

RAFAEL TADEU GAMBAROTTO

**PREVISÃO DA QUANTIDADE DE FERRITA DELTA EM AÇOS
INOXIDÁVEIS ATRAVÉS DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL**

São Paulo

2012

RAFAEL TADEU GAMBAROTTO

**PREVISÃO DA QUANTIDADE DE FERRITA DELTA EM AÇOS
INOXIDÁVEIS ATRAVÉS DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL**

Trabalho de Formatura apresentado a Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino
Martorano.

São Paulo

2012

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no oceano. Mas
o oceano seria menor se lhe faltasse uma gota.
(Madre Teresa de Calcutá)

Agradecimentos

Ao professor Marcelo de Aquino Martorano, cuja orientação, constante e paciente, foi o alicerce para a construção deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, cuja colaboração e companheirismo foram essenciais nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos, pelos momentos de descontração e diversão, extremamente benéficos durante a realização deste trabalho.

À minha família, cujo suporte e apoio me auxiliaram a completar mais uma etapa de minha vida.

Resumo

As propriedades dos aços inoxidáveis os tornaram indispensáveis em diversas áreas da engenharia. Estas propriedades estão relacionadas com a quantidade de ferrita delta e, portanto, o cálculo desta quantidade ao final de processos ideais de solidificação é importante para uma comparação com a quantidade prevista pelos diagramas empíricos. Esta investigação pode ser feita através da termodinâmica computacional, que emprega os modelos da teoria termodinâmica de soluções para determinar a estabilidade das fases através da minimização da energia livre de Gibbs. Um dos programas mais utilizados no campo da termodinâmica computacional é o THERMO-CALC[®], que fornece diversas ferramentas para analisar os aspectos de interação entre os elementos e entre as fases presentes em um sistema. Foram feitas análises no sistema ternário Fe-Cr-Ni, um dos sistemas chave para os aços inoxidáveis, através da termodinâmica computacional. Os resultados do cálculo da fração de ferrita, obtidos através da simulação de processos de solidificação em condições de equilíbrio (Regra da Alavanca) e não-equilíbrio (Regra de Scheil), mostraram coerência com a teoria de redistribuição de soluto e com as quantidades de ferrita delta previstas pelos diagramas de Schaeffler, DeLong e Siewert.

Abstract

The properties of the stainless steels have made them indispensable in several areas of engineering. These properties are related to the quantity of delta ferrite and, hence, the calculation of this quantity at the end of ideal solidification processes is important to a comparison of the quantity expected in the empirical diagrams. This research may be done through computational thermodynamic, which employs the thermodynamics theory of solutions models in order to determine the phases stability through the Gibbs free energy minimization. One of the most used softwares in computational thermodynamic field is THERMO-CALC[®], which provides several tools to analyse the interaction aspects among elements and among phases included in a system. The analyses of the Fe-Cr-Ni ternary system, one of the key systems for stainless steels, were made through the computational thermodynamics. The calculation results of the ferrite fraction, achieved through the solidification processes simulation in equilibrium conditions (Lever's Rule) and in non-equilibrium conditions (Scheil's Rule), have shown coherence solute redistribution theory and with the quantities of delta ferrite expected in the Schaeffler, DeLong and Siewert diagrams.

Lista de Figuras

Figura 1 – Concentrações de soluto segundo a Regra das Alavancas.	4
Figura 2 – Perfil de concentrações segundo a hipótese de mistura completa nas fases sólida e líquida.	5
Figura 3 – Concentrações de soluto segundo a Regra de Scheil-Gulliver.	6
Figura 4 – Perfil de concentrações segundo as hipóteses de mistura completa na fase líquida e fase sólida sem difusão.	7
Figura 5 – Representação gráfica da equação que considera as hipóteses de mistura completa no líquido e difusão na fase sólida.	7
Figura 6 – Esquematização do efeito das forças de interação na pressão de vapor do solvente. (a) solução diluída, (b) solução concentrada.	11
Figura 7 – Variação da pressão de vapor do solvente em função da concentração da solução. (a) desvio positivo da lei de Raoult, (b) desvio negativo da lei de Raoult. ..	12
Figura 8 – Efeito da constante α' na entalpia e na energia livre de mistura.	14
Figura 9 – Uso do modelo sub-regular na aproximação da energia livre de Gibbs do sistema Ag-Au a 1350 K.	15
Figura 10 – Efeito do acréscimo de coeficientes de interação no polinômio de Redlich-Kister.	18
Figura 11 – Modelo de sub-reticulado da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).	20
Figura 12 – Modelo da superfície de energia livre de referência da solução $(A,B)_a(C,D)_b$	22
Figura 13 – Descrição geométrica dos três métodos de extrapolação através dos binários da solução ternária 1-2-3.	25
Figura 14 – Descrição geométrica dos três métodos de extrapolação através dos binários de uma solução ternária 1 diluído em 2-3.	25
Figura 15 – Diagrama binário Fe-Cr experimental.	26
Figura 16 – Diagrama binário Fe-Ni experimental.	28
Figura 17 – Região das linhas liquidus e solidus do diagrama binário Fe-Ni.	29
Figura 18 – Diagrama binário Cr-Ni experimental.	30
Figura 19 – Arranjo cristalino oP6 da fase γ' – Ni_2Cr	31

Figura 20 – Isoterma 1000°C do sistema Fe-Cr-Ni.....	31
Figura 21 – Isoterma 750°C do sistema Fe-Cr-Ni.....	32
Figura 22 – Isoterma 650°C do sistema Fe-Cr-Ni.....	32
Figura 23 – Esquematização das transformações dos três sistemas binários e do sistema ternário.....	33
Figura 24 – Seção vertical com 19% de Cr do ternário Fe-Cr-Ni mostrando os modos de solidificação.....	34
Figura 25 – Diagrama de Schaeffler.....	35
Figura 26 – Diagrama de DeLong.....	36
Figura 27 – Diagrama de Siewert.....	37
Figura 28 – Modelo da estrutura CCC.....	46
Figura 29 – Modelo da estrutura CFC.....	48
Figura 30 – Modelo da estrutura da fase sigma.....	49
Figura 31 – Esquema da sequência de evolução do módulo de acesso rápido da regra de Scheil no THERMO-CALC®.....	52
Figura 32 – Comparação do diagrama binário Fe-Cr. (a) Calculado, (b) Experimental.....	54
Figura 33 – Comparação do diagrama binário Fe-Ni. (a) Calculado, (b) Experimental.....	54
Figura 34 – Comparação do diagrama binário Cr-Ni. (a) Calculado, (b) Experimental.....	55
Figura 35 – Comparação entre as seções isotermas a 1200°C. (a) Calculado, (b) Experimental.....	56
Figura 36 – Comparação entre as seções isotermas a 1000°C. (a) Calculada, (b) Experimental.....	56
Figura 37 – Seção isoterma a 650°C experimental.....	57
Figura 38 – Seção isoterma a 650°C calculada.....	57
Figura 39 – Seção isoterma a 550°C experimental.....	58
Figura 40 – Seção isoterma a 550°C calculada.....	58
Figura 41 – Diagrama de Schaeffler mostrando as composições escolhidas..	60
Figura 42 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 1.....	61
Figura 43 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 4.....	62

Figura 44 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 11.....	62
Figura 45 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de não-equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 5.....	64
Figura 46 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de não-equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 7.....	64
Figura 47 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de não-equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 9.....	65
Figura 48 – Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-66% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Plotada no THERMO-CALC®. ..	68
Figura 49 – Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-60% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Plotada no THERMO-CALC®. ..	69
Figura 50 – Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-54% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Plotada no THERMO-CALC®. ..	69
Figura 51 – Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-38% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Plotada no THERMO-CALC®. ..	70
Figura 52 – Dispersão da fração de ferrita X Cr_{eq}/Ni_{eq} – Regra das Alavancas e Diagramas ($Cr_{eq}/Ni_{eq} > 2,00$).	71
Figura 53 – Dispersão da fração de ferrita X Cr_{eq}/Ni_{eq} – Regra das Alavancas e Diagramas ($Cr_{eq}/Ni_{eq} < 2,00$).	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Definição dos coeficientes de interação para soluções diluídas.....	17
Tabela 2 – Equações dos métodos de extrapolação para uma solução ternária A-B-C reduzidas pelos polinômios de Redlich-Kister de segunda ordem.....	24
Tabela 3 – Limites de composição (%m) do banco de dados TCFE.....	41
Tabela 4 – Descrição da fase líquida e os seus parâmetros segundo TCFE.....	44
Tabela 5 – Descrição da fase ferrita e seus parâmetro segundo TCFE.....	45
Tabela 6 - Descrição da fase austenita e seus parâmetro segundo TCFE.	47
Tabela 7 – Descrição da fase sigma e seus parâmetros segundo TCFE.....	50
Tabela 8 – Fração de ferrita delta prevista pelos diagramas empíricos e fração de ferrita delta calculada nas condições de equilíbrio e de não-equilíbrio à temperatura ambiente.....	67
Tabela 9 – Comparação entre os modos de solidificação de um processo real e de um processo segundo as condições de equilíbrio e de não-equilíbrio.	70

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Objetivo	2
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Modelos de Redistribuição de Solutos.....	3
2.1.1	Regra das Alavancas.....	3
2.1.2	Regra de Scheil-Gulliver.....	5
2.1.3	Modelo de Brody-Flemings.....	7
2.2	Termodinâmica das Soluções.....	8
2.2.1	Lei de Raoult e Lei de Henry	10
2.2.2	O Modelo das Soluções Regulares e Sub-Regulares.....	12
2.2.3	O Formalismo Wagner-Lupis-Elliott (WLE).....	16
2.2.4	As Soluções Substitucionais.....	17
2.2.5	O Modelo de Sub-reticulado	19
2.2.6	Os Métodos de Extrapolação para Sistemas Multicomponentes.....	23
2.3	Os Binários do Sistema Fe-Cr-Ni	26
2.3.1	O Binário Fe-Cr.....	26
2.3.2	O Binário Fe-Ni.....	27
2.3.3	O Binário Cr-Ni	30
2.3.4	O Ternário Fe-Cr-Ni.....	31
2.3.5	Os Diagramas de Schaeffler, DeLong e Siewert	35
2.4	A Termodinâmica Computacional	38
3	Materiais e Métodos.....	39
3.1	O Protocolo CALPHAD	40
3.2	O Banco de Dados TCFE.....	41
3.3	Equações das Fases no THERMO-CALC®	42
3.3.1	A Fase Líquida.....	43
3.3.2	A Fase Ferrita.....	44
3.3.3	A Fase Austenita	46
3.3.4	A Fase Sigma	48
3.4	A Regra de Scheil-Gulliver no THERMO-CALC®	51
4	Resultados e Discussão	53

4.1	Verificação da Base de Dados	53
4.2	Cálculo da Fração de Ferrita Delta e Determinação do Modo de Solidificação através da Termodinâmica Computacional.....	60
5	<i>Conclusão</i>	76
6	<i>Referências</i>	77

1 Introdução

Os aços inoxidáveis são o objeto de estudo do presente trabalho. O descobrimento destes materiais data do início do século XX[1] e as propriedades de resistência à corrosão e oxidação, dureza, resistência mecânica em baixas e altas temperaturas, e soldabilidade tornaram estes materiais indispensáveis para diversas aplicações industriais[2].

Existem diversos diagramas empíricos que ajudam a prever as frações das fases sólidas, principalmente a de ferrita delta, nos aços inoxidáveis em função da composição da liga[3,4]. Nestes diagramas existe a divisão entre elementos ferritizantes e austenitizantes, cujas colaborações são descritas através de expressões de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}). Estes diagramas são obtidos empiricamente e têm grande utilidade prática. No entanto, através da termodinâmica computacional, também é possível obter a quantidade de fases pelo menos em duas situações de solidificação: equilíbrio e não-equilíbrio, isto é, mistura completa nas fases sólidas (Regra das Alavancas) e sem a existência de difusão de soluto nas fases sólidas (Regra de Scheil-Gulliver), respectivamente.

A compreensão sobre o comportamento da matéria, definida na sua forma mais generalizada como uma substância ou mistura de substâncias, reside no estudo da termodinâmica[5]. Entender como os átomos de uma substância interagem com o meio que os envolve, sujeitos às condições impostas pelo ambiente, é o objetivo do estudo desta área da ciência. Ao condicionar um sistema termodinâmico através do controle de variáveis facilmente mensuráveis, tal qual temperatura e pressão, é possível analisar o efeito do ambiente sobre o estado de equilíbrio do sistema, seja ele inicial ou final[5].

No entanto, para a compreensão de fenômenos como o de solidificação de ligas multicomponentes, o entendimento apenas dos estados inicial e final é insuficiente. É necessário compreender outro aspecto do problema, os quais compreendem as interações entre as espécies existentes dentro do sistema, que através das funções termodinâmicas, determinam as condições de estabilidade de uma ou mais fases, assim como as transformações envolvidas na passagem de um

estado termodinâmico para outro. A obtenção destas funções pode ser feita com base na teoria termodinâmica das soluções.

Portanto, a análise da previsão de fases após a solidificação utilizando a termodinâmica computacional é um primeiro passo para se obter as frações de fases através de ferramentas teóricas, minimizando a quantidade de experimentos práticos a serem realizados.

1.1 Objetivo

O objetivo principal do trabalho é a previsão da fração de fases existentes nos aços inoxidáveis, especialmente a de ferrita delta, após a solidificação em condições de equilíbrio e não-equilíbrio e comparar com os resultados obtidos através dos diagramas práticos disponíveis na literatura.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Modelos de Redistribuição de Solute

2.1.1 Regra das Alavancas

A regra das alavancas é um modelo de redistribuição de soluto onde o tempo de solidificação ou os coeficientes de difusão são suficientemente grandes para que a fase líquida e as fases sólidas tornem-se completamente homogêneas do ponto de vista químico[6]. Para definir uma equação que descreva a regra das alavancas é necessário assumir algumas hipóteses[7]:

- a) equilíbrio local na interface sólido-líquido;
- b) crescimento plano;
- c) mistura total nas fases líquida e sólida;
- d) coeficiente de partição de soluto constante;
- e) sistema fechado e isotérmico, mas temperatura decrescente com o tempo.

A solidificação é uma transformação física que não pode ocorrer caso o sistema apresente-se em equilíbrio termodinâmico[6]. O equacionamento desta transformação depende do superresfriamento global e as hipóteses supracitadas auxiliam na simplificação do problema:

$$T_L = T_f + m_L C_L^* \quad (1)$$

Onde T_L é a temperaturas liquidus da liga, T_f é a temperatura de fusão do solvente, m_L é a inclinação da curva liquidus e C_L^* é a concentração de soluto da fase líquida na interface. O equacionamento para a temperatura solidus T_S é análogo e, assumida as hipóteses acima, pode-se garantir que um sistema termodinâmico

situado em um campo bifásico terá as concentrações de soluto das fases sólida e líquida, na interface, fixadas pelo diagrama de fases (Fig.1):

$$C_L^* f_L + C_S^* f_S = C_0 \quad (2)$$

Ou ainda, utilizando o conceito de coeficiente de partição:

$$C_S^* = \frac{K C_0}{1 - (1 - K) f_S} \quad (3)$$

Onde C_L^* e C_S^* são as concentrações de soluto das fases líquida e sólida na interface, f_L e f_S são as frações da fase líquida e sólida, C_0 é a concentração inicial de soluto da liga e K é o coeficiente de partição. A possibilidade de obter as concentrações de soluto nas fases, e não somente na interface, reside na hipótese de mistura completa. No entanto, essa igualdade ($C_S^* = C_S$, $C_L^* = C_L$) só é válida durante o processo e não é possível obter o perfil de concentração de soluto na fase sólida após a solidificação (Fig.2).

A hipótese do coeficiente de partição constante é simplificadora, mas não é essencial, já que é possível tratar o problema por métodos numéricos.

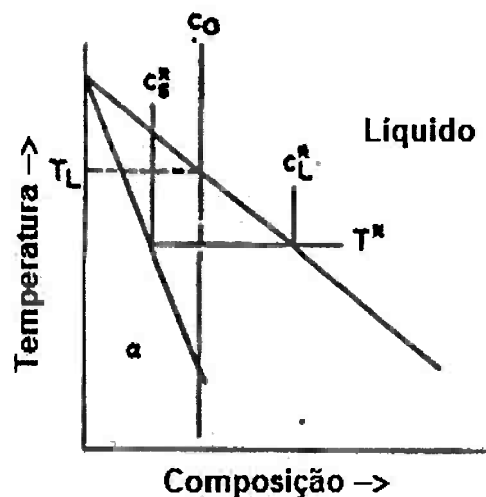


Figura 1 – Concentrações de soluto segundo a Regra das Alavancas[7].

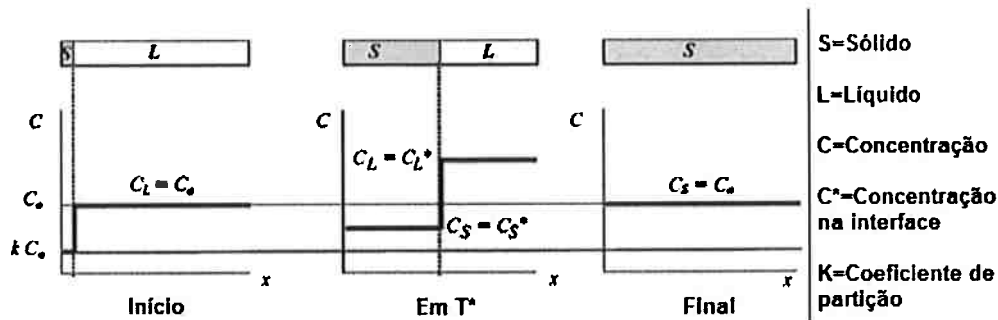


Figura 2 – Perfil de concentrações segundo a hipótese de mistura completa nas fases sólida e líquida[6].

2.1.2 Regra de Scheil-Gulliver

A regra de Scheil-Gulliver é um modelo de redistribuição de soluto onde não há difusão nas fases sólidas e a difusão na fase líquida é suficientemente grande para torná-la homogênea. Esta regra garante que as composições de cada diferencial de fração das fases sólidas permanecerão inalteradas ao longo do tempo[7]. Para deduzir a equação que descreve a regra basta tratar a fase sólida sem difusão e manter todas as outras hipóteses do caso anterior. Sendo assim, a concentração de soluto na fase líquida continua sendo descrita pelo diagrama de fases, mas o mesmo não é válido para a fase sólida (Fig.3). O equacionamento considerando o efeito da difusão no sólido é assim definido:

$$C_S^* \frac{df_S}{dt} + \frac{1}{L} \int_0^{X_i(t)} \frac{\partial C_S}{\partial t} dx + \frac{df_L}{dt} C_L^* + f_L \frac{dC_L^*}{dt} = 0 \quad (4)$$

Onde L corresponde ao comprimento do sistema na direção perpendicular à interface.

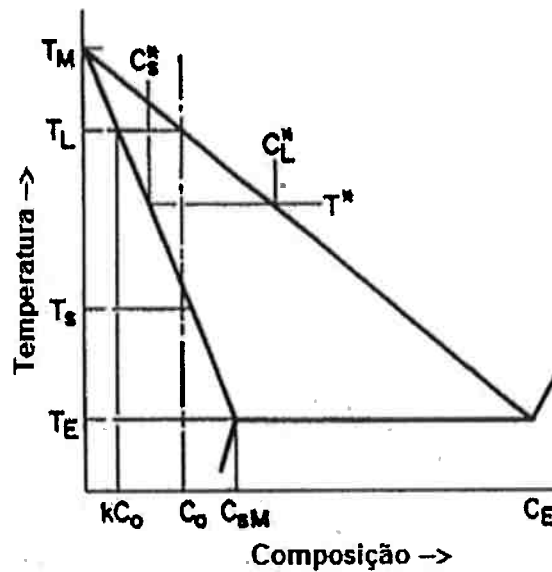


Figura 3 – Concentrações de soluto segundo a Regra de Scheil-Gulliver[7].

O segundo termo da eq.(4) representa a variação da composição das fases sólidas ao longo do tempo e, segundo a hipótese assumida, é nulo. Manipulando esta equação e integrando:

$$C_S^* = KC_0(1 - f_s)^{(K-1)} \quad (5)$$

Com este modelo, a igualdade $C_S^* = C_S(x/L)$ é válida e é possível extrair o perfil de concentração de soluto da fase sólida (Fig.4). Segundo a eq.(5), quando $f_s \rightarrow 1$, $C_S^* \rightarrow \infty$. O resultado gerado não condiz com a física do processo[6]. A concentração de soluto na fase sólida pode aumentar até o limite de solubilidade descrito pelo diagrama (C_{SM}) e o restante do líquido solidificará segundo a concentração de soluto de um ponto invariante (C_E), eutético ou peritético, como pode ser visto na figura 3.

Caso o coeficiente de partição não seja constante, ainda é possível resolver o problema por métodos numéricos, mas neste caso a solidificação também pode terminar quando o coeficiente for igual à unidade[7].

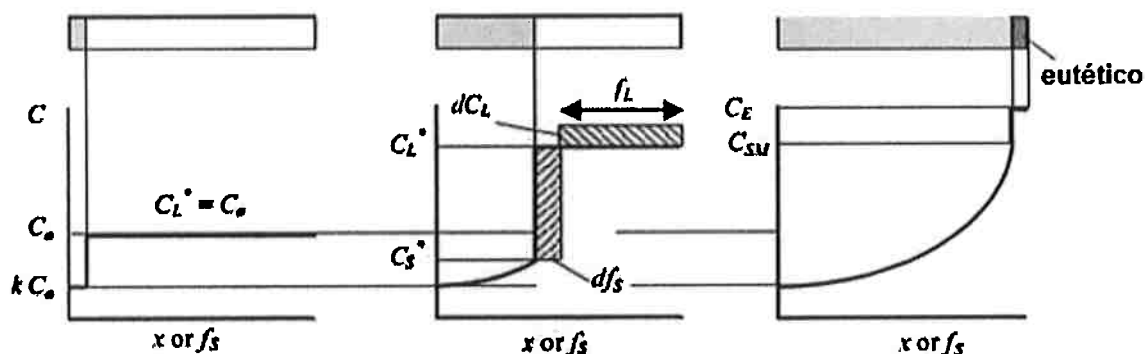


Figura 4 – Perfil de concentrações segundo as hipóteses de mistura completa na fase líquida e fase sólida sem difusão[6].

2.1.3 Modelo de Brody-Flemings

Este modelo é intermediário entre a Regra das Alavancas e a Regra de Scheil-Gulliver. Ele permite considerar o efeito da difusão nas fases sólidas, enquanto a fase líquida é mantida homogênea[7]. Combinando a eq. (4) com a segunda lei de Fick:

$$(C_L^* - C_s^*) \frac{df_s}{dt} = \frac{1}{L} D_s \left. \frac{\partial C_s^*}{\partial x} \right|_{x_i(t)} + f_L \frac{dC_L^*}{dt} \quad (6)$$

Onde D_s é o coeficiente de difusão do soluto na fase sólida. Cada termo da equação é representado por uma das áreas no gráfico (Fig.5).

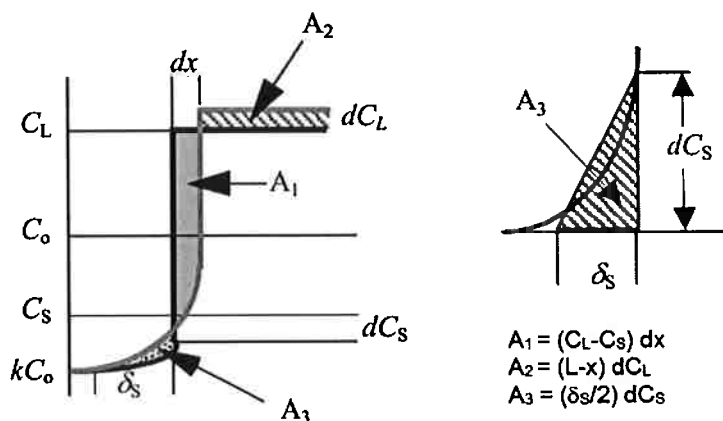


Figura 5 – Representação gráfica da equação que considera as hipóteses de mistura completa no líquido e difusão na fase sólida[6].

A equação da área A_3 é uma simplificação do efeito de difusão na fase sólida. Considerando crescimento linear ($dx/dt = L/t_f$) onde t_f é o tempo total de solidificação:

$$(C_L^* - C_S^*)df_S = \frac{\delta_S}{2L} dC_S^* + (1 - f_S) \frac{dC_L^*}{dt} \quad (7)$$

Onde $\delta_S = 2D_S t_f / L$ é a camada limite. Substituindo o termo e incluindo o coeficiente de partição:

$$C_S^*(1 - K)df_S = (1 - f_S)dC_S^* + K \frac{D_S t_f}{L^2} dC_S^* \quad (8)$$

É possível obter a equação para o crescimento parabólico utilizando o mesmo raciocínio. A eq.(8) é válida apenas para difusões lentas no sólido, onde a camada limite é menor que a região solidificada, validando a equação para a área A_3 e, conseqüentemente, o balanço de massa para a camada limite[6].

Esta equação possui uma incongruência: o termo adimensional de “difusão de retorno” $\alpha = D_S t_f / L^2$. Quando $\alpha = 0$, a equação é reduzida a equação de Scheil como esperado; no entanto, reduz-se a regra das alavancas quando $\alpha = 0,5$, o que não descreve a física do equilíbrio. Este problema foi resolvido mais tarde em um trabalho de Clyne e Kurz.[6]. Novamente, como há difusão nas fases sólidas, não é possível obter o perfil de concentração de soluto após a solidificação.

Quanto menos hipóteses restritivas em um modelo, mais próximo da realidade ele estará. Este modelo não faz parte do escopo do trabalho, mas é do interesse geral saber que existem modelos mais complexos para descrever a redistribuição de soluto.

2.2 Termodinâmica das Soluções

De forma geral, a energia livre de Gibbs molar de uma solução pode ser descrita por:

$$G^M = H^M - T.S^M \quad (9)$$

Onde H^M é a entalpia molar e S^M é a entropia molar desta solução.

Esta energia livre de Gibbs molar também pode ser dividida nas seguintes contribuições:

$$G^M = G^0 + \Delta G^{M,id} + \Delta G^{XS} \quad (10.a)$$

onde:

$$G^0 = \sum X_i G_i^0 \quad (10.b)$$

$$\Delta G^{M,id} = -T.\Delta S^{M,id} = RT \sum X_i \ln X_i \quad (10.c)$$

$$\Delta G^{XS} = \Delta H^{XS} - T.\Delta S^{XS} \quad (10.d)$$

Em que G^0 é uma energia livre molar resultante da contribuição do estado hipotético de mistura mecânica dos elementos puros com energia livre molar G_i^0 ; $\Delta G^{M,id}$ é a contribuição de mistura aleatória, também chamada de parcela ideal de mistura, e que se relaciona diretamente com a entropia de mistura ideal $\Delta S^{M,id} = -R \sum X_i \ln X_i$; ΔG^{XS} é o termo chamado de energia livre de excesso de mistura, representando o acréscimo do efeito de mistura em relação à parcela ideal.

A energia livre de Gibbs molar de uma solução também pode ser escrita em função das energias livres de Gibbs parciais molares, também chamadas de potenciais químicos dos componentes da solução, como mostrado abaixo:

$$G^M = \sum_i X_i \bar{G}_i = \sum_i X_i \mu_i \quad (11)$$

Onde X_i é a fração molar do componente i e $\bar{G}_i$ é a energia livre de Gibbs parcial molar do componente i , assim definida:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i X_i \quad (12)$$

Onde $\mu_i^0 = G_i^0$ é o potencial químico do elemento puro, que é igual a energia livre molar do elemento puro; γ_i é o coeficiente de atividade raoutiana e R é a constante dos gases ideais.

Combinando as Eqs. (11) e (12), tem-se para a energia de Gibbs molar total da solução

$$G^M = \sum_i X_i G_i^0 + RT \sum_i X_i \ln \gamma_i X_i \quad (13)$$

2.2.1 Lei de Raoult e Lei de Henry

Considerando a solução de uma fase condensada (líquido ou sólido), a pressão parcial do componente i , denominada P_i , em um gás em equilíbrio com esta solução pode ser escrita pela seguinte relação:

$$P_i/P_i^0 = \gamma_i X_i \quad (14)$$

Onde P_i^0 é a pressão de vapor do elemento i puro [8]. Em 1886, Raoult propôs um comportamento para soluções onde $\gamma_i = 1$. Esta proposição, que se verifica em condições especiais como as de uma solução ideal, ficou conhecida como a lei de Raoult.

Quando esta lei é válida, a solução é chamada de ideal, modificando a Eq. (12) para:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i X_i \quad (15)$$

e implicando em $\Delta G^{XS} = 0$ na Eq. (10.a), resultando em:

$$G^M = G^0 + \Delta G^{M,id} \quad (16)$$

O comportamento raoultiano ou de solução ideal ao longo de todo espectro de composições de uma solução binária A-B implica em que as forças de interação entre os componentes A-A, B-B e A-B são idênticas [5].

A maioria das soluções não é ideal, ou seja, o comportamento do soluto não é raoultiano ($\gamma_i \neq 1$). Entretanto, quando o soluto está presente em concentrações suficientemente baixas, γ_i pode ser considerado constante em uma faixa restrita de composições (soluções diluídas) apesar de $\gamma_i \neq 1$. Esta proposta de coeficiente de atividade γ_i constante ($\gamma_i = k$) para uma faixa de composições correspondente à uma solução diluída ficou conhecida como lei de Henry. Quando aplicada à Eq. (12), obtém-se:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln k + RT \ln X_i \quad (17)$$

Os átomos de solvente de uma solução diluída e de uma solução concentrada contribuirão de forma diferenciada para o potencial químico do solvente (Fig.6). Esta contribuição é ponderada pelas forças de interação entre os componentes e reflete no desvio do comportamento raoultiano (Fig.7).

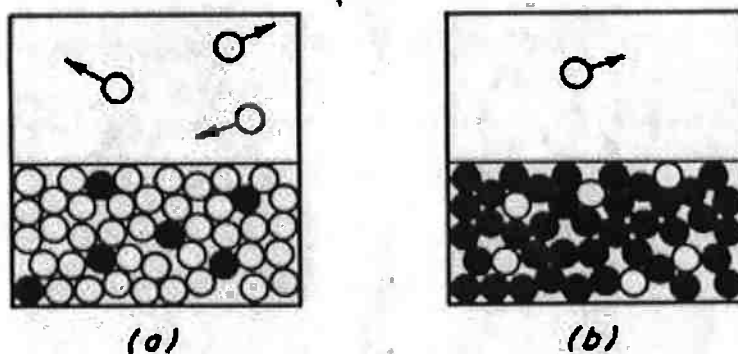


Figura 6 - Esquematização do efeito das forças de interação na pressão de vapor do solvente. (a) solução diluída, (b) solução concentrada[8].

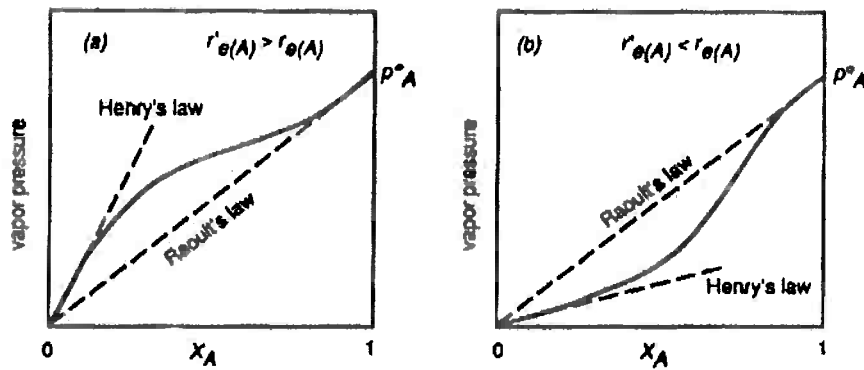


Figura 7 – Variação da pressão de vapor do solvente em função da concentração da solução. (a) desvio positivo da lei de Raoult, (b) desvio negativo da lei de Raoult[5].

A lei de Henry descreve de forma mais completa o comportamento das soluções diluídas, ao passo que a lei de Raoult pode ser entendida como um caso específico, onde as forças de interação entre componentes são incapazes de alterar a equivalência raoultiana [8].

2.2.2 O Modelo das Soluções Regulares e Sub-Regulares

A entalpia parcial molar de formação de uma solução qualquer para o componente i ($\Delta \bar{H}_i^M$) pode ser descrita através da equação de Gibbs-Helmholtz:

$$-\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} = \frac{d(R \ln \gamma_i X_i)}{dT} \quad (18)$$

Em soluções ideais diluídas, descritas pelas leis da seção 2.2.1, a entalpia de formação da solução é nula, pois nenhum dos termos dentro do diferencial da eq.(18) varia com a temperatura. O mesmo não ocorre para soluções reais, onde o coeficiente de atividade é função da temperatura[5]. Reescrevendo o termo de energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução:

$$\bar{G}_i^M = \bar{G}_i^{M,id} + \bar{G}_i^{M,Re} \quad (19.a)$$

Onde:

$$\bar{G}_i^{M,id} = RT \ln X_i \quad (19.b)$$

$$\bar{G}_i^{M,Re} = RT \ln \gamma_i \quad (19.c)$$

Pela eq.(19.b), é possível separar a “contribuição de mistura ideal”. $\bar{G}_i^{M,id}$ é a energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução ideal e $\bar{G}_i^{M,Re} = \bar{G}_i^{XS}$ é a contribuição necessária para atingir o valor real, também conhecida como energia livre parcial de excesso do componente i. É importante ressaltar que esta é uma forma de simplificar a visualização do problema e que o termo $RT \ln \gamma_i$ existe no equacionamento da energia livre de qualquer solução, mas nos modelos de soluções ideais este termo não representa a “contribuição de mistura real”.

Portanto, de acordo com a equação de Gibbs-Duhem, a equação da energia livre de formação de uma solução real a partir dos elementos puros pode ser escrita mais claramente da seguinte forma:

$$\Delta G^M = \sum_i X_i G_i^0 + RT \sum_i X_i \ln X_i + \sum_i X_i \bar{G}_i^{XS} \quad (20)$$

Em 1895, Margules propôs o mais simples modelo para tratar soluções reais[5,8]. Supondo um sistema isotérmico contendo uma solução binária, ele propôs que os coeficientes de atividade fossem expandidos em uma série de potências:

$$\ln \gamma_A = \alpha_1 X_B + \frac{1}{2} \alpha_2 X_B^2 + \frac{1}{3} \alpha_3 X_B^3 + \dots \quad (21.a)$$

$$\ln \gamma_B = \beta_1 X_A + \frac{1}{2} \beta_2 X_A^2 + \frac{1}{3} \beta_3 X_A^3 + \dots \quad (21.b)$$

Margules demonstrou que, se os coeficientes de atividade fossem descritos somente pelos seus termos quadráticos, então $\alpha_2 = \beta_2 = \alpha_M$ [5,8]. As soluções englobadas neste formalismo foram denominadas soluções regulares. Combinando as eq.(21.a) e (21.b) com a equação de estado das misturas de Van der Waals, tem-se:

$$\alpha_M = \frac{\alpha'}{RT} \quad (22)$$

Os coeficientes de Margules para soluções regulares (α_M) são função do inverso da temperatura. Esta aproximação é válida para temperaturas distantes da temperatura crítica do sistema, onde é válida a substituição do volume molar parcial do componente i ($\bar{V}_i$) pelo volume mínimo característico da equação de Van der Waals (b_i)[5,8,9].

Para soluções regulares, o termo de excesso da energia livre de Gibbs, que corresponde à diferença entre o valor real e o valor calculado assumindo idealidade da solução, é igual à entalpia de formação da solução:

$$G^{XS} = RT\alpha_M X_A X_B = \alpha' X_A X_B = \Delta H^M \quad (23)$$

O resultado do modelo de soluções regulares é uma variação quadrática (Fig.8) da energia livre de Gibbs em função da composição, com eixo de simetria no valor $X_i = 0,5$.

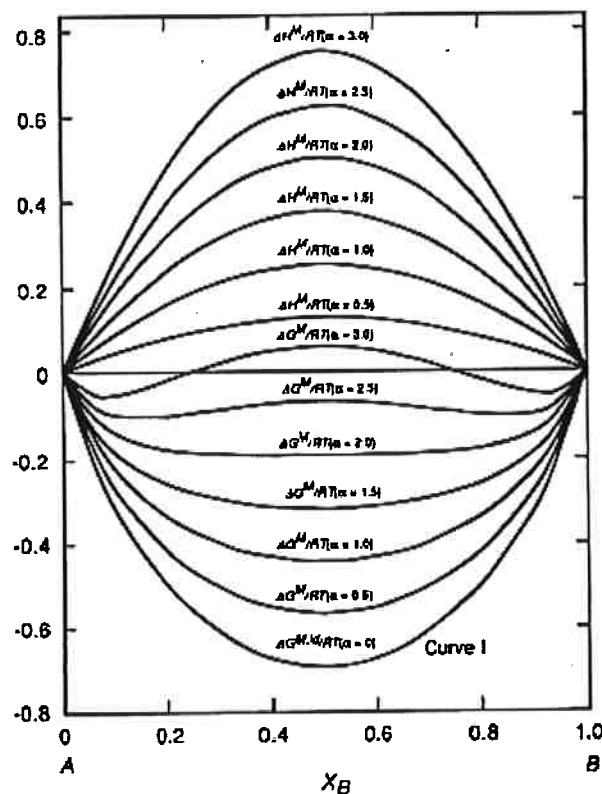


Figura 8 – Efeito da constante α' na entalpia e na energia livre de mistura[5].

O modelo de soluções regulares é aprimorado quando se assume que a constante específica depende da composição da solução. Essa hipótese é realista,

já que, como foi visto anteriormente, a magnitude das forças de interação entre os componentes é função da composição:

$$\alpha' = a + bX_B + cX_B^2 + dX_B^3 + \dots \quad (24)$$

As constantes $a, b, c, d, \dots$ não possuem significado físico. Elas são utilizadas para aproximar o modelo aos resultados experimentais (Fig.9). A eq.(24) reduz-se ao modelo das soluções regulares quando apenas a primeira constante é diferente de zero. Caso as duas primeiras constantes sejam diferente de zero, obtém-se o modelo das soluções sub-regulares:

$$G^{XS} = RT(a + bX_B)X_AX_B \quad (25)$$

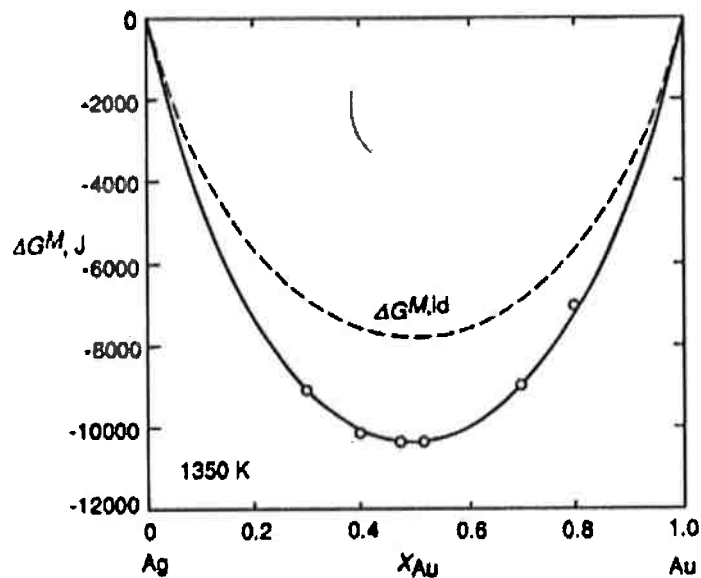


Figura 9 – Uso do modelo sub-regular na aproximação da energia livre de Gibbs do sistema Ag-Au a 1350 K[5]. Pontos circulares: resultados experimentais.

Em ambos os modelos, o coeficiente de atividade é descrito em função da composição da solução, mas não em função da temperatura, ou seja, as constantes deduzidas para estes modelos a partir de resultados experimentais são válidas somente para as temperaturas em que foram realizados os experimentos. Segundo Gaskell[5;(p.263)], “A influência da temperatura no comportamento das soluções sub-regulares pode ser acomodada pela introdução de uma terceira constante, τ , ...”, o que resulta na eq.(26):

$$G^{XS} = RT(a + bX_B)X_A X_B \left(1 - \frac{T}{\tau}\right) \quad (26)$$

2.2.3 O Formalismo Wagner-Lupis-Elliott (WLE)

A base do formalismo WLE é a expansão da energia livre parcial de excesso dos elementos da solução em uma série de Taylor[9]:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{G}_i^{XS}}{RT} = \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \left[X_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_i} + X_j \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} + X_k \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_k} + \dots \right] + \left[\frac{1}{2} X_i^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_i^2} + \right. \\ \left. X_i X_j \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_i \partial X_j} + \dots \right] + \dots \end{aligned} \quad (27)$$

Esta expansão é feita em torno do zero, ou seja, concentração nula de solutos, representando o solvente puro. As frações molares dizem respeito apenas aos solutos e o uso desta equação está restrito aos solutos em soluções diluídas. Desconsiderando os termos de segunda ordem e de ordens maiores, uma equação linear em função das frações molares dos solutos é obtida, e assim sendo, os coeficientes de interação de primeira ordem podem ser estabelecidos:

$$\frac{\bar{G}_i^{XS}}{RT} = \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + [X_i \varepsilon_i^i + X_j \varepsilon_i^j + X_k \varepsilon_i^k + \dots] \quad (28)$$

No entanto, Lupis e Elliott[10], contestaram a eficácia dos coeficientes de interação de primeira ordem. Eles alegaram que a inclusão dos termos de segunda ordem na expansão ajudaria a obter melhores resultados na descrição de soluções menos diluídas. Em seu trabalho, eles mostraram métodos matemáticos e gráficos para determinar estes coeficientes (Tab.1):

$$\frac{\bar{G}_i^{XS}}{RT} = \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_j^m \varepsilon_i^j X_j + \sum_j^m \sum_k^m \rho_i^{j,k} X_j X_k \quad (29)$$

Tabela 1 - Definição dos coeficientes de interação para soluções diluídas[10].

Ordem	Coeficiente	Sistema necessário para extrair o coeficiente
Zero	$\ln y_i^0$	Binário solvente – i
Primeira	ε_i^i	Binário solvente – i
	ε_i^j	Ternário solvente – i – j
Segunda	ρ_i^i	Binário solvente – i
	ρ_i^j	Ternário solvente – i – j
	$\rho_i^{j,k}$	Quaternário solvente – i – j – k

Através de manipulações matemáticas de limites das derivadas parciais da série de Taylor, os autores determinaram algumas relações entre os coeficientes de interação e as denominaram relações de reciprocidade[10]:

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i \quad (30.a)$$

$$\rho_i^{i,j} + \varepsilon_i^j = 2\rho_j^i + \varepsilon_i^i \quad (30.b)$$

$$\rho_i^{j,k} + \varepsilon_j^k = \rho_j^{i,k} + \varepsilon_i^k = \rho_k^{i,j} + \varepsilon_i^j \quad (30.c)$$

Mais tarde, devido ao uso extensivo do formalismo WLE para descrever as propriedades termodinâmicas em ligas de ferro, Bale e Pelton[11] apontaram que o modelo deveria ser utilizado com cuidado, pois apresenta inconsistências termodinâmicas em concentrações finitas. Eles propuseram a inclusão de um termo relativo ao coeficiente de atividade do solvente no equacionamento.

2.2.4 As Soluções Substitucionais

Foi visto anteriormente que a energia de excesso de uma solução pode ser expandida por uma série de potências em função da concentração. A qualidade dessa aproximação depende do polinômio escolhido para a expansão.

Redlich e Kister[12] propuseram, em um trabalho sobre a separação de soluções não-eletrolíticas em colunas de destilação, o que ficaria conhecido como o polinômio de Redlich-Kister. No trabalho, os autores citam a importância de desenvolver uma expansão em série de potências para as funções termodinâmicas cuja variável seja simétrica ao longo do espectro de composições (Fig.10). Para uma solução binária A-B:

$$G^{XS} = X_A X_B \sum_{k=0}^n L_{AB}^k (X_A - X_B)^k \quad (31)$$

Onde L_{AB}^k é o coeficiente de interação da k -ésima ordem do polinômio de Redlich-Kister da solução A-B.

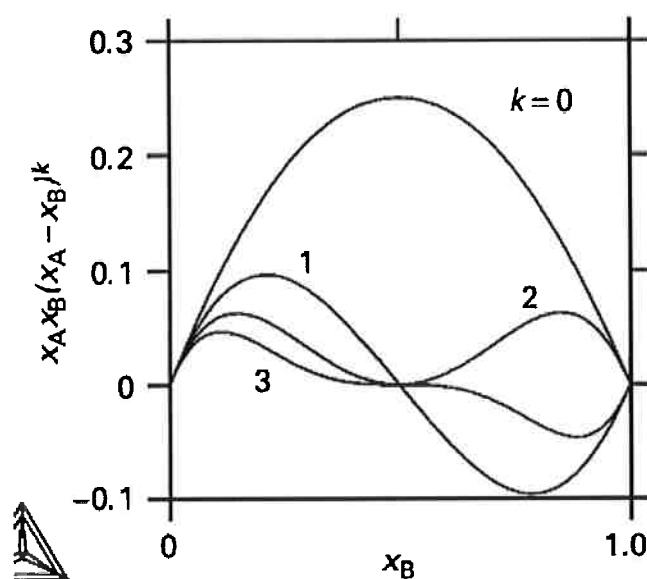


Figura 10 - Efeito do acréscimo de coeficientes de interação no polinômio de Redlich-Kister[13].

Em diversas referências[5,8,13], alguns conceitos sobre os termos “soluções regulares” e “soluções substitucionais” se misturam. A única diferença entre estes termos provém do nome dado às soluções reais estudadas pelos modelos. Como o polinômio de Redlich-Kister é amplamente utilizado em conjunto com o modelo sub-reticular (será visto na próxima seção) e este modelo emprega o termo “solução substitucional”, tornou-se comum denominar assim as “soluções regulares” cujas equações são escritas através do polinômio de Redlich-Kister.

2.2.5 O Modelo de Sub-reticulado

Para obter um modelo mais realista das propriedades termodinâmicas de uma solução em função da sua composição, é necessário um modelo baseado na constituição do sistema, ou seja, na distribuição dos átomos da solução[13]. Esta proposição fica mais clara quando se separa, dentro de um sistema termodinâmico, os conceitos de número de átomos do elemento i (N_i) e número de unidades de fórmula do composto C (N_C):

$$\mu_C = \left(\frac{\partial G^M}{\partial N_C} \right)_{T,P,N_D,N_E,\dots} = \sum_i N_i^C \mu_i \quad (32)$$

O potencial químico do composto C em solução (μ_C) é igual a soma dos produtos entre os números totais de átomos dos elementos em uma unidade de fórmula do composto C ($N_i^C, N_j^C, N_k^C, \dots$) e seus respectivos potenciais químicos ($\mu_i, \mu_j, \mu_k, \dots$). Uma solução qualquer pode ser descrita em função das quantidades de seus compostos e a forma de distribuir essas quantidades dentro de uma solução recebe o nome de “sub-reticulado”[13].

Os sub-reticulados são baseados na ideia dos arranjos cristalinos, mas são matematicamente conceituais em sua natureza e com o devido tratamento é possível simular (Fig.11) com eficácia o ordenamento atômico de uma grande variedade de soluções (e.g. intersticiais, intermetálicas, iônicas)[14].

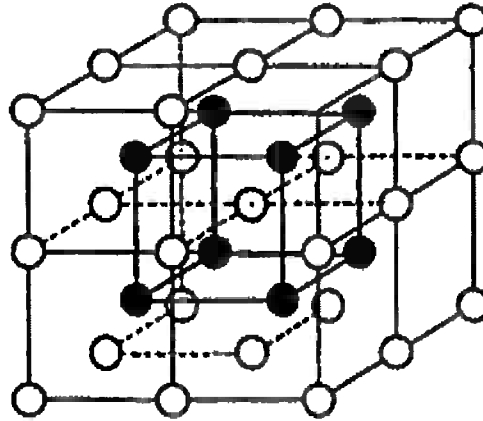


Figura 11 – Modelo de sub-reticulado da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). As posições de centro e de arestas representam sub-reticulados distintos.[14].

Segundo Hillert[13;(p.460)], “As soluções substitucionais são aquelas em que todos os sub-reticulados são equivalentes e uma solução pode ser formada a partir da substância pura substituindo seus átomos por novos tipos de átomos”. Portanto, as soluções estudadas até a seção anterior podem ser vistas como um único composto cuja composição é a mesma do sistema.

No entanto, no modelo de sub-reticulados, um átomo da espécie A ocupando um sub-reticulado do tipo s não é termodinamicamente equivalente a um átomo da espécie A ocupando um sub-reticulado do tipo t, o que indica que as interações entre os elementos que ocorrem em uma solução real não dependem apenas da composição do sistema[13,14]. É notável, portanto, que a fração molar da espécie A (X_A) deve ser substituída por outro tipo de quantia molar que represente estas diferenças. Esta quantia molar será definida como a fração de sítios da espécie A no sub-reticulado do tipo s (y_A^s):

$$y_A^s = N_A^s / \sum_i N_i^s \quad (33)$$

Onde N_A^s é o número de átomos do elemento A no sub-reticulado do tipo s por mol de solução. Para obter a fração molar da espécie A segundo este modelo:

$$X_A = \sum_u a^s y_A^s / \sum_u a^s \quad (34)$$

Onde a^s é o número de sítios do sub-reticulado do tipo s e o índice u indica a contribuição de todos os tipos de sub-reticulados para a fração molar do elemento A. Através da eq. (34) conclui-se que este modelo se reduz ao modelo substitucional quando existe apenas um tipo de sub-reticulado (a equação se reduz a $X_A = y_A$).

Outro ponto importante do modelo é a inclusão do conceito de lacuna. Para entender o conceito, é necessário imaginar o seguinte cenário:

- a) Solução binária A-B;
- b) Dois tipos de sub-reticulados (s e t);
- c) Os elementos A e B estão restritos a apenas um tipo de sub-reticulado.

Neste cenário, como a fração de sítio de cada elemento em seu respectivo sub-reticulado é igual a unidade, o número de sítios dos sub-reticulados pode ser entendido como a estequiometria do composto, ou seja, $A_{a^s}B_{a^t}$.

No entanto, existem fases sólidas que podem ser descritas por este cenário e não apresentam a estequiometria esperada, ou seja, a fração de sítio de uma das espécies é menor que a unidade e pode variar dentro de um limite sem que haja descaracterização do arranjo entre os átomos do composto[13].

Esta variação pode ser entendida, dependendo da composição de referência, como presença ou falta de átomos (lacuna). Supondo, neste caso, apenas variação da fração molar da espécie A:

$$X_A = a^s \cdot y_A^s / (a^s + a^t - a^s y_{Va}^s) \quad (35.a)$$

Ou de forma mais ampla:

$$X_A = \sum_u a^s y_A^s / \sum_u a^s - \sum_u a^s y_{Va}^s \quad (35.b)$$

Onde y_{Va} é a fração de sítio da lacuna. Ao inserir este termo no equacionamento, o modelamento do arranjo atômico de soluções com elementos intersticiais (elementos que ocupam posições vazias do arranjo cristalino) torna-se possível.

A equação da energia livre de Gibbs de formação de uma solução real pode ser escrita conforme eq. (10.a), mas é necessário redefinir os seus termos de acordo com o modelo de sub-reticulados.

A energia livre de referência da solução é definida a partir dos compostos e não mais a partir dos elementos puros (Fig. 12).

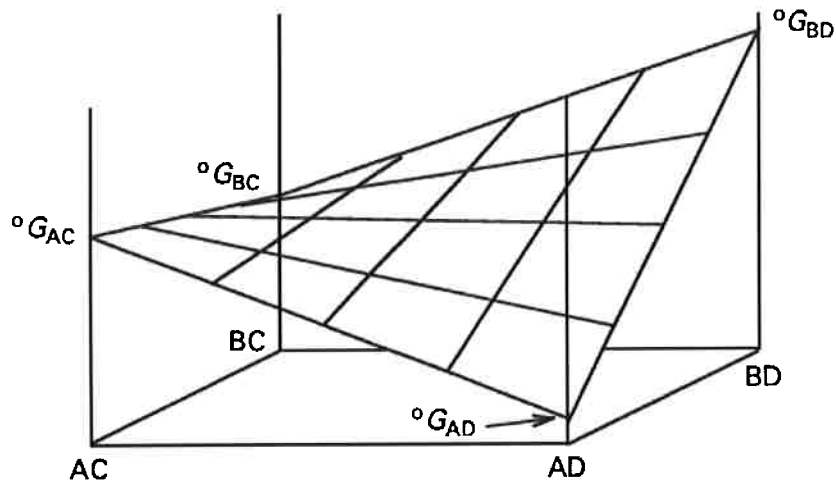


Figura 12 – Modelo da superfície de energia livre de referência da solução $(A,B)_a(C,D)_b$ [13].

Uma solução quaternária A-B-C-D que possui dois tipos de sub-reticulados e os elementos A e B ocupam apenas um dos sub-reticulados e os elementos C e D ocupam apenas o outro, possui a descrição $(A,B)_a(C,D)_c$ segundo o modelo de sub-reticulados. A primeira vista, parece que existem três graus de liberdade para definir a composição da solução, mas como $y_A + y_B = 1$ e $y_C + y_D = 1$, só existem dois graus de liberdade e, portanto, todas as composições possíveis podem ser expressas em um diagrama plano, onde os cantos representam os quatro compostos de referência (A:C, A:D, B:C e B:D) [13].

O diagrama na figura 12 mostra que a superfície de energia livre de referência para esta solução quaternária é uma superfície não plana, pois, na maioria das vezes, é impossível traçar um plano pelos quatro pontos que representam as energias livres dos compostos de referência. A equação desta superfície de referência é a equação aceita dentro do modelo de sub-reticulado:

$$G_{ABCD}^0 = y_A y_C G_{AC}^0 + y_B y_C G_{BC}^0 + y_A y_D G_{AD}^0 + y_B y_D G_{BD}^0 \quad (36)$$

Onde G_{AC}^0 é a energia livre de referência do composto AC. A presença de lacunas pode ser descrita por um composto de ordem menor ($y_A y_{Va} G_A^0$ ou $y_A y_C y_{Va} G_{AC}^0$) [13].

A parte relativa à “contribuição de mistura ideal” da energia livre deve ser escrita em função das frações de sítio dos elementos da solução:

$$G_{ABCD}^{M,id} = RT[a \cdot (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + c \cdot (y_C \ln y_C + y_D \ln y_D)] / (a + c) \quad (37)$$

Onde a e c representam o número de sítios dos respectivos sub-reticulados. É importante ressaltar dois pontos:

- a) caso um sub-reticulado possua elementos e lacunas, esta equação só será válida se as frações de sítio dos elementos contabilizarem a presença das lacunas, de acordo com a eq.(35.b).
- b) caso um sub-reticulado esteja preenchido totalmente por lacunas, ele não contribui para o termo de mistura ideal, já que nenhum átomo pode ocupar estes sítios, ou seja, para uma solução descrita pela fórmula $(A,B)_a(C,D)_c(Va)_v$ a equação se reduziria a eq.(37).

A parte relativa a “contribuição de mistura real” da energia livre de formação da solução ou energia de excesso é, como foi dito anteriormente, normalmente descrita no modelo de sub-reticulado pelo polinômio de Redlich-Kister:

$$G_{ABCD}^{xs} = y_A y_B y_C L_{AB:C} + y_A y_B y_D L_{AB:D} + y_A y_C y_D L_{A:CD} + y_B y_C y_D L_{B:CD} \quad (38)$$

Onde $L_{AB:C}$ pode ser entendido como o polinômio de Redlich-Kister que descreve a interação entre os compostos AC e BC. A contribuição das lacunas na equação da energia livre de excesso pode ser inserida neste modelo através da fração de sítio y_{Va} e dos parâmetros de interação $L_{IJ:Va}$ [13].

2.2.6 Os Métodos de Extrapolação para Sistemas Multicomponentes

Os métodos de extrapolação são métodos numéricos que permitem a estimativa das propriedades de soluções de um sistema com n elementos a partir das propriedades das soluções de sistemas de menor ordem contidos no sistema com n elementos ($n - 1, n - 2, \dots, n - n + 2$ elementos) sem a necessidade de

acessar todas as informações que as soluções de menor ordem podem disponibilizar[13].

Como foi visto anteriormente, a energia livre de excesso é o termo que representa as interações entre elementos e entre componentes dentro de uma solução real e, portanto, é o único termo da energia livre de formação da solução (G^M) que pode ser descrito através da extrapolação das interações nos sistemas de menor ordem. A energia livre de excesso de uma solução ternária A-B-C pode ser assim aproximada:

$$G_{ABC}^{xs} = X_A X_B L_{AB} + X_B X_C L_{BC} + X_A X_C L_{AC} \quad (39)$$

Onde L_{ij} é o polinômio de Redlich-Kister dos sistemas binários que compõem o sistema ternário A-B-C. Os termos desta equação podem ser entendidos como as contribuições das interações binárias para a energia livre de excesso. Estas contribuições podem ser ponderadas de diversas formas, e estas formas configuram os métodos de extrapolação[13,14].

Os métodos mais utilizados[13–16] são os métodos de Kohler, de Toop e de Muggianu (Tab.2).

Tabela 2 - Equações dos métodos de extrapolação para uma solução ternária A-B-C reduzidas pelos polinômios de Redlich-Kister de segunda ordem[14].

Método	Equação
Kohler	$G_{ABC}^{xs} = (X_A + X_B)^2 \frac{X_A}{X_A + X_B} \frac{X_B}{X_A + X_B} \left\{ L_{AB}^0 + L_{AB}^1 \left(\frac{X_A - X_B}{X_A + X_B} \right) \right\}$ $+ (X_A + X_C)^2 \frac{X_A}{X_A + X_C} \frac{X_C}{X_A + X_C} \left\{ L_{AC}^0 + L_{AC}^1 \left(\frac{X_A - X_C}{X_A + X_C} \right) \right\}$ $+ (X_B + X_C)^2 \frac{X_B}{X_B + X_C} \frac{X_C}{X_B + X_C} \left\{ L_{BC}^0 + L_{BC}^1 \left(\frac{X_B - X_C}{X_B + X_C} \right) \right\}$
Toop	$G_{ABC}^{xs} = X_A X_B \{ L_{AB}^0 + L_{AB}^1 (X_A - X_B - X_C) \} + X_A X_C \{ L_{AC}^0 + L_{AC}^1 (X_A - X_C - X_B) \}$ $+ X_B X_C \left\{ L_{BC}^0 + L_{BC}^1 \left(X_B - X_C - \frac{X_B - X_C}{X_B + X_C} X_A \right) \right\}$
Muggianu	$G_{ABC}^{xs} = X_A X_B \{ L_{AB}^0 + L_{AB}^1 (X_A - X_B) \} + X_A X_C \{ L_{AC}^0 + L_{AC}^1 (X_A - X_C) \}$ $+ X_B X_C \{ L_{BC}^0 + L_{BC}^1 (X_B - X_C) \}$

Os métodos de Kohler e de Muggianu ponderam simetricamente as propriedades dos três binários enquanto o método de Toop diferencia o peso de um dos binários (Fig.13). Cada método fornece uma solução distinta para a extrapolação e a escolha do método que melhor descreve o sistema é de extrema importância[16].

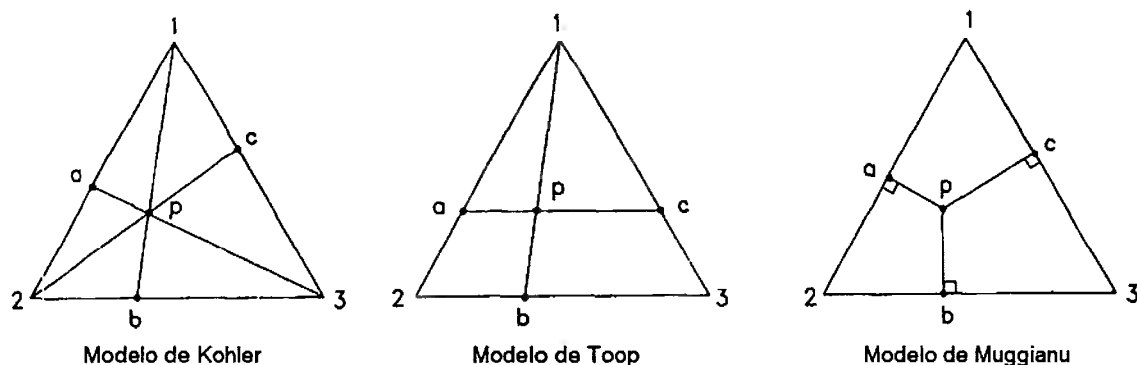


Figura 13 - Descrição geométrica ($G^{xs} = aX_1X_2 + bX_2X_3 + cX_1X_3$) dos três métodos de extrapolação através dos binários da solução ternária 1-2-3[16].

Um exemplo da importância da escolha são as soluções ternárias onde uma das espécies está muito diluída. Para esta situação, o método de Toop se destaca como a melhor extrapolação na maioria dos casos (Fig.14)[16].

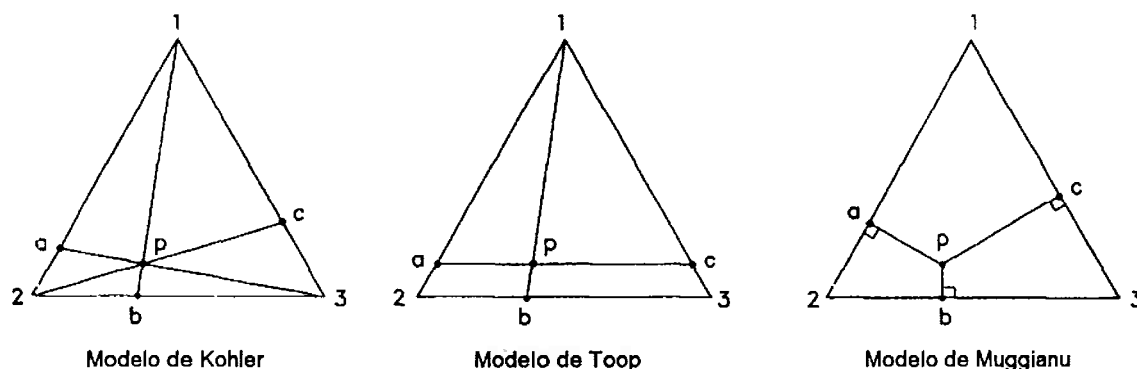


Figura 14 - Descrição geométrica ($G^{xs} = aX_1X_2 + bX_2X_3 + cX_1X_3$) dos três métodos de extrapolação através dos binários de uma solução ternária 1 diluído em 2-3[16].

O método de Muggianu é a extrapolação frequentemente utilizada pela capacidade do método de reproduzir as contribuições binárias da energia livre de excesso segundo a aproximação pelo polinômio de Redlich-Kister, como pode ser visto na tabela 2.

2.3 Os Binários do Sistema Fe-Cr-Ni

2.3.1 O Binário Fe-Cr

O binário Fe-Cr (Fig.15) tem sido extensivamente estudado e, segundo a literatura, há pelo menos 18 diferentes versões do diagrama de fases, incluindo diagramas experimentais e calculados ou computacionais[17].

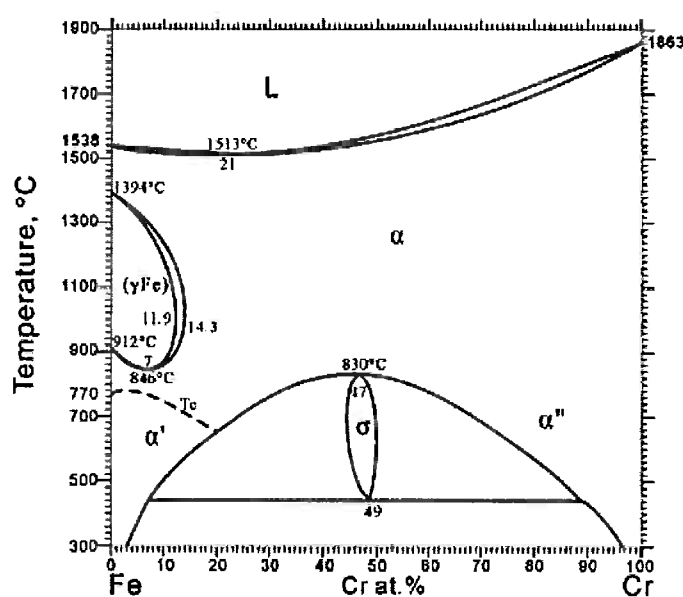


Figura 15 – Diagrama binário Fe-Cr experimental. Retirado do ASM Handbook[17].

As fases existentes no diagrama de equilíbrio são: a fase líquida (L), a fase austenita (γ), a fase ferrita (α), que pode estar presente tanto na forma rica em ferro (α') como na forma rica em cromo (α'')[18] e a fase sigma (σ).

Segundo a definição dos reticulados de Bravais, a fase ferrita é uma fase cúbica de corpo centrado (CCC) e a fase austenita é uma fase cúbica de face

centrada (CFC). A fase sigma pode ser descrita na cristalografia pelo símbolo de Pearson ($tP30$)[19] ou pelo símbolo de grupos espaciais ($P4_2/mnm$)[20].

O diagrama mostra também os campos de equilíbrio bifásico, através dos quais nota-se:

- a) as transformações que envolvem a fase líquida e a fase ferrita[17,21];
- b) o campo fechado da fase austenita e as transformações que envolvem a fase austenita e a fase ferrita[17,18];
- c) a decomposição sólida envolvendo as fases ferríticas e a fase sigma[17,18];
- d) o “gap” de miscibilidade entre as fases ferríticas[17,18].

Existem ainda diversos pontos de discussão referentes ao diagrama, como por exemplo a temperatura de fusão do cromo puro e os limites do campo austenítico[17], mas estas discussões não fazem parte do escopo deste trabalho.

2.3.2 O Binário Fe-Ni

Em 1996, Yang, Williams e Goldstein[22] avaliaram uma grande quantidade de trabalhos experimentais e teóricos sobre o diagrama binário Fe-Ni e combinaram com resultados de microscopia eletrônica de amostras de meteoritos para proporem uma versão para este diagrama (Fig.16).

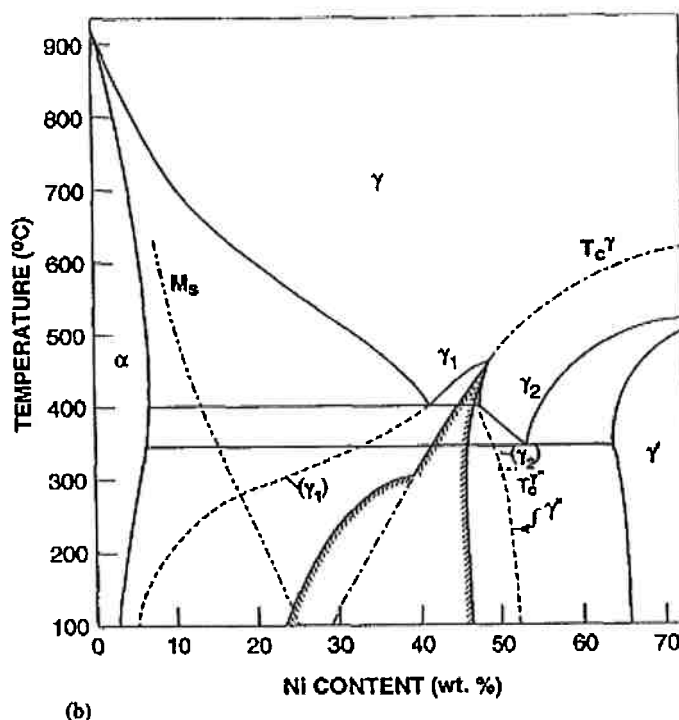


Figura 16 - Diagrama binário Fe-Ni. Linhas rachuradas: transformações metaestáveis, linhas pontilhadas: transformações magnéticas.[22].

Na literatura, a região do binário rica em Fe recebeu grande atenção nos trabalhos experimentais, ao passo que o lado rico em Ni foi tratado através de modelos computacionais capazes de simular as complexas contribuições magnéticas da fase austenítica[23].

Alguns trabalhos[24,25] trataram, através de modelos computacionais, as regiões das linhas liquidus e solidus do diagrama Fe-Ni (Fig.17), a partir de dados experimentais obtidos deste e de outros sistemas envolvendo estas espécies.

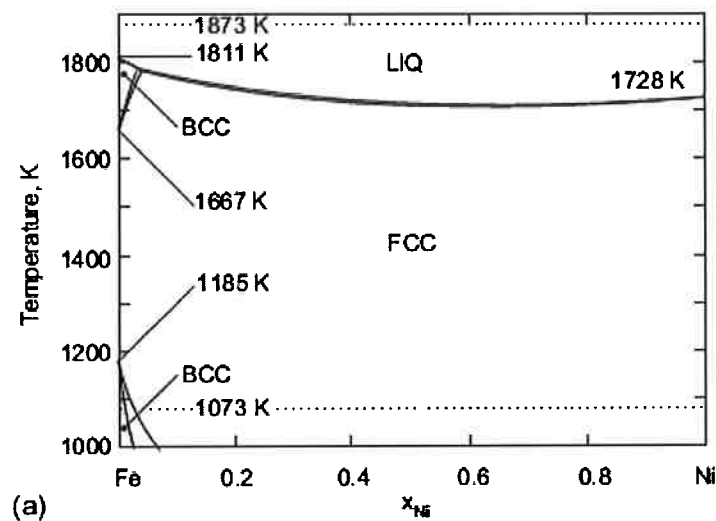


Figura 17 - Região das linhas liquidus e solidus do diagrama binário Fe-Ni. BCC: ferrita, FCC: austenita[25].

Os pontos a serem ressaltados no diagrama Fe-Ni são:

- a transformação peritética envolvendo as fases líquida, ferrita e austenita[21,25];
- a transformação mono-eutética $\gamma_1(41,2 \text{ wt. \%Ni}) \xrightarrow{389^\circ\text{C}} \alpha(6,6 \text{ wt. \%Ni}) + \gamma_2(47,5 \text{ wt. \%Ni})$ envolvendo ferrita e austenita, da qual deriva a existência de um "gap" de miscibilidade entre duas fases austeníticas, uma delas mais rica em Fe[22,23];
- a existência da fase intermetálica ($\gamma' - \text{Ni}_3\text{Fe}$), que possui ordenamento atômico ao longo de uma larga faixa de composições. O campo desta fase se estende de 65,5 wt%Ni até a concentração máxima de Ni por volta dos 100°C no diagrama mostrado na figura 16 [22,23].

2.3.3 O Binário Cr-Ni

O binário Cr-Ni (Fig.18) é, a primeira vista, relativamente simples comparado com os outros dois binários:

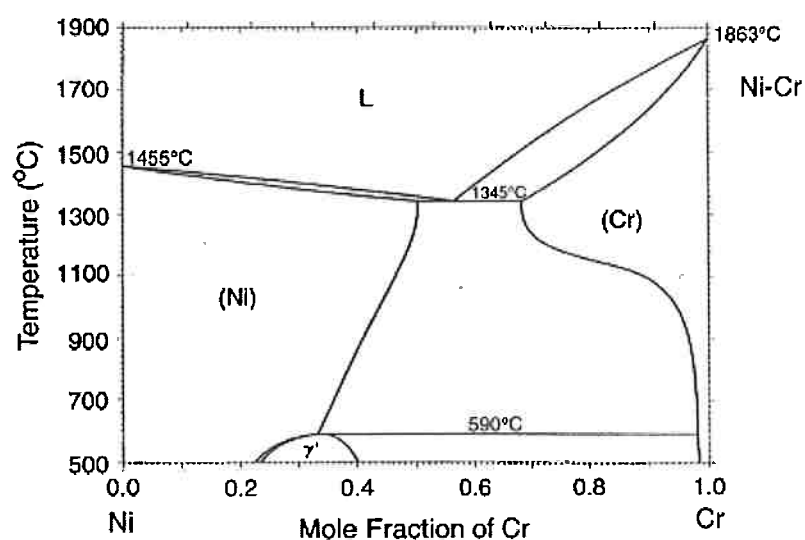


Figura 18 – Diagrama binário Cr-Ni experimental, (Cr)=ferrita e (Ni)=austenita. Retirado do ASM handbook[26,27].

No entanto, como no caso do binário Fe-Cr, há discordância entre resultados experimentais e computacionais quanto à temperatura de fusão do Cr puro.

Outra questão importante é a fase γ' do binário Cr-Ni. Estudos sobre esta fase[26,27] a classificam como um intermetálico do tipo Ni₂Cr, que possui arranjo cristalino *oP6* segundo a terminologia da nomenclatura de Pearson (Fig.19).

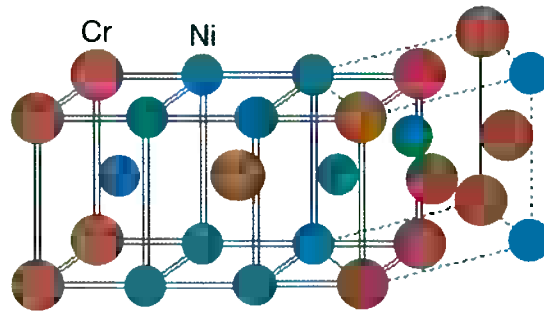


Figura 19 – Arranjo cristalino oP6 da fase γ' – Ni_2Cr [27].

Por fim, os outros pontos que merecem atenção neste binário são:

- a) o ponto eutético do diagrama que descreve a reação $L \rightarrow \alpha + \gamma$;
- b) a ausência da fase sigma.

2.3.4 O Ternário Fe-Cr-Ni

Em alguns estudos experimentais [18,28] levantaram-se as isotermas do ternário Fe-Cr-Ni (Figs. 20-22).

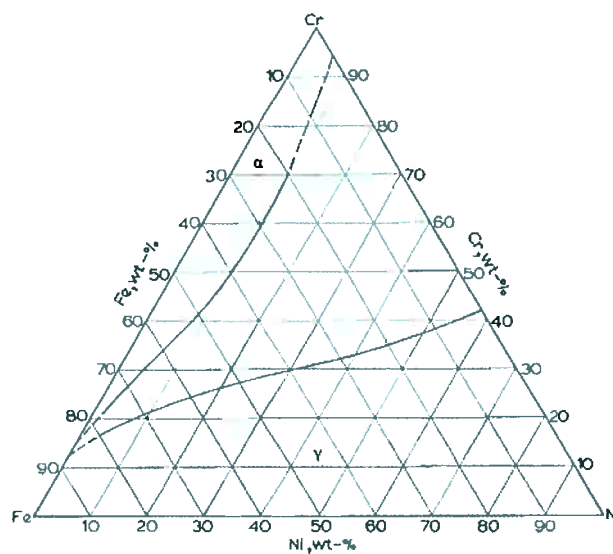


Figura 20 – Isoterma 1000°C do sistema Fe-Cr-Ni[18].

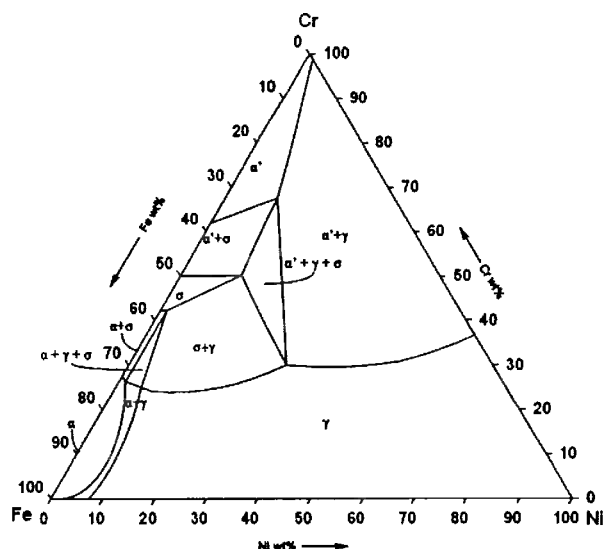


Figura 21 – Isoterma 750°C do sistema Fe-Cr-Ni[28].

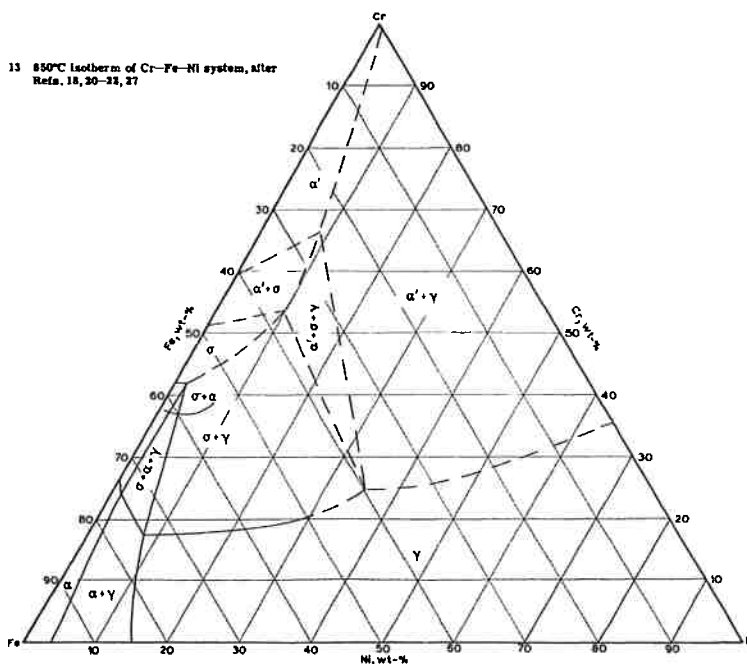


Figura 22 – Isoterma 650°C do sistema Fe-Cr-Ni[18].

Rivlin e Raynor [18] discutem as transformações do sistema, destacando a transição entre o peritético e o eutético na solidificação e as transformações envolvendo a fase sigma. A transição do peritético para o eutético ocorre quando a quantidade de ferro no líquido diminui a tal ponto que a composição da fase líquida restante pode ser descrita no ternário por uma composição mais próxima do binário Cr-Ni. As transformações que envolvem a fase sigma e a fase ferrita provém do

binário Fe-Cr e a inclusão da austenita nestas reações depende principalmente da concentração do Ni, que expande o campo fechado de austenita que pode ser visualizado neste binário. Um esquema da influência dos binários nestas reações pode ser visto na figura 23[18].

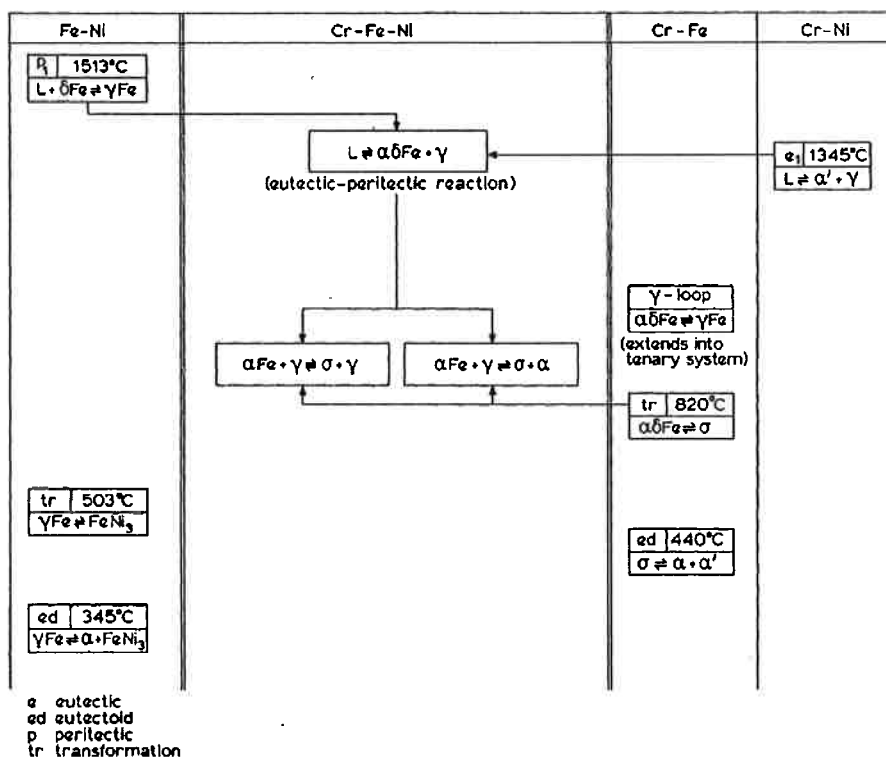


Figura 23 – Esquematização das transformações dos três sistemas binários e do sistema ternário[18].

Ainda segundo os autores[18;(p.31)], “[...] A transformação eutetóide a 440°C, que representa a temperatura limite mínima da fase sigma no binário Fe-Cr presumivelmente se estende para o ternário, mas os limites são desconhecidos”. A dificuldade de prever estes limites justifica a imprecisão de isothermas abaixo de 550°C[18].

Um outro ponto importante a ser ressaltado é a sequência de solidificação para ligas de composições diferentes deste diagrama (Fig.24).

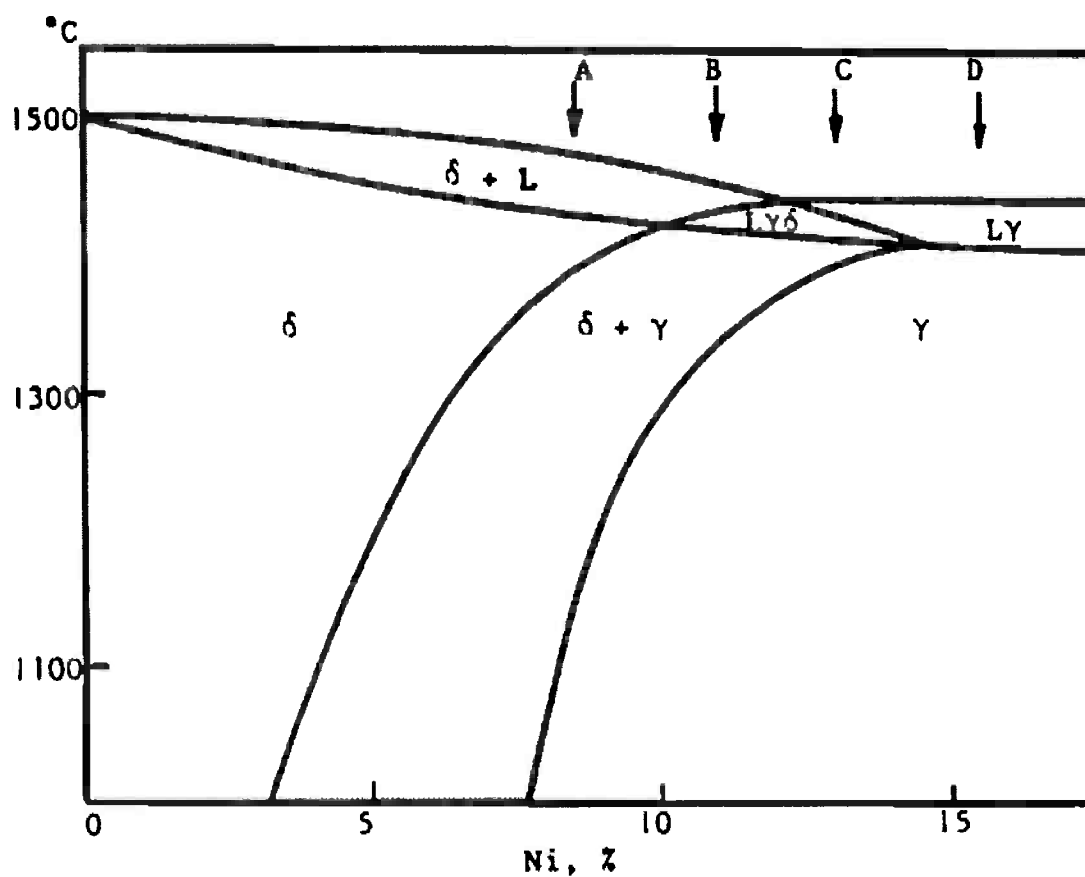


Figura 24 - Seção vertical com 19% de Cr do ternário Fe-Cr-Ni mostrando os modos de solidificação[29].

Existem quatro possíveis caminhos de solidificação no ternário Fe-Cr-Ni [29]:

Modo A: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$

Modo B: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$

Modo C: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$

Modo D: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$

Estes caminhos ajudam a descrever a microestrutura final da liga e, por conseguinte, suas características e propriedades.

2.3.5 Os Diagramas de Schaeffler, DeLong e Siewert

O diagrama de Schaeffler (Fig.25) foi, entre os três, o primeiro diagrama empírico capaz de prever a fração das fases presente nos aços inoxidáveis soldados[3,4].

O método que Schaeffler propôs foi o uso de equações que ponderassem os percentuais em peso dos elementos presentes no aço, dividindo estes elementos entre ferritizantes e austenitizantes[3,4]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5.\%Si + 0,5.\%Nb \quad (40.a)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30.\%C + 0,5\%Mn \quad (40.b)$$

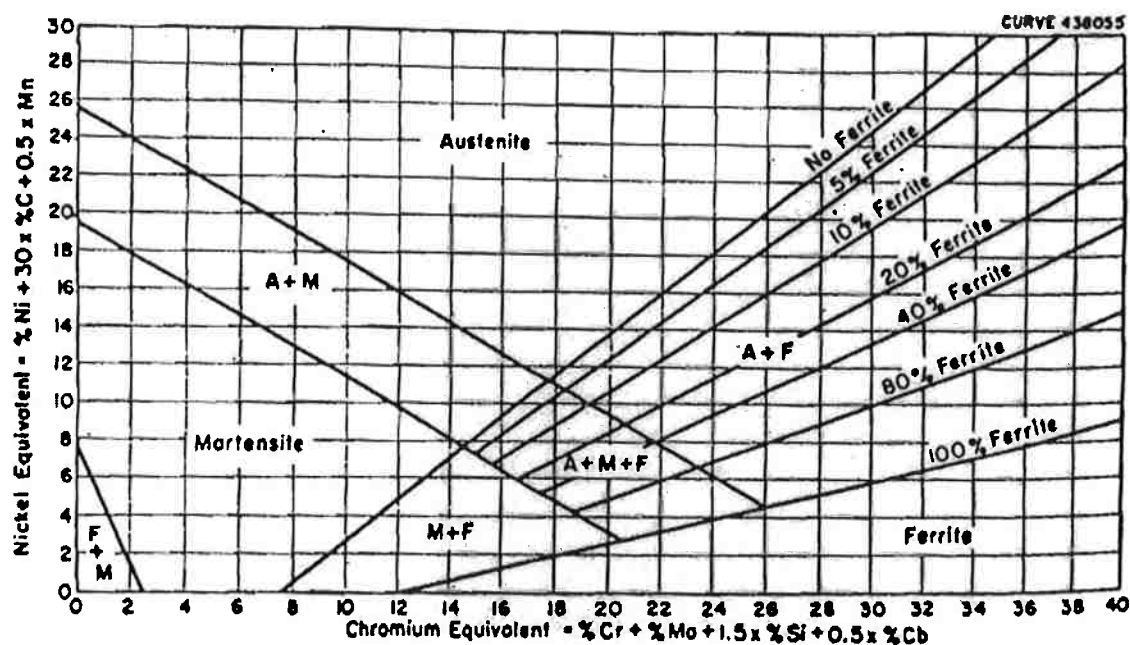


Figura 25 – Diagrama de Schaeffler[4]

Mais tarde, DeLong[3] alegou discrepâncias entre os valores calculados através do diagrama de Schaeffler e alguns resultados experimentais[3], propondo, desta forma, as seguintes modificações:

- inclusão do N entre os elementos austenitizantes. O acréscimo do termo $30.\%N$ na eq.(40.b) é a única modificação relativa às equações do diagrama de Schaeffler;
- aumento da inclinação das linhas de iso-ferrita para corrigir os erros entre os valores calculados e os valores experimentais dos aços do tipo 309 e 316;

As linhas de iso-ferrita do diagrama de DeLong (Fig.26) estendem-se por uma pequena faixa de constituições no trabalho original (0-14%), já que na época não haviam dados suficientes para expandir o diagrama[3,4].

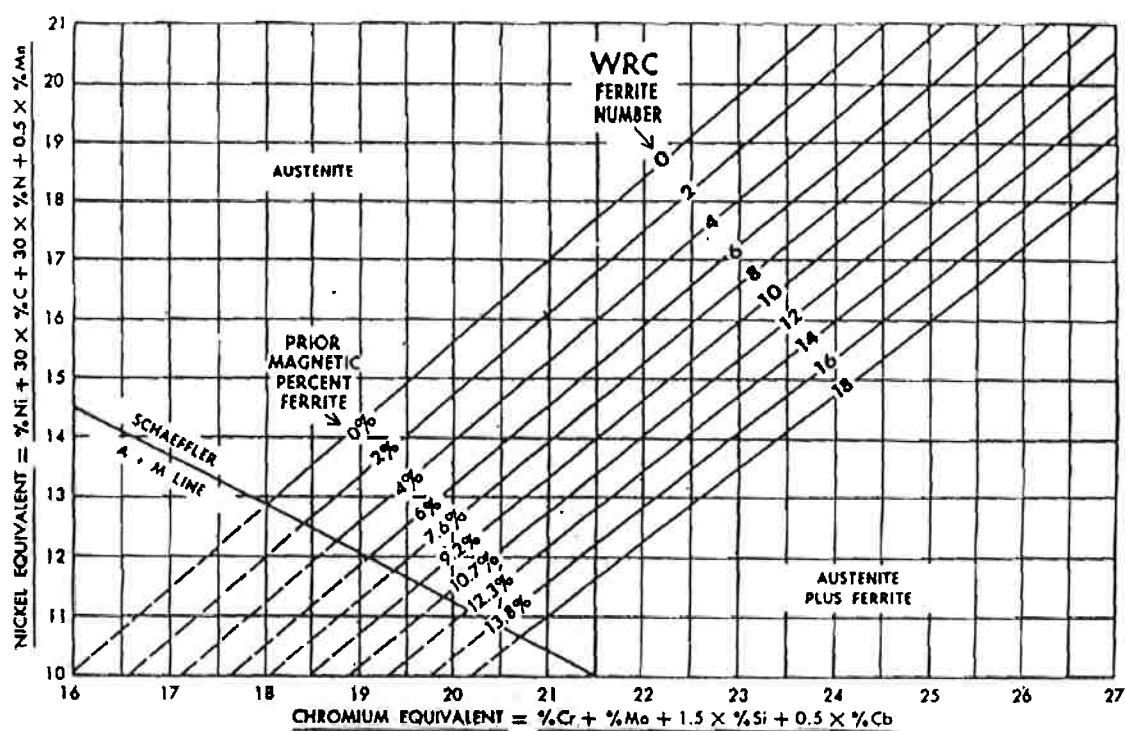


Figura 26 – Diagrama de DeLong[4].

Em um estudo posterior, Siewert, McCowan e Olson[4] verificaram que os diagrama de Schaeffler e DeLong estavam apresentando muitos erros na estimativa

da quantidade de ferrita dos aços inoxidáveis desenvolvidos na época de seu estudo[4].

Os autores analisaram uma série de trabalhos experimentais e discussões sobre a influência de cada elemento na previsão das fases, e o resultado deste trabalho foi o diagrama de Siewert (Fig.27)[4].

As equações propostas para o diagrama são:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7.\%Nb \quad (41.a)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35.\%C + 20.\%N \quad (41.b)$$

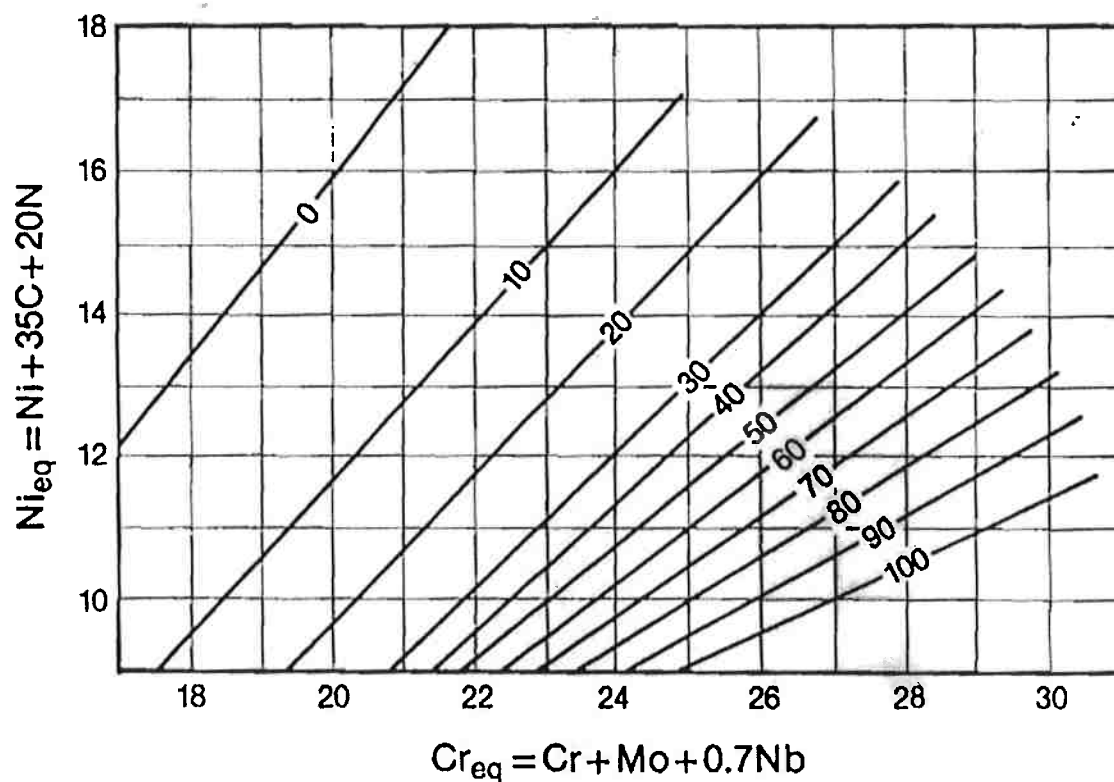


Figura 27 - Diagrama de Siewert[4].

2.4 A Termodinâmica Computacional

A termodinâmica computacional é o resultado da combinação entre os princípios termodinâmicos e as formulações matemáticas derivadas com base na natureza do problema. Quando estas formulações tornam-se muito complexas, o que ocorre na maioria dos casos, o uso de computadores torna-se muito importante para economizar tempo nos cálculos e permitir a resolução de problemas similares através da alteração de algumas variáveis.

Um dos modelos aceitos pela comunidade científica, e extensivamente utilizado, é o CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*). Este modelo é uma forma de descrever as propriedades termodinâmicas de uma fase e permite analisar a estabilidade de diversas fases, simultaneamente, através da minimização local ou global da energia livre de Gibbs[14].

Atualmente, existem diversos programas que utilizam o método CALPHAD, entre eles o THERMO-CALC[®], FactSage[™], JMatPro e o PANDAT[™].

3 Materiais e Métodos

O THERMO-CALC[®] foi o programa de computador escolhido para simular a solidificação dos aços inoxidáveis em condições de equilíbrio (Regra das Alavancas) e não-equilíbrio (Regra de Scheil). O sistema ternário Fe-Cr-Ni foi tratado no programa devido a sua importância para a previsão das quantidades das fases presentes nos aços inoxidáveis, como foi visto na seção 2.3.5.

O banco de dados escolhido no programa foi o TCFE (*THERMO-CALC[®] Software Steels/Fe-alloys Database*). Este banco de dados foi construído a partir de uma série de estudos sobre sistemas compostos por elementos comuns nas composições de aços e portanto, é a escolha mais indicada para simular a solidificação de aços inoxidáveis.

A faixa de composição analisada dentro do sistema foi demarcada pelo interesse em comparar as frações das fases sólidas obtidas pelo programa com as frações das fases sólidas calculadas pelos diagramas de Schaeffler, DeLong e Siewert, na região das linhas de iso-ferrita destes diagramas. Nas condições de equilíbrio, as frações das fases líquida, ferrita, austenita e sigma foram avaliadas dentro da faixa limite de confiabilidade do sistema ternário Fe-Cr-Ni simulado pelo banco de dados TCFE (550°C-650°C), a partir de duas formas distintas:

- a) considerando a fase sigma no equilíbrio devido sua estabilidade nas condições de equilíbrio dentro do sistema ternário Fe-Cr-Ni.
- b) sem considerar a fase sigma no meta-equilíbrio devido sua lenta cinética de precipitação em aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis possuem carbono e, geralmente, nitrogênio, que são insolúveis na fase sigma e a presença destes elementos na matriz dificulta a nucleação desta fase[30].

3.1 O Protocolo CALPHAD

O protocolo CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) é o método utilizado no programa THERMO-CALC[®]. Este protocolo emprega a teoria revista na seção 2.2, adotando polinômios dependentes da temperatura e estados de referência baseados nos elementos presentes na solução (SER – *Standard Element Reference*) para as funções termodinâmicas. Para o elemento A da mistura tem-se:

$$G_A^0 = G_A - H_A^{SER} = a + b.T + c.T \ln T + \sum_2^n d_n.T^n \quad (42)$$

Onde a, b, c e d_n são constantes que dependem do elemento e G_A^0 é a energia livre de Gibbs de referência do elemento A em função da temperatura. Esta energia G_A^0 é obtida através da diferença entre a energia livre de Gibbs do elemento puro A no mesmo estado (sólido, líquido ou gasoso) e temperatura da solução (G_A) e a entalpia de referência do elemento A (H_A^{SER}), estipulada igual a zero em $T = 298,15 \text{ K}$ no estado mais estável do elemento puro[31].

O protocolo CALPHAD adota também expressões para as contribuições magnéticas e bárias (efeito da pressão) na energia livre de Gibbs. No entanto, para pressões próximas a ambiente (1 atm), o termo bário pode ser desprezado para as fases condensadas[31].

A expressão frequentemente utilizada para o termo magnético (G^{mag}) é a equação desenvolvida por Inden[13], [32]:

$$G^{mag} = RT \ln(\beta + 1).f(\tau) \quad (43.a)$$

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79}{140} \tau^{-1} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A \quad \text{para } \tau \leq 1 \quad (43.b)$$

$$f(\tau) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / A \quad \text{para } \tau > 1 \quad (43.c)$$

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad (43.d)$$

Onde $\tau = T/T_c$ é a temperatura normalizada pela temperatura de Curie (T_c), β é o número de Bohr e p é um parâmetro que depende da estrutura da fase.

Para utilizar esta equação na descrição termodinâmica de ligas metálicas, é necessário tornar seus parâmetros dependentes da composição. A maioria dos estudos realizados utilizando o protocolo CALPHAD adota T_c e β como fatores dependentes, ao passo que p é mantido constante para cada estrutura[13]. Os parâmetros dependentes da estrutura usualmente utilizados são $p_\alpha = 0,4$ e $p_\gamma = 0,28$ [32].

3.2 O Banco de Dados TCFE

O TCFE2 (*THERMO-CALC® Software Steels/Fe-alloys Database, versão 2.0, 1999*) é um dos diversos bancos de dados do THERMO-CALC® e foi escolhido para o presente trabalho por ser o mais indicado para sistemas onde o Fe é o elemento majoritário, caso dos aços inoxidáveis. A tabela 3 apresenta os limites de composição sugeridos pelo THERMO-CALC® para utilização do TCFE.

Tabela 3 - Limites de composição (%m) do banco de dados TCFE[33].

Elemento	Limite	Elemento	Limite	Elemento	Limite	Elemento	Limite
Al	5%	Cu	1%	Nb	1%	Si	5%
B	traço	Mg	0,1%	Ni	20%	Ti	1%
C	2%	Mn	15%	O	traço	V	5%
Co	15%	Mo	5%	P	traço	W	15%
Cr	30%	N	1%	S	traço	Fe	min 50%

Ao acessar um sistema dentro do banco de dados, o usuário recebe toda a literatura sobre a qual as equações do sistema estão escritas. Essa literatura é composta por trabalhos prévios cujos resultados foram incorporados.

3.3 Equações das Fases no THERMO-CALC®

As equações para o cálculo da energia livre de Gibbs das fases avaliadas no THERMO-CALC® (ΔG^M) são equivalentes a eq.(10.a), com acréscimo do termo magnético nas fases onde ele é relevante, como apresentado abaixo:

$$\Delta G^M = \Delta G^{ref} + \Delta G^{M,id} + \Delta G^{xs} + \Delta G^{mag} \quad (44)$$

Onde ΔG^{ref} é a energia livre de referência da fase, $\Delta G^{M,id}$ é a contribuição de "mistura ideal" para a energia livre da fase, ΔG^{xs} é a energia livre de excesso da fase e ΔG^{mag} é a contribuição magnética para a energia livre da fase. O método de Muggianu e o polinômio de Redlich-Kister são utilizados para descrever a energia livre de excesso da fase (ΔG^{xs}). O banco de dados fornece as energias livres de referência e os parâmetros do polinômio de Redlich-Kister, da energia livre de excesso e do termo magnético[14,32].

Uma vez descrita as equações para cada fase, basta estabelecer as condições iniciais do problema para que o THERMO-CALC® procure as composições, tipo e quantidade das fases que fornecem a mínima energia livre de Gibbs do sistema de fases.

3.3.1 A Fase Líquida

A equação para o cálculo da energia livre de Gibbs molar da fase líquida pode ser escrita utilizando-se o modelo de solução substitucional (seção 2.2.4), equivalente ao modelo de sub-reticulados contendo um único sub-reticulado. Esta equação está escrita abaixo e os seus parâmetros, segundo o banco de dados TCFE, estão descritos na tabela 4:

$$G_{LIQ}^M = X_{Cr}G_{Cr}^0 + X_{Fe}G_{Fe}^0 + X_{Ni}G_{Ni}^0 + RT \sum (X \ln X)_{Cr,Fe,Ni} + X_{Cr}X_{Fe}L_{Cr,Fe} + X_{Cr}X_{Ni}L_{Cr,Ni} + X_{Fe}X_{Ni}L_{Fe,Ni} + X_{Cr}X_{Fe}X_{Ni}L_{Cr,Fe,Ni} \quad (45)$$

Onde G_{LIQ}^M é a energia livre molar da fase líquida, G_I^0 são as energias livre de referência dos elementos puros no estado líquido e $L_{I,J}$ é o polinômio de Redlich-Kister que descreve as interações entre os elementos dos sistemas binários. As energias livres de referência são calculadas a partir do estado estável do elemento puro a 298,15 K, que no caso do cromo e do ferro é a fase ferrita e no caso do níquel é a fase austenita. Os polinômios de Redlich-Kister que descrevem as interações entre os elementos dos sistemas binário na fase líquida possuem coeficientes até segunda ordem, ou seja, $L_{IJ} = L_{IJ}^0 + L_{IJ}^1(X_I - X_J)$.

Como foi visto anteriormente, para um sistema ternário, a extrapolação de Muggianu reproduz perfeitamente os termos de interação entre os elementos dos sistemas binários na equação da energia livre de excesso da solução, quando esta é escrita através dos polinômios de Redlich-Kister. No entanto, o termo de interação do sistema ternário não faz parte da extrapolação, e portanto, L_{IJK} é um parâmetro proposto para estipular esta interação e não é um verdadeiro polinômio de Redlich-Kister.

Nas tabelas 4 à 7, o termo SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) aparece ao lado dos termos cujas equações podem ser encontradas no artigo “SGTE Data for Pure Elements” [31].

Tabela 4 – Descrição da fase líquida e os seus parâmetros segundo TCFE.

Termo	Equação
G_{Cr}^0	$GCRLIQ (SGTE)$
G_{Fe}^0	$GFELIQ (SGTE)$
G_{Ni}^0	$GNILIQ (SGTE)$
$L_{Cr,Fe}$	$-17737 + 7,996546.T - 1331.(X_{Cr} - X_{Fe})$
$L_{Cr,Ni}$	$318 - 7,3318.T + (16941 - 6,3696.T).(X_{Cr} - X_{Ni})$
$L_{Fe,Ni}$	$-16991 + 5,1622.T + (10180 - 4,146656.T)(X_{Fe} - X_{Ni})$
$L_{Cr,Fe,Ni}$	$36583.X_{Cr} + 13254.X_{Fe} - 10018.X_{Ni}$

3.3.2 A Fase Ferrita

A fase ferrita recebe a seguinte formulação para o sistema ternário: $(Cr, Fe, Ni)_1(Va)_3$. Esta descrição denota a existência de quatro sub-reticulados na fase ferrita: um que contém os elementos de liga Cr, Fe, Ni e outros três preenchidos por lacunas (vazios). Esta descrição é condizente com a realidade, já que todos os elementos do ternário ocupam prioritariamente posições substitucionais na célula. A equação para o cálculo da energia livre de Gibbs molar da fase ferrita (G_{FER}^M) está apresentada abaixo e os seus parâmetros, segundo o banco de dados TCFE, estão descritos na tabela 5.

$$\begin{aligned}
 G_{FER}^M = & y_{Cr}y_{Va}G_{Cr:Va}^0 + y_{Fe}y_{Va}G_{Fe:Va}^0 + y_{Ni}y_{Va}G_{Ni:Va}^0 + RT \left[\sum a \sum (y \ln y)_{Cr,Fe,Ni,Va} \right] / \sum a + \\
 & y_{Cr}y_{Fe}y_{Va}L_{Cr,Fe:Va} + y_{Cr}y_{Ni}y_{Va}L_{Cr,Ni:Va} + y_{Fe}y_{Ni}y_{Va}L_{Fe,Ni:Va} + \\
 & y_{Cr}y_{Fe}y_{Ni}y_{Va}L_{Cr,Fe,Ni:Va} + RT \ln(\beta + 1).f(\tau)
 \end{aligned} \tag{46}$$

Onde $G_{I:Va}^0$ são as energias livre de referência dos elementos puro no estado da fase ferrita (o composto $I:Va$ é equivalente ao elemento I puro), a representa o número de sítios dos sub-reticulados da fase ferrita, $L_{I,J:Va}$ é o polinômio de Redlich-Kister que descreve a interação entre os elementos dos sistemas binários na fase ferrita (a interação entre os compostos $I:Va$ e $J:Va$ é equivalente a interação entre os elementos I e J), $L_{I,J,K:Va}$ é o parâmetro proposto para estipular a interação entre os elementos do sistema ternário na fase ferrita, τ é a temperatura normalizada pela temperatura de Curie da fase ferrita do sistema Fe-Cr-Ni e β é o número de Bohr da fase ferrita do sistema Fe-Cr-Ni.

Tabela 5 – Descrição da fase ferrita e seus parâmetro segundo TCFE.

Termo	Equação
$G_{Cr:Va}^0$	$GHSERCR (SGTE)$
$G_{Fe:Va}^0$	$GHSEFFE (SGTE)$
$G_{Ni:Va}^0$	$GNIBCC (SGTE)$
$L_{Cr,Fe:Va}$	$20500 - 9,68.T$
$L_{Cr,Ni:Va}$	$17170 - 11,8199.T + (34418 - 11,8577.T)(y_{Cr}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})$
$L_{Fe,Ni:Va}$	$-956,63 - 1,28726.T + (1789,03 - 1,92912.T)(y_{Fe}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})$
$L_{Cr,Fe,Ni:Va}$	$-2673 + 2,0415.T$
T_C	$-311,5.y_{Cr}y_{Va} + 1043.y_{Fe}y_{Va} + 575.y_{Ni}y_{Va} + y_{Cr}y_{Fe}y_{Va} \cdot [1650 + 550.(y_{Cr}y_{Va} - y_{Fe}y_{Va})] + y_{Cr}y_{Ni}y_{Va} \cdot [2373 + 617.(y_{Cr}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})]$
β	$-0,008y_{Cr}y_{Va} + 2,22y_{Fe}y_{Va} + 0,85y_{Ni}y_{Va} - 0,85y_{Cr}y_{Fe}y_{Va} + 4y_{Cr}y_{Ni}y_{Va}$

A equação da energia livre molar da fase ferrita é escrita em termos das frações de sítio (y_i) porque existe dois sub-reticulados distintos na descrição da fase. A priori, a existência de três sítios de lacunas na descrição da ferrita parece improcedente, porém estes sítios contabilizam, de acordo com o modelo de sub-reticulados, a proporção entre a quantidade de posições substitucionais e a quantidade de posições intersticiais no arranjo cristalino da ferrita. Eles estão desocupados porque não há elementos intersticiais na fase ferrita do sistema ternário Fe-Cr-Ni.

Por definição, a fase ferrita (Fig.28) possui arranjo cristalino do tipo cúbico de corpo centrado (CCC). Ela também pode ser descrita pelo símbolo de Pearson $cI2$ e pelo símbolo de grupos espaciais $Im - 3m$ e seus parâmetros de célula são $a = b = c = 0,287 \text{ nm}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [34].

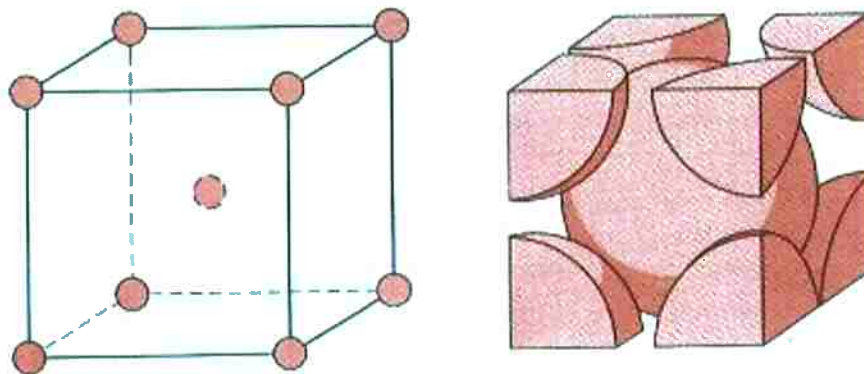


Figura 28 – Modelo da estrutura CCC[35].

3.3.3 A Fase Austenita

A fase austenita recebe a seguinte formulação para o sistema ternário: $(Cr, Fe, Ni)_1(Va)_1$. Esta fase apresenta maior fator de empacotamento em comparação com a fase ferrita, fato refletido pela menor quantidade de sub-reticulados de lacunas em sua descrição.

Na fase austenita, todos os elementos do sistema ternário Fe-Cr-Ni ocupam prioritariamente posições substitucionais na célula. A equação para o cálculo da energia livre de Gibbs molar da fase austenita (G_{AUS}^M) está apresentada abaixo e os seus parâmetros, segundo o banco de dados TCFE, estão descritos na tabela 6.

$$\begin{aligned}
G_{AUS}^M = & y_{Cr}y_{Va}G_{Cr:Va}^0 + y_{Fe}y_{Va}G_{Fe:Va}^0 + y_{Ni}y_{Va}G_{Ni:Va}^0 + RT \left[\sum a \sum (y \ln y)_{Cr,Fe,Ni,Va} \right] / \sum a + \\
& y_{Cr}y_{Fe}y_{Va}L_{Cr,Fe:Va} + y_{Cr}y_{Ni}y_{Va}L_{Cr,Ni:Va} + y_{Fe}y_{Ni}y_{Va}L_{Fe,Ni:Va} + \\
& y_{Cr}y_{Fe}y_{Ni}y_{Va}L_{Cr,Fe,Ni:Va} + RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau)
\end{aligned} \quad (47)$$

Onde o significado dos símbolos desta equação são equivalentes ao significado dos símbolos apresentados na eq.(46), mas relativos a fase austenita.

Tabela 6 - Descrição da fase austenita e seus parâmetro segundo TCFE.

Termo	Equação
$G_{Cr:Va}^0$	$G_{CRFCC} (SGTE)$
$G_{Fe:Va}^0$	$G_{FEFCC} (SGTE)$
$G_{Ni:Va}^0$	$GHSENI (SGTE)$
$L_{Cr,Fe:Va}$	$10833 - 7,477.T + 1410.(y_{Cr}y_{Va} - y_{Fe}y_{Va})$
$L_{Cr,Ni:Va}$	$8030 - 12,8801.T + (33080 - 16,0362.T).(y_{Cr}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})$
$L_{Fe,Ni:Va}$	$-12054,355 + 3,27413.T + (11082,13 - 4,45077.T).(y_{Fe}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va}) -$ $725,805174.(y_{Fe}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})^2$
$L_{Cr,Fe,Ni:Va}$	$16580 - 9,783.T$
T_C	$-1109.y_{Cr}y_{Va} - 201.y_{Fe}y_{Va} + 633.y_{Ni}y_{Va} - 3605y_{Cr}y_{Ni}y_{Va} +$ $y_{Fe}y_{Ni}y_{Va} \cdot [2133 - 682.(y_{Fe}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})]$
β	$-2,46y_{Cr}y_{Va} - 2,1y_{Fe}y_{Va} + 0,52y_{Ni}y_{Va} - 1,91y_{Cr}y_{Ni}y_{Va} +$ $y_{Fe}y_{Ni}y_{Va} \cdot [9,55 + 7,23.(y_{Fe}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va}) + 5,93.(y_{Fe}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})^2 +$ $6,18.(y_{Fe}y_{Va} - y_{Ni}y_{Va})^3]$

A fase austenita (Fig.29) possui termo magnético e é o estado de referência para o Ni. Ela apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC), mas também pode ser descrita pelo símbolo de Pearson $cF4$ e pelo símbolo de grupos espaciais $Fm - 3m$. Seus parâmetros de célula são $a = b = c = 0,3577 \text{ nm}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [36].

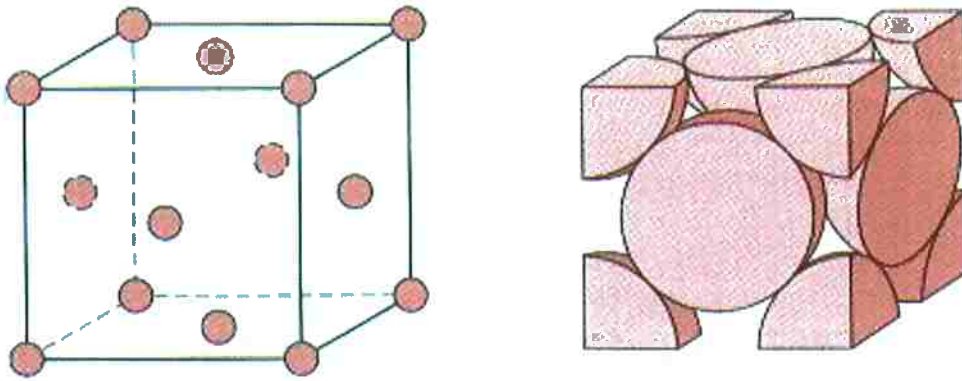


Figura 29 – Modelo da estrutura CFC[35].

3.3.4 A Fase Sigma

A fase sigma recebe a seguinte formulação de sub-reticulados para o sistema ternário Fe-Cr-Ni: $(Fe, Ni)_8(Cr)_4(Cr, Fe, Ni)_{18}$. Esta descrição possui três sub-reticulados distintos: o primeiro sub-reticulado pode ser ocupado por átomos de ferro e de níquel, o segundo somente por átomos de cromo e o terceiro comporta átomos dos três elementos. Há controvérsias quanto a esta designação[20,35].

A fase sigma é uma fase intermetálica com cinco tipos diferentes de sub-reticulados descritos pelas posições Wyckoff: $2a, 4f, 8i, 8i', 8j$ com números de coordenação 12, 15, 14, 12 e 14, respectivamente[20,35].

O esquema de Kasper[38] orienta a divisão dos elementos dentro da fase sigma. Os elementos que apresentam-se à esquerda do Mn na tabela periódica (Cr, Mo, V) ocupam prioritariamente o sub-reticulado com maior número de coordenação e os elementos que apresentam-se à direita do Mn na tabela periódica (Fe, Ni, Co) ocupam prioritariamente os sub-reticulados com menor número de coordenação. O comportamento é misto nos sub-reticulados com número de coordenação 14[38].

Esse comportamento pode ser correlacionado com o número de coordenação das estruturas de referência típicas destes elementos (CCC=14, CFC=12), justificando a tendência de ocupar sub-reticulados com estrutura próxima[37].

A escolha de como reduzir esses cinco tipos de sub-reticulados em três é a natureza da controvérsia[37]. A descrição da fase sigma considerada neste trabalho separa o sub-reticulado $4f$, de maior número de coordenação, para o Cr e o sub-reticulado $8i'$, que possui estrutura próxima ao arranjo CFC, para o Fe e o Ni, enquanto os outros três são anexados como um sub-reticulado de comportamento misto.

Uma outra descrição aceita é a descrição que une os sub-reticulados $2a$ e $8i'$ para o Fe e o Ni e deixa apenas os sub-reticulados $8i$ e $8j$ para o comportamento misto, reduzindo a formulação para $(Fe, Ni)_{10}(Cr)_4(Cr, Fe, Ni)_{16}$ [37].

A fase sigma (Fig.30) apresenta estrutura com símbolo de Pearson $tP30$ e símbolo de grupos espaciais $P4_2/mnm$. Seus parâmetros de célula são $a = b = 0,87966 \text{ nm}$ e $c = 0,45582 \text{ nm}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [36].

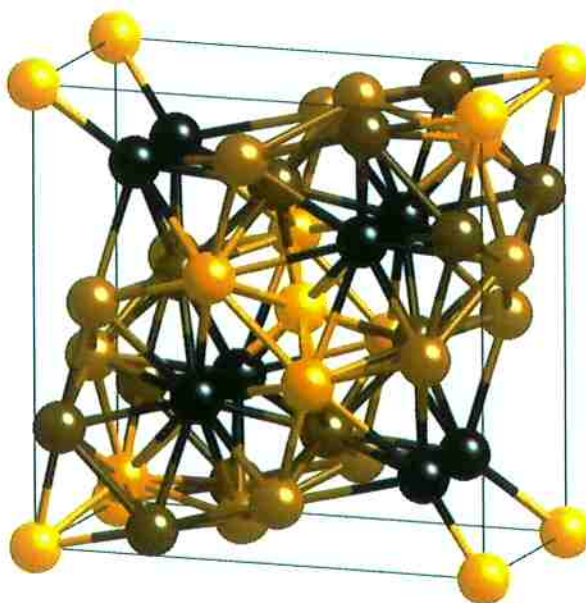


Figura 30 - Modelo da estrutura da fase sigma[39].

A equação para o cálculo da energia livre de Gibbs molar da fase sigma (G_{SIG}^M) está apresentada abaixo e os seus parâmetros, segundo o banco de dados TCFE, estão descritos na tabela 7.

$$G_{SIG}^M = y_{Fe}^{(1)} y_{Cr}^{(2)} y_{Cr}^{(3)} G_{Fe:Cr:Cr}^0 + y_{Ni}^{(1)} y_{Cr}^{(2)} y_{Cr}^{(3)} G_{Ni:Cr:Cr}^0 + y_{Fe}^{(1)} y_{Cr}^{(2)} y_{Fe}^{(3)} G_{Fe:Cr:Fe}^0 + y_{Ni}^{(1)} y_{Cr}^{(2)} y_{Fe}^{(3)} G_{Ni:Cr:Fe}^0 + y_{Fe}^{(1)} y_{Cr}^{(2)} y_{Ni}^{(3)} G_{Fe:Cr:Ni}^0 + y_{Ni}^{(1)} y_{Cr}^{(2)} y_{Ni}^{(3)} G_{Ni:Cr:Ni}^0 + RT \left[\sum a \sum (y \ln y)_{Cr,Fe,Ni} \right] / \sum a \quad (48)$$

Onde $G_{I:J:K}^0$ é a energia livre de referência do composto IJK no estado da fase sigma e os índices n nas frações de sítios dos elementos $y_I^{(n)}$ representam o sub-reticulado que está sendo referenciado. O composto Fe:Cr:Ni não é igual ao composto Ni:Cr:Fe porque esta equação considera a diferença entre os sub-reticulados segundo o esquema de Kasper, ou seja, a diferença entre sub-reticulados com comportamento ferrítico e com comportamento austenítico[20]. Esta equação não possui parâmetros de interação porque o THERMO-CALC® a considera suficiente para calcular a energia livre de Gibbs molar da fase sigma.

Tabela 7 – Descrição da fase sigma e seus parâmetros segundo TCFE.

Termo	Equação
$G_{Fe:Cr:Cr}^0$	$8. GFEFCC + 22. GHSECR + 92300 - 95,96. T \text{ (SGTE)}$
$G_{Ni:Cr:Cr}^0$	$8. GHSENI + 22. GHSECR + 221157 - 227. T \text{ (SGTE)}$
$G_{Fe:Cr:Fe}^0$	$8. GFEFCC + 4. GHSECR + 18. GHSEFE + 117300 - 95,96. T \text{ (SGTE)}$
$G_{Ni:Cr:Fe}^0$	$8. GHSENI + 4. GHSECR + 18. GHSEFE - 50000 \text{ (SGTE)}$
$G_{Fe:Cr:Ni}^0$	$8. GFEFCC + 4. GHSECR + 18. GNIBCC + 175400 \text{ (SGTE)}$
$G_{Ni:Cr:Ni}^0$	$8. GHSENI + 4. GHSECR + 18. GNIBCC + 175400 \text{ (SGTE)}$

3.4 A Regra de Scheil-Gulliver no THERMO-CALC®

Devido ao grande uso do modelo de Scheil-Gulliver pela sociedade científica, um módulo de acesso rápido está disponível no THERMO-CALC®. Este módulo foi utilizado no presente trabalho.

A simulação do processo de solidificação é feita passo a passo, com temperatura decrescente. Após um passo, a nova composição do líquido é assumida como a “composição local da liga” para executar o passo seguinte.

A sequência de evolução do processo de solidificação em termos computacionais (Fig.31) é:

- a) o processo inicia na temperatura liquidus T_1 da liga de composição X_1 ;
- b) a temperatura é decrescida até T_2 (o usuário escolhe a extensão do passo) e um novo equilíbrio é calculado, gerando a fração de fase sólida e a fração de fase líquida com composição X_2 ;
- c) A composição da liga é igualada a X_2 pelo sistema. Esta operação traduz que o sistema ignora a fase sólida formada previamente e sua composição permanecerá inalterada;
- d) A simulação segue até que o critério de parada seja atingido, o qual fica a critério do usuário, podendo ser ou temperatura ou fração de líquido para interromper a interação.

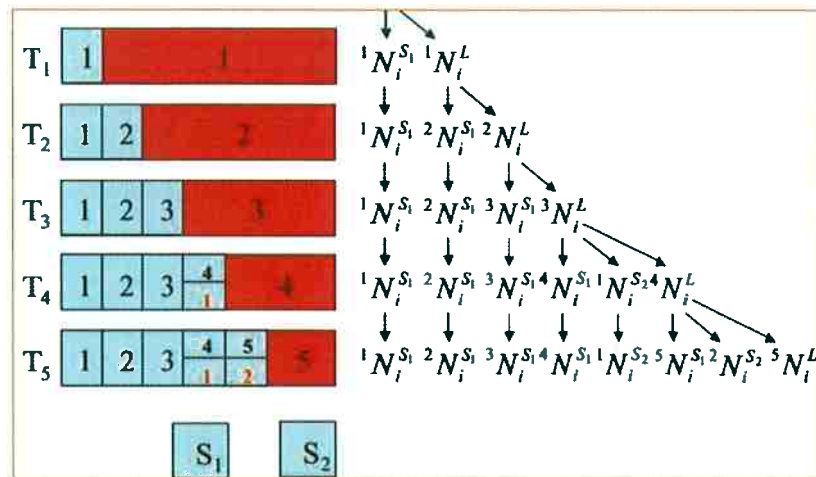


Figura 31 – Esquema da sequência de evolução do módulo de acesso rápido da regra de Scheil no THERMO-CALC®. S₁ e S₂: fases sólidas, N_i : fração do componente i no passo n [40].

Este módulo do programa pode trabalhar com duas ou mais fases sólidas precipitando ao mesmo tempo. Caso um equilíbrio eutético seja atingido, a composição da fase líquida seguirá o “vale eutético” e caso um equilíbrio peritético seja atingido, a fase sólida instável é retirada do equilíbrio local da interface líquida[40].

É importante ressaltar que este é um módulo de acesso rápido desenvolvido no THERMO-CALC®, o que não limita o usuário em montar seus próprios módulos com as ferramentas disponíveis no programa.

4 Resultados e Discussão

A primeira parte desta seção apresentará uma comparação entre os diagramas binários calculados pelo THERMO-CALC[®] e os diagramas binários existentes na literatura. Algumas seções isotérmicas do ternário Fe-Cr-Ni também serão apresentadas da mesma forma. O intuito desta comparação é discutir a qualidade do cálculo do THERMO-CALC[®] quando o sistema ternário Fe-Cr-Ni é acessado dentro do banco de dados TCFE.

A segunda e a terceira parte desta seção apresentarão os resultados do cálculo das frações das fases sólidas para as condições de equilíbrio (Regra das Alavancas) e para as condições de não-equilíbrio (Regra de Scheil). Estas quantidades serão comparadas com as quantidades calculadas pelos diagramas de Schaeffler, DeLong e Siewert. Os modos dos caminhos de solidificação serão apresentados comparativamente com o critério proposto por Nayal e Beech[41].

4.1 Verificação da Base de Dados

Foi visto na seção 2.2.6 que os métodos de extrapolação utilizam as propriedades dos sistemas binários para prever o comportamento do sistema ternário. Os diagramas binários Fe-Cr, Fe-Ni e Cr-Ni foram calculados utilizando o THERMO-CALC[®] e a comparação com os diagramas binários disponíveis na literatura é apresentada nas figuras 32, 33 e 34, respectivamente.

Existe uma boa congruência entre os binários no que diz respeito aos limites dos campos das fases e aos pontos de transformações univariantes (eutético, peritético e eutetóide). No entanto, é importante notar que os parâmetros fornecidos pelo banco de dados TCFE do THERMO-CALC[®] calculam, para o cromo puro, uma

temperatura de fusão mais elevada que a analisada experimentalmente. Outro ponto importante é a diferenças entre coeficientes de partição, calculados e experimentais, da região rica em Cr do binário Fe-Cr, discrepância que é refletida nas linhas liquidus e solidus do binário.

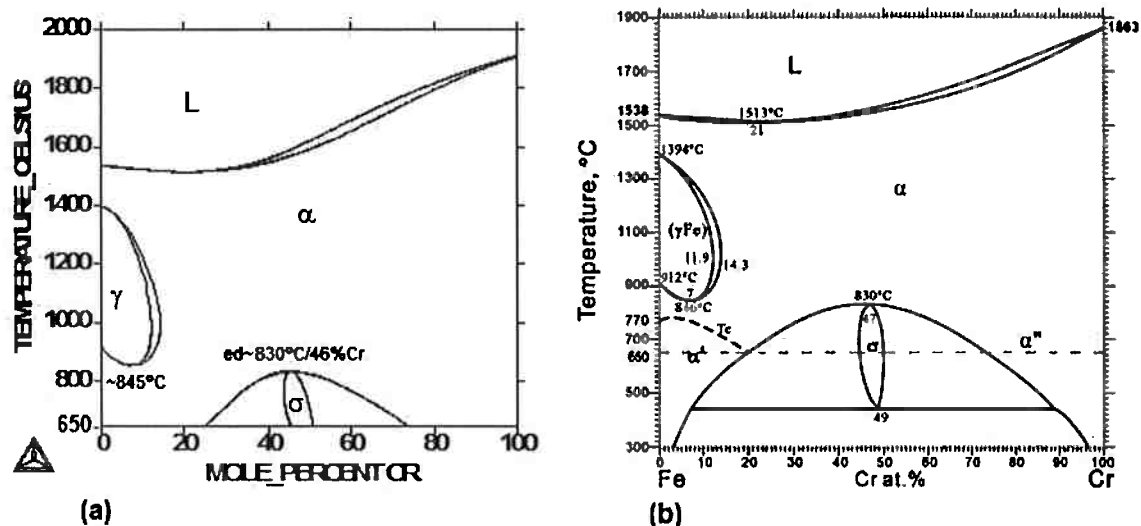


Figura 32 - Comparação do diagrama binário Fe-Cr. (a) Diagrama binário Fe-Cr calculado pelo THERMO-CALC®, (b) Diagrama binário Fe-Cr experimental[17]. Linha tracejada: limite de comparação

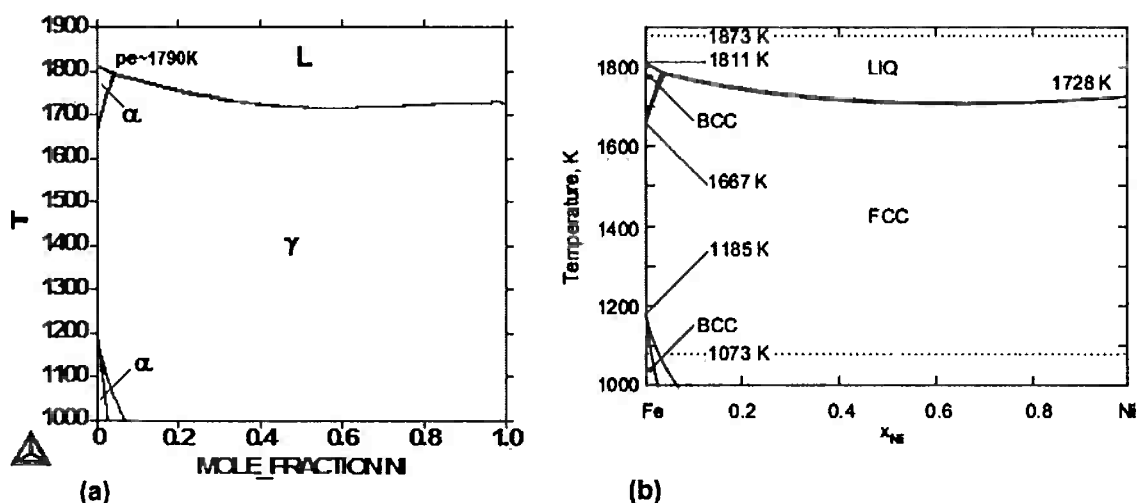


Figura 33 - Comparação do diagrama binário Fe-Ni. (a) Diagrama binário Fe-Ni calculado pelo THERMO-CALC®, (b) Diagrama binário Fe-Ni experimental[25].

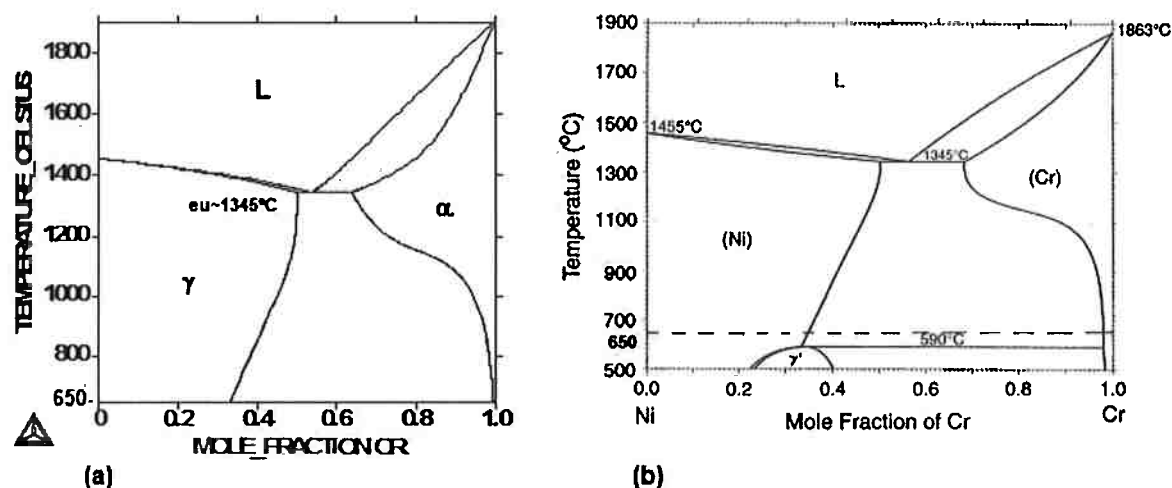


Figura 34 – Comparação do diagrama binário Cr-Ni. (a) Diagrama binário Cr-Ni calculado pelo THERMO-CALC®, (b) Diagrama binário Cr-Ni experimental[26,27]. Linha tracejada: limite da comparação

A avaliação destas diferenças é importante para uma análise crítica e específica dos resultados calculados pelo THERMO-CALC®, porém, quando são considerados os limites de trabalho do banco de dados TCFE (%m: 20Ni, 30Cr)[33], a qualidade dos resultados fornecidos supera as expectativas.

A verificação final da qualidade da base de dados depende da comparação entre as seções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni calculadas pelo THERMO-CALC® e as seções isotérmicas experimentais. Estas comparações foram feitas para as seções isotérmicas a 550°C, 650°C, 1000°C e 1200°C e são apresentadas na sequência das figuras 35-40. As seções isotérmicas calculadas apresentam uma mudança de eixos em relação as isotermas experimentais (%m de Cr ao invés de %m de Fe), mas esta mudança é graficamente válida e as seções podem ser diretamente comparadas.

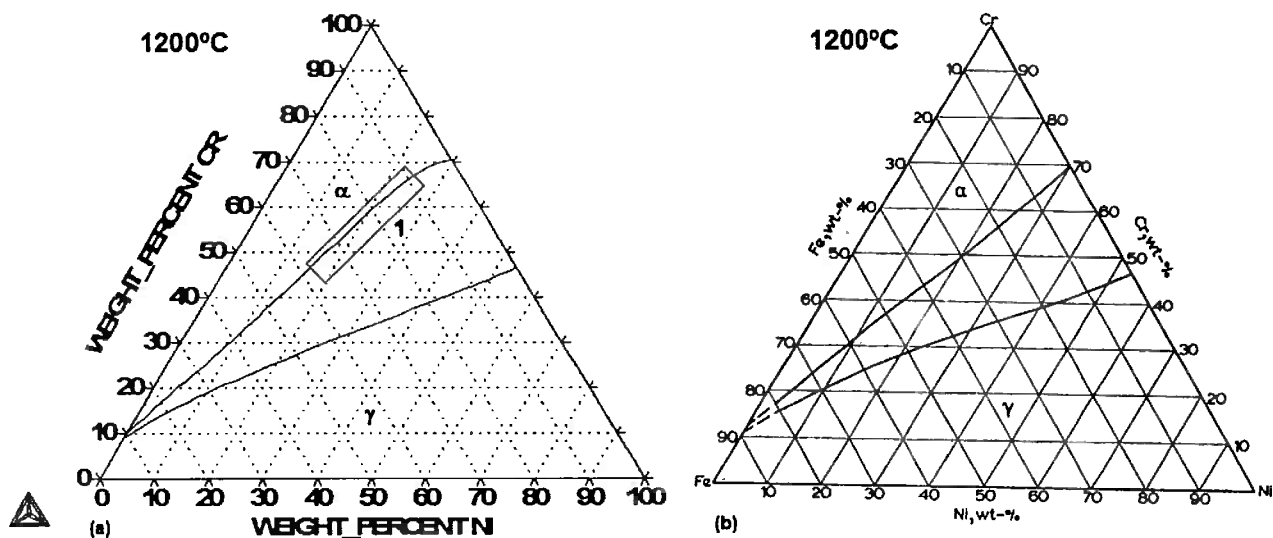


Figura 35 - Comparação entre as seções isotermas a 1200°C. (a) Seção isoterma calculada pelo THERMO-CALC®, (b) Seção isoterma experimental[18]

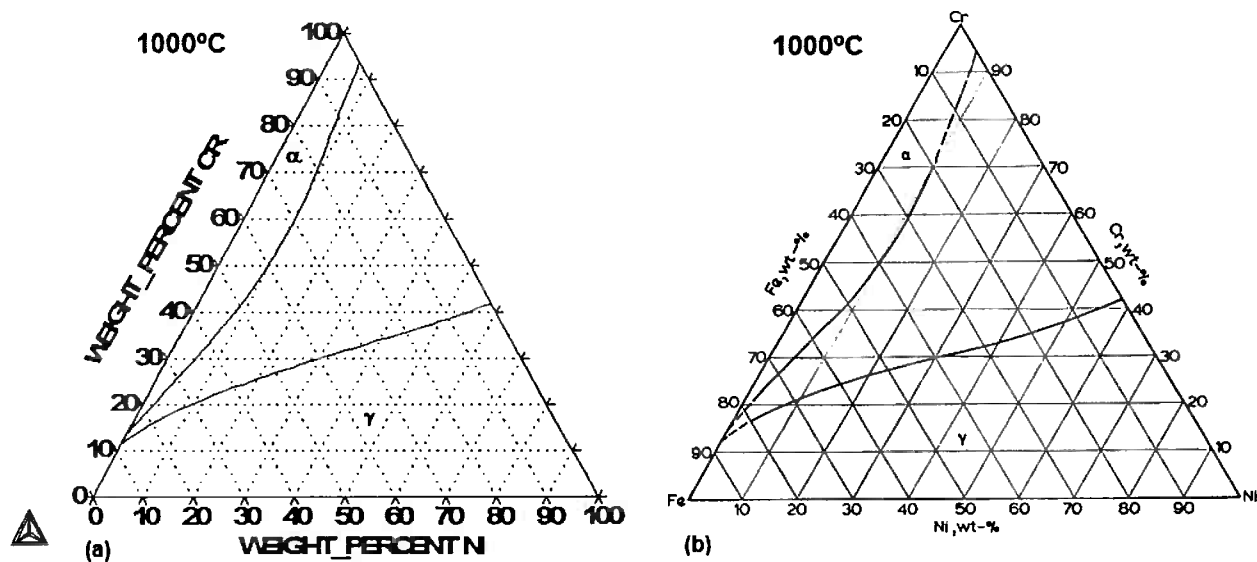


Figura 36 - Comparação entre as seções isotermas a 1000°C. (a) Seção isoterma calculada pelo THERMO-CALC®, (b) Seção isoterma experimental[18]

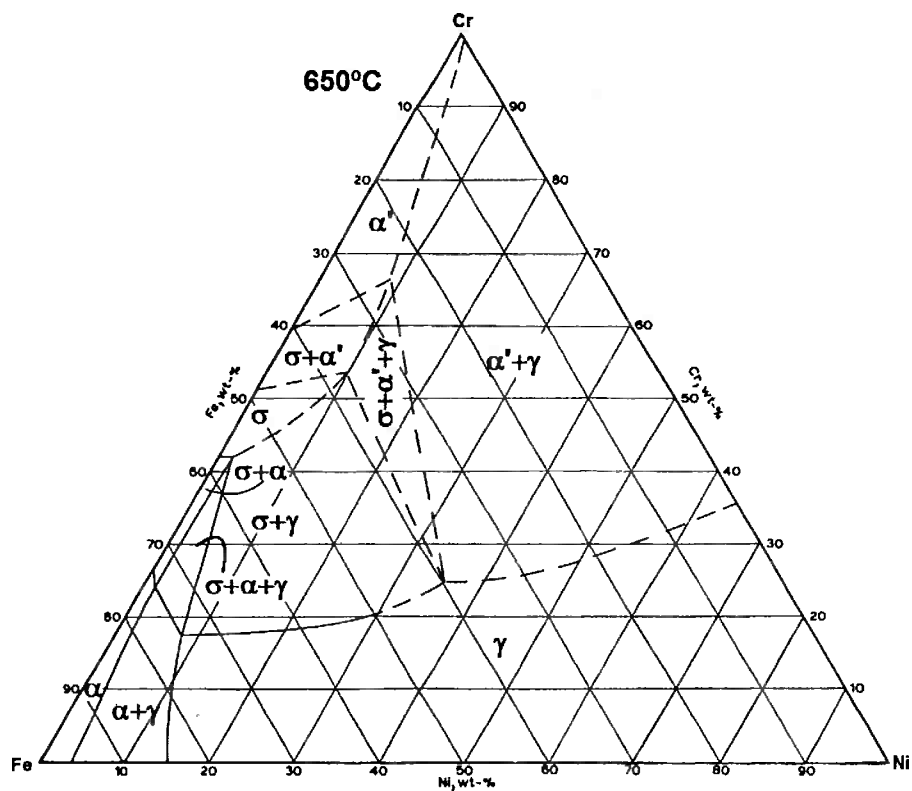


Figura 37 - Seção isoterma a 650°C experimental[18]

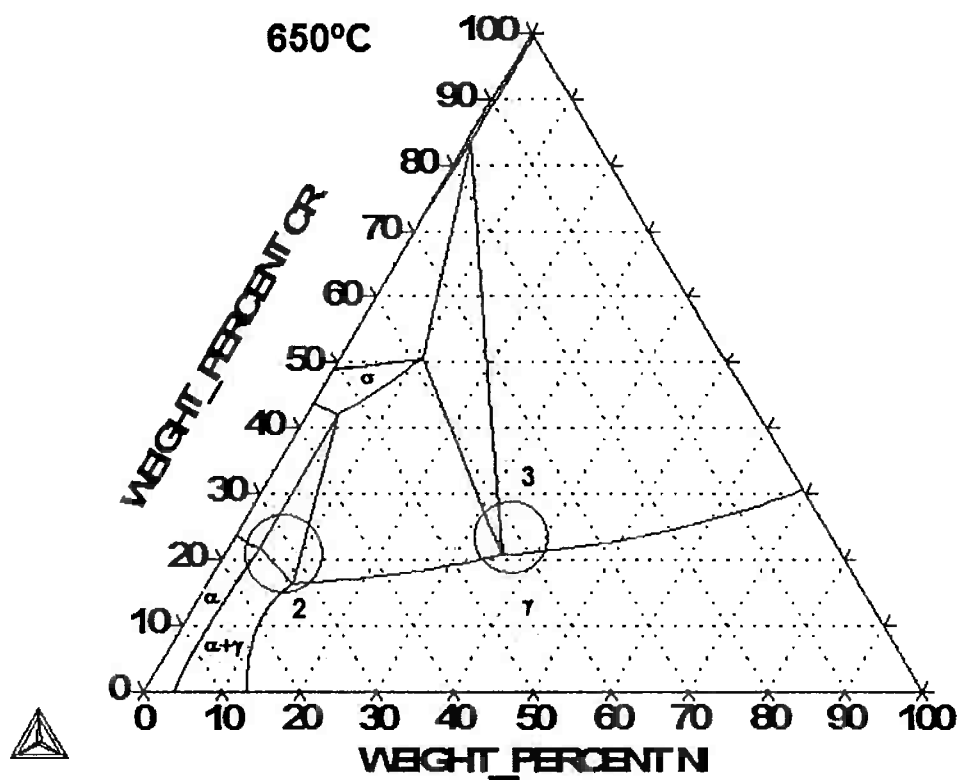


Figura 38 - Seção isoterma a 650°C calculada pelo THERMO-CALC®

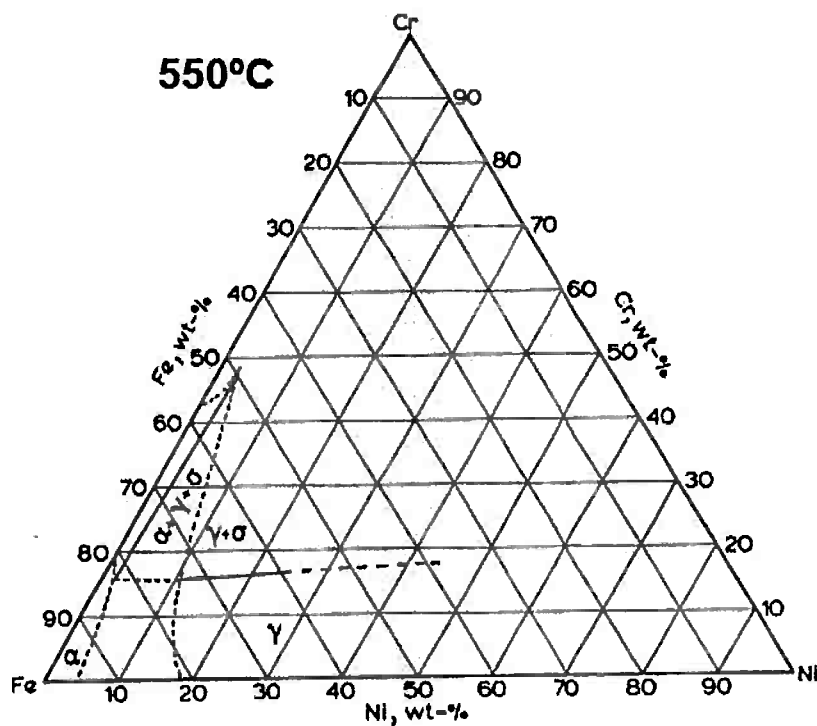


Figura 39 – Seção isoterma a 550°C experimental[18]

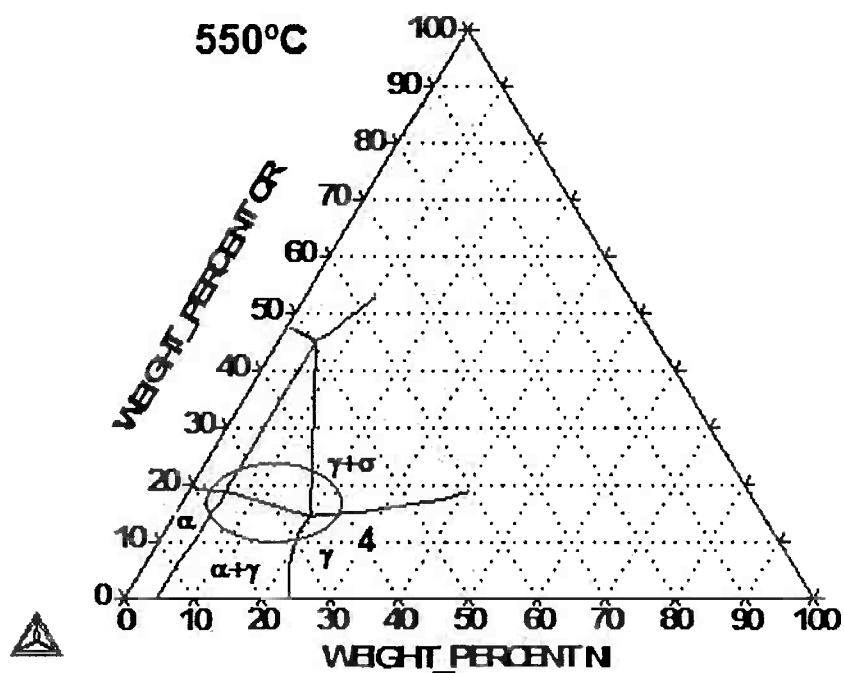


Figura 40 – Seção isoterma a 550°C calculada pelo THERMO-CALC®

As seções isotérmicas calculadas pelo THERMO-CALC[®] possuem boa precisão, na região rica em ferro do ternário, em relação aos resultados experimentais, mas alguns pontos merecem destaque:

- a) a isoterma a 1200°C calculada pelo programa apresenta um desvio no equilíbrio entre os campos α e $\alpha + \gamma$ em relação ao resultado experimental. Este desvio é mostrado pela área (1) da figura 35(a);
- b) a isoterma a 650°C calculada pelo programa apresenta equilíbrio entre os campos $\alpha + \gamma$ e $\alpha + \gamma + \sigma$ mais elevado em relação ao percentual em massa de níquel, como pode ser visto na área (2) da figura 38;
- c) também a 650°C há o ponto de transição entre os campos γ , $\gamma + \sigma$ e $\gamma + \sigma + \alpha'$ (α' é a ferrita rica em cromo) que está mais elevado em relação ao percentual mássico de ferro do que a estimativa feita através dos resultados experimentais. Esta análise está destacada pela área (3) da figura 38;
- d) a isoterma a 550°C calculada pelo programa mostra que os campos de estabilidade $\alpha + \gamma$ e $\alpha + \gamma + \sigma$ são mais extensos do que a estimativa feita através de resultados experimentais, como pode ser visto na área (4) da figura 40;
- e) a verificação da validade da seção a 550°C foi limitada a composições onde $Fe(\%m) \geq 60\%$, pois abaixo deste valor é necessário confiar em extrapolações feitas a partir dos resultados experimentais.

Apesar destes pequenos desvios, fica evidente que o THERMO-CALC[®], através da base de dados do TCFE, reproduz bem o sistema ternário Fe-Cr-Ni na região dos aços inoxidáveis (região rica em ferro) e até supera a expectativa quanto a qualidade da reprodução acima da limitação do banco de dados (%m: 30Cr-20Ni).

Como foi mencionado na introdução da seção 3, para calcular as frações das fases sólidas nas condições de equilíbrio, o limite de confiabilidade do sistema ternário calculado pelo THERMO-CALC[®] é de 550°C ou 650°C, dependendo das composições analisadas. A justificativa para a existência deste limite é a falta de dados experimentais suficientes para validar a simulação abaixo destas temperaturas[18]. Portanto, foi assumido, para as condições de equilíbrio, que nada além acontece abaixo do limite de confiabilidade e as frações calculadas são as

frações das fases sólidas a temperatura ambiente, após o processo de solidificação, segundo a regra das alavancas.

4.2 Cálculo da Fração de Ferrita Delta e Determinação do Modo de Solidificação através da Termodinâmica Computacional

As composições escolhidas para verificar a fração em massa de ferrita calculada segundo as condições de equilíbrio e a fração em massa prevista pelos diagramas de Schaeffler, DeLong e Siewert são apresentadas na figura 41:

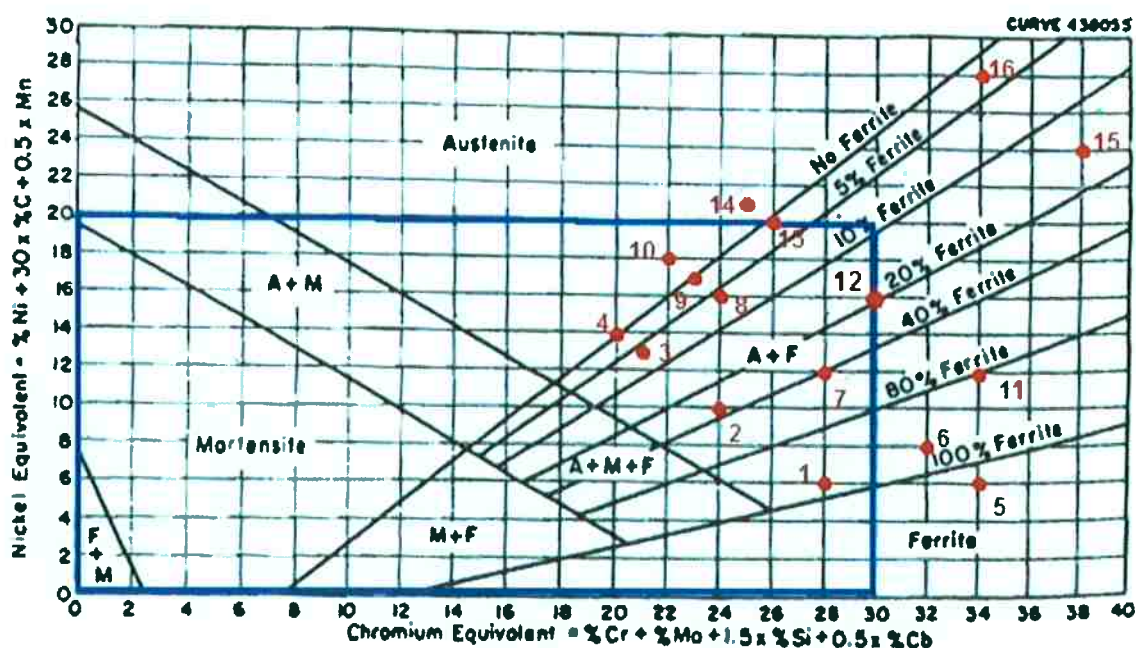


Figura 41 – Diagrama de Schaeffler mostrando as composições escolhidas. Pontos: composições escolhidas, números: referência das composições, linha azul: limite de trabalho indicado pelo banco de dados TCFE.

Esta distribuição foi escolhida porque ela avalia os resultados do THERMO-CALC® para um espectro de composições sobre o qual o campo bifásico $\alpha + \gamma$ dos diagramas empíricos está descrito[3,4].

Para analisar os resultados do THERMO-CALC® na solidificação segundo as condições de equilíbrio, foram traçadas curvas da fração em massa das fases sólidas em função da temperatura. Algumas destas curvas são mostradas nas figuras 42-44:

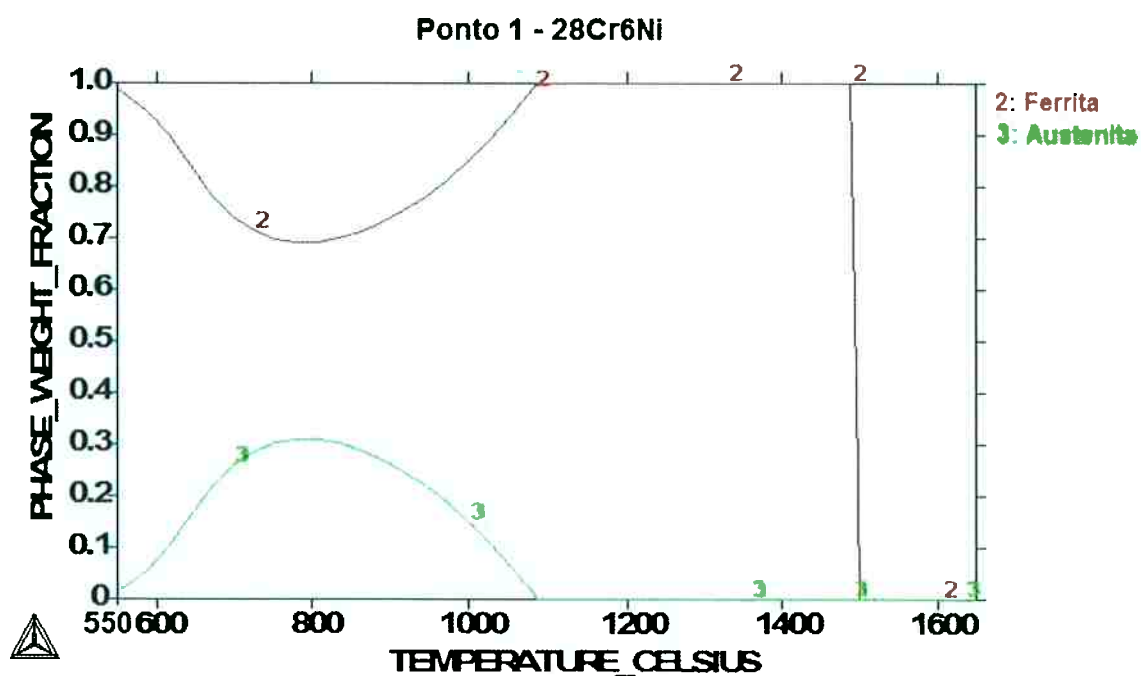


Figura 42 - Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 1.

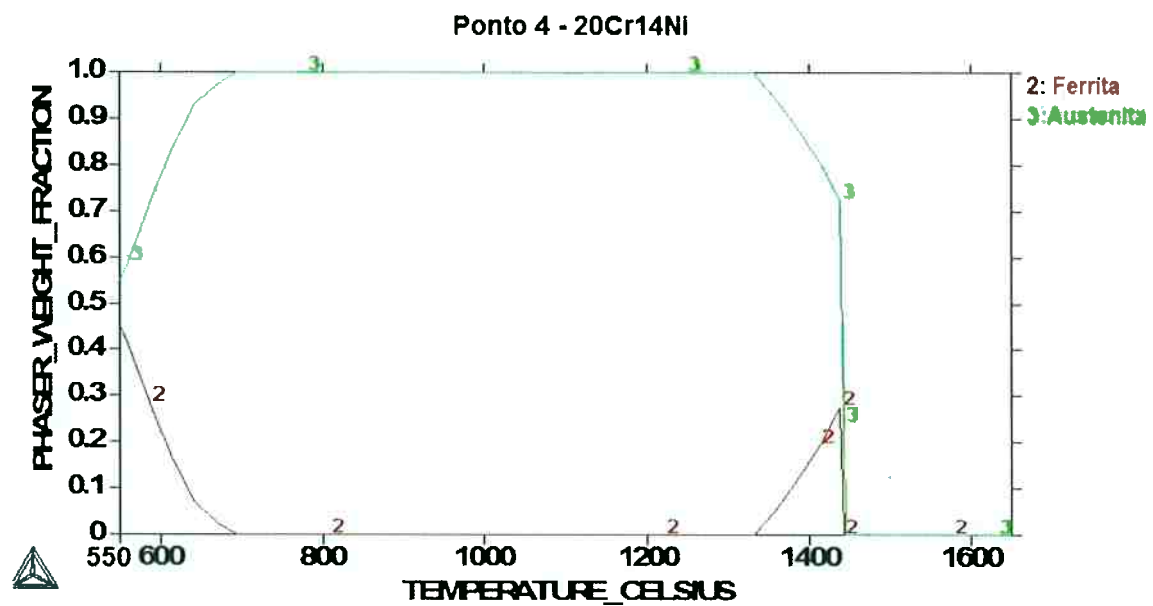


Figura 43 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 4.

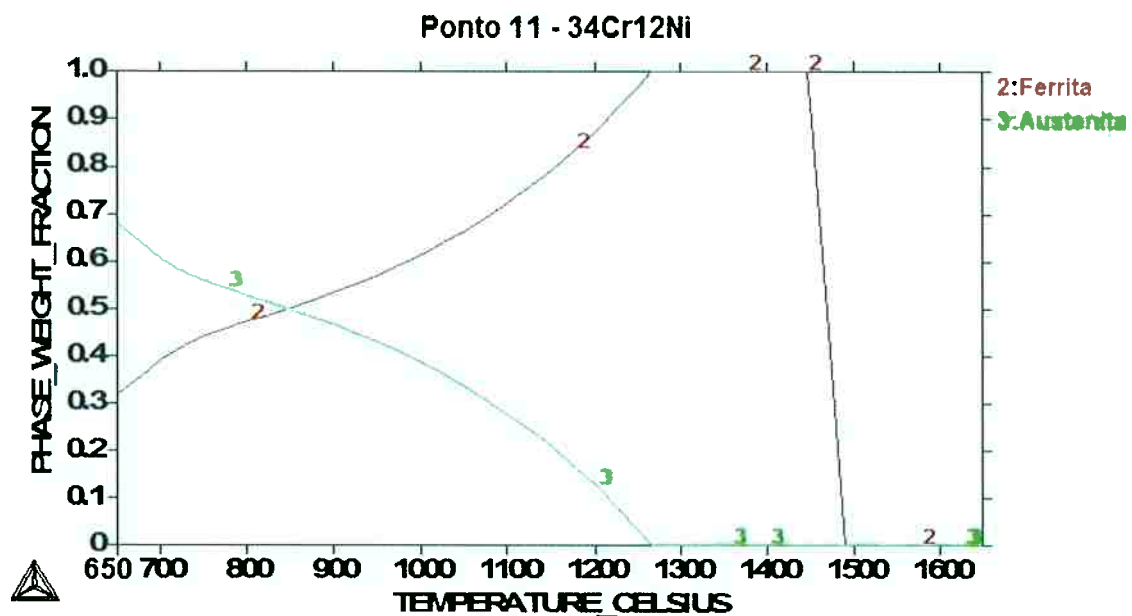


Figura 44 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de equilíbrio. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 11.

Estas curvas demonstram o que aconteceria em um processo de solidificação quando houvesse tempo suficiente para que o equilíbrio metaestável (a fase sigma

foi excluída do equilíbrio) fosse atingido. Todavia, este processo de solidificação é irreal, mas os dados fornecidos pela simulação deste podem ser utilizados para comparação com os diagramas empíricos.

A figura 42 descreve a solidificação nas condições de equilíbrio de um aço inoxidável com composição $Cr_{eq} = 28$ e $Ni_{eq} = 6$. Pode-se notar que a solidificação ocorre com formação de ferrita, porém, abaixo de 1100°C, já no estado sólido, a fase austenita começa a ficar termodinamicamente estável e ocorre a sua precipitação na ferrita.

A figura 43 descreve a solidificação nas condições de equilíbrio de um aço inoxidável com composição $Cr_{eq} = 24$ e $Ni_{eq} = 10$. Nesta curva, nota-se que a austenita é a primeira fase a precipitar, mas antes que a solidificação termine, a ferrita precipita entre os braços de dendrita da fase austenita, e esta precipitação é caracterizada na figura 43 pelo pico na curva de fração de ferrita no intervalo de solidificação. A solidificação termina em um campo de estabilidade bifásico, mas ao decorrer do processo ocorre precipitação de austenita na ferrita interdendritica até que o aço torne-se totalmente austenítico, o que pode ser visto na figura 43 pelo decréscimo após o pico na curva da fração de ferrita.

A figura 44 descreve a solidificação nas condições de equilíbrio de um aço inoxidável com composição $Cr_{eq} = 34$ e $Ni_{eq} = 12$. Como no caso mostrado na figura 42, a solidificação ocorre com formação de ferrita e no transcorrer do processo, quando se encontra no estado sólido, a austenita precipita na fase ferrita. No entanto, é importante notar que, para o caso mostrado na figura 42, abaixo de 800°C a ferrita começa a precipitar novamente, o que não ocorre na figura 44. Esta comparação mostra que o cálculo da fração de ferrita, após o término de um processo de solidificação que ocorreu segundo as condições de equilíbrio, pode fornecer uma leitura errônea sobre qual é o modo de solidificação, e portanto, estes modos de solidificação precisam ser avaliados.

Para analisar os resultados do THERMO-CALC[®] na solidificação segundo as condições de não-equilíbrio, foram traçadas curvas das frações em massa das fases sólidas em função da temperatura. Algumas destas curvas são mostradas nas figuras 45-47.

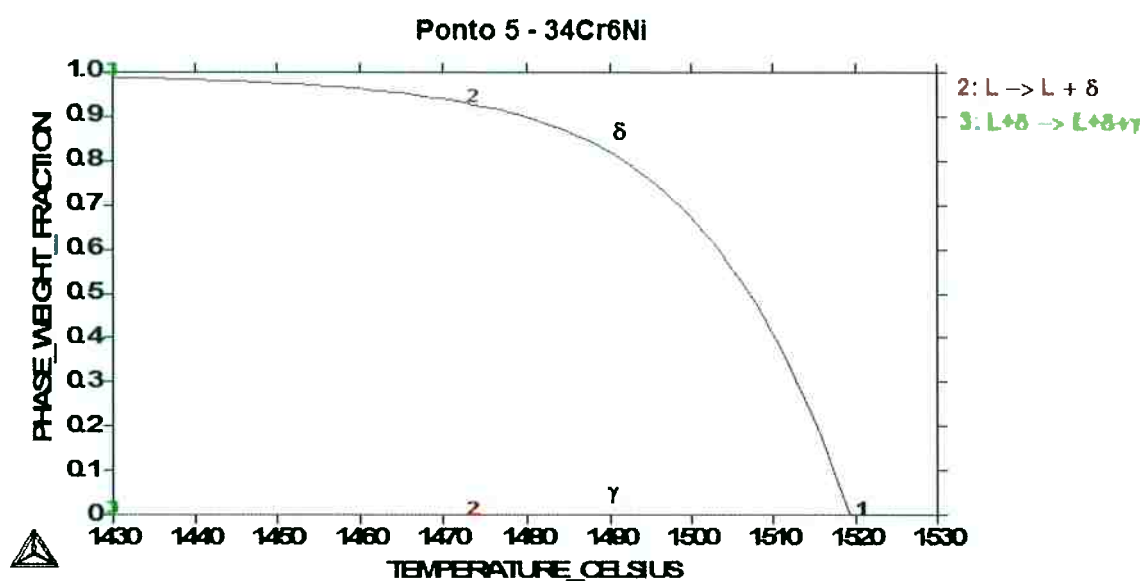


Figura 45 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de não-equilíbrio. δ : curva da ferrita, γ : curva da austenita. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 5.

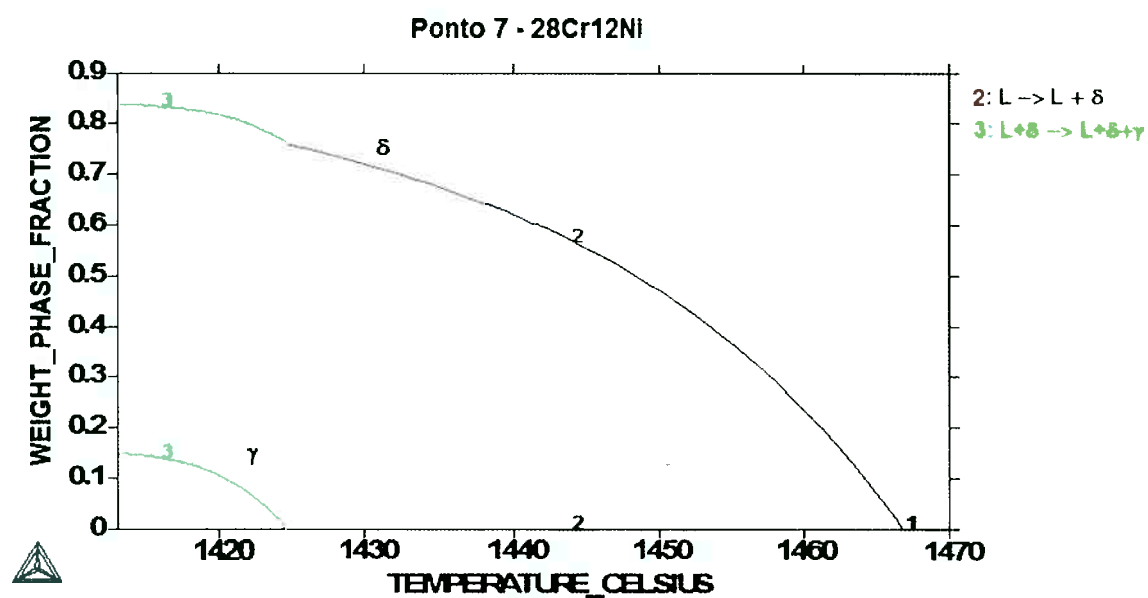


Figura 46 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de não-equilíbrio. δ : curva da ferrita, γ : curva da austenita. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 7.

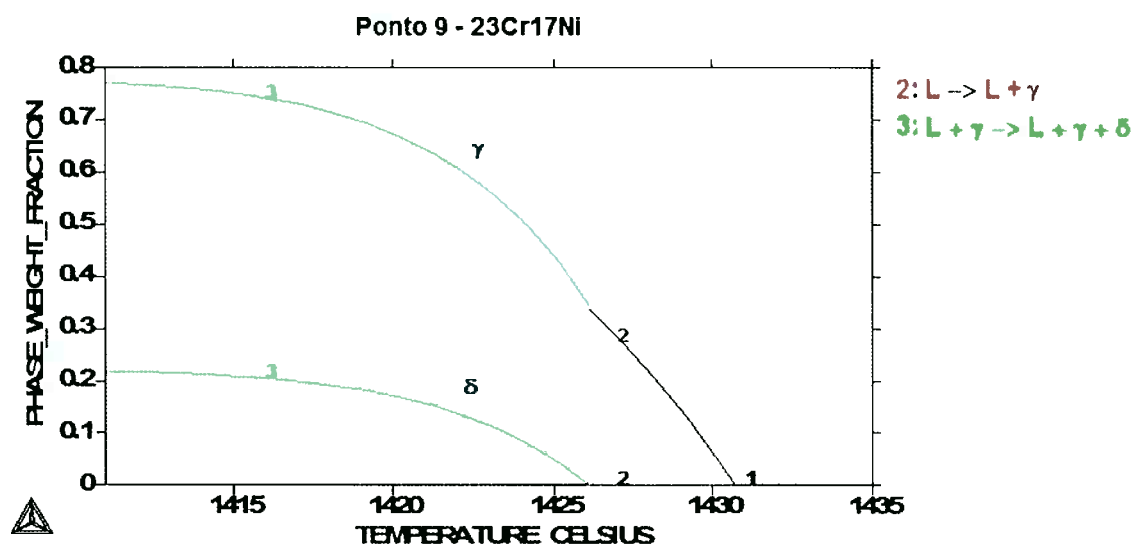


Figura 47 – Curva da fração em massa das fases sólidas X temperatura, nas condições de não-equilíbrio. δ : curva da ferrita, γ : curva da austenita. Calculada no THERMO-CALC® para o ponto 9.

As curvas 45-47 descrevem as frações das fases ao longo do processo de solidificação, mas o THERMO-CALC® destaca um dado adicional: a temperatura inicial de precipitação da fase que não foi a primeira a precipitar. Este dado é destacado através da mudança de cor na curva. Outro ponto importante é que estas figuras não mostram a evolução da fração da fase líquida durante a solidificação e portanto, a soma das curvas só é igual a unidade no final da solidificação.

A figura 45 descreve a solidificação nas condições de não-equilíbrio regidas pela regra de Scheil de um aço inoxidável com composição $Cr_{eq} = 34$ e $Ni_{eq} = 6$. A ferrita precipita até o final da solidificação e o líquido restante precipita com a composição do ponto invariante.

As figuras 46 e 47, representam os processos de solidificação regidos pela regra de Scheil quando há a precipitação das duas fases antes do ponto invariante ser atingido. A figura 46 apresenta o processo de solidificação quando a ferrita é a primeira fase a se precipitar, enquanto que na figura 47 a austenita se precipita inicialmente.

Para determinar a fração de ferrita delta segundo os diagramas, foram utilizadas as equações deduzidas por Martorano, Padilha e Tavares[2] através da interpolação linear das linhas de iso-ferrita:

$$\text{Schaeffler: Ferrita (\%)} = a \cdot \left(\frac{Ni_{eq} + 2}{Cr_{eq} - 5,4} \right) + b \quad (49.a)$$

$$\text{DeLong e Siewert: Ferrita(\%)} = \frac{Ni_{eq} - (a_1 + a_2 \cdot Cr_{eq})}{b_1 + b_2 \cdot Cr_{eq}} \quad (49.b)$$

Onde a , b , a_1 , a_2 , b_1 e b_2 são as constantes determinadas através do estudo para cada intervalo entre duas linhas de iso-ferrita dos respectivos diagramas. Estas equações, assim como os respectivos diagramas, fornecem a fração em volume de ferrita delta ($\%vol$). No presente trabalho, foi assumido que as densidades das fases ferrita e austenita são suficientemente próximas ($\rho_{fer}/\rho_{aus} \cong 1$) para todo espectro de composições e portanto as equações fornecem a fração em massa de ferrita delta ($\%vol \cong \%m$).

As frações de ferrita para as condições de equilíbrio e não-equilíbrio foram calculadas no THERMO-CALC[®] com o uso dos módulos POLY e SCHEIL, respectivamente.

As frações de ferrita delta nos aços inoxidáveis representados pela distribuição escolhida, previstas pelos diagramas empíricos, e as frações de ferrita calculadas à temperatura ambiente através do THERMO-CALC[®] nas condições de equilíbrio, são apresentadas na tabela 8. O símbolo N na tabela 8 representa que não é possível determinar a fração de ferrita delta, pois seria necessário extrapolar as eqs. (49.a) e (49.b) para além do espectro de composições no qual elas foram deduzidas.

Tabela 8 – Fração de ferrita delta prevista pelos diagramas empíricos e fração de ferrita delta calculada nas condições de equilíbrio e de não-equilíbrio à temperatura ambiente.

Ponto	Comp. (%m)	Fração de ferrita delta prevista (%m)			Fração de ferrita (%m)	
		Schaeffler	DeLong	Siewert	Equilíbrio	Não-Equilíbrio
1	28Cr-6Ni	95,90	N	N	98,62	98,51
2	24Cr-10Ni	35,20	N	N	72,83	87,75
3	21Cr-13Ni	6,60	10,12	8,60	52,36	53,51
4	20Cr-14Ni	0	3,84	2,93	45,24	22,84
5	34Cr-6Ni	100	N	N	96,65	99,00
6	32Cr-8Ni	93,24	N	N	85,27	97,92
7	28Cr-12Ni	40,15	N	N	62,35	84,04
8	24Cr-16Ni	6,35	12,37	9,46	38,97	41,93
9	23Cr-17Ni	0,58	6,69	4,00	32,99	21,77
10	22Cr-18Ni	0	0,92	0,68	26,93	10,19
11	34Cr-12Ni	78,66	N	N	32,03	89,20
12	30Cr-16Ni	19,60	N	N	20,45	68,01
13	26Cr-20Ni	1,22	9,12	4,51	11,55	19,63
14	25Cr-21Ni	0	3,53	1,57	9,51	9,99
15	38Cr-24Ni	15,36	N	N	28,63	52,61
16	34Cr-28Ni	2,28	N	N	21,38	20,19

É importante salientar que é preciso analisar estes resultados concomitantemente ao modo de solidificação. O modo de solidificação depende principalmente da composição química do aço inoxidável, que pode ser descrita através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} . Para determinar o modo de solidificação de um processo real, o critério de Nayal e Beech[41] estabelecido a partir das equações de Cr_{eq} e Ni_{eq} de Hammar e Svensson[42] foi utilizado:

$$Cr_{eq}/Ni_{eq} > 2,0 \quad - \quad \text{Modo A : } L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$$

Cr_{eq}/Ni_{eq} : 1,5 – 2,0 – *Modo B* : $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$

Cr_{eq}/Ni_{eq} : 1,38 – 1,5 – *Modo C* : $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$

Cr_{eq}/Ni_{eq} : < 1,38 – *Modo D* : $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$

Para determinar o modo de solidificação segundo as condições de equilíbrio e de não-equilíbrio, foram utilizadas as seções verticais do ternário Fe-Cr-Ni com composição fixa de ferro, mostradas nas figuras 48-51, e as curvas das frações em massa das fases sólidas em função da temperatura, como apresentado nas figuras 45-47, respectivamente. A tabela 9 apresenta comparativamente estes resultados.

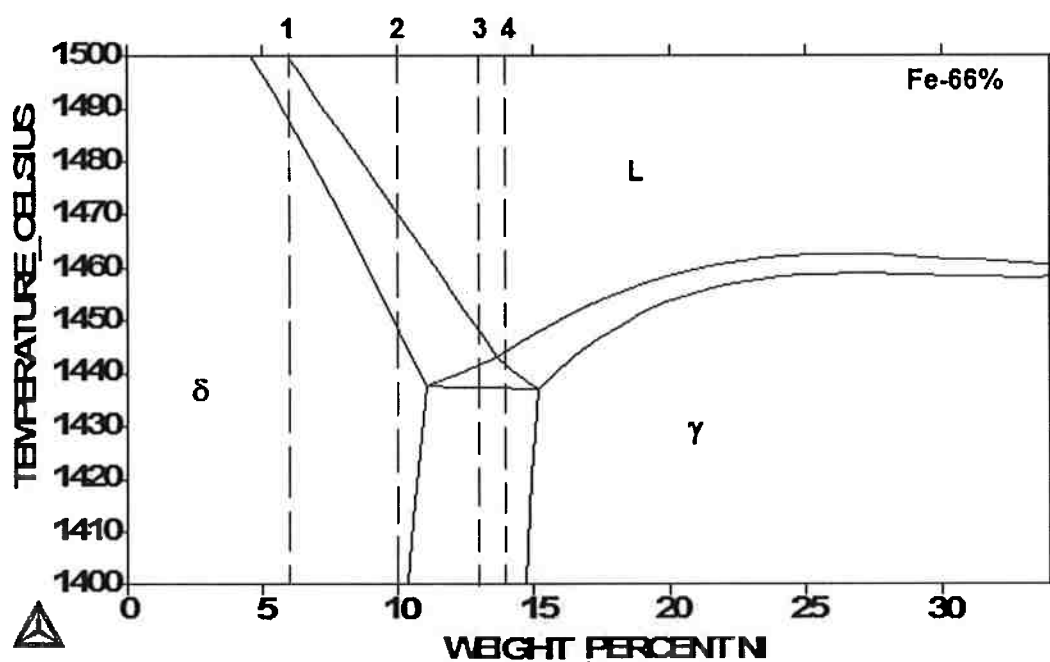


Figura 48 – Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-66% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Linhas tracejadas: modo de solidificação em condições de equilíbrio. Plotada no THERMO-CALC®.

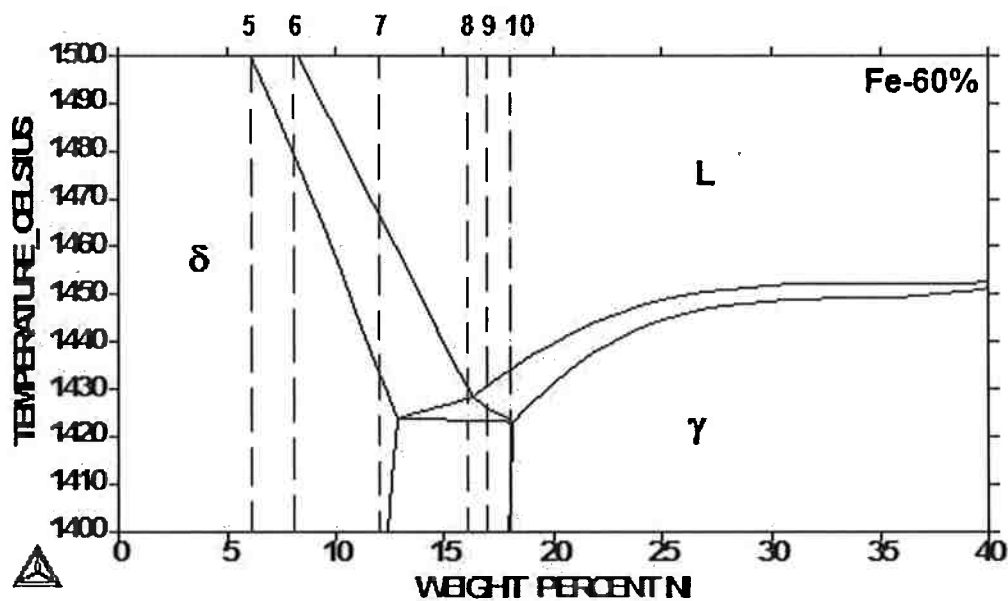


Figura 49 – Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-60% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Linhas tracejadas: modo de solidificação em condições de equilíbrio. Plotada no THERMO-CALC®.

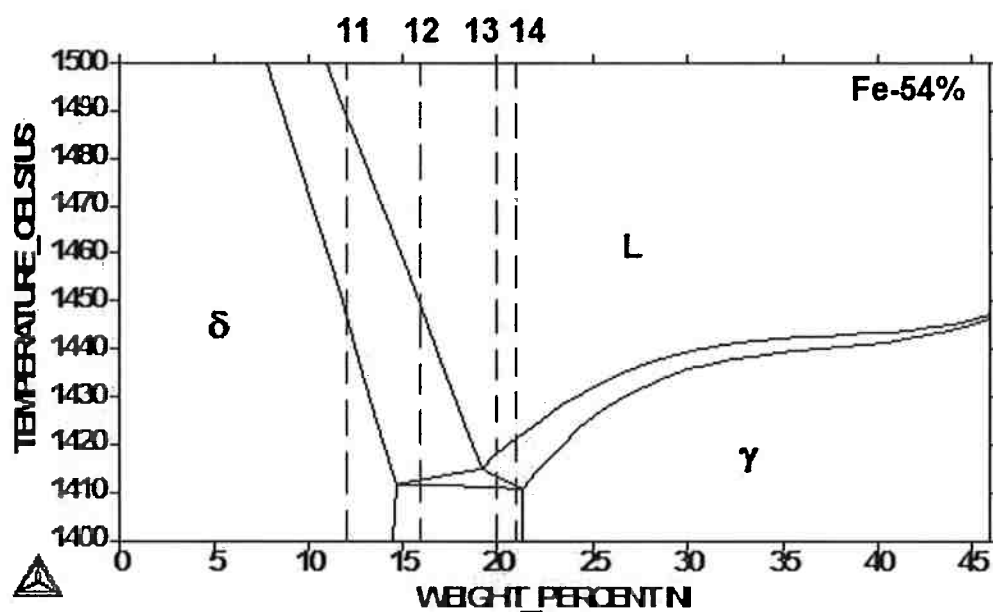


Figura 50 – Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-54% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Linhas tracejadas: modo de solidificação em condições de equilíbrio. Plotada no THERMO-CALC®.

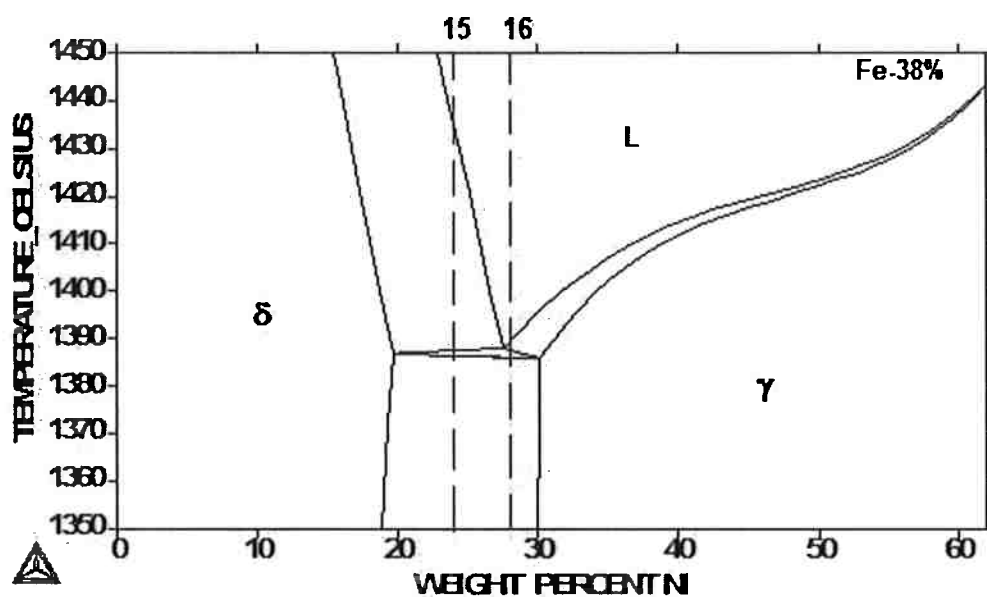


Figura 51 - Seção vertical do ternário Fe-Cr-Ni de composição Fe-38% e ampliada nas proximidades do equilíbrio entre as três fases. Linhas tracejadas: modo de solidificação em condições de equilíbrio. Plotada no THERMO-CALC®.

Tabela 9 - Comparação entre os modos de solidificação de um processo real e de um processo segundo as condições de equilíbrio e de não-equilíbrio.

Ponto	Composição (%m)	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação		
			Nayal - Beech	Equilíbrio	Não-Equilíbrio
1	28Cr-6Ni	4,67	A	A	B
2	24Cr-10Ni	2,40	A	A	B
3	21Cr-13Ni	1,62	B	B	B
4	20Cr-14Ni	1,43	C	C	C
5	34Cr-6Ni	5,67	A	A	B
6	32Cr-8Ni	4,00	A	A	B
7	28Cr-12Ni	2,33	A	A	B
8	24Cr-16Ni	1,50	B/C	B	B
9	23Cr-17Ni	1,35	D	C	C
10	22Cr-18Ni	1,22	D	C	C
11	34Cr-12Ni	2,83	A	A	B

Ponto	Composição (%m)	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação		
			Nayal - Beech	Equilíbrio	Não-Equilíbrio
12	30Cr-16Ni	1,87	B	B	B
13	26Cr-20Ni	1,30	D	C	C
14	25Cr-21Ni	1,19	D	C	C
15	38Cr-24Ni	1,58	B	B	B
16	34Cr-28Ni	1,21	D	C	C

Para facilitar a visualização da análise combinada e, conseqüentemente, a discussão, foi feita a dispersão da fração de ferrita em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} . Os resultados são mostrados nas figuras 52 e 53.

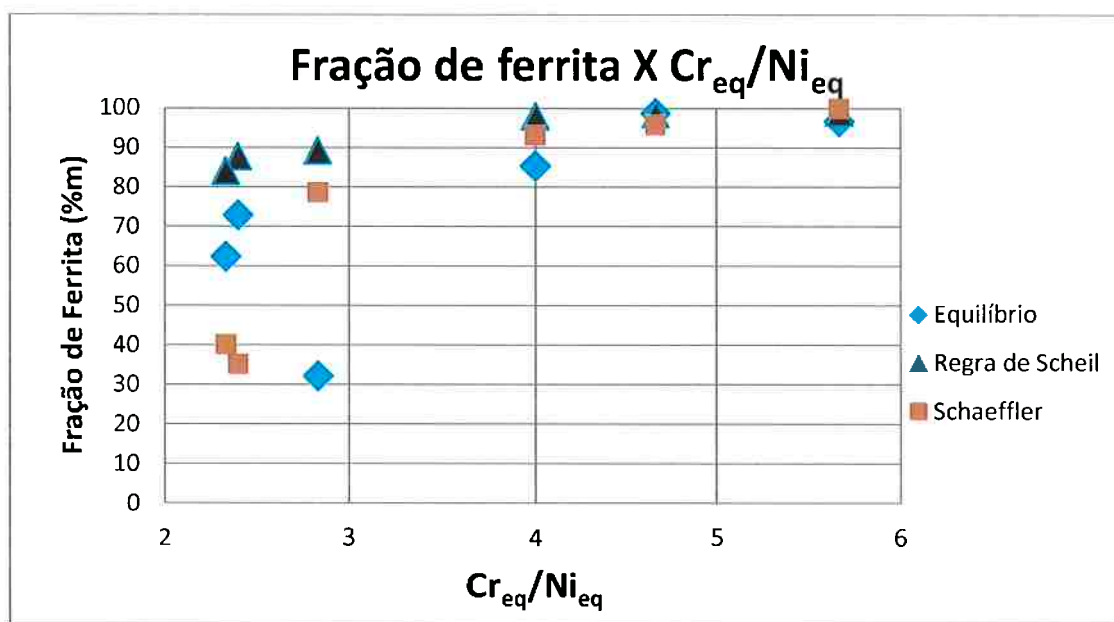


Figura 52 – Dispersão da fração de ferrita X Cr_{eq}/Ni_{eq} – Regra das Alavancas e Diagramas ($Cr_{eq}/Ni_{eq} > 2,00$).

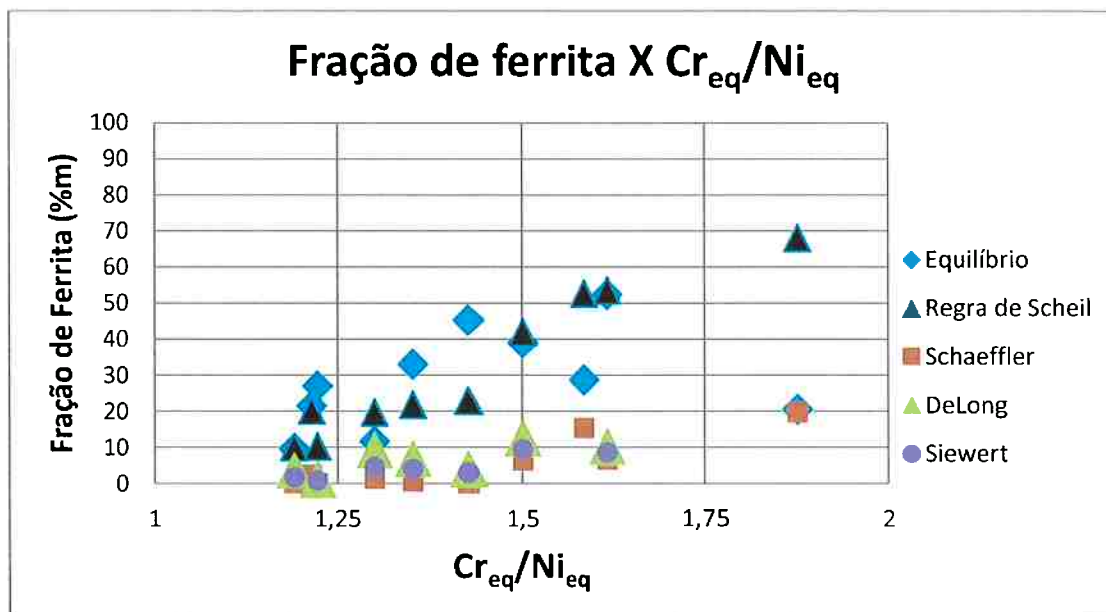


Figura 53 - Dispersão da fração de ferrita X Cr_{eq}/Ni_{eq} - Regra das Alavancas e Diagramas ($Cr_{eq}/Ni_{eq} < 2,00$).

A figura 52 apresenta os pontos da distribuição com relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} \geq 2,00$. Pela tabela 9, todos estes pontos possuem modo de solidificação ferrítico (modo A) nas condições de equilíbrio, e portanto, estão condizentes com o critério de Nayal e Beech.

Dentre os pontos da distribuição da figura 52, aqueles com valores de $Cr_{eq}/Ni_{eq} \geq 4,67$ apresentam valores de fração de ferrita, tanto calculada nas condições de equilíbrio como prevista pelo diagrama de Schaeffler, acima de 90%. O mesmo não ocorre para os pontos da distribuição com relação Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 2,00 e 4,67, onde os valores de fração de ferrita calculado para as condições de equilíbrio oscila, tornando impossível uma correlação com o diagrama. Conforme as figuras 48-51, os pontos entre 2,00 e 4,67 possuem composições que os aproximam do campo bifásico $\alpha + \gamma$ do diagrama de equilíbrio. Como a precipitação da austenita é relativamente lenta no estado sólido em condições reais de solidificação[30] e os diagramas empíricos foram levantados sobre estas condições, a oscilação representa como a solidificação em condições de equilíbrio superestima a cinética de precipitação da ferrita e da austenita no estado sólido, as quais são relativamente lentas.

Ainda analisando a figura 52, a fração de ferrita calculada pela regra de Scheil é maior do que a prevista pelo diagrama de Schaeffler, exceto para o ponto 5 ($Cr_{eq} = 34; Ni_{eq} = 6$). Para estes pontos, o modo de solidificação previsto pelo critério é ferrítico (modo A), enquanto que pela regra de Scheil é ferrítico-austenítico (modo B). Isto ilustra as condições da regra de Scheil, as quais impossibilitam o fim da solidificação sem que a concentração do líquido tenha atingido a composição equivalente a do ponto invariante, justificando assim a exceção.

A figura 53 apresenta os pontos da distribuição com relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 2,00$. Dentre os pontos, aqueles com razão $Cr_{eq}/Ni_{eq} \geq 1,50$ apresentam modo de solidificação ferrítico-austenítico (modo B) segundo as condições de equilíbrio e condizem com o critério estabelecido por Nayal e Beech[41].

Entre os pontos com razão $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,50$, todos apresentam modo de solidificação austenítico-ferrítico (modo C) nas condições de equilíbrio e não estão condizentes com a transição entre os modos austenítico-ferrítico (modo C) e austenítico (modo D) estabelecido pelo critério de Nayal e Beech[41]. Pode-se prever então que, para estes pontos, a fração de ferrita calculada segundo as condições de equilíbrio será maior que a fração de ferrita delta prevista pelos diagramas, uma vez que a solidificação terminará dentro do campo bifásico da seção vertical de equilíbrio. De fato, é o que ocorre, conforme figura 53.

Ainda analisando a figura 53, a fração de ferrita calculada pela regra de Scheil é maior do que a prevista por qualquer diagrama em todos os pontos. Nestes pontos, quando os modos de solidificação ferrítico-austenítico (modo B) e austenítico-ferrítico (modo C) são previstos pelo critério, estes também são esperados segundo a regra de Scheil. Um fato interessante é que, nesta distribuição, o valor de transição entre os modos B e C segundo o critério ($Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,50$) ficou evidente pela simulação da solidificação através da regra de Scheil, uma vez que nas proximidades deste valor é possível observar um grande declive (no sentido negativo do eixo horizontal) da fração de ferrita calculada (figura 53).

Dentre estes pontos, aqueles que apresentam modo de solidificação austenítico (modo D), possuem modo austenítico-ferrítico (modo C) segundo a regra de Scheil, devido a mesma razão constatada anteriormente.

Em resumo, as seguintes relações puderam ser estabelecidas para esta distribuição:

- a) Quando a fração de ferrita delta prevista pelo diagrama de Schaeffler é maior que 90% e a relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} \geq 4,67$ é válida, a fração de ferrita calculada após a solidificação nas condições de equilíbrio é maior que 90% e o modo de solidificação de equilíbrio é o modo ferrítico (modo A).
- b) Quando a fração de ferrita delta prevista pelo diagrama de Schaeffler é maior que 30% e a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} está entre 2,00 e 4,67, nada pode ser dito sobre a fração de ferrita calculada após a solidificação nas condições de equilíbrio e o modo de solidificação de equilíbrio é o modo ferrítico (modo A).
- c) Quando a fração de ferrita delta prevista pelo diagrama de Schaeffler é menor que 20% e a relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 2,00$, a fração de ferrita calculada após a solidificação nas condições de equilíbrio é sempre maior do que as frações de ferrita delta previstas pelos diagramas empíricos e o modo de solidificação de equilíbrio possui boa aderência ao critério em relação ao modo ferrítico-austenítico (modo B), mas prevê modo austenítico-ferrítico (modo C) para a maioria dos pontos que o critério prevê modo austenítico (modo D), com exceção de um ponto que não apresenta o menor valor Cr_{eq}/Ni_{eq} entre os pontos da distribuição, indicando que a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} não é suficiente para demarcar a transição entre estes modos na solidificação segundo as condições de equilíbrio.
- d) como esperado pela teoria da regra de Scheil, os únicos modos de solidificação obtidos para a distribuição foram os modos intermediários.
- e) quando a fração de ferrita prevista pelo diagrama de Schaeffler é maior que 70% e a relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} \geq 2,83$ é válida, a fração de ferrita calculada através da regra de Scheil é maior que 80%.
- f) quando a fração de ferrita prevista pelo diagrama de Schaeffler está entre 6% e 80% e a relação $1,50 \leq Cr_{eq}/Ni_{eq} < 2,83$ é válida, a fração de ferrita

calculada através da regra de Scheil fica entre 40% e 90%, sendo maior que as frações previstas pelos diagramas para todos os pontos. O modo de solidificação para estes pontos está de acordo com o critério.

- g) Quando a fração de ferrita prevista pelo diagrama de Schaeffler é menor que 7% e a relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,50$ é válida, a fração de ferrita calculada através da regra de Scheil fica entre 10% e 30%, sendo maior que as frações previstas pelos diagramas para todos os pontos.

5 Conclusão

Com auxílio da termodinâmica computacional foi possível calcular a fração de ferrita para as condições de equilíbrio e não-equilíbrio dada uma distribuição de composições que delimita o campo bifásico $\alpha + \gamma$ dos diagramas de Schaeffler, DeLong e Siewert[3,4]. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir:

- a) a solidificação segundo as condições de equilíbrio superestima a cinética de precipitação da ferrita e da austenita na fase sólida.
- b) a simulação da solidificação segundo a regra de Scheil para esta distribuição demarcou bem o valor de transição entre os modos de solidificação ferrítico-austenítico e austenítico-ferrítico do critério de Nayal e Beech[41].
- c) Ficou evidente que o valor de transição entre os modos de solidificação austenítico e austenítico-ferrítico em processos descritos pelas condições de equilíbrio é diferente do valor de transição estabelecido pelo critério de Nayal e Beech[41].

Estas conclusões mostram a importância da termodinâmica computacional na simulação de fenômenos de solidificação. A compreensão desta ferramenta permite reduzir problemas complexos através de algumas hipóteses e assim extrair resultados que ajudem a entender o fenômeno global.

A solidificação de aços inoxidáveis é um problema amplo para a termodinâmica computacional e muitos estudos estão sendo realizados na área. A compreensão das interações entre os elementos de liga é uma das vertentes mais importantes do problema e, como foi visto na revisão deste trabalho, encontra-se em expansão.

Uma sugestão para continuação deste trabalho é a inclusão do carbono no sistema de análise. Os aços em geral são descritos como ligas de ferro e carbono, o que demonstra a importância da inclusão deste elemento na análise termodinâmica para aproximar os resultados provenientes da termodinâmica computacional aos resultados experimentais.

6 Referências

- [1] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos**. Hemus, 1994, p. 170.
- [2] MARTORANO, M. A. Predicting delta ferrite content in stainless steel castings. **ISIJ International**, v. 52, n. 6, p. 1054–1065, 2012.
- [3] DELONG, W. T. A modified phase diagram for stainless steel weld metals. **Metal Progress**, p. 98–101, 1960.
- [4] SIEWERT, T. A.; MCCOWAN, C. N.; OLSON, D. L. Ferrite number prediction to 100 FN in stainless steel weld metal. **Welding Research Supplement**, p. 289–298, 1988.
- [5] GASKELL, D. R. **Introduction to the Thermodynamics of Materials**. 3rd ed., Taylor & Francis, 1995, p. 563.
- [6] STEFANESCU, D. M. **Science and Engineering of Casting Solidification**. 2nd ed., Springer, 2008, p. 402.
- [7] FLEMINGS, M. C. **Solidification processing**. McGraw-Hill, 1974, p. 364.
- [8] DEVERAUX, O. F. **Topics in Metallurgical Thermodynamics**. John Wiley, 1983, p. 477.
- [9] WAGNER, C. **Thermodynamics of alloys**. Addison-Wesley Press, 1952, p. 161.
- [10] LUPIS C. H.; ELLIOTT, J. Generalized interaction coefficients. **Acta Metallurgica**, v. 14, n. 4, p. 529–538, Apr. 1966.
- [11] PELTON, A. D.; BALE, C. W. A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 7, p. 1211–1215, Jul. 1986.
- [12] REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 345–348, Feb. 1948.
- [13] HILLERT, M. **Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis**. Cambridge University Press, 2007, p. 524.
- [14] SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, P. **CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) vol.1: A Comprehensive Guide**. Elsevier, 1998, p. 479.

- [15] MUGGIANU, Y.-M.; GAMBINO, M.; BROS, J.-P. Enthalpies de Formation des Alliages Liquides Bismuth-Étain-Gallium a 723 K. Choix d'une Représentation Analytique des Grandeurs D'Excès Intégrales et Partielle de Mélange. **Journal de Chimie Physique**, v. 72, n. 1, p. 83–88, 1975.
- [16] Pelton, A. et al. **Thermodynamic modeling of solutions and alloys - Group 1: Liquids (Schloss Ringberg, March 10-16, 1996)**, v. 21, n. 2, p. 155–170, 1997.
- [17] XIONG, W. et al. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 2, p. 125–152, May 2010.
- [18] RIVLIN, V. G.; RAYNOR, G. V. 1 : Critical evaluation of constitution of chromium-iron-nickel system. **International Metals Review**, n. 1, p. 21–40, 1980.
- [19] HUBBARD, C. R.; CALVERT, L. D. The pearson symbol. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 2, n. 2, p. 153–157, Sep. 1981.
- [20] PAVLŮ, J.; VŘEŠŤÁL, J.; ŠOB, M. Ab initio study of formation energy and magnetism of sigma phase in Cr-Fe and Cr-Co systems. **Intermetallics**, v. 18, n. 2, p. 212–220, Feb. 2010.
- [21] BYEONG-JOO, L. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni liquid phases. **Calphad**, v. 17, n. 3, pp. 251–268, Jul. 1993.
- [22] YANG, C. W.; WILLIAMS, D. B.; GOLDSTEIN, J. I. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 °C). **Journal of Phase Equilibria**, v. 17, n. 6, p. 522–531, 1996.
- [23] CHUANG, Y.-Y. et al. Magnetic contributions to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of Fe-Ni system below 1200 K. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 8, p. 1361–1372, Aug. 1986.
- [24] CHUANG, Y.-Y.; HSIEH, K.-C.; CHANG, Y. A. A thermodynamic analysis of the phase equilibria of the Fe-Ni system above 1200 K. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 8, p. 1373–1380, Aug. 1986.
- [25] TOMISKA, J. The system Fe-Ni-Cr: revision of the thermodynamic description. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 379, n. 1–2, p. 176–187, Oct. 2004.
- [26] CHAN, K. S.; PAN, Y.; LEE, Y. Computation of Ni-Cr phase diagram via a combined first-principles quantum mechanical and CALPHAD approach. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 7, p. 2039–2050, Jul. 2006.
- [27] TURCHI, P. E.; KAUFMAN, L.; LIU, Z.-K. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I—phase stability. **Calphad**, v. 30, n. 1, p. 70–87, Mar. 2006.

- [28] YEN, Y.; SU, J.; HUANG, D. Phase equilibria of the Fe–Cr–Ni ternary systems and interfacial reactions in Fe–Cr alloys with Ni substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 457, n. 1–2, p. 270–278, Jun. 2008.
- [29] ALLAN, G. K. Solidification of austenitic stainless steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 22, n. 6, p. 465–476, 1995.
- [30] PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, p. 325–337, 2002.
- [31] DINSDALE, A. T. SGTE data for pure elements. **Calphad**, v. 15, n. 4, p. 317–425, Oct. 1991.
- [32] HERTZMAN, S.; SUNDMAN, B. A thermodynamic analysis of the Fe–Cr system. **Calphad**, v. 6, n. 1, p. 67–80, Jan. 1982.
- [33] SHI, P. (ed.). **The Thermo-Calc database guide**. Foundation of Computational Thermodynamics and Thermo-Calc Software AB, Stockholm, p. 73, 1999.
- [34] OHARA, S.; KOMURA, S.; TAKEDA, T. Magnetic properties of pseudo-Iron $\text{Fe}_{1-x}(\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_x$ ternary alloys. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 34, n. 6, p. 1472–1476, Jun. 1973.
- [35] MOREIRA, M. F. **Estruturas cristalinas dos metais**. Disponível em: <www.dalimolim.com.br/EDUCACAO/MATERIAIS/Bibliomat/estrutura.pdf>. Acesso em: 18/Nov/2012].
- [36] RAGHAVAN, V. Cr–Fe–Ni phase diagram. **Journal of Phase Equilibria**, 1994. Disponível em: <<http://www1.asminternational.org>>. Acesso em: 13/Nov/2012.
- [37] ANDERSSON, J.-O. et al. A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers. **Acta Metallurgica**, v. 34, n. 3, p. 437–445, Mar. 1986.
- [38] KASPER, J. S.; WATERSTRAT, R. M. Ordering of atoms in the sigma phase. **Acta Crystallographica**, v. 9, p. 289–294, 1956.
- [39] DE GRAEF, M.; MCHENRY, M. E. **Structure of Materials**. 2nd ed. Cambridge University Press, 2007, p. 876.
- [40] SHI, P. (ed.); SUNDMAN, B. (ed.). **TCC (Thermo-Calc Classic) Users' Guide**. Foundation of Computational Thermodynamics and Thermo-Calc Software AB, Stockholm, p. 509, 2008.
- [41] EL NAYAL, G. BEECH, J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate, and solidification in austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 2, p. 603–610, 1986.

- [42] HAMMAR, O.; SVENSSON, U. Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steel. **Solidification and casting of metals**, 1979, p. 401–410.