

REPRESENTAÇÃO DE DADOS TERMODINÂMICOS DE SOLUÇÕES EM SIDERURGIA¹

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva²

Resumo

Informações termodinâmicas sobre soluções líquidas a base de ferro tem sido compiladas tradicionalmente usando o formalismo de Wagner. Neste formalismo, o comportamento do soluto é descrito através de uma expansão em série do coeficiente de atividade, γ , baseada em dados experimentais. Por outro lado, no caso de soluções sólidas, o enfoque usual consiste na análise de diagramas de equilíbrio de fases, em geral obtidos através da medida experimental de equilíbrios, associada ou não a medida de propriedades termodinâmicas.

O grande desenvolvimento da chamada “termodinâmica computacional” nas últimas décadas favoreceu o desenvolvimento e o ressurgimento de diferentes enfoques para a representação matemática das propriedades termodinâmicas de soluções, tanto sólidas como líquidas. Estas metodologias têm viabilizado o cálculos de equilíbrios bastante complexos, inclusive diagramas de equilíbrio de fases em sistemas ternários e de mais alta ordem.

Apesar deste desenvolvimento, os usuários de dados termodinâmicos nas diferentes áreas da siderurgia continuam adotando metodologias distintas para a tabulação e tratamento dos seus dados, freqüentemente deixando de se beneficiar de informações disponíveis na literatura em “formato” diferente daquele com que estão familiarizados.

No presente trabalho são apresentados os formalismos de emprego mais comum para a descrição de propriedades termodinâmicas de interesse para siderurgia, assim como bases para a conversão entre estes formalismos. Exemplos selecionados de como a análise de etapas do processamento de aços pode se beneficiar de dados tabulados segundo diferentes formalismos são apresentados e discutidos.

Palavras chaves: termodinâmica, físico-química, soluções, inclusões

¹ Contribuição a ser apresentada no 51^o Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, Brasil, Agosto de 1996.

² Membro da ABM, Ph.D., Professor da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, UFF, Av. dos Trabalhadores 420, 27260-740 Volta Redonda, RJ, Brasil.
andre@metal.eeimvr.uff.br

1. Introdução

A estrutura básica da termodinâmica aplicada a determinação do comportamento macroscópico de sistemas heterogêneos foi definida, basicamente, no trabalho clássico de J.W. Gibbs [1] “Sobre o Equilíbrio de Substâncias Heterogêneas” de 1883.

Naturalmente, a aplicação desta estrutura depende, necessariamente, do conhecimento do comportamento do(s) sistema(s) em questão em condições bem definidas. Uma das principais vantagens desta estrutura formal é sua capacidade de sistematizar o conhecimento sobre o comportamento de sistemas, reduzindo o número de experimentos necessários.

A sistematização do conhecimento sobre o comportamento de sistemas pode ser realizada em diferentes níveis de complexidade e através de diferentes métodos. Diversas funções termodinâmicas podem ser medidas experimentalmente, assim como representações gráficas sobre condições de equilíbrio de sistemas (diagramas de fases) podem ser determinadas diretamente. Tanto as medidas quanto os métodos de tabulação escolhidos freqüentemente dependem do tipo de aplicação contemplada para os dados. Entretanto, uma das preocupações básicas na avaliação destes dados deve ser a observação de que as funções termodinâmicas se relacionam entre si, não podendo assumir valores completamente independentes umas das outras ou que contrariem as leis da termodinâmica. Além disto, todo diagrama de equilíbrio de fases é uma expressão das funções termodinâmicas das fases do sistema, devendo, portanto, existir coerência entre ambos.

Em qualquer sistema, se, para todas as fases possíveis a energia livre de Gibbs, G , é conhecida como função da pressão, temperatura e composição, é possível determinar, estabelecidas temperatura e pressão, as composições das fases em equilíbrio. Freqüentemente, entretanto, o conhecimento sobre o comportamento dos sistemas é limitado as regiões de composição química, pressão e temperatura de interesse imediato. Nestes casos, formalismos específicos têm sido adotados, visando facilitar a tabulação e o emprego dos dados. Nas últimas décadas diversos métodos computacionais têm sido desenvolvidos visando a solução de problemas em sistemas multicomponentes e multi-fases. Para tal, além do desenvolvimento de métodos computacionais adequados, têm se buscado métodos unificados para a descrição de funções termodinâmicas. A principal vantagem destas descrições é sua “portabilidade”, isto é, uma vez estabelecidas para determinada fase em determinado sistema, podem ser empregadas todas as vezes em que esta fase tomar parte de um equilíbrio. Estas descrições vêm sendo obtidas selecionando-se funções de complexidade limitada, do ponto de vista matemático, para facilitar seu manuseio pelos programas de cálculo de equilíbrio e ajustando-se os coeficientes destas funções aos dados experimentais disponíveis através de um processo de otimização.

Este exercício realça um aspecto de grande importância na descrição de dados termodinâmicos: os diferentes formalismos adotados para descrever o comportamento de determinada fase devem conduzir aos mesmos resultados, quando empregados

dentro de seu campo de aplicação. Assim, dados tabelados segundo um formalismo podem ser convertidos para outro e, mais importante, a solução de problemas de equilíbrio através de diferentes formalismos, necessariamente conduzirá ao mesmo resultado a menos que algum dos conjuntos de dados não esteja corretamente determinado.

No presente trabalho são apresentados alguns dos principais formalismos para a descrição da energia livre de fases em sistemas multicomponentes e como estes formalismos se relacionam entre si, e com os formalismos convencionalmente empregados, tanto em siderurgia como em ciência dos materiais. A equivalência dos formalismos é salientada através da apresentação de exemplos aplicados, sempre que possível.

É importante notar que, a partir da definição da energia livre de Gibbs é possível obter relações entre G , H , S e c_p , através do formalismo clássico da termodinâmica. ([2], por exemplo)

2. Expressões para a Energia Livre

2.1 Elementos

Se a expressão recomendada por Kubaschewski para c_p é adotada (equação 1) para os elementos puros [3], é possível obter expressões para as demais variáveis citadas, como mostrado nas equações 2-4 [4].

$$c_p = m_3 + m_4 T + m_5 / T^2 + m_6 T^2 \quad (1)$$

$$H = m_1 + m_3 T + m_4 T^2/2 + m_5 / T + m_6 T^3/3 \quad (2)$$

$$S = m_2 + m_3 \ln T + m_4 T - m_5 / (2T^2) + m_6 T^2/2 \quad (3)$$

$$G = m_1 - m_2 T + m_3 T(1 - \ln T) - m_4 T^2/2 - m_5 / (2T) - m_6 T^3/6 \quad (4)$$

Atualmente, a expressão recomendada pelo SGTE [5], para a energia livre dos elementos puros, inclui, adicionalmente, termos em T^7 e T^9 , além dos presentes na equação 4. O efeito das transições magnéticas sobre G é normalmente expresso segundo o formalismo proposto por Hillert e Jarl [6].

2.1.1 Estados Padrão

As funções termodinâmicas que representam energias não têm valor absoluto. Assim, para possibilitar comparações, é necessário referi-las a um mesmo valor, para cada elemento. O estado padrão escolhido para os elementos puros é, normalmente, a fase estável a 298.15K e 0.1 MPa (1 atm). Este estado é chamado de SER (standard element reference) e a energia livre do elemento puro i , ${}^0G_{i,\Phi}^T$, referida a entalpia do seu estado estável Φ a 298.15K ($H_{i,\Phi}^{298.15K}$) é dada por $GHSER_i$ (o superscrito T indica que G é uma função da temperatura). As expressões para $GHSER_i$ em função da

temperatura são fornecidas pelo banco de dados do SGTE [5]. A energia livre do elemento i em uma outra estrutura Π (${}^{\circ}G_{i,\Pi}^T$) pode ser expressa da mesma forma, e também é dada por [5]. A diferença entre ${}^{\circ}G_{i,\Pi}^T$ and ${}^{\circ}G_{i,P}^T$ é chamada de “lattice stability” do elemento i na fase Π .

Antes da adoção da padronização proposta pelo SGTE para o SER era comum o emprego, como estado padrão, de uma das fases do elemento (normalmente a mais estável a 298.15K e 0.1 MPa) a temperatura e pressão de cálculo. Assim, somente valores relativos (“lattice stabilities”) precisavam ser computados para o cálculo das fases em equilíbrio. Em que pese a vantagem da simplificação das descrições utilizadas para G neste enfoque, uma desvantagem significativa, que limita em muito seu emprego, é a perda de informação sobre o valor da entalpia das diversas fases.

No caso de soluções diluídas, é comum, por conveniência, adotar outros estados de referência, como solução “infinitamente diluída” ou solução “hipotética a 1%” ao invés dos elementos puros. Evidentemente, através de conversões adequadas, os dados referidos a estes estados devem ser compatíveis.

2.2 Soluções

A energia livre molar de uma solução pode ser descrita como:

$$G_m = \sum_i X_i G_i^o - T\Delta S_m^{ideal} + \Delta G_m^E \quad (5)$$

Onde os G_i^o representam a energia livre dos componentes (elementos) puros, ΔG_m^E a energia livre de excesso no processo de mistura e ΔS_m^{ideal} a variação de entropia na formação de uma solução ideal. Uma vez que a variação de entropia na formação de uma solução ideal é dada por uma expressão simples quando os componentes puros e a mistura estão no mesmo estado [2], a principal dificuldade na descrição da energia livre de uma solução reside na expressão da energia livre de excesso associada ao processo de mistura.

Diferentes modelos fisico-químicos têm sido estabelecidos para a descrição da energia livre de excesso na formação de soluções. O modelo mais simples, proposto por Hildebrand [7, 8], é o modelo de solução regular. Outros modelos, de complexidade crescente, têm sido propostos. Descrições destes modelos são apresentadas por Guggenheim [8], Lupis [9], Sundman [10] e Ansara [11], entre outros.

Tais modelos fornecem descrições mais ou menos adequadas de soluções reais, em particular em sistemas metálicos. Um aspecto importante, entretanto, é a adequação das equações que descrevem as propriedades das soluções ao tratamento em computador, com vistas, por exemplo, a aplicação de programas de cálculo de equilíbrio. Sob este aspecto, duas condições básicas têm sido buscadas nas representações de propriedades de soluções: a) que sejam de fácil diferenciação e integração, em computador e b) que permitam a extrapolação de dados para sistemas de mais alta ordem, de forma consistente. Desta forma, expansões em série têm sido

preferidas para a descrição da energia livre de excesso. Em particular, duas séries que atendem os requisitos acima e são consistentes com as propriedades básicas de ΔG_m^E (por exemplo, assumir valor zero para os elementos puros) são polinômios de Legendre [12] e a representação conhecida como de Redlich-Kister [13, 14]. As vantagens da utilização de polinômios de Legendre ortogonais são bem conhecidas [15], especialmente por não existir correlação entre os coeficientes da série. Assim, quando a precisão do cálculo permite, é possível reduzir o número de termos na expansão, e, quando dados mais exatos são conhecidos, novos termos podem ser acrescentados à série, sem necessidade de revisar os termos de mais baixa ordem. Entretanto, a representação de Redlich-Kister tem sido preferida por sua simplicidade [16]. Para um sistema binário, a série é dada por um termo comum x_1x_2 multiplicado por uma série de potências de argumento (x_1-x_2) ou $(1-2x_1)$ multiplicadas por coeficientes que podem ser função da temperatura e pressão. O termo comum garante que a função se anule para os elementos puros, enquanto que o uso do argumento (x_1-x_2) simplifica a expressão da energia livre em função de qualquer uma das duas variáveis de composição e garante que os máximos dos diferentes termos não ocorram na mesma composição, minimizando a correlação entre coeficientes [12]. Assim, para um sistema binário, o chamado polinômio de Redlich-Kister pode ser descrito como:

$$\Delta G_m^E = G_m^T = X_1 X_2 \sum_v L_v^T (X_1 - X_2)^v \quad (6)$$

onde os coeficientes L são, de forma geral, dados por:

$$L_v^T = A_v + B_v T \quad (7)$$

Para descrever soluções ternárias ou de mais alta ordem com base em dados de sistemas binários, um critério deve ser estabelecido para prever e representar as propriedades das fases de mais alta ordem em função das de ordem mais baixa. Diversos métodos empíricos empregados para este fim foram revistos por Hillert [15] e Ansara [11]. Todos envolvem a seleção de uma determinada composição em cada um dos binários, para a qual a energia livre de excesso é calculada, e a aplicação de um fator de ponderação a estes valores para determinar as propriedades da fase ternária. Lukas [16] propôs duas condições ideais para estes modelos: a) que os três componentes de um sistema ternário sejam tratados da mesma forma e, b) que, quando em um ternário A-B-C, B e C são o mesmo elemento, o modelo reproduza o binário A-B ao longo de todas as composições. Estas condições são conflitantes, e apenas os modelos assimétricos [15, 17] satisfazem a condição (b), tratando um componente de forma diferenciada, não atendendo, portanto, a condição (a). O modelo mais comumente empregado é o modelo de Muggianu [15, 18], mostrado na Figura 1.

Na maior parte das aplicações usuais de termodinâmica computacional, o modelo de Muggianu em conjunto com o polinômio de Redlich-Kister vêm sendo adotado, em função da facilidade de utilização e conversão e da consistência matemática [15].

2.3 Compostos

A energia livre de um composto A_xB_{1-x} pode ser expressa, de forma análoga a empregada para soluções, como:

$$G_{A_xB_{1-x}} = XG_A^o + (1 - X)G_B^o + \Delta G_{A_xB_{1-x}}^f \quad (8)$$

Esta formulação, em que a energia livre é dada por mol de átomos, é especialmente útil quando se deseja comparar a estabilidade de compostos com soluções, onde as funções termodinâmicas são apresentadas por mol de solução. Expressões para a variação de energia livre na formação de compostos dependem do conhecimento de c_p dos componentes (elementos e compostos) envolvidos na reação. Em geral, a diferença $G_{A_xB_{1-x}} - X H_{SER}^A - (1-X) H_{SER}^B$ é expressa por séries similares a equação 4 [5].

3. Representações Simplificadas - Soluções

3.1 Formalismo de Wagner

Nem sempre dados suficientes para a expressão da energia livre de uma fase ao longo de uma ampla faixa de composições são disponíveis. Com frequência, especialmente em aplicações siderúrgicas, somente o comportamento de soluções diluídas é razoavelmente conhecido. Entretanto, mesmo nestes casos, o efeito de um soluto sobre outro não pode ser negligenciado. Nestes caso, Wagner [19] propôs uma expansão em série de Taylor da energia livre de excesso parcial molar do soluto i , em função da concentração dos demais solutos. Uma vez que:

$$\Delta \bar{G}_i^E = {}^E \bar{G}_i = RT \ln \gamma_i \quad (9)$$

Esta expansão pode representar, também, o logaritmo do coeficiente de atividade do elemento i . Se os termos de segunda ordem e superiores são desprezados obtém-se a relação clássica:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_k \varepsilon_i^k X_k \quad (10)$$

onde os coeficientes de interação:

$$\varepsilon_i^k = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_k} \quad (11)$$

são avaliados no caso limite de concentração nula de todos os solutos.

Estas expressões simplificadas (ou eventualmente incluindo termos de ordem mais alta, quando disponíveis e.g. [20- 22]) são amplamente empregadas para descrever o comportamento de solutos em cálculos de equilíbrio em siderurgia. É importante observar, entretanto, que, uma vez que as quantidades parciais molares de uma solução são definidas a partir das quantidades totais (por mol de solução) estas expressões são,

necessariamente, equivalentes aquelas apresentadas na seção anterior, podendo-se converter dados entre os dois formalismos utilizando-se as propriedades básicas das quantidades parciais molares [2].

Assim, por exemplo, se um polinômio de Redlich-Kister com dois termos é utilizado para expressar ΔG_m^E (como, por exemplo, no caso da fase γ (CFC) do sistema Fe-C avaliado por [23, 24]) é possível mostrar que se:

$$\Delta G_m^E = X_{Fe} X_C (L_0 + (X_{Fe} - X_C) L_1) \quad (12)$$

tem-se:

$$\gamma_C^0 = \exp((L_0 + L_1) / RT) \quad (13)$$

3.2 Formalismo Quadrático de Darken

Darken propôs [25, 26] um formalismo alternativo ao modelo de solução regular para a descrição de soluções metálicas. Neste formalismo, além do termo L_0 único, independente da temperatura no polinômio de Redlich-Kister (correspondente ao modelo de solução regular) Darken sugeriu que um termo $X_i N_i$ fosse somado a energia livre de excesso das soluções ricas em solvente S . Apesar deste modelo não ter sido amplamente utilizado ele representa, como demonstrado por Hillert [26] um método adequado para converter entre o formalismo de Wagner e o formalismo de Redlich-Kister-Muggianu, empregado, por exemplo no programa Thermo-Calc [18]. Assim, a modificação proposta por Darken pode ser interpretada como uma mudança de estado de referência de forma que [26]:

$$G_m = X_S G_S^o + X_i G_i^0 - T\Delta S_m^{ideal} + X_S X_i L_0 + X_i N_i \quad (14)$$

pode ser alterado para um novo estado de referência do soluto i , onde $G_i = G_i^0 + N_i$ e, portanto, para um sistema de n solutos:

$$G_m = X_1 G_1^o + \sum_{i=2}^n X_i (G_i^0 + N_i) - T\Delta S_m^{ideal} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j L_{ij} \quad (15)$$

onde os $L_{ii}=0$ e $L_{ij}=L_{ji}$. Finalmente, Hillert [26] demonstrou que os coeficientes L e N podem ser obtidos diretamente dos coeficientes de atividade (γ) e coeficientes de interação (ϵ). Através desta sistemática, a fase metálica do modelo termodinâmico aço líquido-escória do IRSID [27] pode ser incorporada a programas de computador como Thermo-Calc [18].

3.3 Estado de referência “Solução Hipotética 1%”

Mesmo os diferentes formalismos aplicados a soluções diluídas são compatíveis entre si. Assim, por exemplo, a aplicação da lei de Henry a um soluto diluído em uma

solução de ferro permite a obtenção de uma relação entre a atividade referida ao elemento puro e sua concentração em peso em solução:

$$a_i = \gamma_i^o X_i \approx \frac{\gamma_i^o M_{Fe}}{100M_i} \%i \quad (16)$$

Uma vez que as expressões para $\gamma=f(T)$ envolvem, necessariamente, funções exponenciais, inconvenientes antes da disseminação das calculadoras portáteis e computadores pessoais, estabeleceu-se a prática de tabelar valores de γ^o para temperaturas constantes e apresentar valores de $\Delta G_i^{1\%}$, variação de energia livre na formação de uma solução hipotética contendo 1% i , na forma $A + BT$. Conhecida a atividade do soluto em solução diluída, e utilizando a relação:

$$\Delta G_m = RT(X_i \ln a_i + X_{Fe} \ln a_{Fe}) \quad (17)$$

tem-se, para $X_{Fe} \rightarrow 1$, por mol de soluto de uma solução hipotética com 1% de i :

$$\Delta G_{m,i}^{1\%} = RT \ln a_i = RT \ln \frac{\gamma_i^o M_{Fe}}{100M_i} \quad (18)$$

Esta relação permite converter dados entre $\Delta G_i^{1\%}$ e γ_i^o , assim como verificar a consistência entre dados de diferentes fontes.

4. Exemplos de Aplicação

4.1 Produtos de Solubilidade

Um das aplicações usuais da termodinâmica, tanto no processamento do aço líquido como sólido, é a determinação das concentrações de solutos em equilíbrio com fases precipitadas, tais como óxidos, nitretos, sulfetos e carbonetos. Tradicionalmente, emprega-se dados termodinâmicos tabelados sob a forma de produtos de solubilidade. Assim, é freqüente encontrar-se, para o produto de solubilidade de um carboneto MC em uma fase ϕ , expressões da forma:

$$K_{MC}^\phi = (\%M)_\phi (\%C)_\phi = A/T + B \quad (19)$$

De forma geral, A e B são determinados experimentalmente ou utilizando-se conhecimentos sobre o comportamento de M e C em solução em ϕ e ΔG_{MC}^o , através do cálculo do equilíbrio:



de forma que, para MC puro,

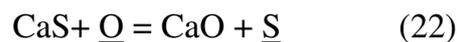
$$K_{MC}^{\phi} = (\%M)_{\phi}(\%C)_{\phi} = \frac{\exp(\Delta G_{MC}^{\phi} / RT)}{(\gamma_M^{\phi} \gamma_C^{\phi})} \quad (21)$$

O estudo das condições de precipitação do carboneto MC pode ser realizado, então, em um gráfico %M vs. %C para temperatura constante (e.g. [28, 29]), como mostrado na Figura 2 para NbC em aços austeníticos. É interessante observar, entretanto, que esta gráfico é uma porção (isotérmica) do diagrama de equilíbrio de fases Fe-Nb-C, mostrado na Figura 3. Este gráfico apresenta uma porção do campo monofásico γ e do campo bifásico $\gamma + \text{NbC}$, a uma temperatura constante. As linhas com inclinação $C/\text{Nb}=7.7$ (12/92.9) representam as linhas de junção (“tie lines”) do campo bifásico $\gamma + \text{NbC}$. A Figura 4 apresenta uma seção isotérmica calculada utilizando descrições da energia livre das diversas fases como apresentado na Seção 2 [30] e um programa de computador para cálculo de equilíbrio [18]. Estas descrições são obtidas através de um processo de otimização dos parâmetros utilizados para cada fase, visando minizar o erro total na comparação com os dados termodinâmicos disponíveis para o sistema [30].

A principal vantagem deste método é que os dados otimizados para a descrição dos sistemas de mais baixa ordem (binários, no caso) são empregados como base para a descrição dos sistemas de ordem mais alta (ternário, no caso). Quando necessário, coeficientes que representam a interação entre três ou mais elementos em uma fase podem ser incluídos, desde que os dados experimentais o justifiquem [10, 15, 16]. Assim, estes mesmos dados, acrescidos da descrição do sistema Fe-C-Ti [31] e do sistema Ti-Nb, bem como dos sistemas que envolvem o nitrogênio, podem ser empregados para o estudo da precipitação de carbonetos e nitretos em aços “interstitial free” [32].

4.2 Controle de Inclusões

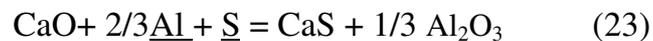
Uma preocupação usual é definir, entre diferentes tipos de inclusões (ou precipitados) que podem se formar, quais efetivamente se precipitarão para determinada composição do aço. Este problema tem solução de complexidade variável, dependendo da existência ou não de miscibilidade entre os produtos, e da ordem do sistema. Assim, quando se deseja modificar sulfetos pela adição de cálcio ao aço, por exemplo, o nível de desoxidação necessário para prevenir a formação de CaO poderia ser calculado através do equilíbrio:



Assumindo-se que CaS e CaO se formam puros e que não ocorra interação com o desoxidante, é possível calcular a constante de equilíbrio da reação a partir dos valores de ΔG_{CaO}^f e ΔG_{CaS}^f e de uma descrição do comportamento do oxigênio e do enxôfre em solução no ferro. Assumindo-se comportamento Henriano para os dois solutos, por exemplo, obtém-se uma relação $\%S/\%O=K(T)$ que define o equilíbrio da reação 22.

Conhecido o teor de enxôfre do aço, o teor máximo de oxigênio para que não ocorra formação de CaO pode ser determinado.

Para uma análise mais realista das inclusões formadas em um aço contendo alumínio, oxigênio, enxôfre e cálcio, Turkdogan [33] propôs a reação:



Se a possibilidade da formação de aluminatos de cálcio de baixo ponto de fusão e a solubilidade do CaS nestes aluminatos líquidos é considerada, uma descrição do comportamento destes compostos em solução é necessária e, em geral, o problema se torna de difícil tratamento pois, tradicionalmente, o siderurgista obtém esta descrição através de diagramas composição vs. atividade. Se, entretanto, um modelo para a energia livre da fase líquida, como o proposto por Gaye [27], é incorporado ao tratamento do problema, pode-se estabelecer, com precisão, porções do diagrama Al-Ca-Fe-O. Uma seção deste diagrama, a 1600°C, com S= 50 ppm e Al=0.04% é mostrada na Figura 5. Neste diagrama são apresentados os campos onde ocorre a formação de inclusões líquidas ou misturas de líquido e óxidos ou sulfetos sólidos. Estas informações podem ser úteis no caso do lingotamento contínuo de aços, por exemplo, quando pode ser desejável evitar a formação de inclusões sólidas que possam se depositar e obstruir as válvulas [34]. Os valores apresentados na Figura 5 estão de acordo com os calculados em [34] e com os resultados de Pellicani e colaboradores [35].

5. Conclusões

O desenvolvimento da “termodinâmica computacional” vêm permitindo a solução de problemas de aplicação prática que, há poucas décadas, não tinham solução viável. Para que isto seja possível, entretanto, representações adequadas das propriedades termodinâmicas dos elementos, compostos e soluções são necessárias. A variedade de formas de tabulação de dados termodinâmicas, desenvolvidas visando facilitar o emprego em condições específicas e, freqüentemente, com recursos computacionais muito limitados, vêm dando lugar a um conjunto de descrições uniformes, que permitem sua aplicação em programas de cálculo de equilíbrio, mesmo no caso de sistemas complexos. Naturalmente, em vista da consistência das formulações termodinâmicas, é possível converter entre as diferentes formas de tabulação.

A equivalência de diferentes formalismos na solução de problemas comuns no processamento de aços foi demonstrada para alguns exemplos selecionados. No caso de sistemas multi-fase, multi-componentes, os formalismos simplificados se mostram inadequados ou de pouca utilidade e somente representações compatíveis com programas de cálculo de equilíbrio permitem se chegar a um resultado de alguma utilidade prática.

Com a conversão de dados e a otimização da descrição de um número cada vez maior de sistemas, a termodinâmica computacional vem se tornando ferramenta indispensável para a solução de problemas que envolvem equilíbrio em metalurgia.

Agradecimentos

O autor agradece o apoio da Fundação General Edmundo de Macedo Soares e Silva.

Bibliografia

- [1] Gibbs, J.W., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Volume 1, Thermodynamics*. Vol. 1, New York: Dover Publications, 1962.
- [2] DeHoff, R.T., *Thermodynamics in Materials Science*, New York: McGraw-Hill, Inc. 1993.
- [3] Kubaschewski, O., Evans, E.L., e Alcock, C.B., *Metallurgical Thermochemistry*. 4 ed., Oxford: Pergamon Press, 1967.
- [4] Aldinger, F. e Seifert, H.J, *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 84 (1993) 2-10.
- [5] Dinsdale, A.T., *CALPHAD*, 15 (1991), 317-425.
- [6] Hillert, M. e Jarl, M.A, *CALPHAD*, 2 (1978), 227-238.
- [7] Hildebrand, J.H., *Journal of the American Chemical Society*, 51 (1929), 66.
- [8] Guggenheim, E.A., *Mixtures*, Oxford: Clarendon Press, 1952.
- [9] Lupis, C.H.P., *Chemical Thermodynamics of Materials*, New York: North-Holland. 1983.
- [10] Sundman, B. e Agren, J., *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 42 (1981), 297-301.
- [11] Ansara, I., in *Metallurgical Chemistry- Proceedigns of a symposium held at Brunel University and the NPL on 14-16 July 1971..* London: Her Majesty's Stationery Office, 1971.
- [12] McCormick, S., *TAPP- A database of thermochemical and physical properties*, Hamilton,OH: ES Microware. 1993.
- [13] Guggenheim, E.A., *Transactions of the Faraday Society*, 33 (1937), 151-156.
- [14] Redlich, O. e Kister, A.T., *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948), 345-348.
- [15] Hillert, M., *CALPHAD*, 4 (1980), 1-12.
- [16] Lukas, H.L., Weiss, J. e Henig, E.-T., *CALPHAD*, 6 (1982), 229-251.
- [17] Chou, K. e Chang, Y.A., *Ber.Bunsenges. Phys.Chem.*, 93 (1989), 735-741.
- [18] Sundman, B., Jansson, B. e Andersson, J.O, *CALPHAD*, 9 (1985), 153-190.
- [19] C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys.*, Reading, MA: Addison-Wesley, Inc. 1952.
- [20] Sigworth, G.K. e Elliott, J.F., *Metal Science*, 8 (1974), 298-310.
- [21] Wada, T., Wada, H., Elliott, J.F. e Chipman, J., *Metallurgical Transactions*, 3 (1972), 1657-1663.

- [22] Wada, T., Wada, H., Elliott, J.F. e Chipman, J., *Metallurgical Transactions*, 3 (1972), 2865-2872.
- [23] Gustafson, P., *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 14 (1985), 259-267.
- [24] Sundman, B., *TCFE- Database.*, Stockholm, Sweden: KTH. 1993.
- [25] Darken, L.S., *Transactions of the Metallurgical Society of the AIME*, 239 (1967), 80-89.
- [26] Hillert, M., *Metallurgical Transactions A*, 17A (1986), 1878-1879.
- [27] Gaye, H. e Welfringer, J., in *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes.* Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME. 1984.
- [28] Keown, S.R. e Pickering, F.B., in *Creep strength in steel and high temperature alloys.* Sheffield: The Metals Society, London. 1972.
- [29] Taylor, K.A., *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32 (1995), 7-12.
- [30] Ohtani, H., Hasebe, M. e Nishizawa, T., *CALPHAD*, 13 (1989), 183-204.
- [31] Ohtani, H., Tanaka, T., Hasebe, M. e Nishizawa, T., *CALPHAD*, 12 (1988), 225-246.
- [32] Akamatsu, S., Hasebe, M., Senuma, T., Matsumura, Y. e Akisue, O., *ISIJ International*, 34 (1994), 9-16.
- [33] Turkdogan, E.T., in *Metallurgical Treatises*, Elliot, J.F. e Tien, J.K., eds., TMS-AIME: Warrendale, PA. 1981.
- [34] Kubaschewski, O., Alcock, C.B. e Spencer, P.J., *Materials Thermochemistry*. 6 ed., Oxford: Pergamon Press. 1993.
- [35] Pellicani, F., Villette, F. e Dubois, J., in *ScanInject 4.* Lulea, Sweden: 1986.

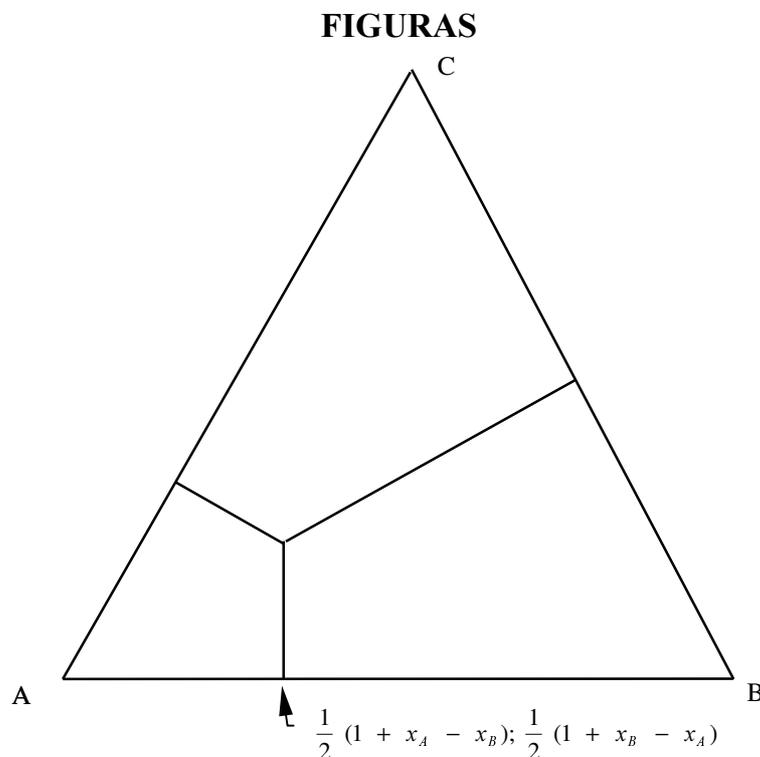


Figura 1. Modelo de Muggianu para a representação das propriedades termodinâmicas de uma solução ternária a partir das propriedades das soluções binárias [15].

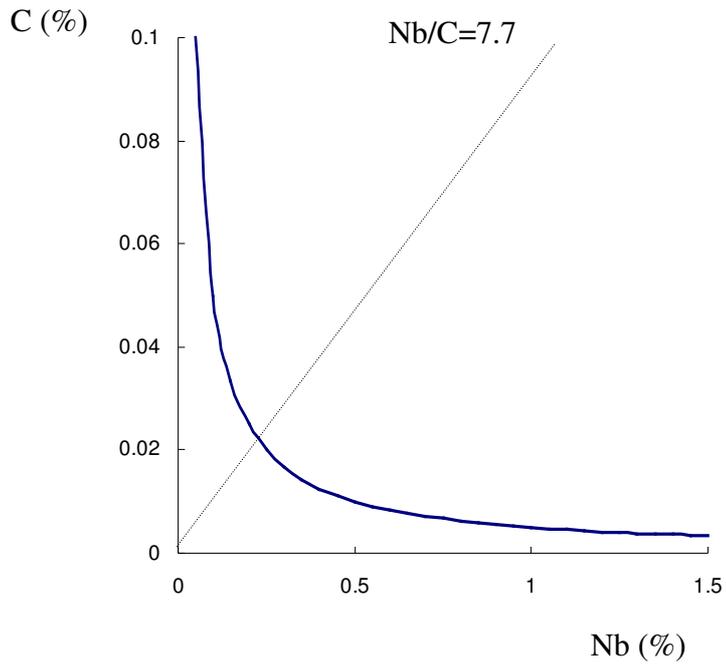


Figura 2. Produto de solubilidade do carboneto de nióbio (NbC) a 1100°C em aço austenítico estabilizado ao Nb. (Adaptado de [28])

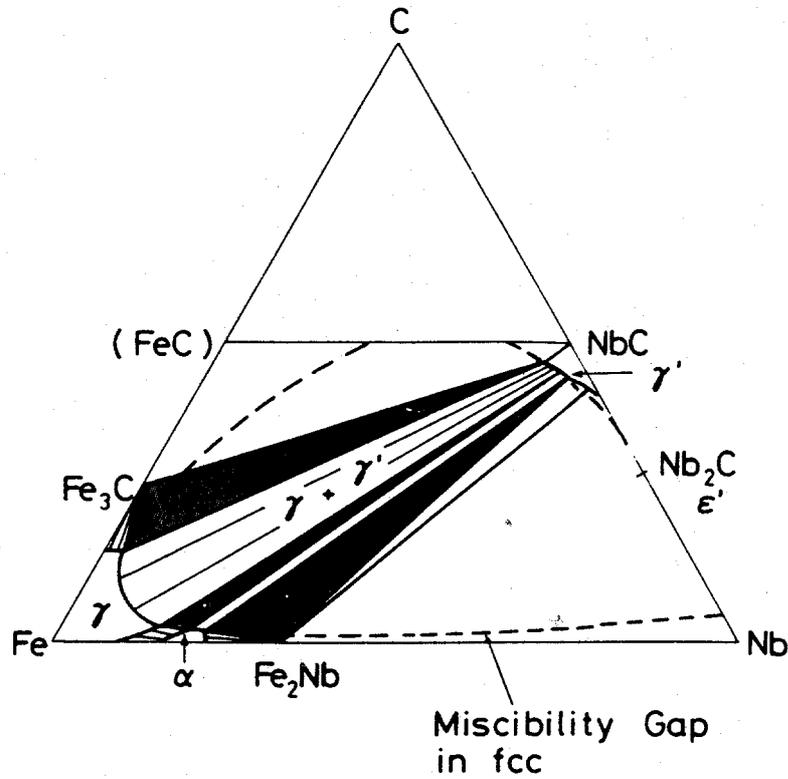


Figura 3. Isoterma esquemática do sistema Fe-C-Nb. (Adaptado de [30])

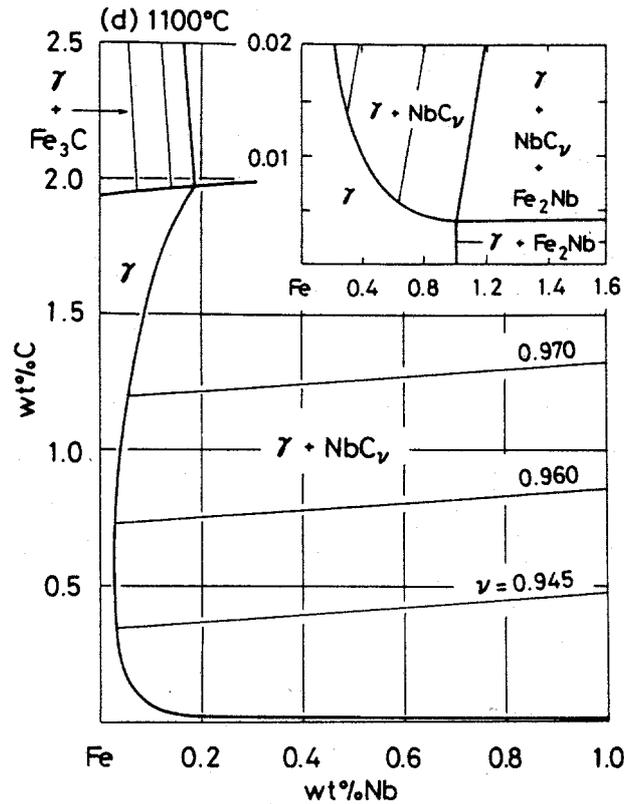


Figura 4. Isotherma (1100°C) calculada para o sistema Fe-C-Nb [30]. Ver texto para discussão.

THERMO-CALC (96. 6.14:11.37) :

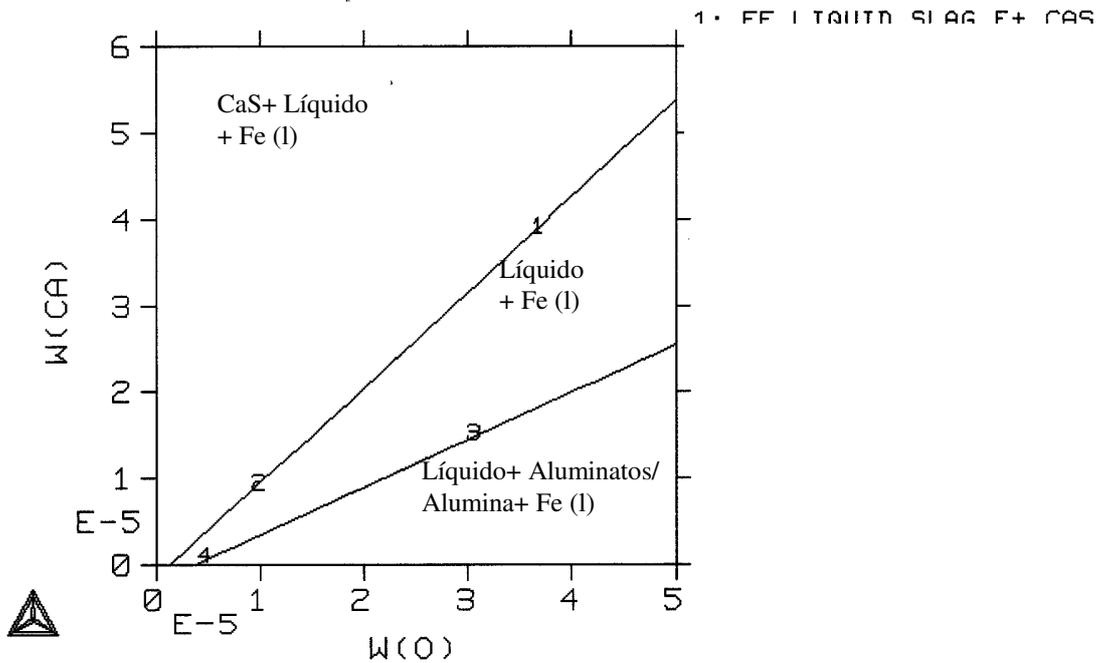


Figura 5. Seção isotérmica (1600°C) do diagrama de equilíbrio Fe-Al-Ca-S-O, para S= 50 ppm, Al= 0.04%. Ver texto para discussão.

EXPRESSIONS FOR THE THERMODYNAMIC DATA OF SOLUTIONS IN STEELMAKING

Abstract

Thermodynamic data for iron based liquid solutions have traditionally been compiled using Wagner's formalism. In this formalism the behavior of the solutes is described using a series expansion of the activity coefficient γ derived from experimental data. For solid solutions, the usual approach involves the analysis of phase diagrams, generated through experimental equilibrium measurements, frequently together with measurement of thermodynamic properties.

The last decades have seen a dramatic development in the area of computational thermodynamics. This has given new emphasis to the development and analysis of different approaches for the mathematical representation of the thermodynamic properties of liquid and solid solutions. These approaches make possible complex equilibrium calculations including the calculation of phase diagrams for ternary and higher order systems.

In spite of these developments different techniques for tabulation and data treatment are still used in the various fields of steel processing. For this reason, data that is available in one format is often overlooked by those used to working with a different format.

In this work, some of the most common formalisms used for the description of thermodynamic properties of iron based solutions and the basis for conversion between them are described. Selected examples of the application of different formalisms to the solution of relevant problems of steel processing are presented and discussed.

Key words: thermodynamics, physical-chemistry, steelmaking, solutions