro tratamento)

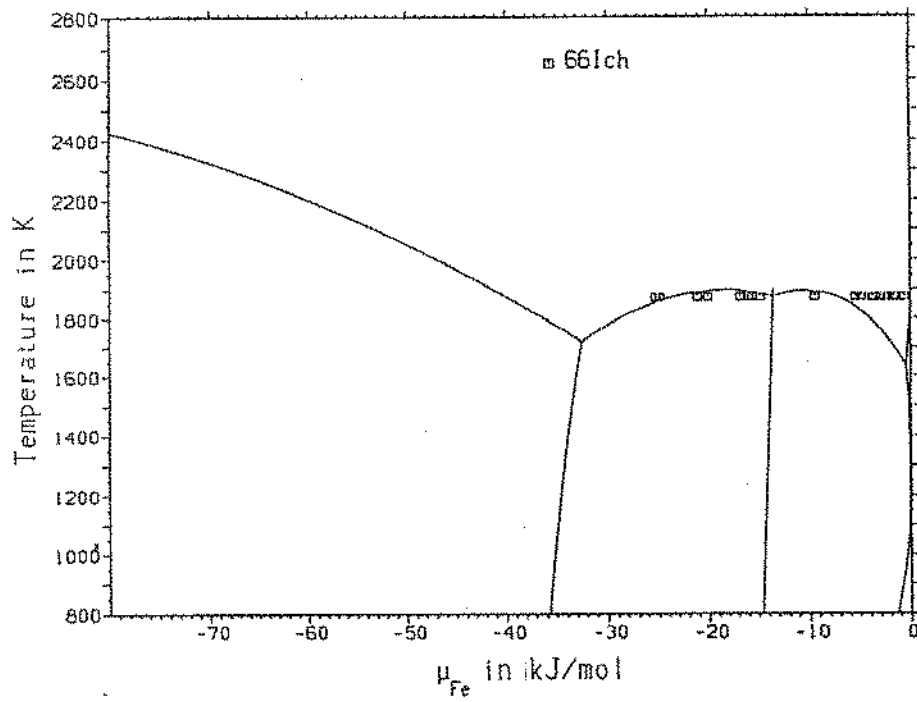
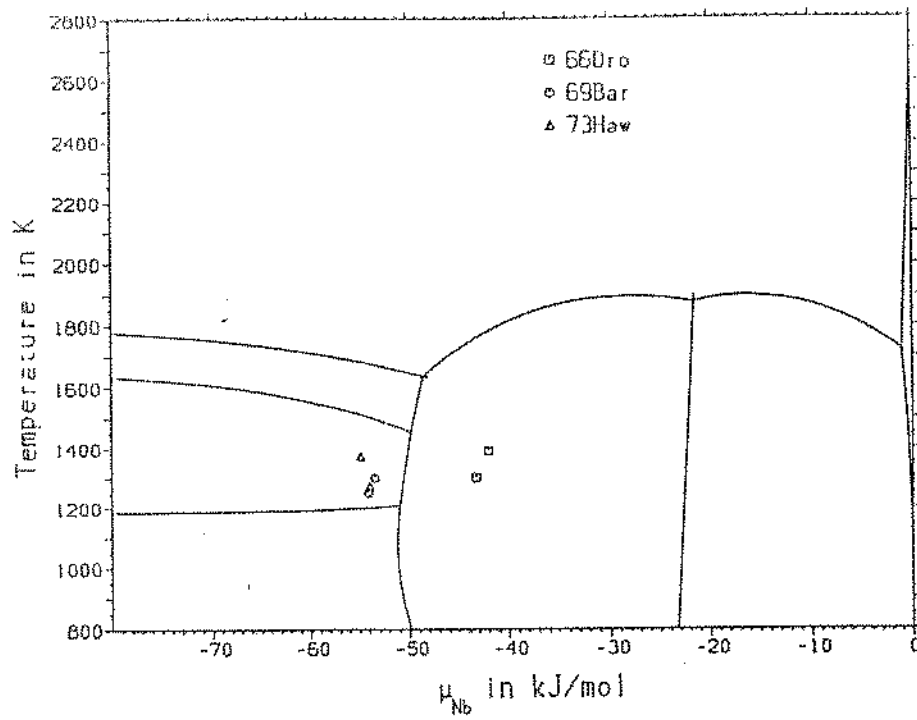


Figura 3.3: Potencial químico do Nb e do Fe vs T (primeiro tratamento)

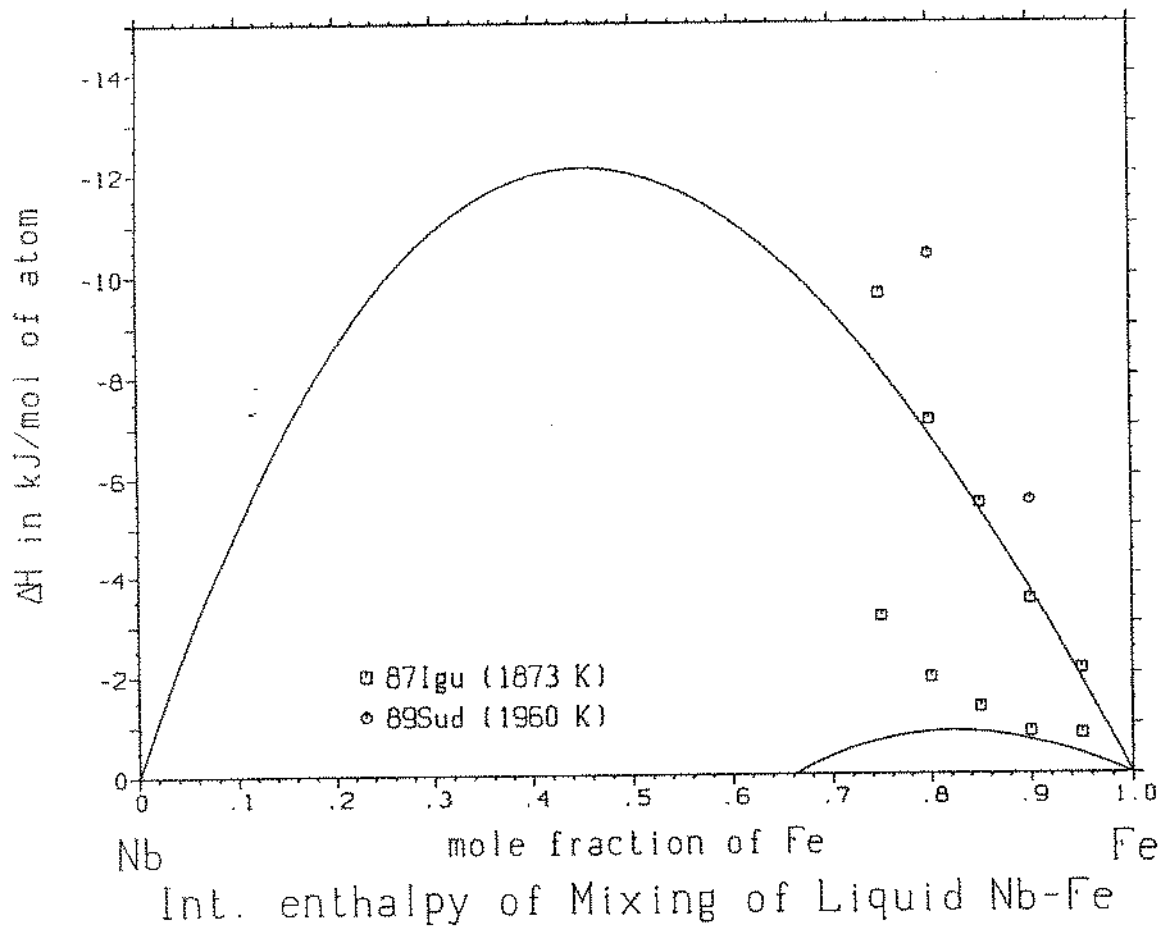


Figura 3.4: Entalpias de mistura e de formação do líquido a 1873 K (primeiro tratamento)

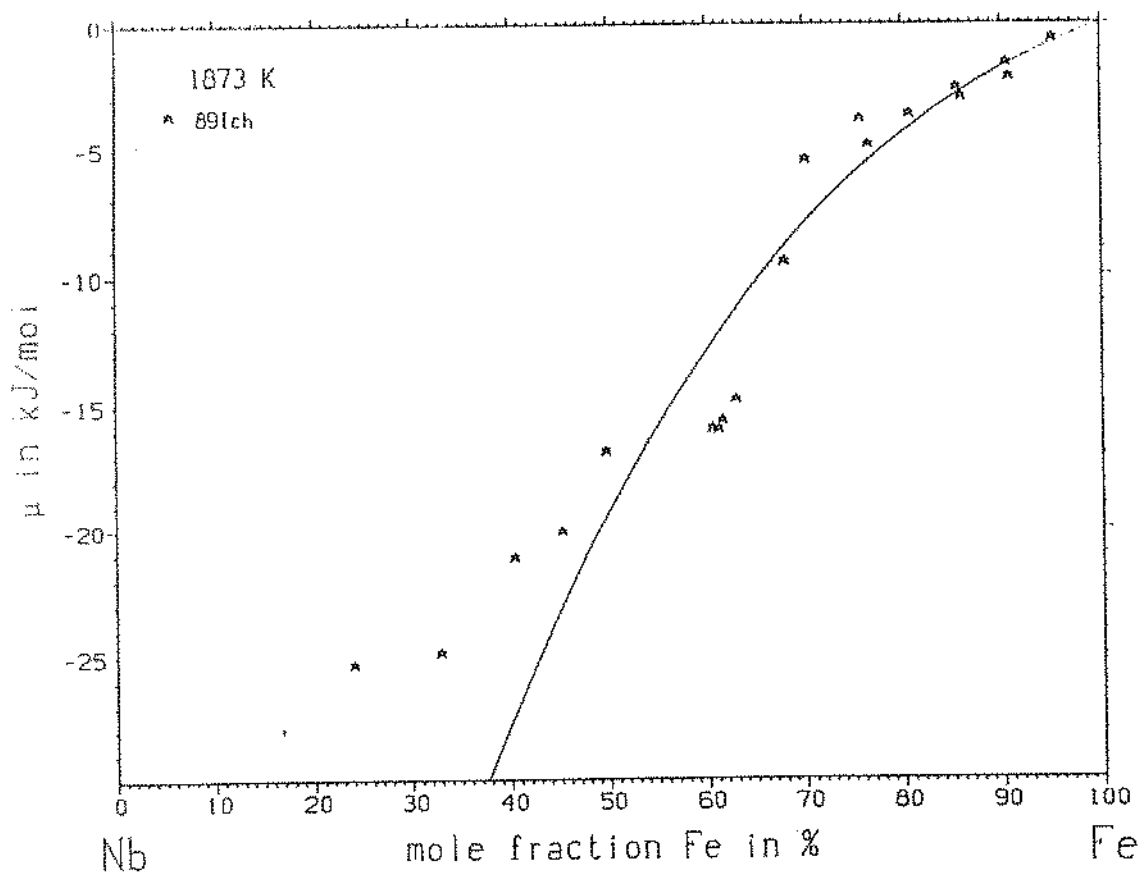


Figura 3.5: Potencial químico do Fe na fase líquido vs X (primeiro tratamento)

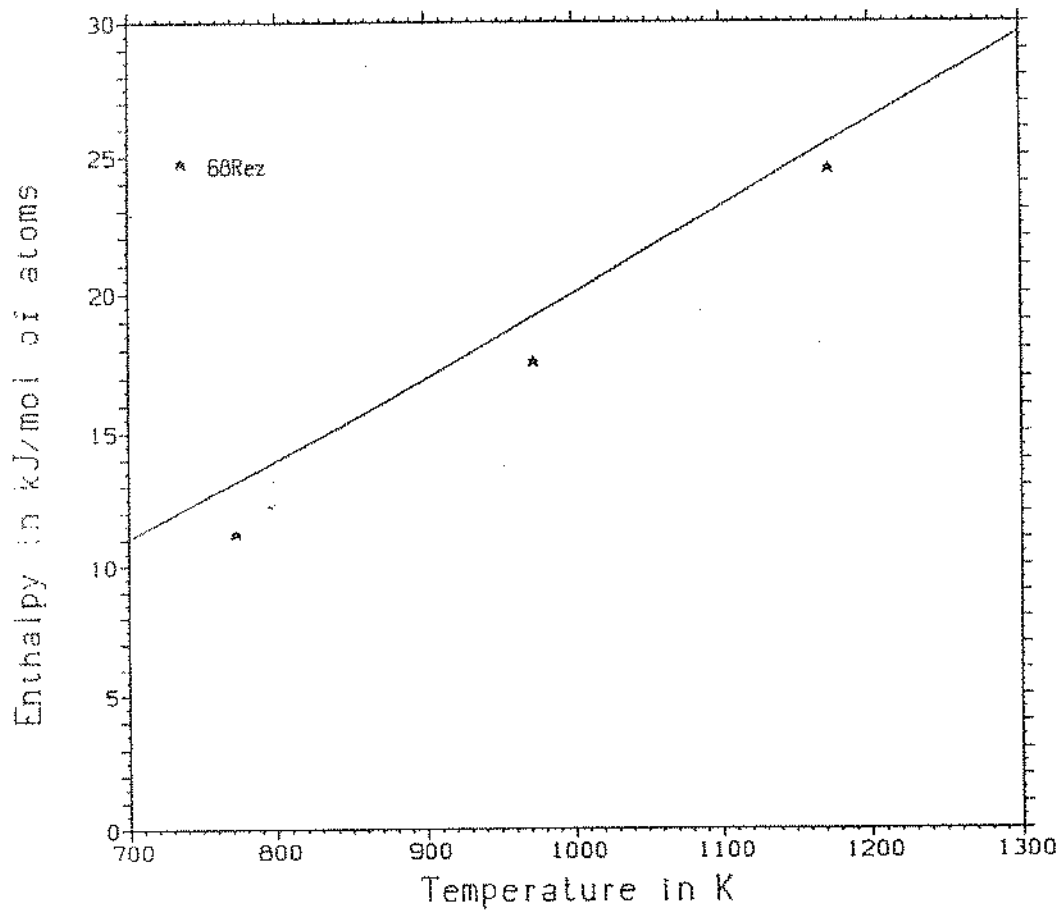


Figura 3.6: Entalpia de formação da fase NbFe_2 vs T (primeiro tratamento)

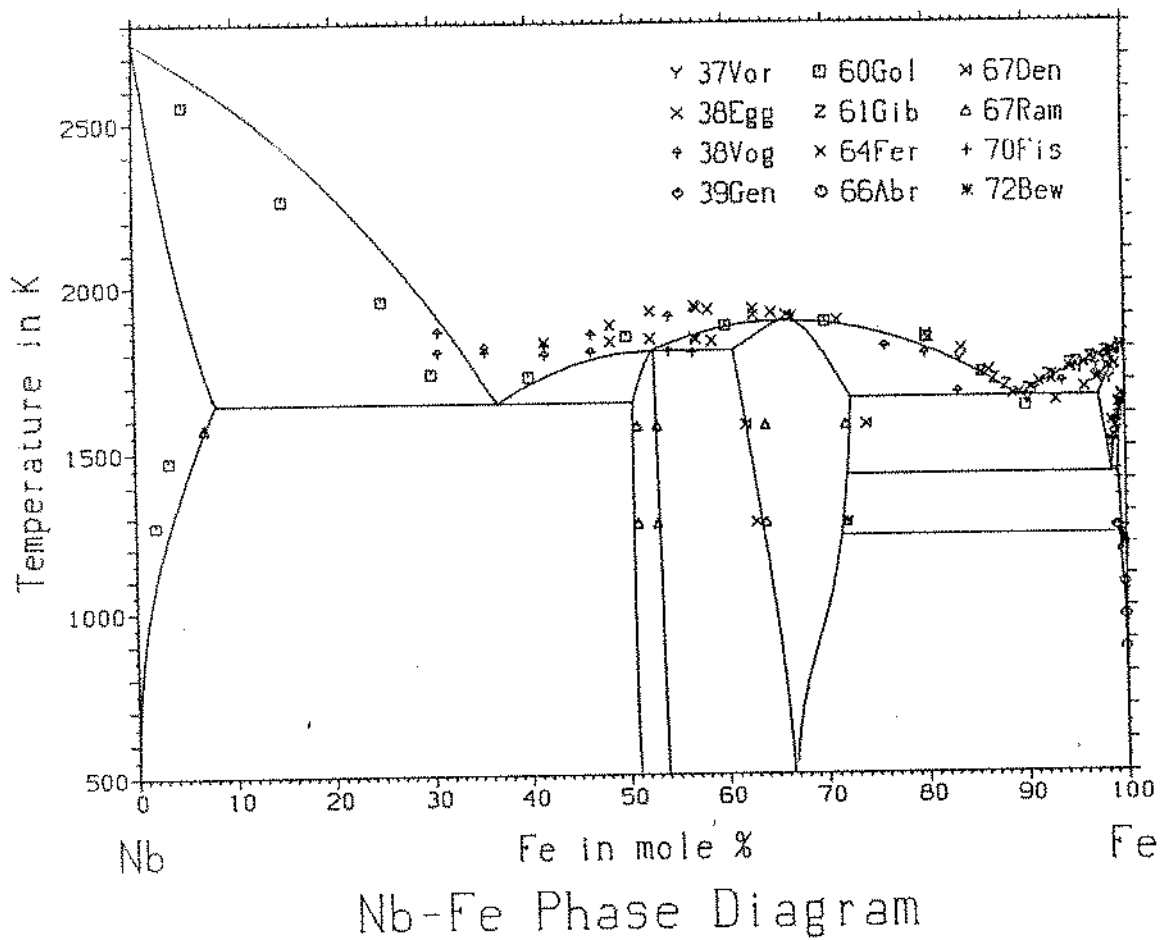


Figura 3.7: Diagrama Nb-Fe de acordo com o segundo tratamento

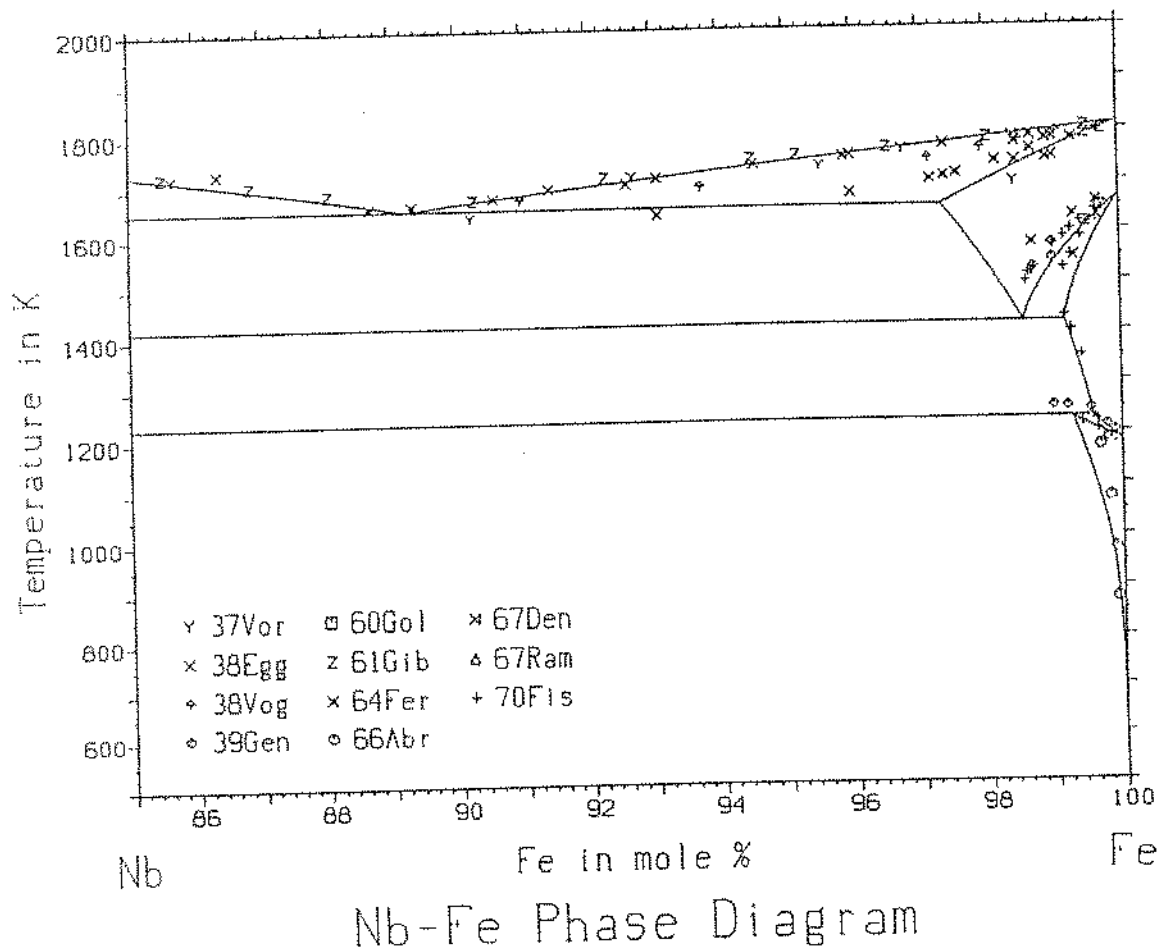


Figura 3.8: Parte do diagrama rica em Fe (segundo tratamento)

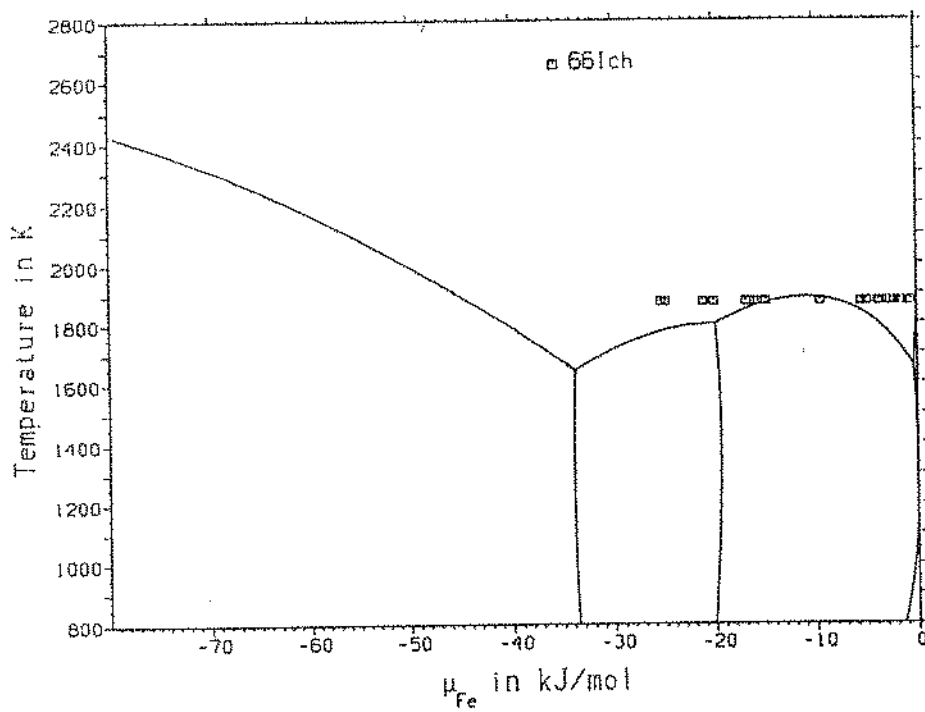
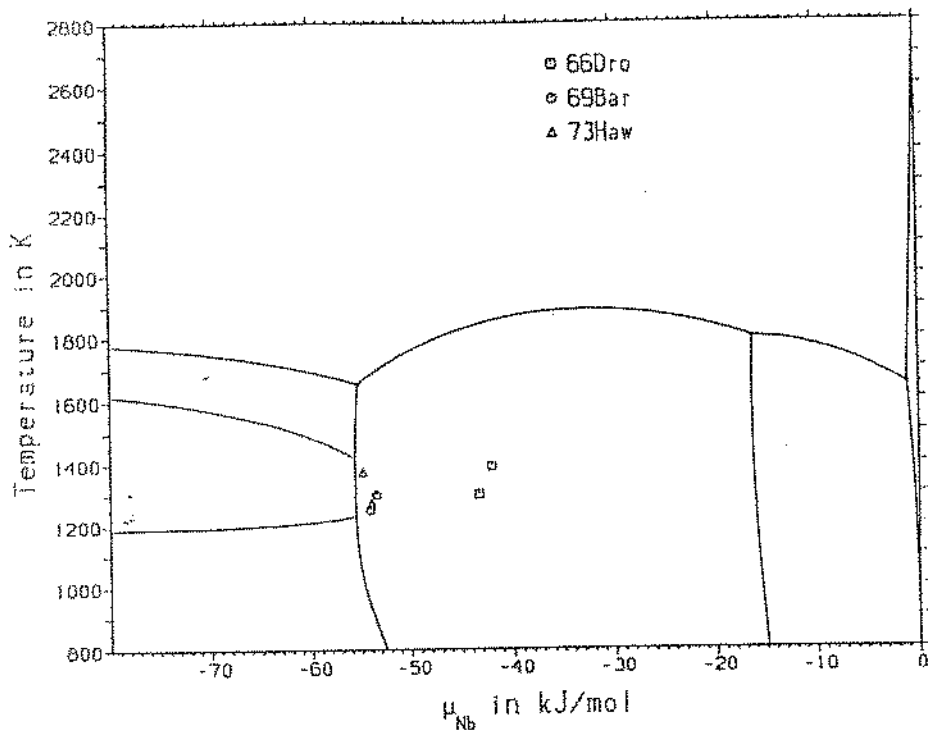


Figura 3.9: Potencial químico do Nb e do Fe vs T (segundo tratamento)

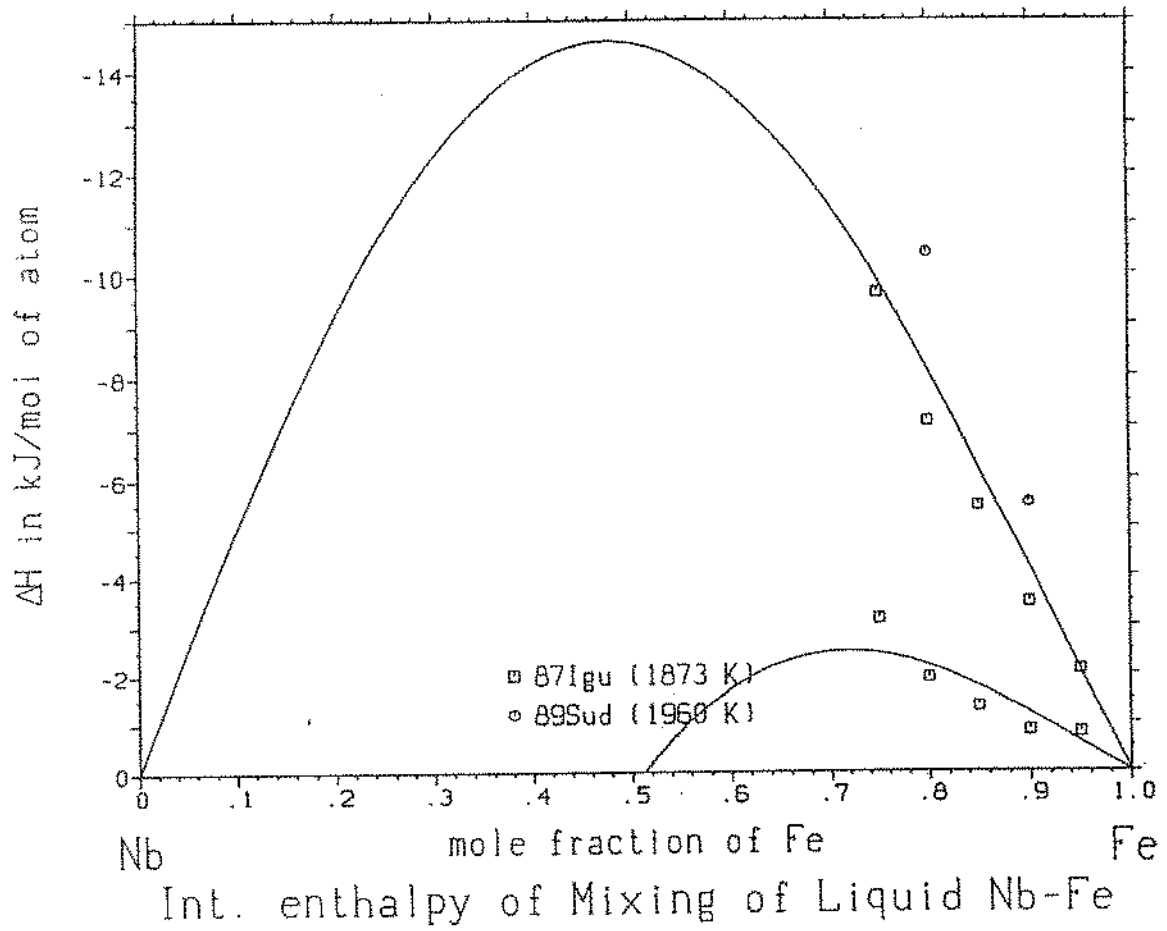


Figura 3.10: Entalpias de mistura e de formação do líquido a 1873 K (segundo tratamento)

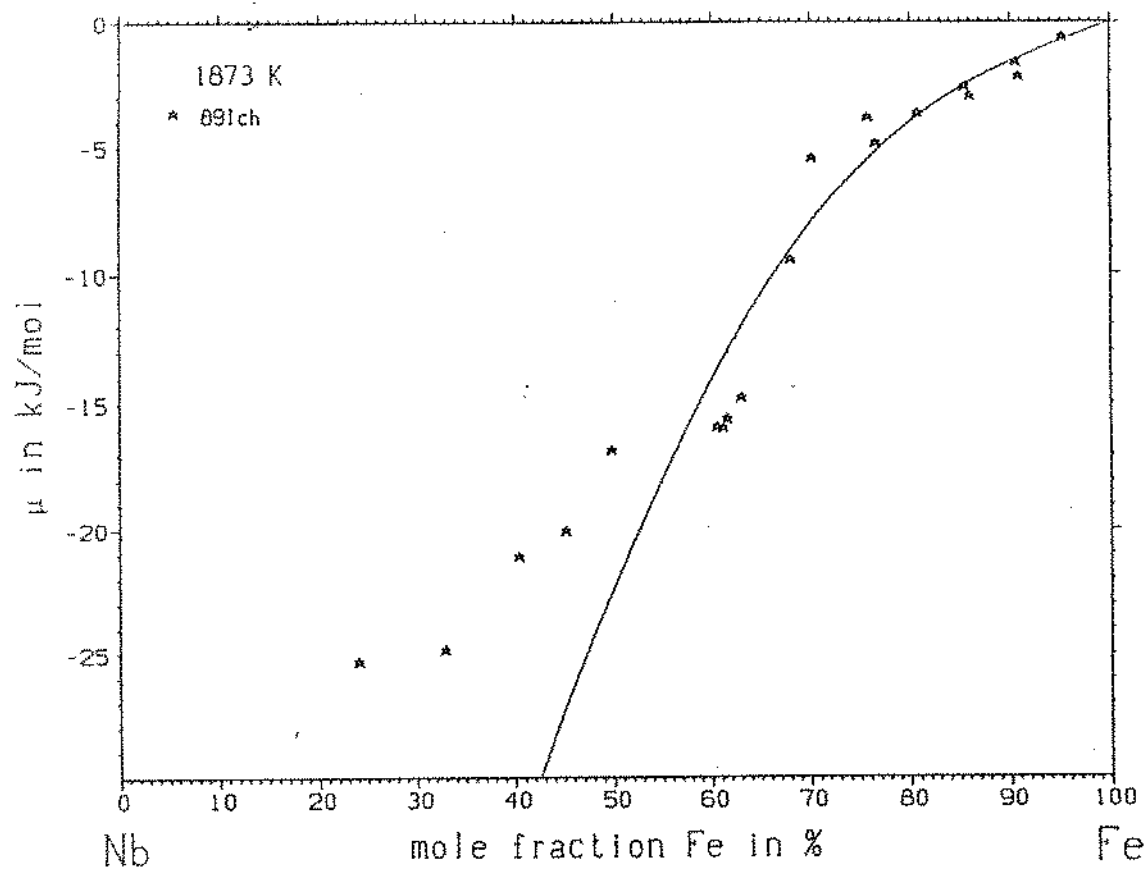


Figura 3.11: Potencial químico do Fe na fase líquido vs X (segundo tratamento)

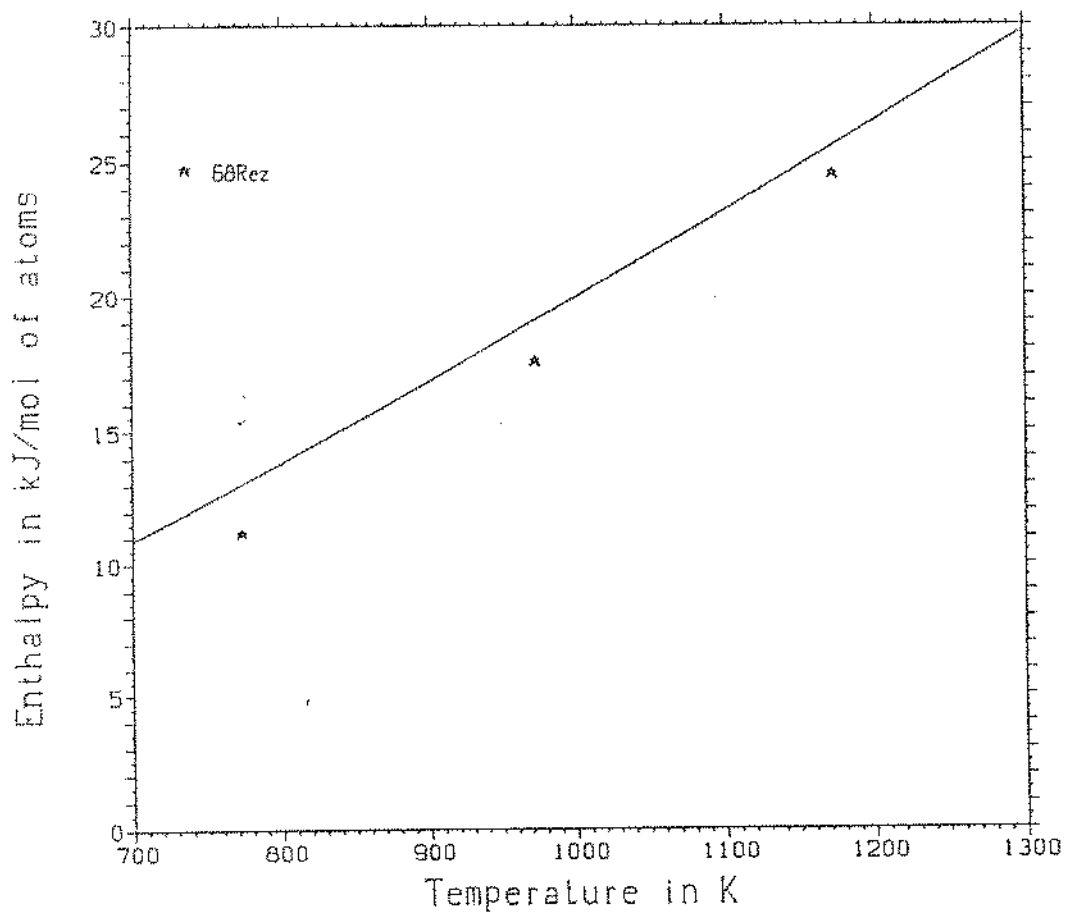


Figura 3.12: Entalpia de formação da fase NbFe₂ vs T (segundo tratamento)

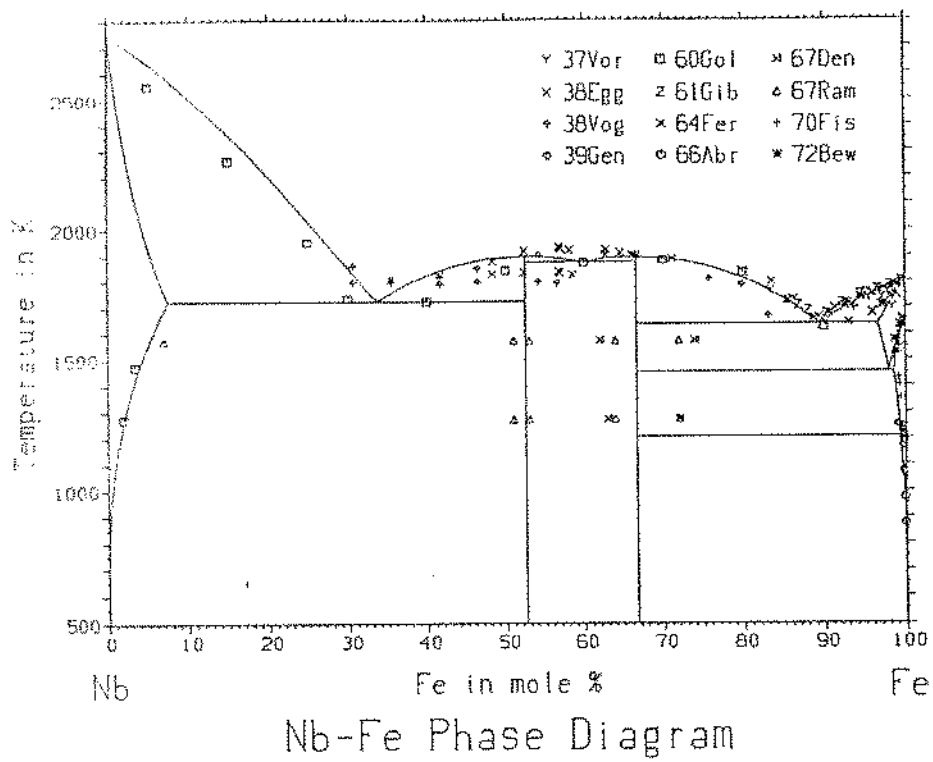
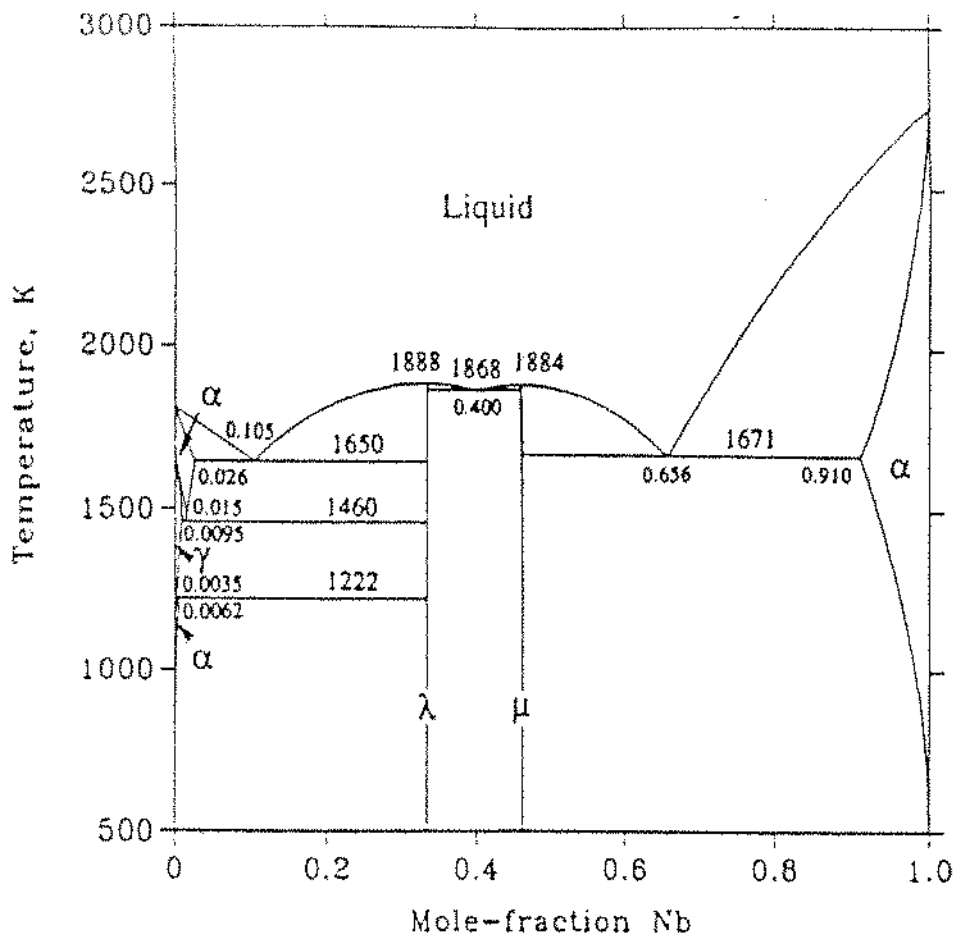


Figura 3.13: Comparação entre os diagramas calculados neste trabalho e por 90Hua

Tabela 3.4: Coeficientes resultantes do segundo tratamento

Parâmetro	A	B
fase líquido - Redlich-Kister referências - Nb(liq) e Fe(liq)		
M_0	-58318,55	3,88789
M_1	-5446,67	0,36310
M_2	16692,49	
fase bcc - Redlich-Kister referências - Nb(bcc) e Fe(bcc)		
M_0	-3518,49	0,66923
M_1	4767,24	-0,31779
fase fcc - Redlich-Kister referências - Nb(fcc) e Fe(fcc)		
M_0	-16054,01	0,54294
fase NbFe ₂ - sub-rede referências - Nb(bcc) e Fe(bcc)		
G^*	-19500,00	1,00000
G_{21}	30000,00	4,50000
G_{12}	66000,00	6,00000
fase NbFe - sub-rede referências - Nb(bcc) e Fe(bcc)		
$I G^{Nb_{1+}, Fe_1}$	-15000,00	
$I G^{Nb_1 Fe_{1+}}$	-18000,00	
M_0	-1000,00	

A e B descrevem a dependência do parâmetro com a temperatura, em J/mol de átomos

Tabela 3.5: Resultados dos cálculos de 86Pau

bcc phase

$$G(\text{bcc}) = G_{\text{Fe}}(\text{bcc})X_{\text{Fe}} + G_{\text{Nb}}(\text{bcc})X_{\text{Nb}} + G^{**}(\text{bcc}) + G^{\text{max}}$$

$$G_{\text{Fe}}(\text{bcc}) = 1462.4 - 8.282 T + 1.15 T \ln(T) - 0.00064 T^2;$$

$$G_{\text{Nb}}(\text{bcc}) = 0$$

$$G^{**}(\text{bcc}) = (4167 - 9.6 T - 1717(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Nb}}))X_{\text{Fe}}X_{\text{Nb}}$$

$$G^{\text{max}} = RT_c \ln(\beta + 1/f(t))$$

$$t = T/T_c; T_c(\text{bcc}) = 1043X_{\text{Fe}}; \beta(\text{bcc}) = 2.22X_{\text{Fe}}$$

$$f(t) = -0.9053 + t - 0.153t^2 - 0.0068t^{10} - 0.00153t^{16} \quad \text{for } t < 1$$

$$f(t) = -0.06417t^{-2} - 0.002037t^{-14} - 0.0004278t^{-24} \quad \text{for } t > 1$$

fcc phase

$$G_{\text{Fe}}(\text{fcc}) = 0; G_{\text{Nb}}(\text{fcc}) = 8996 + 3.556 T;$$

$$G^{**}(\text{fcc}) = (48733 - 21 T)X_{\text{Fe}}X_{\text{Nb}}$$

Laves phase

$$G(\epsilon) = 1644 - 6 T \quad \text{for } T > 1646 \text{ K};$$

$$G(\epsilon) = -8232 \quad \text{for } T < 1646 \text{ K}$$

μ phase

$$G(\mu) = -5068 - 2.22 T$$

Liquid

$$G_{\text{Fe}}^{\text{L}}(\text{L}) = -11274 + 163.876 T - 22.03 T \ln(T) + 0.0041755 T^2$$

$$G_{\text{Nb}}^{\text{L}}(\text{L}) = 15958 + 65.205 T + 0.00216 T^2 - 9.72 T \ln(T)$$

$$G^{**}(\text{L}) = (-11106 + 7637(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Nb}}))X_{\text{Fe}}X_{\text{Nb}}$$

Note: Values of energy are in J/mol of atoms. The temperature is in K.
The bcc phase parameters are for the (α Fe), (δ Fe), and (Nb) phases.

Bibliografia

- [37Vor] N. M. Voronov, "Alloys of Iron and Niobium", Izv. Akad. Nauk SSSR, Moskva, ser. chimic., 1 (1937) 1369-1379.
- [38Egg] H. Eggers and W. Peter, "The Iron-Niobium Phase Diagram", Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch., 20 (1938) 199-203.
- [38Vog] R. Vogel and R. Ergang, "The Iron-Niobium System", Arch. Eisenhüttenwes., 12(3) (1938) 155-156.
- [39Gen] R. Genders and R. Harrison, "Niobium-Iron Alloys", J. Iron Steel Inst., 140 (1939) 29-37.
- [48Red] O. Redlich and A. Kister, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 345-348.
- [52Wag] C. Wagner, Thermodynamic of Alloys, Addison-Wesley Press, Inc., Cambridge, Mass. USA (1957).
- [60Gol] H. J. Goldschmidt, "The Constitution of the Iron-Niobium-Silicon system", J. Iron Steel Inst., 194 (1960) 169-180.
- [61Gib] W. S. Gibson, J. R. Lee, W. Hume-Rothery, "Liquidus-Solidus Relations with Iron-Rich Iron-Niobium and Iron-Molybdenum Alloys", J. Iron Steel Inst., 198 (1961) 64-66.
- [64Fer] A. Ferrier, E. Wachtel, "Study of the Fe-Nb Phase Diagram Between 0 and 12 at. % Nb from 1200 to 1535 degrees C", C. R. Acad. Sci. (Paris), 258 (1964) 5424-5427.
- [66Abr] E. P. Abrahamson and S. L. Lopata, "The Lattice Parameters and Solubility Limits of Alpha Iron as Affected by Some Binary Transition-Element Additions", Trans. AIME, 236 (1966) 76-87.
- [66Dro] V.N. Drobyshev, T.N. Rezhukhina. "X-ray Investigation of the Nb-Fe System and the Determination of the Thermodynamic Properties of the Compound NbFe₂", Russ. Metall., 2 (1966) 85-89.
- [67Den] A. W. Denham, "Extent and Lattice Parameters of the Laves Phase Field in the Fe-Nb-Si System", J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 435-436.
- [67Ram] A. Raman, "Structural Study of Niobium-Iron Alloys", Proc. Indian Acad. Sci. A, 65 (1967) 256-264.
- [68Rez] T.N. Rezhukhina, V.N. Drobyshev, L. Chin-Hsiang. "Heat Capacity of NbFe₂ at Elevated Temperatures", Izv. Akad. Nauk SSSR, Met., 2 (1968) 215-218; TR: Russ. Metall., 2 (1968) 140-141.

- [69Bar] G. B. Barbi, "High-Temperature Electrochemical determination of the Thermodynamic Stability of the Iron-Rich Iron-Niobium Intermetallic Phase", *Z. Naturforsch. A*, 24(10) (1969) 1580-1586.
- [70Fis] W. A. Fischer, K. Lorenz, H. Fabritius, D. Schlegel, "Examination of the Alpha/Gamma Transformation in Very Pure Binary Alloys of Iron with Mo, V, W, Nb, Ta, Zr and Co", *Arch. Eisenhüttenwes.*, 41 (1970) 489-498.
- [72Bew] K. Bewilogua, R. Reichelt, K. Wetzig, H. Wittig, "Electron Microscopic Study of the Fe-Nb Binary Alloys", *Kristall Tech.*, 7 (5) (1972) 601-609.
- [73Haw] R. J. Hawkins, "Thermodynamics of Solid Fe-Mn and of Ta and Nb in Gamma-Fe", *Proc. Int. Symposium on Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, (1973) 310-313.
- [76Ind] G. Inden, Project Meeting, Calphad V, Ch. III, Max-Planck-Inst. Eisenforschung, Dusseldorf (1976).
- [78Hil] M. Hillert and M. Jarl, "A Model for Alloying Effects in Ferromagnetic Metals", *CALPHAD*, 2 (1978) 227-238.
- [82Igu] Y. Iguchi, S. Nosomi, K. Saito, T. Fuwa. "A Calorimetric Study of Heats of Mixing of Liquid Iron Alloys, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W, Fe-V, Fe-Nb, Fe-Ta.", *Tetsu-to-Hagane (J.Iron Steel Inst. Jpn.)*, 68 (6) (1982) 633-640.
- [86Pau] E. Paul, L.J. Swartzendruber, "The Fe-Nb (Iron-Niobium) System", *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7(3) (1986) 248-254.
- [87Sud] V. S. Sudavtsova, V. P. Kurach, G. I. Batalin, "Thermochemical Properties of Molten Binary Fe-(Y,Zr,Nb,Mo) Alloys", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, 3 (1987) 60-61.
- [89Ich] E. Ichise, K. Horikawa, "Thermodynamic Study of Fe-Ta and Fe-Nb Alloys by Means of the Knudsen Cell Mass Spectrometry", *ISIJ Int.*, 29(10) (1989) 843-851.
- [89Din] A. T. Dinsdale, "SGTE Data for Pure Elements", N. P. L. Report DMA (A) 195, National Physical Laboratory, Teddington, UK (1989).
- [90Hua] W. Huang, "A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Nb-C System", *Z. Metallkde.*, 81(6) (1990) 397-404.
- [91Zel] J. M. Zelaya Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro, G. Effenberg and C. Santos, "The Existence of the Fe₂Nb₃ Phase in the Fe-Nb System", *Z. Metallkde.*, 82(8) (1991) 615-620.

Capítulo 4

Estudo do sistema Fe-Ta

4.1 Revisão Bibliográfica

4.1.1 Introdução

Os primeiros estudos do sistema Fe-Ta tiveram como motivação a verificação da influência do Ta sobre as propriedades dos aços, tais como resistência à corrosão, à oxidação em altas temperaturas, resistência mecânica, dureza superficial, etc [27Lai], [36Gen]. Por este motivo e também devido às altas temperaturas envolvidas nas transformações para teores de Ta elevados, acima de 20%atTa, a região rica em Fe recebeu maior atenção. A avaliação crítica mais recente foi feita por [86Swa], cujo diagrama é mostrado na figura 4.1, sendo a versão aceita no compêndio publicado por [86Mas].

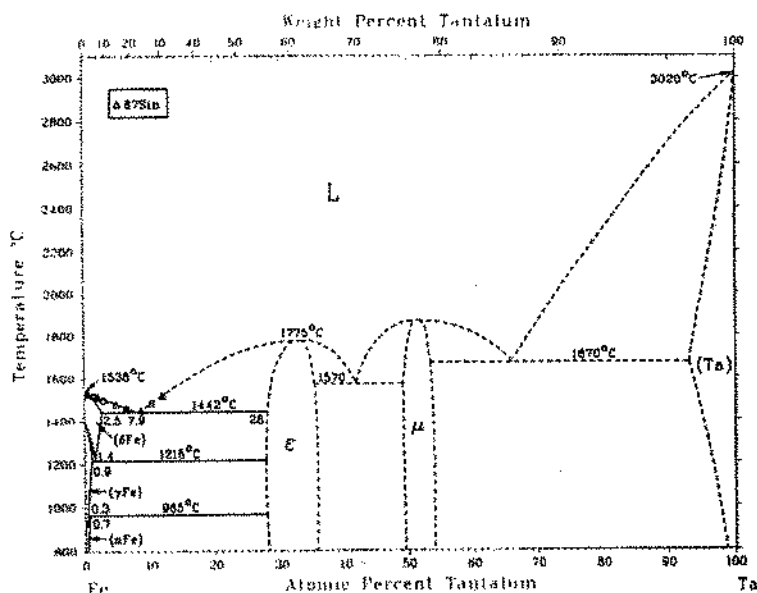


Figura 4.1: Diagrama Fe-Ta proposto por 86Swa

Tabela 4.1: Técnicas reportadas na literatura para determinação do sistema Fe-Ta

Valores aproximados da faixa de composição (em %atTa)									
Autor	Tipo de experimento usado								
	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	EXP 5	EXP 6	EXP 7	EXP 8	FASE INTERM.
35Jel		0-50	6-50	0-50					FeTa
36Gen	0-3	0-62			0-33				Fe ₂ Ta
38Nem	0-14	0-6			0-20				FeTa
41Wal			33						Fe ₂ Ta
53Kuo			33				33		Fe ₂ Ta
58Ell			33						Fe ₂ Ta
59Bur		0-60	20-60		0-60				Fe ₂ Ta, FeTa
66Abr			0-1						Fe ₂ Ta
66Ram		20-90	20-90						Fe ₂ Ta, FeTa
67Sin	0-12	0-12				0-12			Fe ₂ Ta
68Kri			50						FeTa
68Wet								40-50	Fe ₂ Ta, FeTa
70Fis		0-2		0-2					Fe ₂ Ta
72Jon			26						Fe ₂ Ta

Legenda dos experimentos :

EXP 1 - Análise Térmica	EXP 5 - Microdureza
EXP 2 - Metalografia	EXP 6 - Dilatometria
EXP 3 - Raios X	EXP 7 - Fusão incipiente
EXP 4 - Medidas Magnéticas	EXP 8 - Microscopia Eletrônica

4.1.2 Dados de diagrama de fases

A tabela 4.1 mostra um resumo das técnicas utilizadas pelos diversos autores na obtenção de dados que auxiliam na determinação dos intervalos de existência das fases, juntamente com o intervalo de composição das amostras utilizadas para estes estudos. A região rica em Fe está relativamente bem determinada pelos resultados de análise térmica de [36Gen], [38Nem], [67Sin], pelos resultados de susceptibilidade magnética de [70Fis] e pelos resultados de análise por raios X de [66Abr]. Para teores acima de 15%atTa o esforço experimental se concentrou na identificação e caracterização estrutural das fases intermediárias, através de análises metalográficas e por raios X.

[35Jel] sugeriu a existência de uma fase intermediária de estequiometria FeTa com fusão congruente e participando de duas reações eutéticas: uma com o Fe e outra com o Ta. Através de experimentos de raios X, indexando os picos obtidos segundo uma estrutura hexagonal, calculou os parâmetros de rede como sendo $a=0,481\text{nm}$ e $c/a=1,6$, valores semelhantes aos encontrados posteriormente por outros autores para a estrutura da fase Fe₂Ta, do tipo MgZn₂.

[36Gen] sugeriu a existência de somente uma fase intermediária, de estequiometria Fe₂Ta, com fusão congruente, e participando dos eutéticos com o Fe e com o Ta.

Através de análise por raios X, [41Wal], [53Kuo], [58Ell] identificaram a fase Fe₂Ta como sendo uma fase de Laves com estrutura do tipo MgZn₂. [58Ell], através da técnica de fusão incipiente, determinou a temperatura de fusão desta fase como sendo 1775°C.

[59Bur] foi o primeiro a sugerir a existência de duas fases intermediárias: a já bem

identificada Fe_2Ta e a “nova” FeTa . Baseou-se na observação metalográfica de amostras e de pares de difusão, em medidas de dureza e análise por raios X. Sugeriu a formação congruente da fase Fe_2Ta , que participa de um eutético com o Fe e de uma reação peritética para a formação da fase FeTa . Esta última participa de um eutético com o Ta.

[66Ram], através de análises metalográfica e por raios X em amostras como fundidas e tratadas a 1300°C por 8 dias, identificou as fases Fe_2Ta , com estrutura do tipo MgZn_2 , e FeTa , com estrutura do tipo W_6Fe_7 , indicando os intervalos de existência das mesmas como sendo de 28 a 36%atTa e 49 a 54%atTa respectivamente. Sugeriu a substituição entre os átomos de Fe e Ta nestas estruturas para explicar os intervalos de existência das fases, uma vez que os parâmetros das estruturas crescem continuamente com o aumento do teor de Ta.

[68Kri] identificou a fase FeTa como sendo do tipo estrutural W_6Fe_7 , associando a fórmula $\text{Fe}_6(\text{Fe,Ta})_1\text{Ta}_6$ para explicar o intervalo de existência desta fase.

[68Wet], através da observação de imagens de elétrons secundários em microscópio eletrônico, sugeriu que a reação que envolve as fases Fe_2Ta e FeTa seria do tipo eutética, com temperatura de reação situada entre 1530 e 1570°C .

[72Jon], analisando a precipitação de Fe_2Ta em $\text{Fe}\alpha$ supersaturado, extraiu os precipitados pela dissolução do Fe em HNO_3 e analisou-os por raios X. Identificou como sendo Fe_2Ta , com estrutura do tipo MgZn_2 , por comparação com o ASM Powder Diffraction File.

A tabela 4.2 mostra os valores dos parâmetros de rede reportados para as fases Fe_2Ta e FeTa . A figura 4.2 mostra os diagramas sugeridos por diversos autores.

Tabela 4.2: Parâmetros de rede reportados para as fases Fe_2Ta e FeTa

Fase	Estrutura	Comp. %atTa	Parâmetros de rede (nm)			Referência
			a	c	c/a	
Fe_2Ta	MgZn_2	~33	0,481	0,7888	1,64	[35Jel]
		~33	0,480	0,784	1,633	[41Wall]
		~33	0,4816	0,7868	1,634	[53Kuo]
		~33	0,4817	0,7822	1,624	[58Ell]
		<33(a)	0,480	0,784	1,633	[66Ram]
		>33	0,486	0,7914	1,628	[66Ram]
		<33(a)	0,4806	0,7846	1,633	[72Jon]
FeTa	W_6Fe_7	~49	0,4911	2,698	5,494	[66Ram]
		~54	0,495	2,707	5,47	[66Ram]
		~50	0,4919	2,700	5,488	[68Kri]

(a) as amostras possuíam microestrutura bifásica $\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{Ta}$.

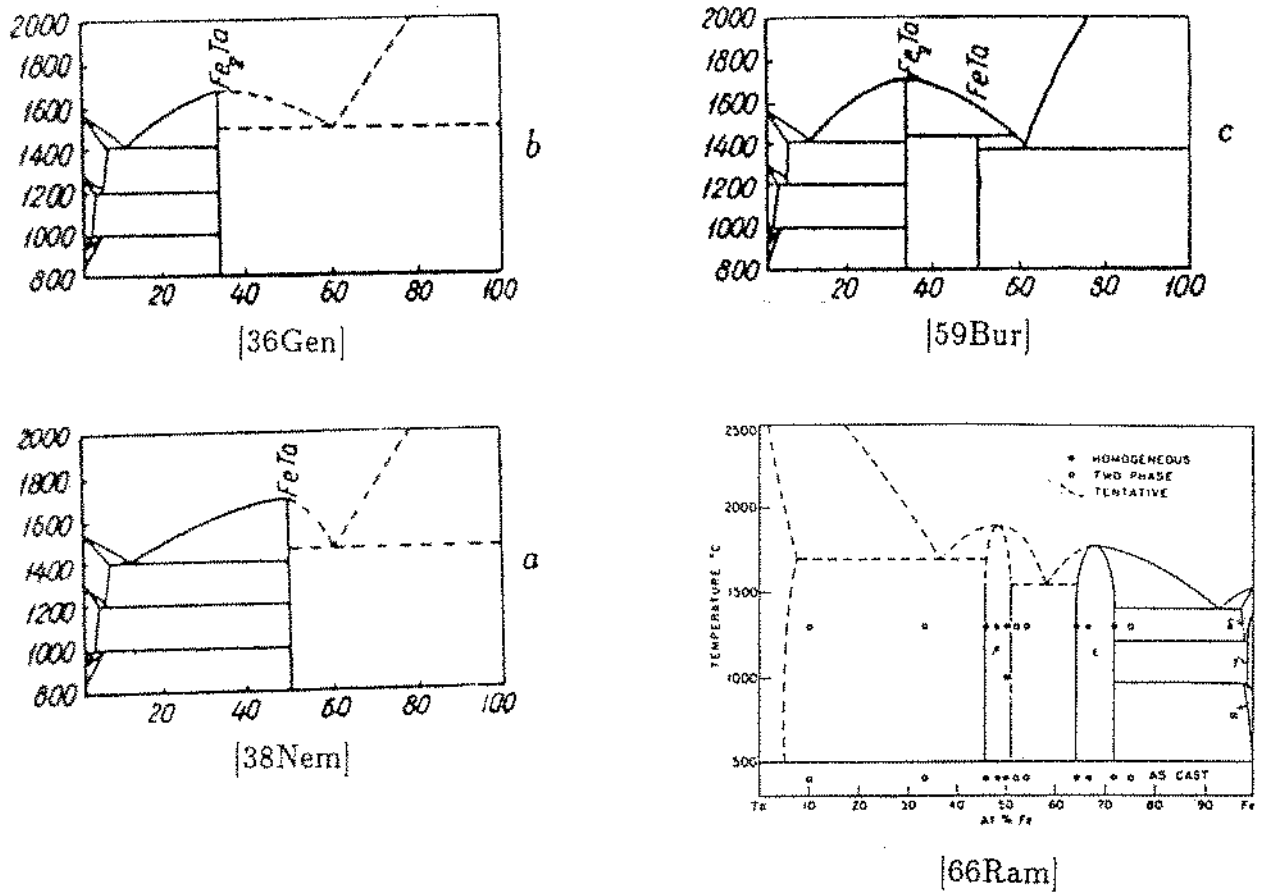
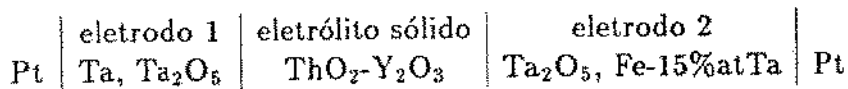


Figura 4.2: Diagramas Fe-Ta sugeridos por diversos autores(%at)

4.1.3 Dados termodinâmicos

Poucos são os dados experimentais disponíveis na literatura, quais sejam:

a) medidas de força eletromotriz (*fem*) foram feitas por [73Haw] na faixa de temperatura de 800 a 1140°C, usando uma célula com a seguinte configuração



e reportou a equação para a *fem* como sendo

$$E(V) = 0,155 - 1,73 \cdot 10^{-4} T(K)$$

Os valores dos termos da equação acima foram reproduzidos da publicação de [73Haw], apesar do coeficiente do termo de temperatura parecer bastante anormal, sugerindo ser um erro de impressão.

b) medidas de entalpia de mistura em ligas líquidas na faixa de composição de 2,5 a 15%atTa nas temperaturas de 1593°C e 1687°C foram feitas por [82Igu] e [87Sud] respectivamente. Os valores obtidos são mostrados na tabela 4.3

Tabela 4.3: Entalpia de mistura em ligas líquidas

Compos. em %atTa	(kJ/mol de at.)	
	[82Igu] 1593°C	[88Sud] 1687°C
2,0		-1,4
2,5	-0.96	
4,0		-2,7
4,9	-2.22	
6,0		-3,9
7,3	-2.97	
8,0		-4,7
10,0	-4.10	-5,2
11,4	-4.60	
12,0		-5,7
15,0	-5.86	

c) medidas de calor específico de uma amostra contendo 50%atTa foram feitas por [83Ahm], na faixa de temperatura de -10 a 400°C. Foi relatado que o calor específico permaneceu constante em aproximadamente o valor de Dulong-Petit, em toda a faixa de temperatura.

4.2 Metodologia experimental

As técnicas adotadas neste trabalho para preparação e análise das amostras são as mais comumente adotadas na literatura, como por exemplo [59Bur], [66Ram], [67Sin], [68Kri], [83Ahm]. Um fluxograma descrevendo a sequência dos eventos experimentais é mostrado na figura 4.3.

4.2.1 Matéria prima

As matérias primas utilizadas para a confecção das amostras e dos pares de difusão foram:

- . Fio de tântalo com impurezas máximas de 50ppm de nióbio e 100ppm de outros elementos, do fornecedor Johnson Matthey Materials Technology, U.K., código 944786.

- . Pedacos de ferro com pureza mínima de 99,98%_{peso}Fe, do fornecedor Johnson Matthey Materials Technology, U.K., código 10213.

- . Limalhas de tântalo provenientes de usinagem de lingote de tântalo refinado 6 vezes em forno de feixe de elétrons, com pureza mínima de 99,99%_{peso}Ta, fornecido pela Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - Lorena.

Antes de pesar os materiais para a confecção das amostras, cada metal foi “lavado” em éter de petróleo por 15 minutos em cuba ultrassônica.

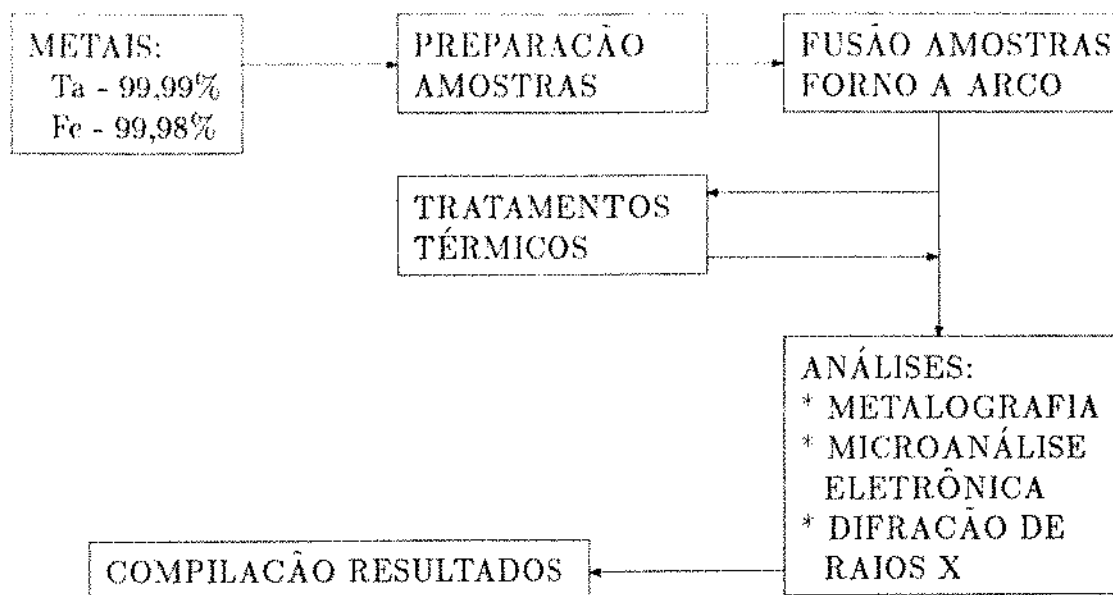


Figura 4.3: fluxograma dos eventos experimentais

4.2.2 Equipamentos usados

Fusão de amostras

Para as fusões de amostras foram usados fornos a arco com eletrodo de tungstênio não consumível e cadinho de cobre refrigerado a água. As fusões foram feitas sob atmosfera de argônio após repetição do procedimento de lavagem (bombeamento até a pressão de $2,0 \cdot 10^{-2}$ mbar e injeção de argônio até a pressão atmosférica) por três vezes e pré-fusão de esponja de titânio. Todas as amostras foram fundidas no mínimo 3 vezes. A figura 4.4 mostra os fornos utilizados.

Tratamento térmico

Para tratar termicamente as amostras foram usados dois tipos de fornos:

a) Forno de campânula com vácuo da ordem de $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, o elemento resistivo sendo um tubo de tântalo de 20mm de diâmetro e 120mm de comprimento, com zona homogênea de 80mm. As amostras foram suspensas em fio de tungstênio que por sua vez era suportado por um fio de cobre de 1mm de diâmetro. As temperaturas das amostras foram feitas rompendo-se o fio de cobre, fazendo com que elas caíssem em um pote de aço inox.

b) Forno cilíndrico com elemento resistivo DTE Globalar com câmara tubular de alumina, no interior da qual as amostras foram colocadas, enroladas em folhas de tântalo. Os tratamentos foram realizados sob fluxo de argônio purificado em um forno contendo esponja de titânio, aquecido a 800°C . Após o tratamento, as amostras foram deixadas resfriar juntamente com o forno a uma taxa média de 5°C por minuto.

A figura 4.5 mostra os fornos acima descritos.

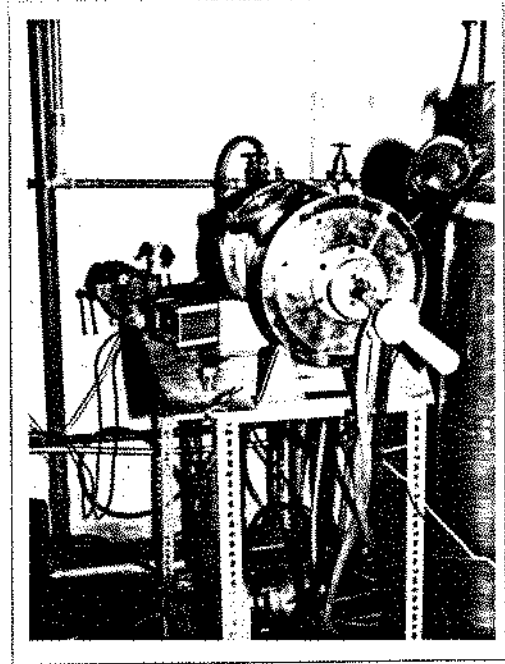
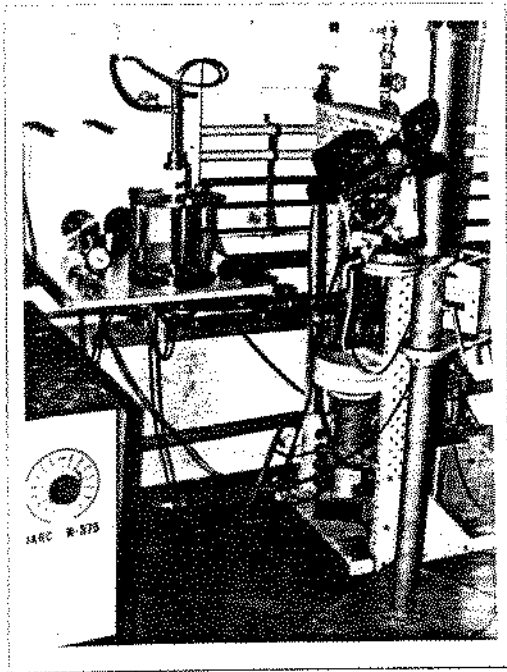
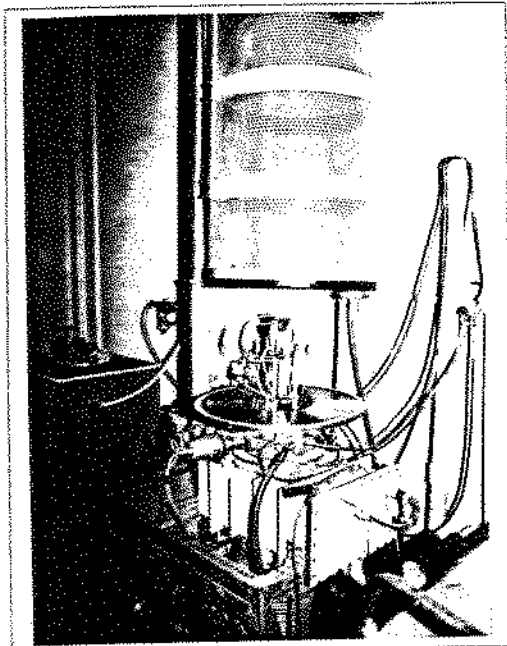
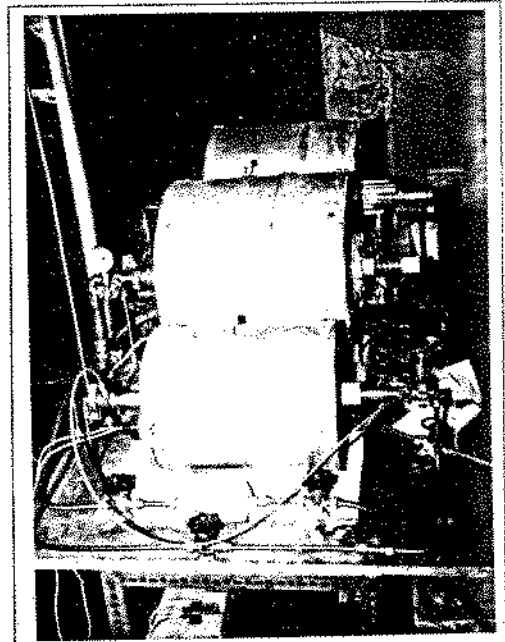


Figura 4.4: Fornos a arco utilizados para a confecção de amostras



a) Forno de campânula.



b) Forno tubular de alumina.

Figura 4.5: Fornos utilizados para tratar termicamente as amostras.

Tabela 4.4: Dados de raios X dos arquivos JCPDS /90JCP/ para o sistema Fe-Ta

Fases estáveis a 25°C														
Fe (bcc)			Fe ₂ Ta						FeTa			Ta (bcc)		
<i>hkl</i>	<i>d</i> , nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	Fe ₇ Ta ₂			Fe ₅ Ta ₃			<i>hkl</i>	<i>d</i> , nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₁
110	0,2026	100	110	0,4150	15	0,4170	10	018	0,2659	10	110	0,4245	6	
200	0,1433	20	002	0,3910	5	0,3910	10	110	0,2455	100	200	0,2505	10	
211	0,1170	30	101	0,3680	10	0,3680	10	113	0,2368	20	211	0,2487	89	
220	0,1013	10	102	0,2850	20	0,2850	10	10,10	0,2276	40	220	0,2304	45	
310	0,09064	12	110	0,2398	80	0,2411	60	00,12	0,2236	10	310	0,2235	14	
222	0,08275	6	103	0,2212	100	0,2222	100	116	0,2154	100	222	0,2181	100	
			200	0,2078	30	0,2087	10	021	0,2118	80	321	0,2150	48	
			112	0,2047	100	0,2051	100	024	0,2032	10	400	0,2053	15	
			201	0,2010	70	0,2018	70	205	0,1982	20				
			004	0,1957	5			119	0,1898	20				
			300	0,1386	20			027	0,1860	10				
			213	0,1346	50	0,1352	40	11,12	0,1663	10				
			006	0,1307	30			128	0,1453	20				
			302			0,1313	30	300	0,1417	100				
								21,10	0,1379	80				
								306	0,1353	80				
								12,11	0,1344	100				
								02,16	0,1321	10				
									0,1276	100				
								220	0,1229	100				

Análise metalográfica

As amostras foram analisadas metalograficamente através do uso de um banco metalográfico Neophot-32 Zeiss após terem sido preparadas por lixamento a úmido em politrizes rotativas DP-9U2/Struers, segundo a sequência de lixas de carbeto de silício com granulações 220, 320, 400, 600, 800 e 1200, e polimento com pasta de diamante de granulações 15, 7, 3 e 1 μm . A revelação da microestrutura foi feita pelo ataque das amostras em soluções de HNO_3 :HF:Ácido láctico, 6:1:3 em volume, durante 5s para as amostras com teores maiores que 20%atTa, e em soluções HNO_3 :alcool etílico, 5:95 em volume, durante 5s, para as amostras com teores de 20%atTa.

Análise por raios X

As análises por raios X foram feitas usando um aparelho JSO-DEBYEFLEX 1001 / Seifert, instalado no Centro de Materiais Refratários da FTI/Lorena, com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ e filtro de Ni, sobre 0,2g de pó de amostra moída em almofariz de alumina. Os difratogramas foram analisados por comparação com os padrões do JCPDS [90JCP], que são mostrados na tabela 4.2.2.

Microanálise eletrônica

Microanálises eletrônicas quantitativas pontuais foram realizadas através do microscópio Camebax da Cameca, instalado no Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da UNICAMP, e do microscópio Cambridge, instalado no Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. A tensão de aceleração usada nas análises foi de 16kV.

4.2.3 Preparação das amostras

Pares de difusão

Foram preparados dois tipos de pares de difusão, sendo aqui denominados: par de difusão mecânico e par de difusão eletrolítico.

O par de difusão mecânico foi confeccionado furando-se parcialmente um bloco de tântalo obtido pela fusão de cavacos em forno a arco. Após fundir pedaços de ferro em forno a arco, usinou-se este material na forma de um cilindro de 2mm de diâmetro, do qual foi retirado um pedaço que foi introduzido no orifício do bloco de tântalo. Foi confeccionada uma rolha de tântalo que foi prensada sobre o conjunto, fechando-o. Foi, então, feito o tratamento térmico no forno de campânula a 1400°C por 27 horas.

O par de difusão eletrolítico foi confeccionado por eletrodeposição de tântalo sobre uma lâmina de ferro em banho de LiF-NaF-KF e K_2TaF_7 a 750°C [91San]. Foram, então, retiradas duas amostras, sendo estas submetidas a um tratamento térmico no forno de campânula a 1400°C por 40 horas.

Amostras Fe-Ta

Foram fundidas 5 séries de amostras do sistema Fe-Ta na tentativa de otimizar a homogeneidade estrutural e reproduzir as estruturas das amostras fundidas. Foram consideradas satisfatórias as amostras fundidas por quatro vezes, quebradas em pilão de aço inox, e fundidas novamente por três vezes. A tabela 4.5 mostra as composições das amostras confeccionadas nas 5 séries. A maior perda de peso obtida foi de 0,5% do peso da amostra, sendo, então, consideradas as composições nominais.

Tabela 4.5: Composições das amostras FeTa

composições em %atTa das 5 séries				
1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
20	20	20	20	20
33	33	33	30	33
42	42	42	40	40
51	51	51	45	45
60	60	60	50	50
80	80	80	60	60
			70	70
			80	

4.3 Resultados e discussão

A análise do diagrama Fe-Ta iniciou-se com a análise dos pares de difusão. Após a preparação metalográfica e tratamento térmico os pares de difusão foram submetidos a microanálise eletrônica. A figura 4.6 mostra o par de difusão mecânico com os resultados de microanálise eletrônica das diversas camadas surgidas após o tratamento a 1400°C. O par de difusão eletrolítico apresentou resultados semelhantes. Estes resultados confirmam as fases intermediárias Fe₂Ta e FeTa como as fases intermediárias estáveis no sistema Fe-Ta.

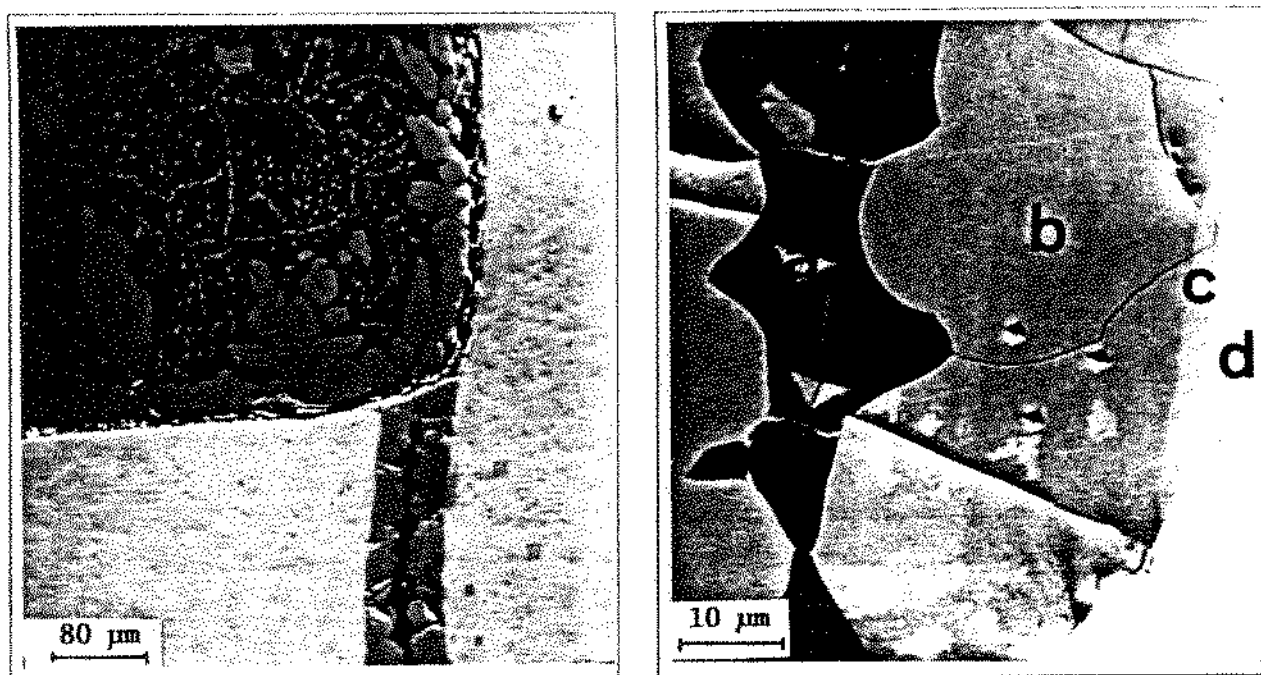


Figura 4.6: Par de difusão mecânico Fe-Ta.

a) Fe-1,46%atTa, b) Fe-28,52%atTa, c) Fe-51,71%atTa, d) Fe-99,79%atTa

4.3.1 As três primeiras séries de amostras

As 3 primeiras séries de amostras, com três fusões, foram confeccionadas em forno a arco com uma fonte de corrente de baixa potência, resultando em amostras contendo partes de tântalo puro, mesmo em teores globais de tântalo baixos, como pode ser visto na figura 4.7, micrografia A. Estas amostras apresentaram basicamente duas características intrigantes. A primeira é o fato de nas amostras Fe-20%atTa, além da Fe_2Ta primária e eutético Fe+ Fe_2Ta , estar presente nas amostras a fase FeTa. Isto só seria aceitável caso a formação da fase Fe_2Ta fosse peritética ao invés de congruente, mas a microestrutura não sugere este tipo de reação. A hipótese aceitável, então, é a de inhomogeneidade composicional devido à fusão inadequada. A segunda característica é que, além das amostras apresentarem partículas de óxidos dispersas na estrutura de fusão, nas amostras contendo 51 e 60%atTa surgiu uma fase de morfologia poliédrica, como pode ser visto na micrografia 4.7C, com interfaces facetadas que, quando microanalisadas eletronicamente, revelaram possuir composição média de Fe-64%atTa. O fato de se ter verificado uma fase com estequiometria próxima da Fe_2Ta_3 , fase não observada nos pares de difusão e também não mencionada como possível fase estável do sistema Fe-Ta por outros autores (ver tabela 4.1), nas mesmas amostras em que foram observadas partículas óxidas, sugere que esta fase seja estabilizada pelo oxigênio, fato que gerou bastante polêmica no sistema Fe-Nb [60Gol,67Ram] até ser finalmente comprovado pelo trabalho de [85Lu]. Diante destas questões, foi, então, confeccionada uma nova série de amostras para confirmação das observações, agora usando uma fonte de corrente de maior potência no forno a arco para tentar superar os problemas de homogeneidade nas fusões.

4.3.2 A quarta série de amostras

As micrografias de algumas das amostras da quarta série, fundidas por três vezes, são mostradas nas figuras 4.8 a 4.10.¹

O primeiro fato a ser observado é que nas amostras Fe-20%atTa e Fe-30%atTa, figura 4.8, estão presentes na estrutura a fase Fe₂Ta primária, o eutético Fe+Fe₂Ta e dendritas da fase FeTa, sugerindo que 3 fusões para estas amostras, mesmo com potência maior de arco, foram insuficientes para resolver os problemas de homogeneidade.

A amostra Fe-40%atTa, figura 4.9, apresentou uma estrutura contendo Fe₂Ta primária, partículas de FeTa e uma estrutura bastante semelhante a um eutético entre Fe₂Ta e Fe₂Ta₃.

Na amostra Fe-45%atTa, figura 4.10, a quantidade de FeTa aumentou, aparecendo, nesta amostra, com estrias de uma outra fase que não foi possível identificar. Esta estrutura da fase FeTa estriada foi encontrada por [66Ram] na amostra Fe-48%atTa, onde as estrias foram interpretadas como sendo a fase Fe₂Ta precipitada ao longo de direções preferenciais na estrutura da fase FeTa; e foi devido a esta observação que [66Ram] sugeriu uma reação eutética entre Fe₂Ta e FeTa.

Na amostra Fe-50%atTa, figura 4.10, foi observado o aparecimento da fase Fe₂Ta₃, de morfologia aparentemente primária, em meio à matriz da fase FeTa estriada, novamente não sendo possível identificar a fase que forma as estrias.

A observação metalográfica e microanálise eletrônica das amostras, sugerem um diagrama semelhante ao proposto por [60Gol] para o sistema Fe-Nb. Como neste último sistema foi comprovado que a fase Fe₂Ta₃, sugerida por [60Gol], é estabilizada por oxigênio e nitrogênio [85Lu], foi decidida a confecção de mais uma série de amostras. A tabela 4.6 e as figuras de 4.11 a 4.13 mostram os resultados da análise por raios X das amostras da quarta série no estado bruto de fusão.

¹Os resultados das análises das amostras são mostrados entre parênteses, nas legendas das figuras.

4.3.3 A quinta série de amostras

A fusão da quinta série de amostras Fe-Ta foi feita com extremo cuidado. O fio de tântalo foi laminado até a espessura de 1,0 mm, e o ferro usado foi em pedaços, proveniente de eletrodeposição. Este cuidado foi tomado para diminuir a superfície específica das matérias primas, diminuindo a possibilidade de contaminação das amostras fundidas por gases adsorvidos na superfície. Os elementos foram "lavados" em éter de petróleo por 20 minutos em cuba de ultrassom. A fusão das amostras foi feita em duas etapas; na primeira as amostras foram fundidas por 4 vezes sendo, ao final, partidas em um pilão de aço inoxidável; em sequência as amostras foram novamente fundidas, agora por 3 vezes. Antes da fusão de cada amostra, foi feita a fusão de 2,0 g de esponja de titânio. As figuras 4.14 a 4.17 mostram as micrografias da quinta série de amostras Fe-Ta nos estados bruto de fusão e tratadas termicamente a 1400°C por 270 horas.

A micrografia da amostra Fe-20%atTa como fundida, figura 4.14 A, mostrou uma estrutura composta da fase Fe_2Ta primária com eutético Fe_2Ta+Fe , enquanto a da amostra tratada, micrografia B, mostrou as fases Fe_2Ta e Fe coalescidas.

A amostra Fe-30%atTa aparece monofásica tanto na amostra tratada como na amostra no estado bruto de fusão, figura 4.14 C e D.

Nas micrografias da amostra Fe-40%atTa como fundida e tratada, figura 4.15 A e B, observou-se dendritas da fase Fe_2Ta e a fase FeTa surgindo na região interdendrítica. Não se observa estrutura eutética. Houve um aumento da proporção da fase FeTa após o tratamento térmico.

Na amostra Fe-45%atTa, figura 4.15 C e D, puderam ser observadas, ainda, dendritas da fase Fe_2Ta envolvidas pela fase FeTa, tanto na amostra tratada como na amostra no estado bruto de fusão. Novamente, não há sinal de estrutura eutética na amostra como fundida. A estrutura com a fase FeTa estriada, observada nas amostras com 45%atTa das séries anteriores não se repetiu.

O fato de ter sido observada a estrutura dendrítica primária de Fe_2Ta com a fase FeTa interdendrítica nas amostras contendo 40%atTa e 45%atTa, e não surgir uma estrutura com morfologia característica da eutética, juntamente com os resultados observados recentemente por [91Zel] para o sistema Fe-Nb, sugere que a reação da qual participam as fases Fe_2Ta e FeTa é do tipo peritética ao invés de eutética como é proposto no trabalho de [86Swa].

A micrografia da amostra Fe-50%atTa no estado bruto de fusão, figura 4.16 A, mostra precipitados aciculares de Fe_2Ta em meio a uma estrutura em placas da fase FeTa, enquanto a da amostra tratada, micrografia B, aparece como FeTa monofásica.

As micrografias das amostras Fe-60%atTa, figura 4.16 C, e Fe-70%atTa, figura 4.17 A, como fundidas mostram estruturas de morfologia tipicamente eutética com a fase FeTa primária na primeira amostra e Ta primária na segunda. Quando tratadas, as fases componentes do eutético surgem coalescidas. A composição do líquido que compõe o eutético rico em tântalo se encontra, então, entre as composições 60 e 70%atTa. A tabela 4.7 e as figuras de 4.18 a 4.21 mostram os resultados das análises por raios X das amostras Fe-Ta da quinta série no estado bruto de fusão.

4.3.4 Diagrama proposto

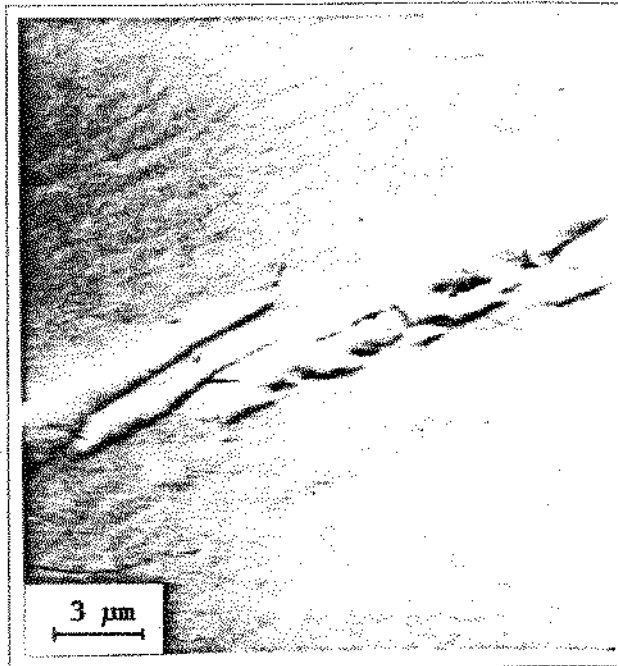
Com base nos resultados obtidos, aqui apresentados e discutidos, propõe-se um diagrama preliminar para o sistema Fe-Ta, o qual é mostrado na figura 4.22. Este diagrama discorda daquele atualmente aceito na literatura [86Swa], [86Mas] no tipo de reação que envolve as fases Fe_2Ta e FeTa . É proposta uma reação peritética de formação da fase FeTa ao invés da reação eutética atualmente aceita para esta região do diagrama. Os resultados de microanálise das amostras tratadas da quinta série, indicam, a 1400°C , faixas de estabilidade para as fases Fe_2Ta e FeTa de 28 a 38%atTa e 49 a 58%atTa, respectivamente.

Tabela 4.6: Resultado das análises por raios X das amostras da série 4, no estado bruto de fusão.

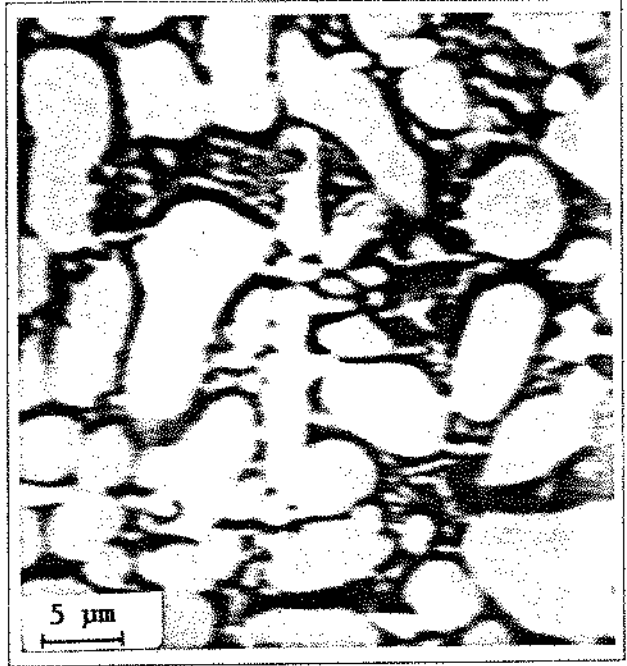
amostras expressas por suas composições nominais (%atTa)									
30%atTa		40%atTa		45%atTa		50%atTa		60%atTa	
d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁
0,41548	18	0,42131	12	0,42111	7	0,41997	8	0,42451	6
0,39380	12	0,39584	15	0,39746	9	0,26490	9	0,25055	10
0,36738	14	0,37157	16	0,37668	5	0,24568	100	0,24871	89
0,28574	19	0,33397	8	0,33733	5	0,23593	9	0,23045	45
0,25502	15	0,29007	8	0,29007	5	0,22764	40	0,22359	14
0,24019	70	0,26392	9	0,26460	11	0,22248	19	0,21817	100
0,22139	100	0,24365	69	0,24496	100	0,21553	64	0,21503	48
0,20813	15	0,23546	10	0,23617	12	0,21229	49	0,20537	15
0,20496	94	0,22376	100	0,22762	34	0,20285	8	0,20027	20
0,20376	13	0,21096	13	0,22506	65	0,19801	14	0,19236	12
0,20115	43	0,20746	93	0,22262	22	0,18997	8	0,18846	7
0,13490	37	0,20361	49	0,21550	45	0,15653	6	0,14382	14
0,13090	13	0,19840	7	0,21202	44	0,14192	15	0,13988	11
		0,18003	5	0,20860	58	0,13807	16	0,13686	23
		0,16491	8	0,20510	36	0,13533	16	0,12967	13
		0,14849	12	0,19804	13	0,13457	15	0,12432	14
		0,14069	11	0,16761	6	0,12789	10	0,11524	8
		0,13268	17	0,16638	6	0,12293	13	0,10936	7
		0,12673	18	0,14956	6	0,11387	6	0,10785	8
		0,12168	10	0,14536	5	0,10819	8		
				0,14150	11	0,10633	7		
				0,13814	11				
				0,13727	20				
				0,13529	9				
				0,13436	10				
				0,13335	20				
				0,12743	20				
				0,12568	5				
				0,12285	13				

Tabela 4.7: Resultado das análises por raios X das amostras da série 5, no estado bruto de fusão.

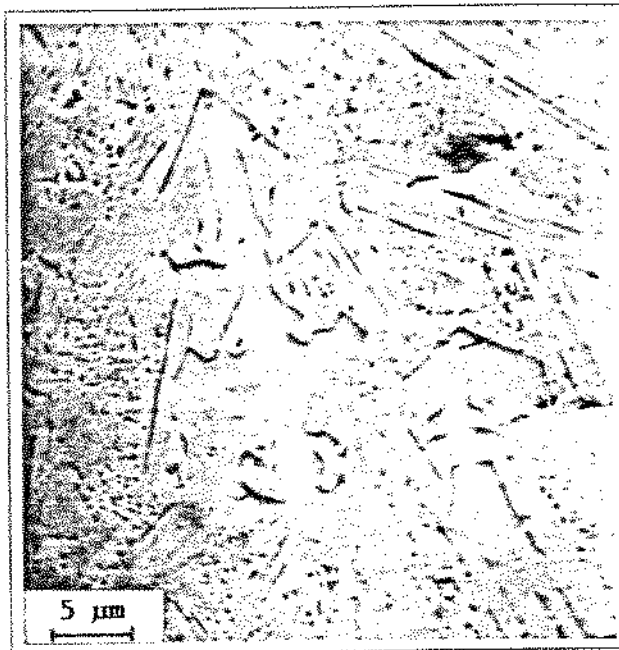
amostras expressas por suas composições nominais (%atTa)									
33%atTa		40%atTa		45%atTa		50%atTa		60%atTa	
d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁	d, nm	I/I ₁
0,41796	22	0,42207	10	0,42000	7	0,42046	8	0,42632	6
0,39282	14	0,39646	16	0,39757	9	0,33384	5	0,24946	100
0,36941	19	0,37342	14	0,24519	100	0,26429	7	0,23147	58
0,28663	15	0,24418	75	0,22751	46	0,24595	100	0,21884	72
0,24137	81	0,22404	100	0,22473	65	0,23722	6	0,21573	64
0,22240	100	0,21550	11	0,21547	54	0,22793	56	0,20598	12
0,20916	18	0,21170	18	0,21213	51	0,22476	16	0,20117	18
0,20586	88	0,20793	84	0,20860	52	0,21577	69	0,19299	10
0,20169	45	0,20425	44	0,20497	28	0,21244	57	0,18925	9
0,14740	8	0,14853	10	0,19787	13	0,20287	8	0,14415	11
0,13552	31	0,14098	11	0,18610	7	0,19820	11	0,14049	12
0,13133	15	0,13677	24	0,14160	14	0,18999	11	0,13657	17
0,12592	16	0,13280	14	0,13727	13	0,18641	5	0,13440	6
0,12078	17	0,12707	16	0,13529	11	0,14526	5	0,13002	14
0,11163	9	0,12229	10	0,13445	12	0,14206	11	0,12472	13
		0,11251	10	0,13307	10	0,13827	13	0,11575	7
		0,10709	11	0,12754	14	0,13538	16	0,10966	6
				0,12254	12	0,12806	13	0,10801	7
				0,10776	7	0,12307	13		
						0,11379	6		
						0,10825	5		
						0,10649	6		
						0,10318	5		



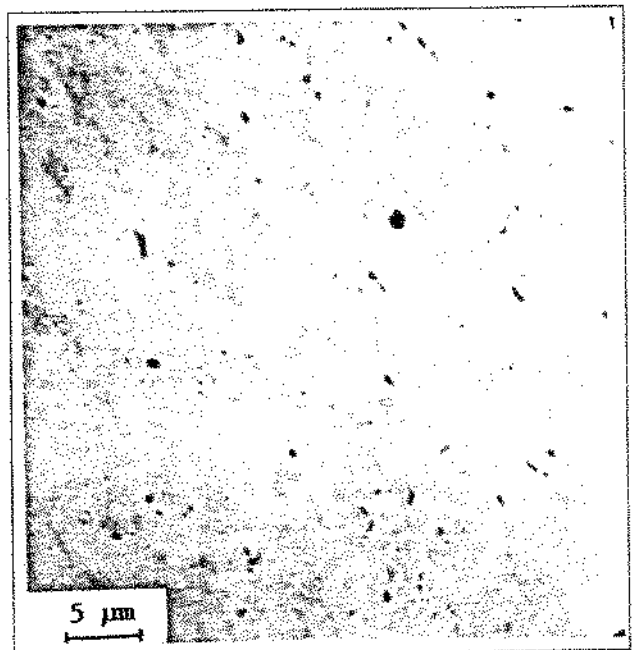
A) Fe-33%atTa.



B) Fe-50%atTa.

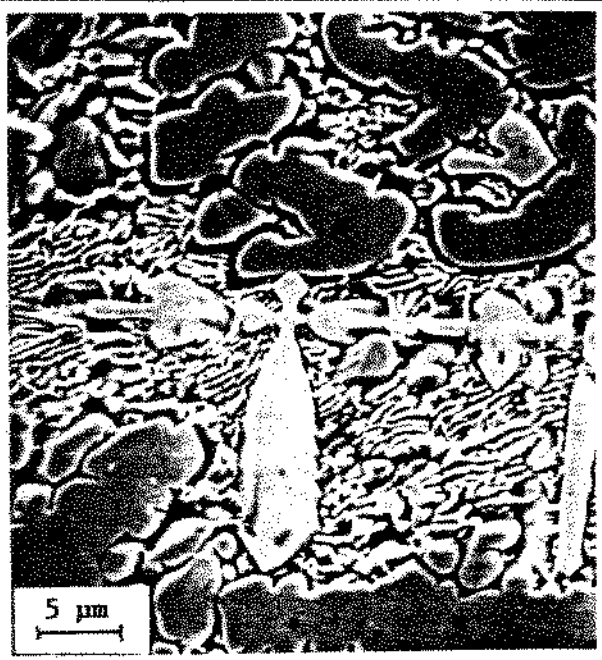


C) Fe-51%atTa.

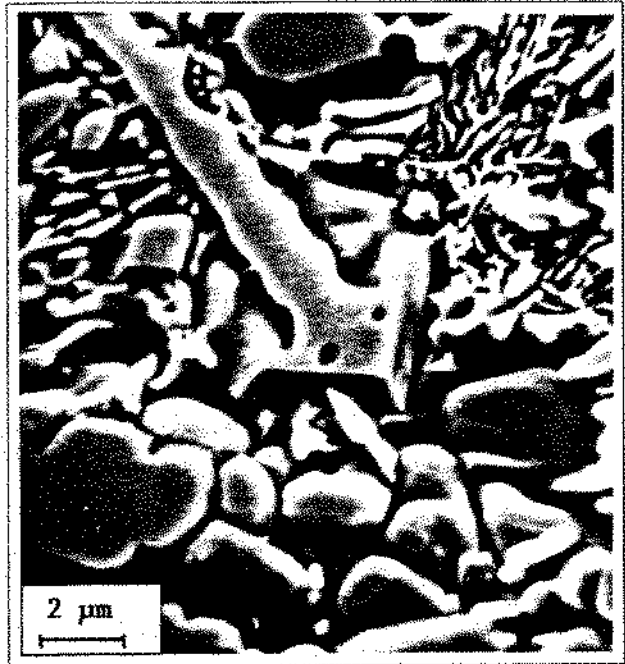


D) Fe-60%atTa.

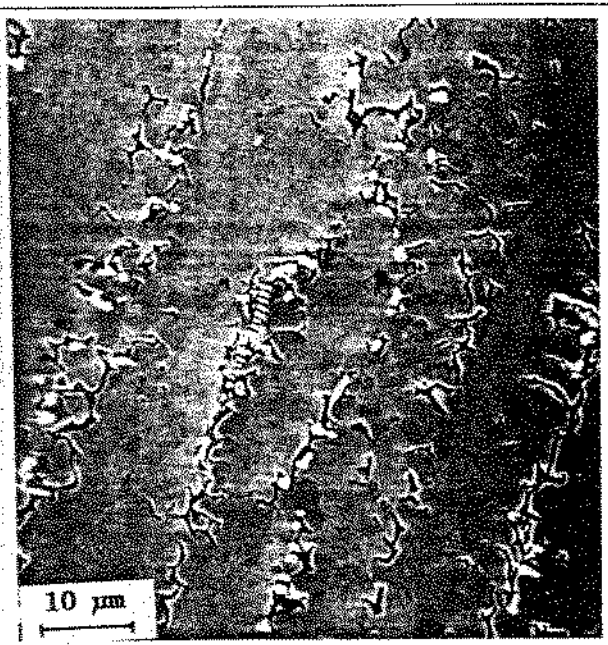
Figura 4.7: Microestrutura de amostras Fe-Ta das 3 primeiras séries.



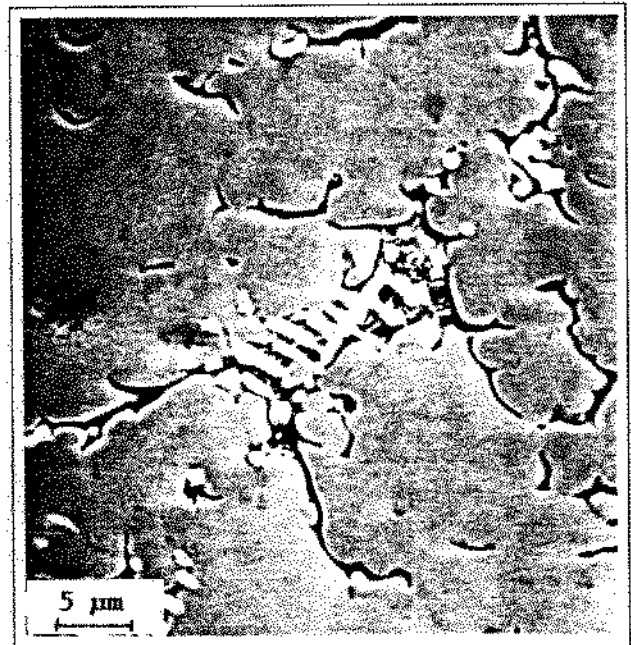
A) Fe-20%atTa como fundida.



B) Fe-20%atTa como fundida.

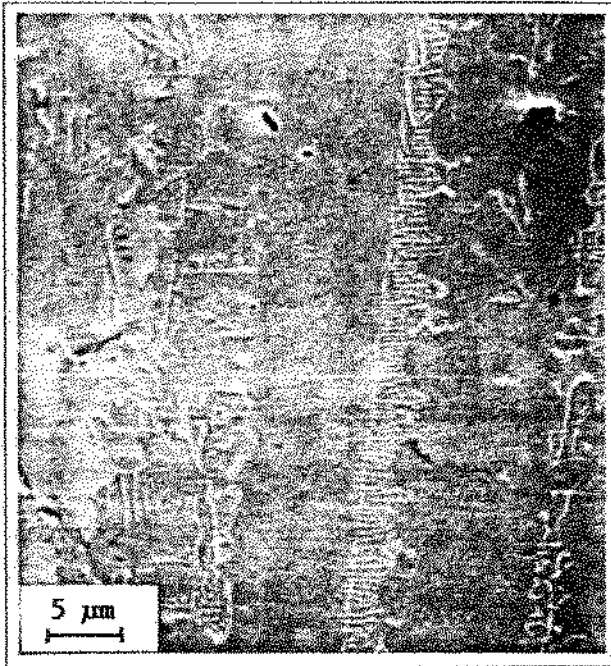


C) Fe-30%atTa como fundida.

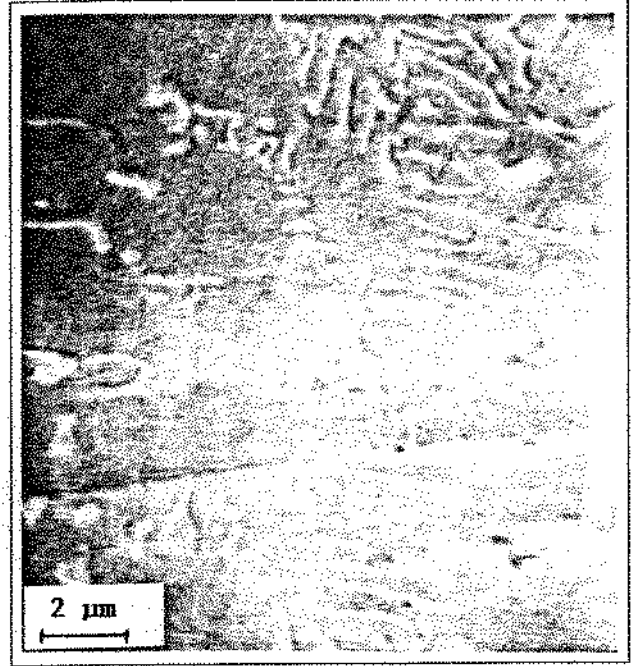


D) Fe-30%atTa como fundida.

Figura 4.8: Amostras Fe-Ta série 4.



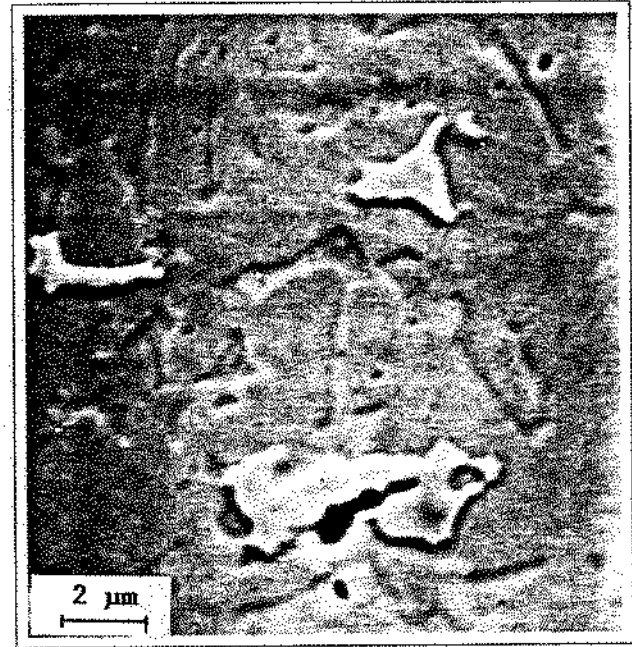
A) Fe-40%atTa como fundida.



B) Fe-40%atTa como fundida.

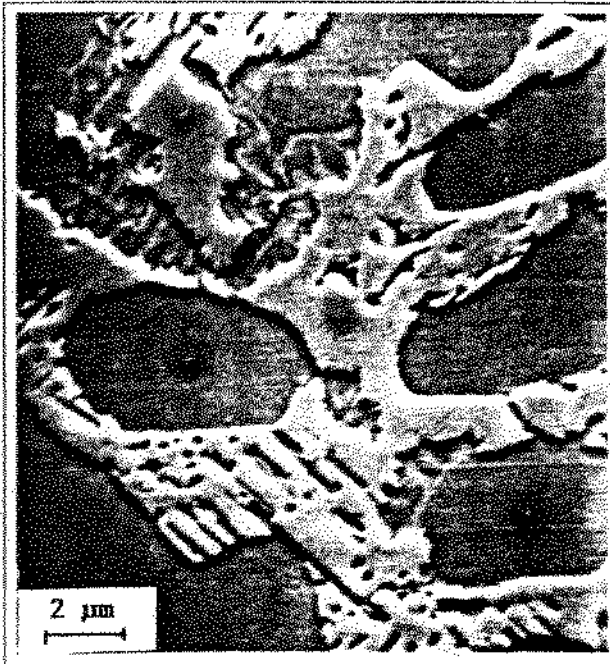


C) Fe-40%atTa como fundida.

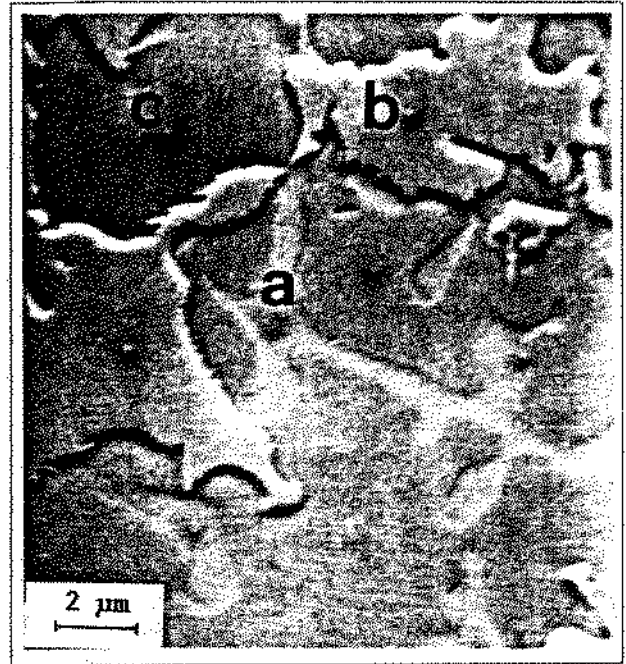


D) Fe-40%atTa como fundida.

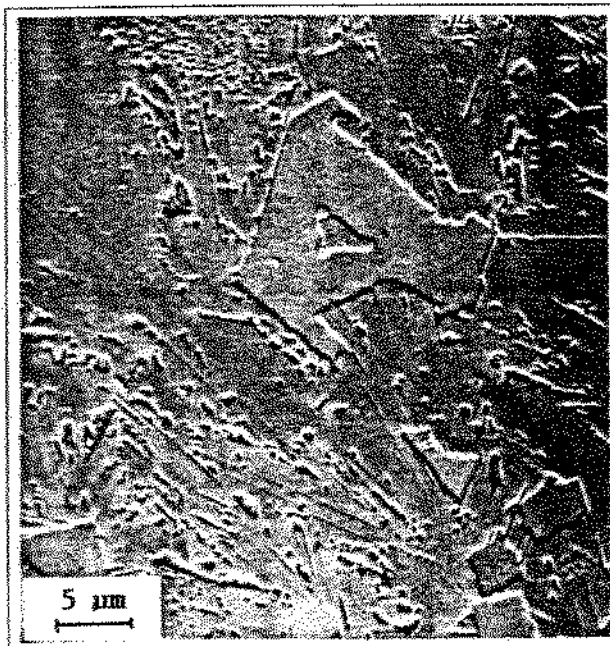
Figura 4.9: Amostra Fe-Ta série 4 (continuação).



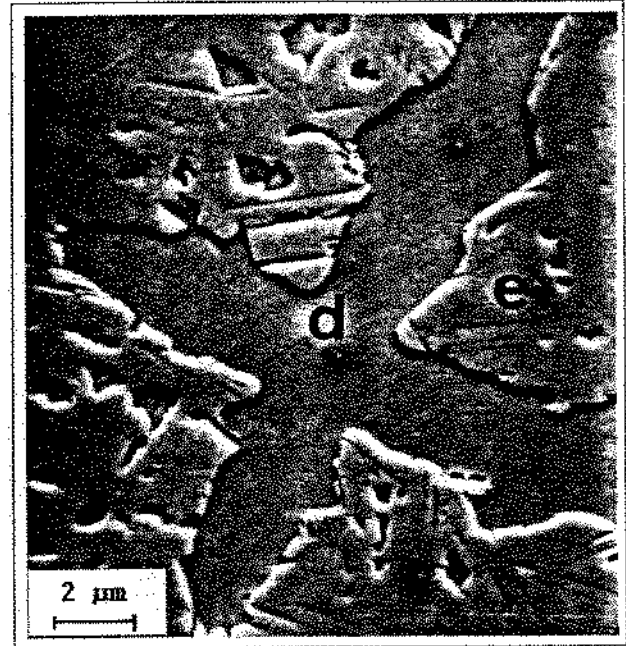
A) Fe-45%atTa como fundida.



B) Fe-45%atTa como fundida.

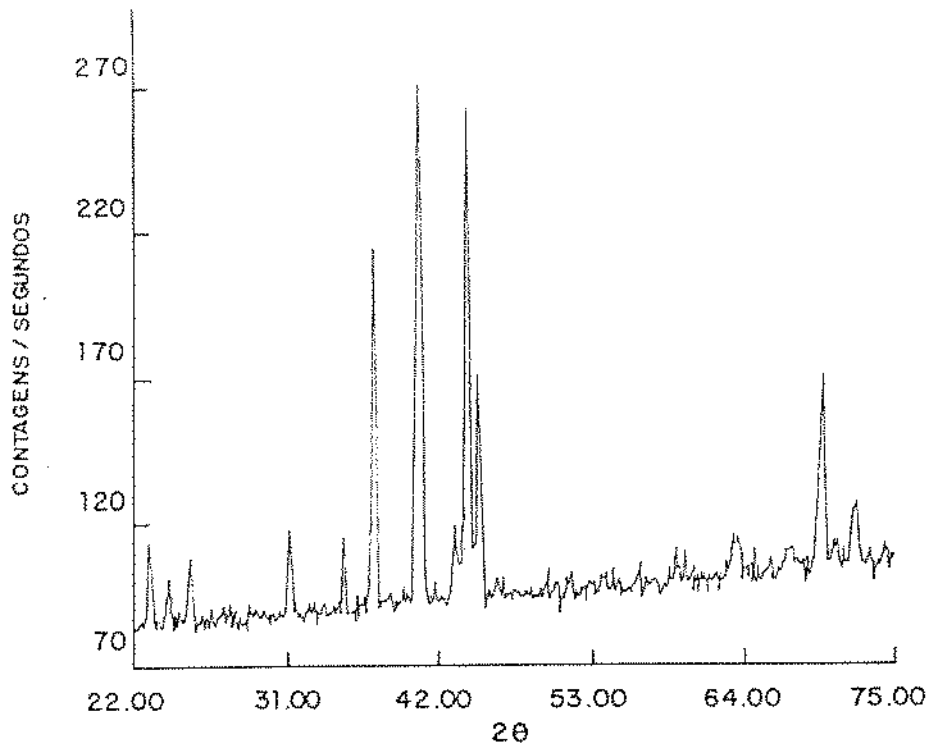


C) Fe-50%atTa como fundida.

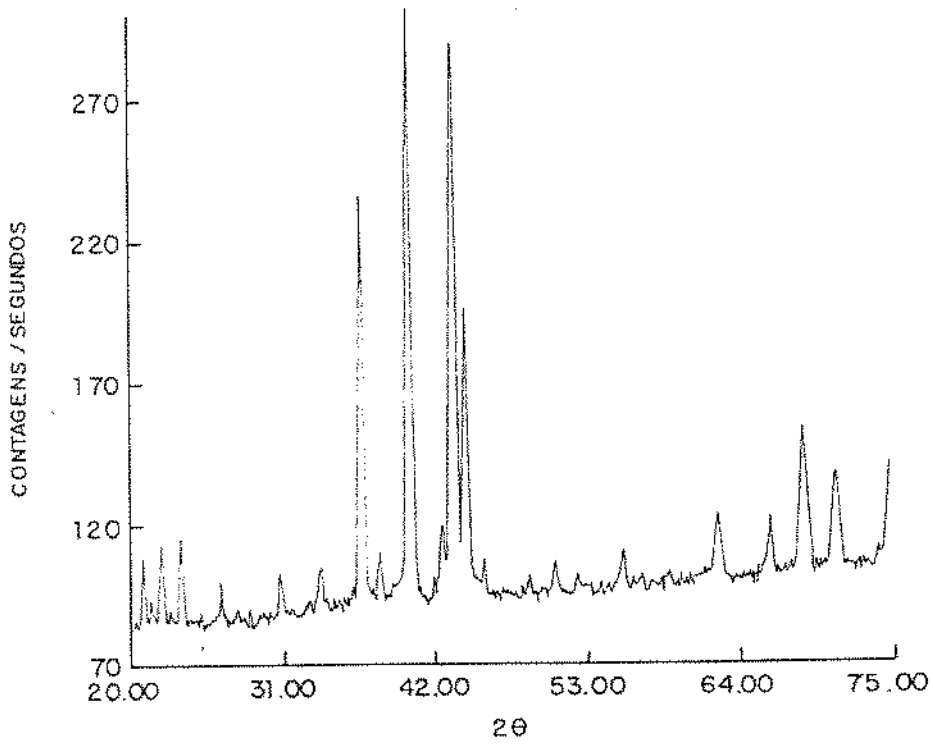


D) Fe-50%atTa como fundida.

Figura 4.10: Amostras Fe-Ta série 4 (continuação). (a - 60,2%atTa, b - 50,6%atTa, c - 41,0%atTa, d - 61,0%atTa, e - 49,8%atTa.)

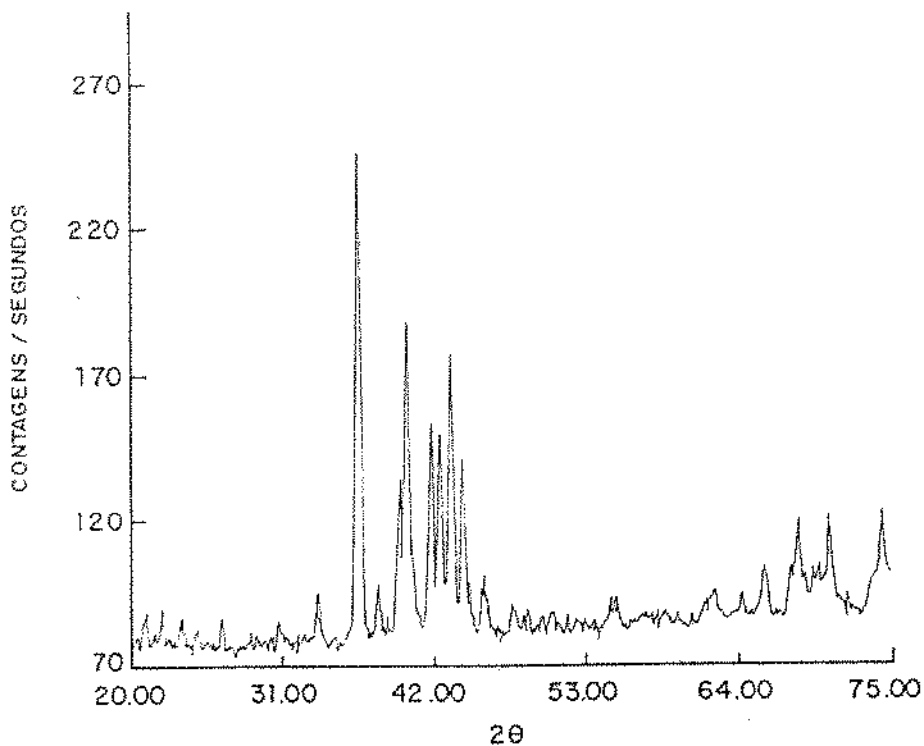


Amostra Fe-30%atTa, série 4.

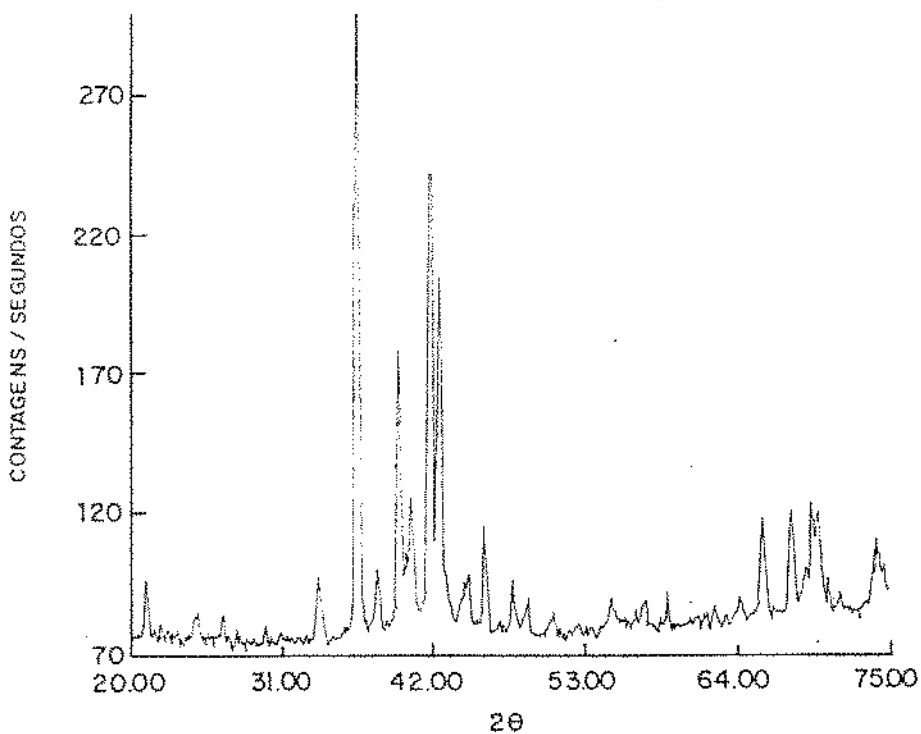


Amostra Fe-40%atTa, série 4.

Figura 4.11: Difratoigramas das amostras como fundidas (série 4).

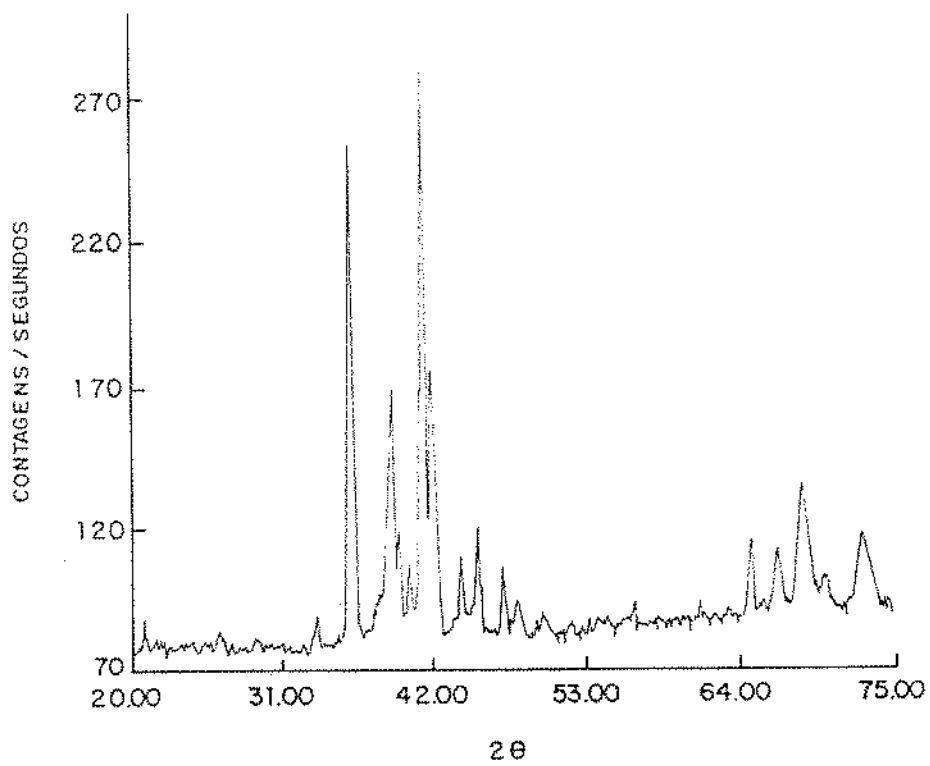


Amostra Fe-45%atTa, série 4.



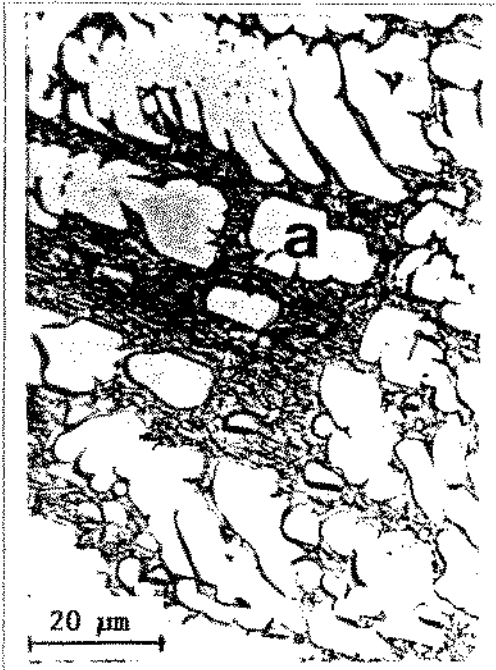
Amostra Fe-50%atTa, série 4.

Figura 4.12: Difratoogramas das amostras como fundidas (série 4), (continuação).

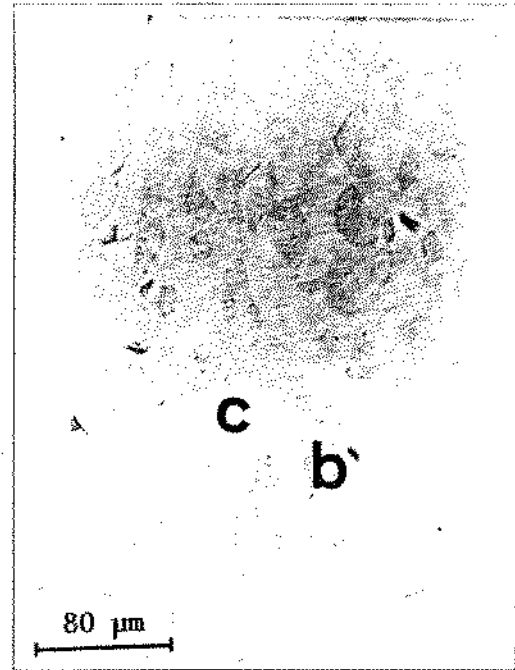


Amostra Fe-60%atTa, série 4.

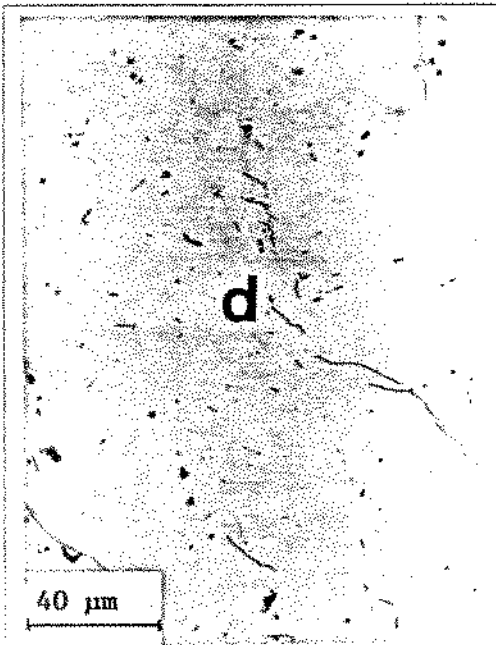
Figura 4.13: Difractogramas das amostras como fundidas (série 4), (continuação).



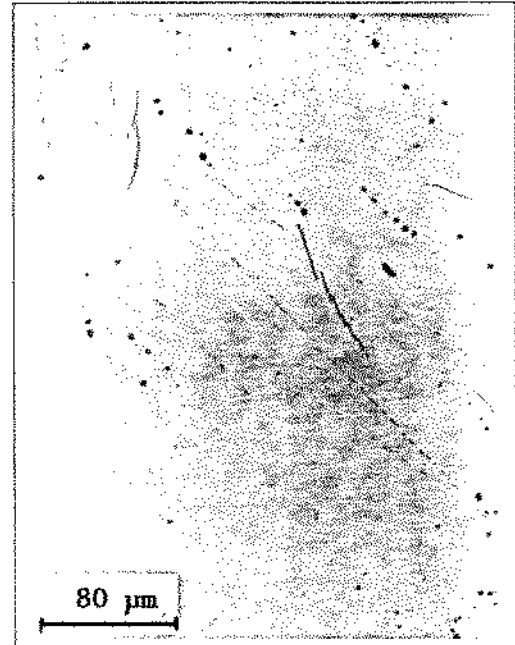
A) Fe-20%atTa como fundida.



B) Fe-20%atTa tratada a 1400°C por 270 h.



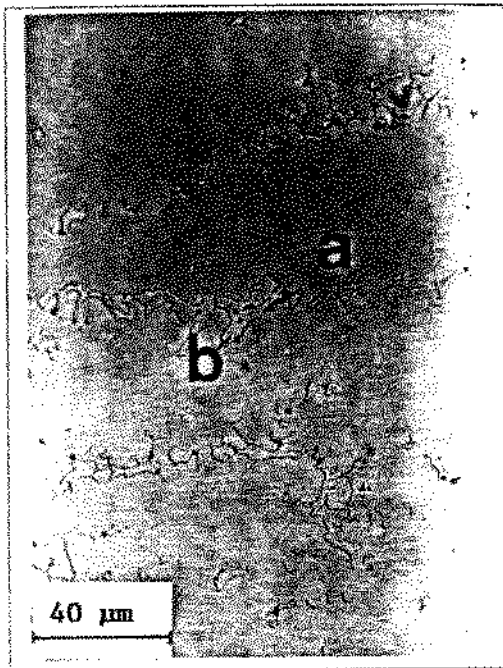
C) Fe-30%atTa como fundida.



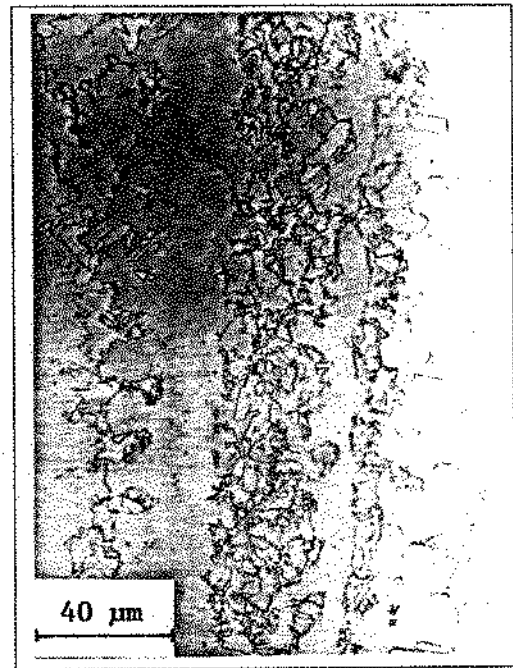
D) Fe-30%atTa tratada a 1400°C por 270 h.

Figura 4.14: Amostras Fe-Ta série 5.

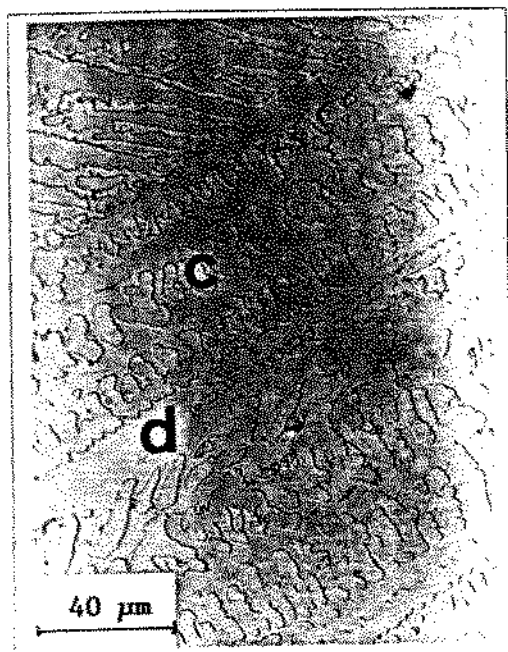
(a - 30,5%atTa, b - 0,1%atTa, c - 27,9%atTa, d - 33,5%atTa.)



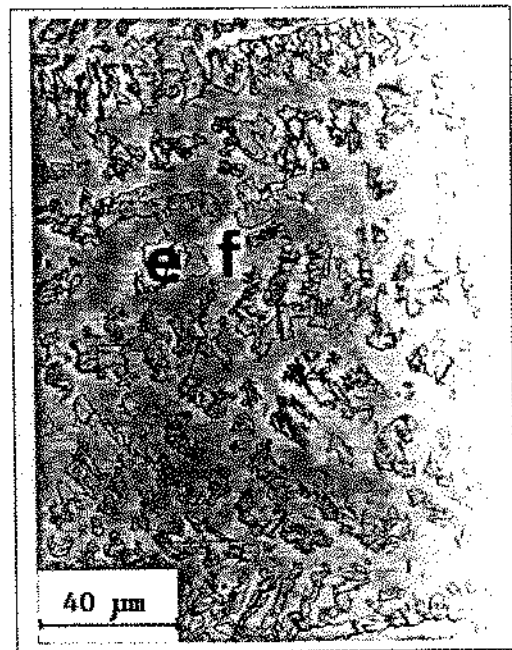
A) Fe-40%atTa como fundida.



B) Fe-40%atTa tratada a 1400°C por 270 h.

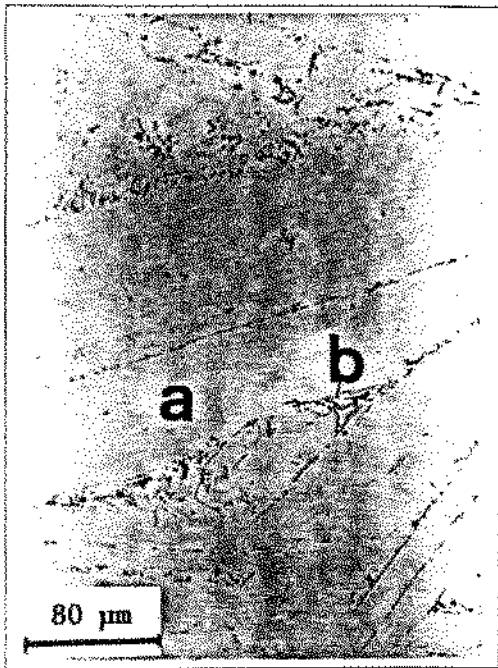


C) Fe-45%atTa como fundida.

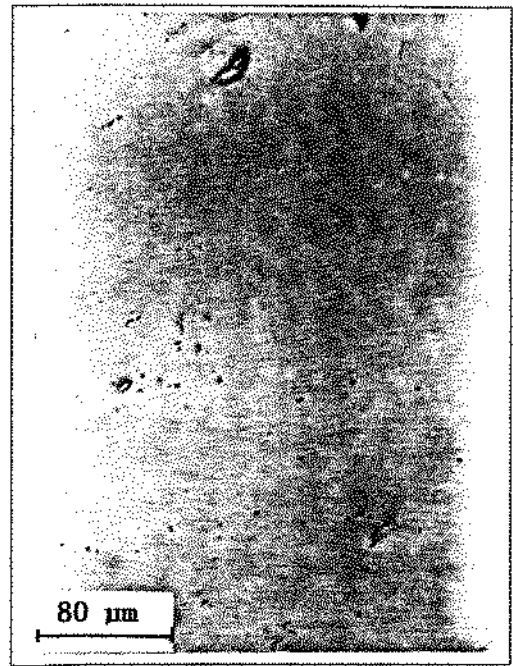


D) Fe-45%atTa tratada a 1400°C por 270 h.

Figura 4.15: Amostras Fe-Ta série 5 (continuação). (a - 39,4%atTa, b - 50,3%atTa, c - 41,0%atTa, d - 49,2%atTa, e - 38,1%atTa, f - 48,5%atTa.)



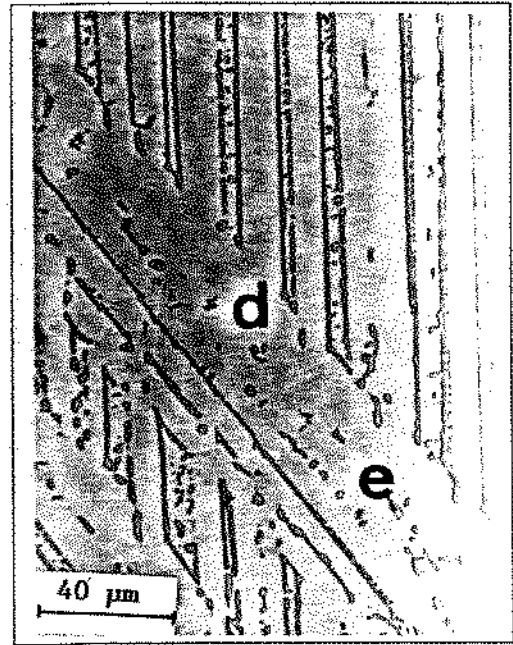
A) Fe-50%atTa como fundida.



B) Fe-50%atTa tratada a 1400°C por 270 h.

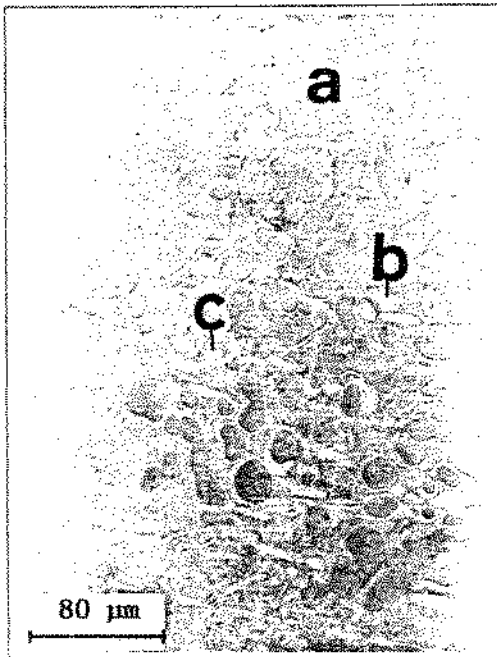


C) Fe-60%atTa como fundida.

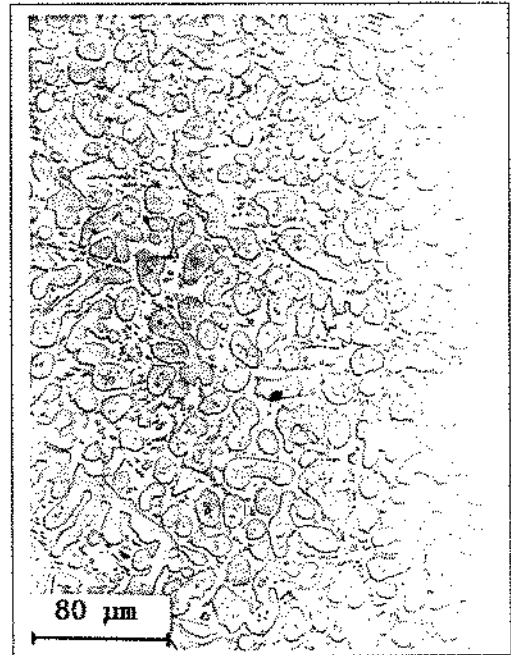


D) Fe-60%atTa tratada a 1400°C por 270 h.

Figura 4.16: Amostras Fe-Ta série 5 (continuação). (a - 41,7%atTa, b - 49,4%atTa, c - 59,4%atTa, d - 58,8%atTa, e - 94,3%atTa.)

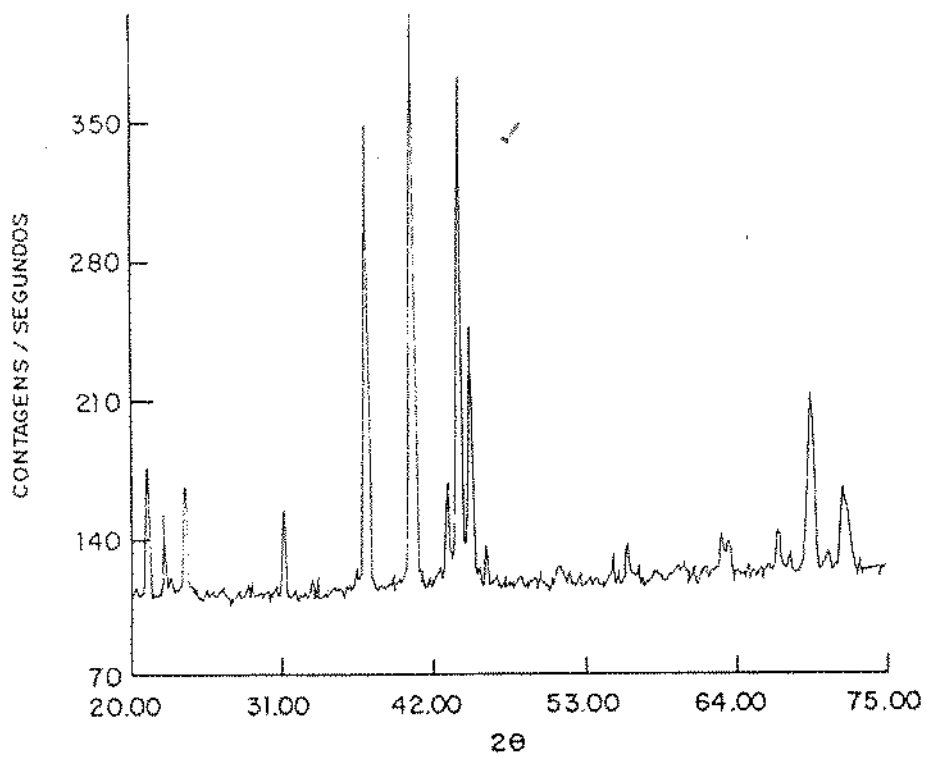


C) Fe-70%atTa como fundida.

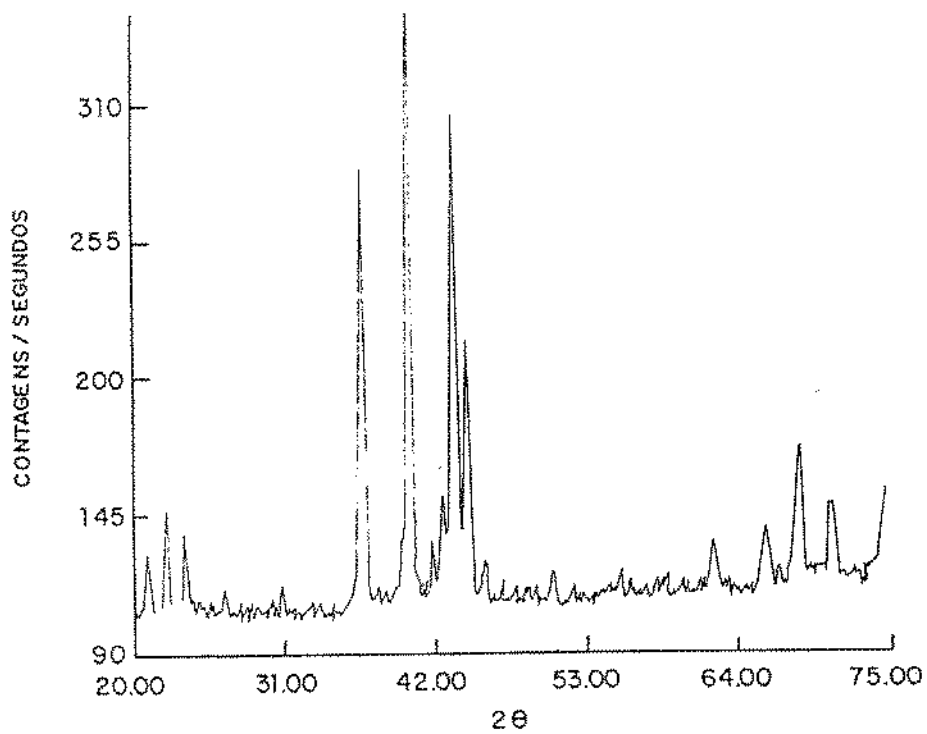


D) Fe-70%atTa tratada a 1400°C por 270 h.

Figura 4.17: Amostras Fe-Ta série 5 (continuação). (a - 93,4%atTa, b - 60,7%atTa, c (eutético) - 59,4%atTa.)

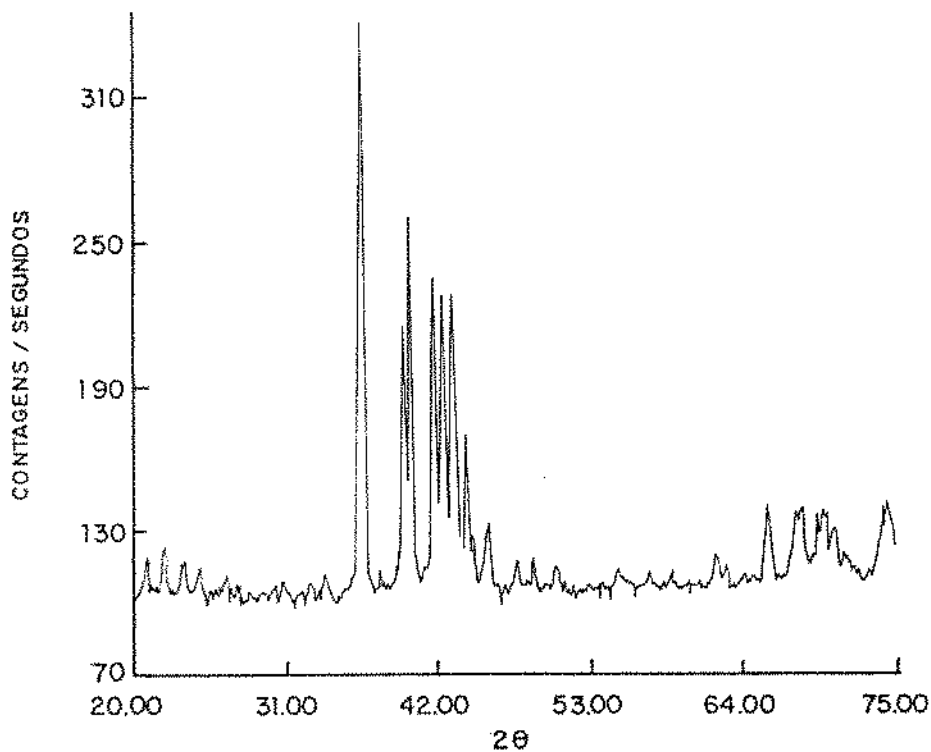


Amostra Fe-30%atTa, série 5.

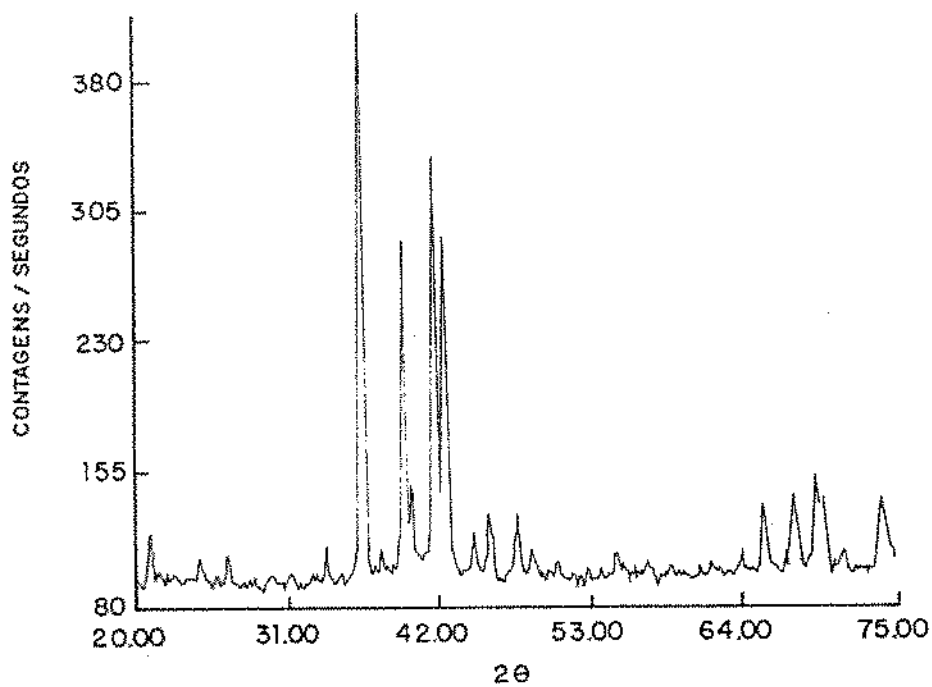


Amostra Fe-40%atTa, série 5.

Figura 4.18: Difractogramas das amostras como fundidas (série 5).

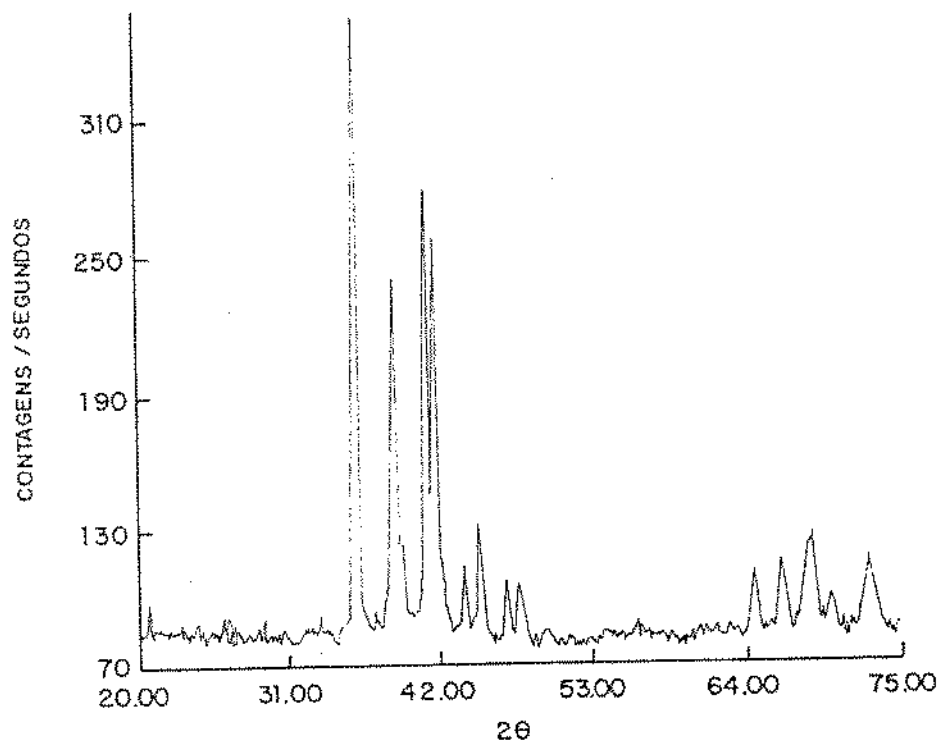


Amostra Fe-45%atTa, série 5.



Amostra Fe-50%atTa, série 5.

Figura 4.19: Difrátogramas das amostras como fundidas (série 5), (continuação).



Amostra Fe-60%atTa, série 5.

Figura 4.20: Difratomogramas das amostras como fundidas (série 5), (continuação).

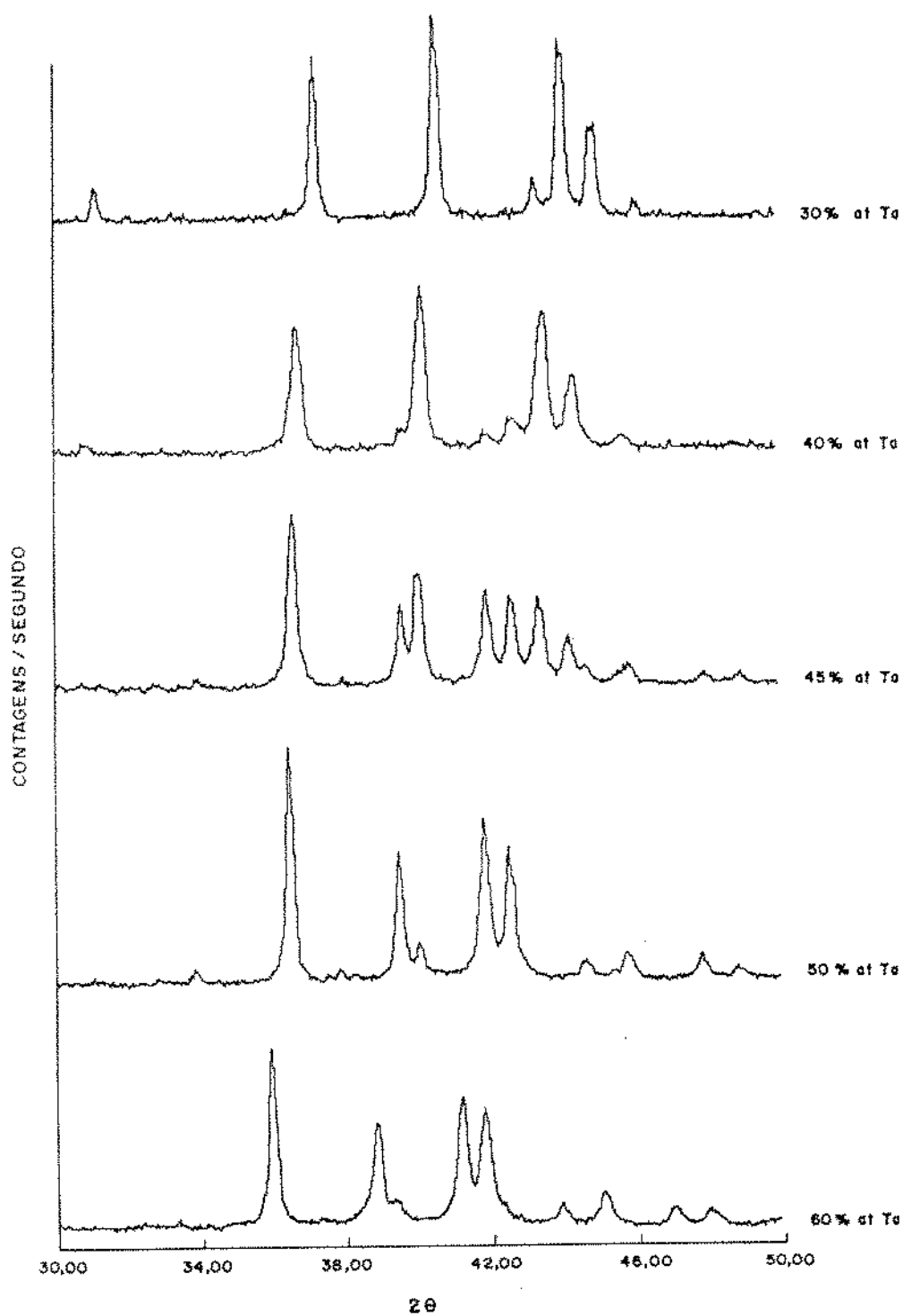


Figura 4.21: Evolução dos difratogramas das amostras como fundidas (série 5).

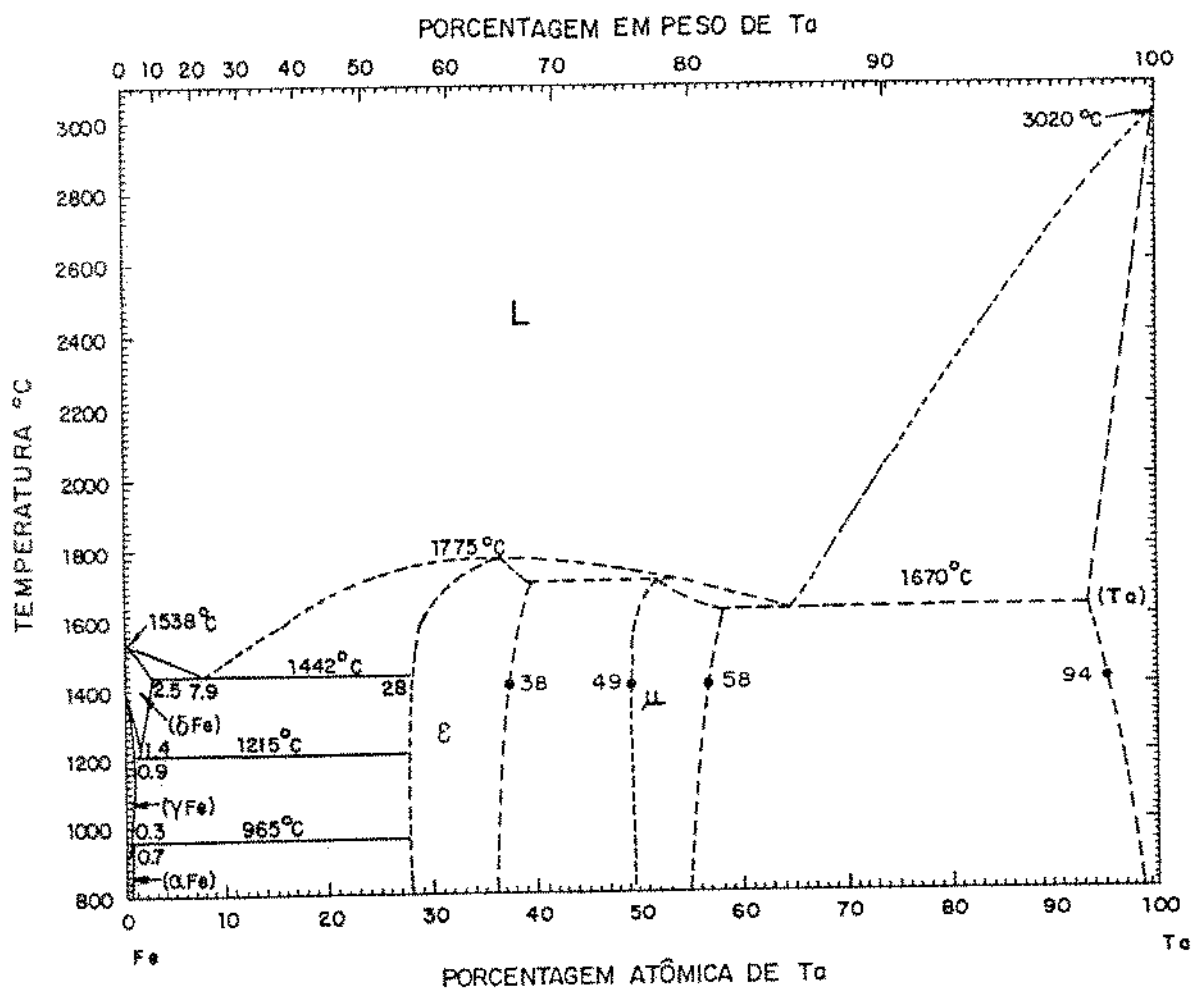


Figura 4.22: Diagrama Fe-Ta proposto neste trabalho.

Bibliografia

- [27Lai] M. J. Laissus, "Bonding of Iron Alloys by Tantalum", *Rev. Metall.*, 24 (1927) 387-395.
- [36Gen] R. Genders, R. Harrison, "Tantalum-Iron Alloys and Tantalum Steels", *J. Iron Steel Inst.*, 134 (1936) 173-209.
- [36Jel] W. Jellinghaus, "The Iron-Tantalum Binary System", *Z. Anorg. Chem.*, 223 (1935) 362-364.
- [38Nem] V. A. Nemilov, N. M. Voronov, "Iron-Tantalum Alloys", *Bull. Acad. Sci. USSR*, (1938) 905-911.
- [41Wal] H. J. Wallbaum, "X-Ray Structure of AB_2 Alloys of Iron with Titanium, Zirconium, Niobium and Tantalum", *Z. Krist.*, 103 (1941) 391-402.
- [53Kuo] K. Kuo, "Ternary Laves and σ Phases of Transition Metals", *Acta Metall.*, 1 (1953) 720-724.
- [58Ell] R. P. Elliot, W. Rostoker, "The Occurrence of Laves-Type Phases Among Transition Elements", *Trans. ASM*, 50 (1958) 617-633.
- [59Bur] V. D. Burlakov, V. S. Kogan, "Intermetallic Phases Arising During Diffusion in the System Iron-Tantalum", *Phys. Met. Metallogr.*, 7 (1959) 67-70.
- [60Gol] H. J. Goldschmidt, "The Constitution of the Iron-Niobium-Silicon System", *J. Iron Steel Inst.*, 194 (1960) 169-180.
- [66Abr] E. P. Abrahamson and S. L. Lopata, "The Lattice Parameters and Solubility Limits of Alpha Iron as Affected by Some Binary Transition-Element Additions", *Trans. AIME*, 236 (1966) 76-87.
- [66Ram] A. Raman, "On the Tantalum-Iron System", *Trans. Indian Inst. Met.*, 19 (1966) 202-205.
- [67Ram] A. Raman, "Structural Study of Niobium-Iron Alloys", *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 65 (1967) 256-264.
- [67Sin] A. K. Sinha, W. Hume-Rothery, "The Iron-Tantalum System", *J. Iron Steel Inst.*, 205 (1967) 671-673.

- [68Kri] P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii, R. V. Skolozdra, "W₂Fe₇-Type Compounds in The Nb-Fe, Ta-Fe and Ta-Co Systems", *Sov. Phys. Crystallogr.*, 12(4) (1968) 525-527.
- [68Wet] K. Wetzig, "Some Investigations Concerning the Position and the Melting Point of TaFe Lamellas in the System TaFe-TaFe₂", *Phys. Status Solidi*, 27 (1968) K7-K9.
- [70Fis] W. A. Fischer, K. Lorenz, H. Fabritius, D. Schlegel, "Examination of the Alpha/Gama Transformation in Very Pure Binary Alloys of Iron with Mo, V, W, Nb, Ta, Zr and Co", *Arch. Eisenhüttenwes*, 41 (1970) 489-498.
- [72Jon] R. H. Jones, V. F. Zakay, E. R. Parker, "Laves Phase Precipitation in Fe-Ta Alloys", *Metall. Trans.*, 3 (1972) 2836-2842.
- [73Haw] R. J. Hawkins, "Thermodynamics of Solid Fe-Mn and of Ta and Nb in Gamma-Fe", *Proc. Int. Symposium on Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, Iron and Steel Institut, London, (1973) 310-313.
- [82Igu] Y. Iguchi, S. Nosomi, K. Saito, T. Fuwa, "A Calorimetric Study of Heats of Mixing of Liquid Iron Alloys, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W, Fe-V, Fe-Nb, Fe-Ta.", *Tetsu-to-Hagane (J.Iron Steel Inst. Jpn.)*, 68 (6) (1982) 633-640.
- [83Ahm] M. S. Ahmed, G. C. Hallam, D. A. Read, "Antiferromagnetism of the FeNb and FeTa μ Phases", *J. Magn. Magn. Mater.*, 37 (1983) 101-109.
- [85Lu] F. X. Lu, K. H. Jack, "The Occurrence of High-Speed Carbide-Type Eta Phases in the Fe-Nb System", *J. Less-Common Metals*, 114(1) (1985) 123-127.
- [86Mas] T. B. Massalski, "*Binary Alloys Phase Diagrams*", ASM, vol. 2, (1986).
- [86Swa] L. J. Swartzendruber, E. Paul, "The Fe-Ta (Iron-Tantalum) System", *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7(3) (1986) 254-259.
- [87Sud] V. S. Sudavtsova, V. P. Kurach, G. I. Batalin, "Thermochemical Properties of Molten Binary Fe-(Y,Zr,Nb,Mo) Alloys", *Izv. Akad. Nauk SSSR. Met.*, 3 (1987) 60-61.
- [89Ich] E. Ichise, K. Horikawa, "Thermodynamic Study of Fe-Ta and Fe-Nb Alloys by Means of the Knudsen Cell Mass Spectrometry", *ISIJ Int.*, 29(10) (1989) 843-851.
- [90JCP] JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *By Total Access Diffraction Database - TADD Software*, Philips Eletronic Inc., Netherlands, 1990, em *Compact Disc*.
- [91Bej] J. M. Zelaya Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro, G. Effenberg and C. Santos, "The Existence of the Fe₂Nb₃ Phase in the Fe-Nb System", *Z. Metallkde.*, 82(8) (1991) 615-620.
- [91San] C. Santos, J. L. Castro, S. Gama, O. F. Lima, J. M. Zelaya Bejarano, W. Gielen, "Utilização de Eletrólise de Metais Refratários na Preparação de Amostras", *Revista Brasileira de Aplicações de vácuo*, 10(1) (1991) 75-80.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Cálculo termodinâmico do sistema Fe-Nb

Conclusões

- Os coeficientes resultantes dos dois tratamentos dão uma boa descrição dos dados experimentais termodinâmicos e de diagrama de fases.
- Os coeficientes resultantes do segundo tratamento descrevem bem os limites de solubilidade das fases intermediárias e reproduzem a reação peritética de formação da fase FeNb.
- Os resultados do cálculo concordam com os da literatura, estando, agora, disponível uma descrição do sistema com a faixa de existência das fases intermediárias.

Sugestões para trabalhos futuros

Apesar dos coeficientes resultantes do cálculo, mostrados nas tabelas 3.3 e 3.4, darem uma boa descrição dos dados experimentais disponíveis, é necessário mais trabalho experimental e de cálculo para melhor definir o sistema Fe-Nb. Alguns experimentos estão sendo preparados para este propósito, que são:

(a) - Análise Térmica Diferencial (DTA)

Com os equipamentos hoje em dia disponíveis, que cobrem uma faixa de temperatura mais larga, até aproximadamente 2600 K, uma melhor descrição da linha Liquidus pode ser obtida, especialmente em composições abaixo de 75%at.Fe. Pode ser, também, definido o tipo de reação invariante que envolve as duas fases intermediárias e a líquido.

(b) - Experimentos de Raios X

Através de medidas das variações dos parâmetros de rede com a composição e temperatura, os limites de solubilidade das fases intermediárias podem ser bem definidos, bem como os tipos de defeitos que permitem tais solubilidades. Isto dá uma idéia precisa sobre a escolha dos modelos para descrever estas fases.

5.2 Estudo do sistema Fe-Ta

Conclusões

- Os cuidados na preparação das amostras deste sistema é de fundamental importância, sendo indicado:
 1. a utilização de matérias primas com o mínimo de superfície para minimizar a incorporação de gases pela amostra, e
 2. um procedimento de fusão com várias etapas, intercalando a quebra da amostra entre estas etapas.
- As fases intermediárias estáveis encontradas neste trabalho concordam com aquelas indicadas na literatura [86Swa].
- São confirmadas as reações eutéticas que envolvem as fases terminais.
- São indicados os limites de solubilidade das fases a 1400°C
- É proposta a reação peritética de formação da fase FeTa ao invés de formação congruente, como indicado na literatura.
- Com base nos resultados apresentados no capítulo anterior, é proposto um diagrama para o sistema Fe-Ta, sendo mostrado na figura 4.22. Este diagrama difere do proposto por [86Swa] pela reação peritética de formação da fase FeTa ao invés da formação congruente, sugerida por [66Ram]. Esta observação está fundamentada na análise metalográfica das ligas contendo 40, 45 e 50%atTa, pela comparação da microestrutura destas amostras com a apresentada por [66Ram] para a amostra Fe-48%atTa, e nos recentes resultados obtidos no sistema Fe-Nb por [91Zel], figura ?? . Este tipo de reação já havia sido anteriormente proposta por [59Bur], que se baseou em análise metalográfica.

Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, é sugerida a verificação das temperaturas de transformações deste sistema, conseqüentemente das próprias reações envolvidas, através do uso de equipamento de análise térmica diferencial para altas temperaturas (até aproximadamente 2400°C), que, com certeza, estará disponível em laboratórios de mais fácil acesso em um futuro próximo. Experimentos de raios X para verificação da variação dos parâmetros de rede das fases intermediárias, com conseqüente determinação da faixa de existência das mesmas em várias temperaturas, serão de bastante valor para uma melhor definição do sistema. Os resultados destes trabalhos serão de importância fundamental para uma melhor definição do cálculo do sistema Fe-Ta, que já está em andamento.

5.3 Geral

O cálculo termodinâmico de diagramas de fases se apresenta como uma técnica moderna de otimização de diagramas de fases, a partir de dados experimentais. É importante, neste procedimento, que se tenha:

- o maior número possível de experimentos cobrindo todas as regiões do diagrama de equilíbrio,
- o máximo de informação termodinâmica experimental,
- e que estes experimentos sejam confiáveis.

O que se tem atualmente para os diversos sistemas é um conjunto de resultados experimentais que, algumas vezes, são conflitantes e estas divergências se tornam, geralmente, bastante evidentes quando da realização do cálculo. Assim, é desejável na avaliação de sistemas binários, e fundamental na de sistemas com maior número de componentes, que se faça o cálculo termodinâmico, para que se possa concentrar esforços experimentais nas regiões de dúvidas.

Bibliografia

- [59Bur] V. D. Burlakov, V. S. Kogan, "Intermetallic Phases Arising During Diffusion in the System Iron-Tantalum", *Phys. Met. Metallogr.*, 7 (1959) 67-70.
- [66Ram] A. Raman, "On the Tantalum-Iron System", *Trans. Indian Inst. Met.*, 19 (1966) 202-205.
- [86Swa] L. J. Swartzendruber, E. Paul, "The Fe-Ta (Iron-Tantalum) System", *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7(3) (1986) 254-259.
- [91Zel] J. M. Zelaya Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro, G. Effenberg and C. Santos, "The Existence of the Fe_2Nb_3 Phase in the Fe-Nb System", *Z. Metallkde.*, 82(8) (1991) 615-620.

Apêndice A

Reavaliação dos Valores de Potencial Químico (μ) Obtidos Através de Medidas de Força Eletromotriz (f.e.m.)

A.1 Princípio do método

Da combinação das primeira e segunda leis da termodinâmica, para processos reversíveis, resulta a equação:

$$dG = VdP - SdT - \delta W \quad (\text{A.1})$$

A pressão e temperatura constantes, temos:

$$dG = -\delta W \quad (\text{A.2})$$

onde δW se refere a todo trabalho feito pelo sistema que não seja aquele contra a pressão. Considerando o trabalho como sendo um trabalho elétrico, temos que este é dado, em qualquer célula eletroquímica operando a uma diferença de potencial $d\varepsilon$ por um período de tempo tal que n elétrons-gramas de corrente flui, por

$$dW = nFd\varepsilon \quad (\text{A.3})$$

sendo F a constante de Faraday (carga de 1 elétron-grama. 96487 coulombs).

Integrando a equação A.1 a temperatura e pressão constantes, vem

$$\Delta G = -nF\varepsilon \quad (\text{A.4})$$

Para transformar esta equação em uma equação que relacione potencial químico a f.e.m., devemos, primeiro, escrever a reação da célula. De uma forma geral, a reação que ocorre na célula quando n faradays são transferidos pode ser representada por:



A variação de energia livre desta reação pode ser escrita como

$$\Delta G = q\bar{G}_Q + r\bar{G}_R + \dots - (l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots) \quad (\text{A.5})$$

onde \bar{G}_i é a energia parcial molar do elemento i ; e, no caso especial em que todos os elementos estão no estado de referência,

$$\Delta^\circ G = q^\circ G_Q + r^\circ G_R + \dots - (l^\circ G_L + m^\circ G_M + \dots) \quad (\text{A.6})$$

Subtraindo a equação A.5 da equação A.6

$$\Delta G - \Delta^\circ G = q(\bar{G}_Q - {}^\circ G_Q) + r(\bar{G}_R - {}^\circ G_R) + \dots - \\ -l(\bar{G}_L - {}^\circ G_L) - m(\bar{G}_M - {}^\circ G_M) - \dots \quad (\text{A.7})$$

No equilíbrio ΔG é igual a zero. Assim, a equação acima fica

$$\Delta^\circ G = l(\bar{G}_L - {}^\circ G_L) + m(\bar{G}_M - {}^\circ G_M) + \dots - \\ -q(\bar{G}_Q - {}^\circ G_Q) - r(\bar{G}_R - {}^\circ G_R) - \dots \quad (\text{A.8})$$

ou

$$\Delta^\circ G = l\Delta^\circ G_L + m\Delta^\circ G_M + \dots - q\Delta^\circ G_Q - r\Delta^\circ G_R - \dots \quad (\text{A.9})$$

Quando na reação acima os reagentes se tratam de elementos,

$$\Delta^\circ G_i = \bar{G}_i - {}^\circ G_i = \mu_i - {}^\circ G_i \quad (\text{A.10})$$

e quando se tratam de compostos,

$$\Delta^\circ G_i = \sum_{j=1}^n x_j(\bar{G}_j - {}^\circ G_j) = \sum_{j=1}^n x_j(\mu_j - {}^\circ G_j) \quad (\text{A.11})$$

onde:

j = elemento do composto i

n = número de elementos no composto i

x_j = fração molar do elemento j no composto i

Chamando de ε_0 a f.e.m. da célula no equilíbrio, nas condições padrão, vem:

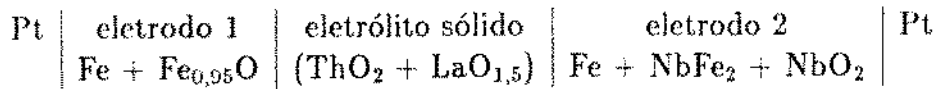
$$\Delta^\circ G = -nF\varepsilon_0 = l(\mu_L - {}^\circ G_L) + m(\mu_M - {}^\circ G_M) + \dots - \\ -q(\mu_Q - {}^\circ G_Q) - r(\mu_R - {}^\circ G_R) - \dots \quad (\text{A.12})$$

É importante notar a adoção da convenção de que a equação A.4 é escrita com sinal negativo para reações que ocorrem no sentido da redução, ou seja,

$$ne^- + \text{estado oxidado} \rightleftharpoons \text{estado reduzido} \\ \Delta G_{\text{ox} \rightarrow \text{red}} = -nF\varepsilon$$

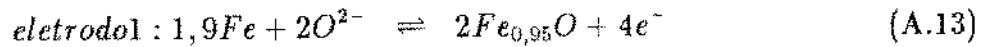
A.2 As medidas experimentais

As células usadas por [66Dro] e [69Bar] podem ser representadas por

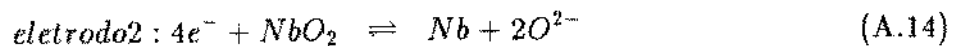


com base nos experimentos de [69Bar] e [73Haw] que determinaram que o óxido estável de nióbio em equilíbrio com o Fe e NbFe₂ na faixa de temperatura dos experimentos é o NbO₂ ao invés de NbO, considerado por [66Dro].

As reações nos eletrodos, no equilíbrio e considerando os elementos no estado padrão, são dadas por

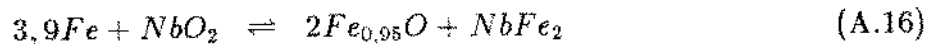


$$\Delta^\circ G_1 = 4F\varepsilon_{o1}$$



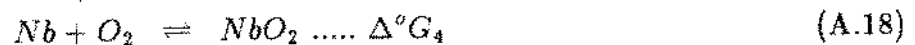
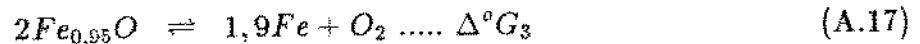
$$\Delta^\circ G_2 = 4F\varepsilon_{o2}$$

A reação global da célula é

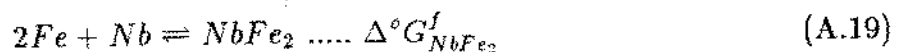


$$\Delta^\circ G_T = 4F\varepsilon_{oT}$$

que somada às reações



resulta em



onde $\Delta^\circ G_{\text{NbFe}_2}^f$ representa a variação da energia livre de formação da fase NbFe₂ a partir dos elementos no estado de referência. Uma vez que se tem o valor de ε_{oT} — medido no experimento — o valor de $\Delta^\circ G_{\text{NbFe}_2}^f$ pode ser calculado por

$$\Delta^\circ G_{\text{NbFe}_2}^f = \Delta^\circ G_T + \Delta^\circ G_3 + \Delta^\circ G_4 \quad (\text{A.20})$$

sendo que os valores de $\Delta^\circ G_3$ e $\Delta^\circ G_4$ são tomados da literatura [SGTE]. Observar que

$$\begin{aligned}\Delta^{\circ}G_T &= \Delta^{\circ}G_1 + \Delta^{\circ}G_2 \\ \Delta^{\circ}G_1 &= 4F\varepsilon_{o1} \\ \Delta^{\circ}G_2 &= -4F\varepsilon_{o2} \\ \Delta^{\circ}G_T &= 4F\varepsilon_{o1} - 4F\varepsilon_{o2} = 4F(\varepsilon_{o1} - \varepsilon_{o2}) = 4F\varepsilon_{oT}\end{aligned}$$

O autor [69Bar] reportou uma equação representando $\varepsilon_{oT} = f(T)$, dada por

$$\varepsilon_{oT}(V) = 0,4559 - 50,2 \cdot 10^{-6}T(K) \quad (A.21)$$

O autor [66Dro] reportou uma tabela com os valores de ε_{oT} , T e composição. Usando os valores das ligas entre Fe-15%atNb e Fe-22,3%atNb, que estão no campo bifásico Fe-NbFe₂, e fazendo uma regressão linear usando o programa Lotus-123, foi obtida a equação $\varepsilon_{oT} = f(T)$

$$\varepsilon_{oT}(V) = 0,4869 - 63,4 \cdot 10^{-6}T(K) \quad (A.22)$$

Tomando os valores da literatura [SGTE] para $\Delta^{\circ}G_3$ e $\Delta^{\circ}G_4$ a 1200 e 1300K, vem

Energia Livre (J/mol de átomos)		
Temperatura (K)	$\Delta^{\circ}G_3$	$\Delta^{\circ}G_4$
1200	403702	-579328
1300	391957	-562722

Assim, com $n = 4$ e $F = 96487$ coulombs, os valores para $\Delta^{\circ}G_{NbFe_2}^f$ ficam

$\Delta^{\circ}G_{NbFe_2}^f$ (J/mol de átomos)		
Temperatura (K)	[66Dro]	[69Bar]
1200	-17071	-22922
1300	-14657	-19998

Considerando que 1 mol de átomos do composto NbFe₂ contém 1/3 mol de átomos de Nb e 2/3 moles de átomos de Fe; considerando a energia livre do ferro no composto NbFe₂ igual à energia livre do ferro puro, ${}^{\circ}G_{Fe} = \bar{G}_{Fe}$; e usando a equação A.11

$$\Delta^{\circ}G_{NbFe_2}^f(T) = (\bar{G}_{Nb} - {}^{\circ}G_{Nb})/3 + 2(\bar{G}_{Fe} - {}^{\circ}G_{Fe})/3 \quad (A.23)$$

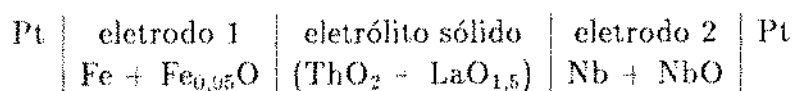
$$\Delta^{\circ}G_{NbFe_2}^f(T) \cdot 3 = \mu_{Nb} - {}^{\circ}G_{Nb} \quad (A.24)$$

Como o estado de referência adotado para descrever o sistema são os elementos puros, nas suas formas mais estáveis a 1 atm de pressão e 298,15 K, os valores de $\mu_{Nb} - {}^{\circ}G_{Nb}$ mostram os valores de μ_{Nb} compatíveis com a descrição das grandezas termodinâmicas do sistema Fe-Nb neste trabalho. Assim, temos

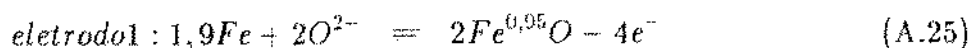
Potencial químico do Nb no equilíbrio
Fe-NbFe₂ (J. mol de Nb)

Temperatura em K	Referência	
	66Dro	69Bar
1200	-51213	-68766
1300	-43971	-59994

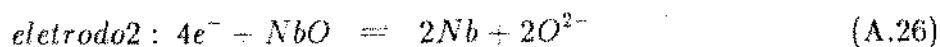
O autor [66Dro] também fez medidas de f.e.m. para a célula



cujas reações nos eletrodos são

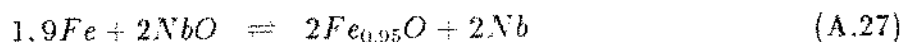


$$\Delta^{\circ}G_5 = 4F\varepsilon_{05}$$



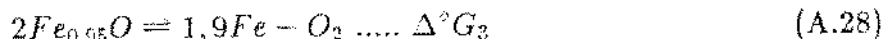
$$\Delta^{\circ}G_6 = 4F\varepsilon_{06}$$

sendo a reação global expressa por

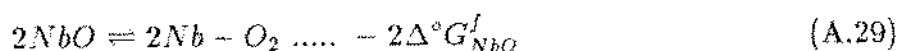


$$\Delta^{\circ}G_{T2} = 4F\varepsilon_{0T2}$$

que, somada à reação



resulta em



Assim, pode-se escrever

$$-2\Delta^{\circ}G_{\text{NbO}}^f = \Delta^{\circ}G_{T2} + \Delta^{\circ}G_3$$

$$\Delta^{\circ}G_{T2} = 4F\varepsilon_{05} - 4F\varepsilon_{06} = 4F(\varepsilon_{05} - \varepsilon_{06}) = 4F\varepsilon_{0T2}$$

Através de uma regressão linear, usando o programa Lotus-123, dos dados de [66Dro] para as amostras com 100%Nb, foi obtida a equação

$$\varepsilon_{0T2}(V) = 0,7649 - 102,8 \cdot 10^{-6}T(K) \quad (\text{A.30})$$

Usando os valores de $\Delta^{\circ}G_3$ da literatura, tem-se

$\Delta^{\circ}G_{\text{NbO}}^f$ (J/mol de átomos)		
Temperatura (K)	66Dro	SGTE
1200	-651303	-622775
1300	-635591	-605545

Bibliografia

- [53Dar] L. S. Darken, R. W. Gurry, "*Physical Chemistry of Metals*", McGraw-Hill, New York, 1953.
- [66Dro] V.N. Drobyshev, T.N. Rezhukhina, "X-ray Investigation of the Nb-Fe System and the Determination of the Thermodynamic Properties of the Compound NbFe₂", *Russ. Metall.*, 2 (1966) 85-89.
- [69Bar] G. B. Barbi, "High-Temperature Electrochemical determination of the Thermodynamic Stability of the Iron-Rich Iron-Niobium Intermetallic Phase", *Z. Naturforsch. A*, 24(10) (1969) 1580-1586.
- [73Haw] R. J. Hawkins, "Thermodynamics of Solid Fe-Mn and of Ta and Nb in Gamma-Fe", *Proc. Int. Symposium on Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, (1973) 310-313.
- [SGTE] Banco de dados eletrônico do "*Scientific Group for Thermodynamic Evaluation*". National Physical Laboratory, Teddington, UK., gentilmente cedido ao Dr. H. L. Lukas.