



## AVALIAÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA PRECIPITAÇÃO EM AÇOS IF <sup>1</sup>

Alexandre Bellegard Farina<sup>2</sup>  
Gabrielle Sales Rodrigues<sup>3</sup>  
Marcos Flávio de Campos<sup>4</sup>  
José Adilson de Castro<sup>4</sup>

### Resumo

Os modelos tipicamente usados para a descrição da seqüência de precipitação em aços apresentam algumas simplificações termodinâmicas. Entretanto, o estado atual da arte da computação permite modelos mais realísticos, os quais necessitam de maior tempo de cálculo. São discutidos e comparados modelos antigos e recentes, avaliando alternativas para o estudo da precipitação em aços IF ("Interstitial Free") ao Ti e Nb, onde o estudo experimental é muito difícil devido à baixa fração volumétrica dos precipitados.

**Palavras-chave:** Termodinâmica computacional; Precipitação; Aços livres de intersticiais.

## EVALUATION OF THERMODYNAMIC MODELS FOR THE SEQUENCE OF PRECIPITATION IN IF STEELS

### Abstract

The models typically used for the description of the precipitation sequence in steels include some thermodynamic simplifications. However, the state-of-art of computing machines allow more realistic models, which use longer calculations times. New models and old models are compared, and alternatives are evaluated for the study of the precipitation in IF ("interstitial free") steels with Nb and Ti, where the experimental study is very difficult due the small volume fraction of precipitates.

**Key-words:** Computational thermodynamics; Precipitation; IF steels.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Membro da ABM, Doutorando, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

<sup>3</sup> Mestranda, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda - UFF.

<sup>4</sup> Membro da ABM, Prof. Dr., Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda - UFF.



## 1 INTRODUÇÃO

Nos aços baixo carbono, como ULC (*ultra low carbon* – extra baixo carbono) ou IF (*interstitial free* – livre de intersticiais), busca-se teores mínimos de elementos intersticiais como carbono e nitrogênio em solução sólida, visto que estes intersticiais prejudicam propriedades como a estampabilidade profunda e alteram as transformações de fases no envelhecimento. Uma grande redução do teor destes elementos em solução sólida é primordial para o aumento da conformabilidade e da qualidade da superfície conformada, sendo estas fundamentais para diversos processos de fabricação, como por exemplo, a fabricação de componentes automobilísticos por processos de estampagem. Segundo a literatura a principal causa da redução da conformabilidade deve-se a formação de atmosferas de Cottrell advindas da difusão de átomos intersticiais para as florestas de discordâncias, o que produz a redução ou impedimento da mobilidade destas.<sup>(1)</sup>

Para que o controle dos intersticiais seja possível, é necessário o conhecimento das condições de equilíbrio termodinâmico em função da temperatura. As principais variáveis são a fração volumétrica das fases, as fases presentes e a composição destas bem como os limites de solubilidade de cada fase. Verifica-se também que a presença de precipitados estáveis em temperaturas elevadas tem efeito de refino de grão no processo de laminação a quente. Além destas variáveis observa-se que um aço nunca estará em perfeito equilíbrio termodinâmico devido principalmente a fatores cinéticos, o que implica em mais uma variável de estudo.<sup>(2)</sup>

O estudo destas propriedades não é simples do ponto experimental devido ao tamanho nanométrico dos precipitados e sua pequena fração volumétrica. A avaliação experimental pode ser realizada através de microscopia eletrônica de transmissão, que apresenta dificuldades de amostragem, ou por extração de precipitados, que tem diversos inconvenientes práticos quando a fração volumétrica é muito baixa, além da difícil seleção de um reagente que não dissolva os precipitados.<sup>(3,4)</sup> Assim, neste trabalho optou-se pela a modelagem termodinâmica, a qual é uma alternativa viável para a análise do problema<sup>(5)</sup>. No entanto, verificou-se uma grande quantidade de modelos termodinâmicos que conduzem a resultados, por vezes, contraditórios. Neste trabalho, estes modelos são apresentados e suas capacidades são comparadas.

## 2 MODELOS TERMODINÂMICOS

A literatura apresenta diversos modelos termodinâmicos capazes de calcular as composições químicas das fases em equilíbrio. Como ponto de partida para todos os modelos, assume-se que a composição química do aço é conhecida. Partindo-se da composição do aço, os modelos termodinâmicos através de técnicas numéricas associadas a um conjunto de equações que representem as condições de equilíbrio determinam a composição das fases em equilíbrio para uma dada temperatura e pressão.

Verifica-se na literatura que os modelos termodinâmicos, para determinação da composição química das fases e precipitados em aços, podem ser simplificados, divididos em três classes: (i) modelos baseados no formalismo de Wagner, (ii) modelos baseados em produtos de solubilidade, e (iii) modelos baseados em funções de energia livre de Gibbs.

A origem destes modelos, em qualquer uma destas classes, é sempre a mesma: é realizado o equacionamento das reações químicas em equilíbrio e a



solução destas equações pela atividade química das fases presentes. Posteriormente a atividade química é associada com o formalismo de Wagner, ou com os produtos de solubilidade ou com as funções de energia livre de Gibbs<sup>(6)</sup>.

Observa-se, no entanto, que poucos modelos são capazes de determinar as fases efetivamente presentes no equilíbrio termodinâmico. Como exemplo citam-se os modelos de Liu e Jonas,<sup>(7-9)</sup> Adrian<sup>(10)</sup> e Gorni e Silveira,<sup>(11)</sup> os quais assumem que determinadas fases estão presentes e conseqüentemente realizam o cálculo do equilíbrio para as condições de contorno impostas (temperatura, pressão, composição global e fases presentes). Devido às fases presentes estarem fixadas como condições de contorno, estes modelos permitem que apenas o equilíbrio observado, supondo que se esteja em estado de equilíbrio termodinâmico, possa ser avaliado e conseqüentemente que não possam ser feitas extrapolações na temperatura do sistema fora da faixa de validade das condições de contorno impostas.

Entre 1989 e 1994, Liu e Jonas<sup>(7-9)</sup> desenvolveram um modelo termodinâmico dedicado ao estudo de aços microligados. Este modelo baseia-se na avaliação dos equilíbrios para a precipitação de Ti(C,N), Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e MnS na fase austenita. Liu e Jonas determinaram a composição química da fase austenita e o teor de nitrogênio e carbono no carbonitreto do tipo Ti(C,N) através da solução de um sistema de 9 equações com 10 incógnitas, o qual é resolvido iterativamente através do método de Newton-Raphson, por minimização da somatória dos erros quadráticos. Para derivar este modelo, primeiramente Liu e Jonas impuseram que o estado de referência para a precipitação é a fase austenita, de modo que cada precipitado gera uma equação (4 equações) que relaciona a energia livre de formação do composto (TiC, TiN, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e MnS) com as respectivas atividades dos elementos na fase austenita. Este grupo de equações gerou 5 incógnitas, respectivamente as 5 atividades dos elementos dissolvidos na fase austenita. Por meio do uso de balanços de massa, eles determinaram mais 9 variáveis incluídas em mais 5 equações (1 para cada fase). Liu e Jonas consideraram a fase austenita como solução diluída, incluindo mais 5 equações para as atividades dos elementos dissolvidos na austenita baseadas no formalismo de Wagner. Pelo formalismo de Wagner,<sup>(12)</sup> as atividades foram aproximadas pelas frações molares ponderadas por coeficientes, eliminando-se 5 variáveis. Foram também impostas mais duas variáveis para a descrição da solubilidade mútua do TiC e TiN e para considerar os efeitos da precipitação conjunta de MnS e Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, o que apenas alterou duas das variáveis já impostas. Com este conjunto de equações, foi obtido o sistema de equações final, o qual foi minimizado para se determinar a composição da fase austenita em equilíbrio com estes precipitados. Observa-se que neste sistema de equações, não há menção a instabilidade de fases, ou seja, elas sempre estarão presentes no equilíbrio.

Adrian,<sup>(10)</sup> em 1992, construiu um modelo para o cálculo da composição de um carbonitreto de até 3 átomos metálicos precipitado na fase austenita. Este modelo baseia-se no cálculo dos equilíbrios a partir da consideração de que o carbonitreto apresenta-se estequiométrico, isto é, sem influência de lacunas substitucionais ou intersticiais. A partir do equacionamento das reações químicas de formação dos carbonetos e nitretos puros a partir da fase austenita, este modelo determina as atividades dos elementos, utilizando a energia livre de formação destes carbonetos e nitretos puros e seus respectivos produtos de solubilidade. De modo a considerar a interação química entre os carbonetos e nitretos simples para formação de um carbonitreto com até três elementos substitucionais, Adrian<sup>(10)</sup> aplicou o modelo de solução regular, obtendo a energia livre de mistura e de excesso para o



carbonitreto composto  $(M_A, M_B, M_C)_1(C, N)_1$ . No entanto todos os parâmetros de interação foram considerados nulos ou iguais ao do  $Ti(C, N)$  devido a falta de dados termodinâmicos. Adicionalmente ele acoplou ao sistema de equações os balanços de massa, constituindo então um sistema final de 9 equações não lineares com 9 incógnitas. Através de um programa de minimização para a solução deste sistema de equações não lineares, ele obteve a fração de cada elemento presente no carbonitreto em função da temperatura. Observa-se que a saída do modelo de Adrian<sup>(10)</sup> é somente a fração volumétrica do carbonitreto e sua respectiva composição. A composição da fase austenita pode ser obtida por balanço de massa a partir da composição e fração de carbonitreto calculada.

Gorni e Silveira,<sup>(11)</sup> em 1994, modificaram o modelo de Adrian, incluindo equações adicionais para a determinação da fração dos elementos dissolvidos na fase austenita (balanços de massa) e alteraram o método de minimização para solução do sistema de equações não lineares.

Uma alternativa para a determinação dos equilíbrios termodinâmicos de modo mais completo é o uso do modelo de composto energético (*Compound Energy Model*) ou modelo de sub-reticulados. Este modelo foi desenvolvido por Hillert, Sundman e Agren em 1981<sup>(13)</sup> e foi proposto inicialmente para efetuar a descrição de soluções sólidas sendo posteriormente expandido para a descrição de soluções líquidas, iônicas, etc. O principal diferencial deste modelo é a introdução do conceito de sub-reticulados e das frações de sítios dos sub-reticulados. A introdução deste conceito permite que a descrição termodinâmica das fases seja simplificada a uma somatória de compostos limites aos quais se atribui uma energia, isto é, os compostos energéticos. Através do emprego deste modelo foi possível se correlacionar as posições atômicas dos elementos nas estruturas cristalinas com os sub-reticulados. Um dos meios mais simples de se apresentar este modelo é através da modelagem de uma fase  $(A, B)_u(C, D)_v$ . Considerando esta fase, podem ser obtidos quatro compostos limites:  $A_uC_v$ ,  $A_uD_v$ ,  $B_uC_v$  e  $B_uD_v$ . Associa-se a cada um destes compostos uma energia livre de formação dada por  $\mathcal{G}_{ij}$ , ou seja,  $\mathcal{G}_{A:C}$ ,  $\mathcal{G}_{A:D}$ ,  $\mathcal{G}_{B:C}$ , e  $\mathcal{G}_{B:D}$ . A cada elemento desta fase é associada uma fração de sítios no sub-reticulado correspondente, a qual é variável em acordo com a composição da fase e apresenta uma relação direta com a composição do sistema<sup>(5)</sup>. A energia livre de mistura é decomposta em duas parcelas uma de mistura ideal e outra de energia livre de excesso onde são acoplados os termos referentes aos desvios da idealidade da solução. Para a descrição da energia livre de excesso são aplicadas expansões em séries de potências segundo os modelos de Redlich Kister<sup>(14)</sup> e Muggiannu<sup>(15)</sup> para avaliação das interações de ordem superior. Adicionalmente também são empregados modelos para avaliação da energia livre de transformações de segunda ordem (magnéticas e de ordem-desordem). O conjunto de equações finais é calculado através de um programa de minimização da energia livre total do sistema, sendo impostas as condições de contorno (temperatura, pressão e composição). Diferentemente dos modelos acima mencionados,<sup>(8,10,11)</sup> o uso deste modelo não somente prevê a composição das fases, porém avalia também a presença ou não destas no equilíbrio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o programa ThermoCalc v.R aliado ao banco de dados TCFE2 para realização dos cálculos dos equilíbrios em aços IF apresentados na literatura. Os resultados foram comparados com os resultados dos modelos

apresentados na literatura, sendo efetivamente avaliado o modelo de Liu e Jonas,<sup>(9)</sup> e os modelos de Adrian<sup>(10)</sup> e Gorni e Silveira<sup>(11)</sup> foram avaliados superficialmente.

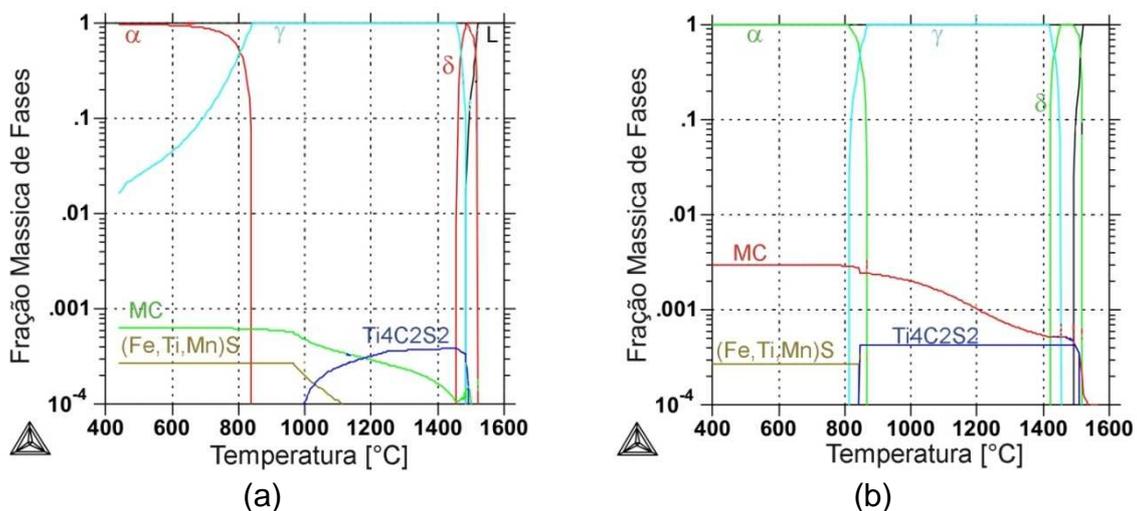
#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Liu e Jonas<sup>(8,9)</sup> avaliaram quatro aços IF com composições apresentadas na tabela 1. Estes aços foram nomeados em acordo com seus teores de titânio.

**Tabela 1:** Composição dos aços estudados por Liu e Jonas (9) (em % em peso)

Aço	Fe	Ti	C	N	Mn	Si	Al	S	P
<b>0.05Ti</b>	Bal.	0.05	0.072	0.0052	1.52	0.24	0.01	0.01	0.005
<b>0.115Ti</b>	Bal.	0.115	0.060	0.0062	1.67	0.20	0.03	0.01	0.005
<b>0.18Ti</b>	Bal.	0.18	0.075	0.0084	1.51	0.30	0.02	0.01	0.005
<b>0.25Ti</b>	Bal.	0.25	0.050	0.0070	1.43	0.27	0.01	0.01	0.005

Dos cálculos com o programa ThermoCalc para a seqüência de precipitação em equilíbrio termodinâmico foram obtidos os mapas de fases apresentados na Figura 1 para os aços 0.05Ti e 0.25Ti. A seqüência de transformações dos aços 0.05Ti e 0.115Ti foram idênticas. A seqüência de transformações dos aços 0.18Ti e 0.25Ti foram idênticas. Foi observado que com o aumento do teor de Ti dos aços, a temperatura de precipitação do (Fe,Mn,Ti)S foi reduzida. Em todos os aços o  $Ti_4C_2S_2$  precipitou a partir do líquido, sendo decomposto para a formação de sulfeto e de carboneto do tipo MC em temperaturas mais baixas (entre 1.000°C para 0.05%Ti e 800°C para 0.25%Ti). O carbonitreto do tipo M(C,N) nos aços com 0.05%Ti e 0.115%Ti precipita após a formação de ferrita delta, no entanto para os aços com 0.18%Ti e 0.25%Ti, este carbonitreto é primário. O teor de Ti tem pouca influência na transformação da austenita em ferrita, sendo evidenciada alguma influência somente para a liga com 0.25%Ti, onde houve precipitação de austenita somente após o término da solidificação. A porcentagem molar máxima de  $Ti_4C_2S_2$ , M(C,N) e de (Fe,Ti,Mn)S observadas foram da ordem de 0.01%.



**Figura 1:** Mapa de fases calculado com o programa ThermoCalc para o aço (a) 0.05Ti (b) 0.25Ti.

Dos mapas de fases foram obtidas as temperaturas das transformações de fases ao longo do resfriamento que são apresentadas na Tabela 2.



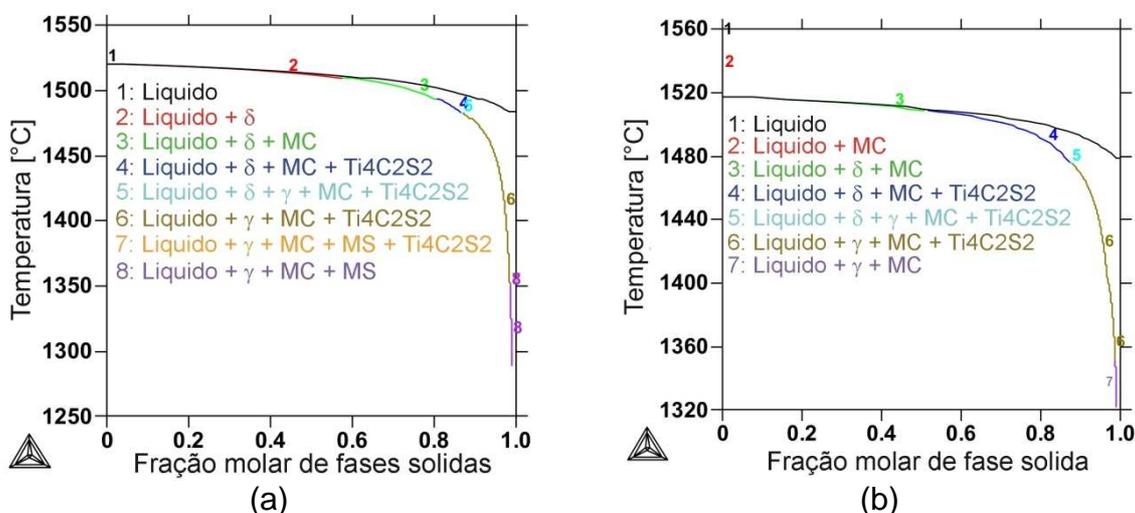
**Tabela 2:** Temperaturas das transformações de fases em equilíbrio termodinâmico para os aços de Liu e Jonas,<sup>(9)</sup> calculadas com o programa ThermoCalc. (Vermelho indica fase precipitada e azul fase decomposta)

Transformação	Aço	
	0.05Ti	0.115Ti
$L \rightarrow L + \delta$	1520°C	1520°C
$L + \delta \rightarrow L + \delta + M(C,N)$	1484°C	1517°C
$L + \delta + M(C,N) \rightarrow L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2$	1498°C	1508°C
$L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 \rightarrow L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma$	1484°C	1474°C
$L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma \rightarrow \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma$	1483°C	1486°C
$\delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma \rightarrow M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma$	1456°C	1444°C
$M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma \rightarrow M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S$	1253°C	914°C
$M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S \rightarrow M(C,N) + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S$	964°C	894°C
$M(C,N) + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S \rightarrow M(C,N) + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S + \alpha$	840°C	843°C

Transformação	Aço	
	0.18Ti	0.25Ti
$L \rightarrow L + M(C,N)$	1555°C	1566°C
$L + M(C,N) \rightarrow L + M(C,N) + \delta$	1517°C	1519°C
$L + \delta + M(C,N) \rightarrow L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2$	1509°C	1513°C
$L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 \rightarrow L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma$	1478°C	1454°C
$L + \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma \rightarrow \delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma$	1478°C	1487°C
$\delta + M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma \rightarrow M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma$	1443°C	1416°C
$M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma \rightarrow M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S$	895°C	845°C
$M(C,N) + Ti_4C_2S_2 + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S \rightarrow M(C,N) + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S$	885°C	841°C
$M(C,N) + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S \rightarrow M(C,N) + \gamma + (Fe,Mn,Ti)S + \alpha$	852°C	868°C

Foi feita a modelagem da solidificação em equilíbrio metaestável através do modelo de Scheil-Guilliver,<sup>(16,17)</sup> já implementado no programa ThermoCalc. Através desta simulação pode-se prever o comportamento da solidificação considerando que a difusão é infinita no líquido e nula nas fases sólidas. Esta diferença na difusão implica que as fases sólidas precipitadas mantêm suas composições até o final da simulação, e por conseqüência, a composição do líquido se altera constantemente, percorrendo as calhas eutéticas e peritéticas do sistema multicomponente durante a simulação. Na Figura 2 apresentam-se os resultados obtidos nestas simulações para os aços 0.05Ti e 0.18Ti. Observou-se que há duas seqüências de solidificação, sendo uma para os aços 0.05Ti, 0.115Ti e outra para os aços 0.18Ti e 0.25Ti.



**Figura 2:** Simulação da seqüência de solidificação pelo método de Scheil-Gulliver calculado com o programa ThermoCalc para o aço (a) 0.05Ti e (b) 0.18Ti.



A sequência de solidificação dos aços 0.05Ti e 0.115Ti é dada por:

- aços hipoeutéticos com precipitação primária de ferrita delta;
- ocorre a precipitação de células eutéticas de ferrita delta + M(C,N);
- inicia-se a precipitação conjunta as células eutéticas de  $Ti_4C_2S_2$ ;
- ocorre a transformação de ferrita delta para austenita; e
- a solidificação termina **com** a precipitação do sulfeto (Fe,Ti,Mn)S.

A sequência de solidificação para os aços 0.18Ti e 0.25Ti é dada por:

- aços hipereutéticos com precipitação primária de M(C,N);
- ocorre a precipitação de células eutéticas de ferrita delta + M(C,N);
- inicia-se a precipitação conjunta as células eutéticas de  $Ti_4C_2S_2$ ;
- ocorre a transformação de ferrita delta para austenita; e
- a solidificação termina **sem** a precipitação do sulfeto (Fe,Ti,Mn)S.

Comparando-se as simulações de solidificação em equilíbrio metaestável (Figura 2) com os dados obtidos das simulações da solidificação em equilíbrio (Figura 1) observa-se que:

- o sulfeto (Fe,Mn,Ti)S precipita do líquido em conjunto com o carbosulfeto de titânio ( $Ti_4C_2S_2$ ) nos aços 0.05Ti e 0.115Ti;
- a precipitação de do carbonitreto do tipo M(C,N) provavelmente ocorre por completo durante a solidificação, isto é, pouca ou nenhuma alteração de sua composição ocorre em estado sólido; e
- os aços apresentam um intervalo de solidificação (cerca de 150°C) maior que os calculados pelas simulações de equilíbrio (cerca de 90°C) devido ao enriquecimento do líquido em Mn e S durante a solidificação e precipitação de sulfetos ao final da solidificação.

A partir da avaliação das composições das fases simuladas na condição de equilíbrio termodinâmico observou-se que:

- o sulfeto (Fe,Mn,Ti)S é rico em TiS em alta temperatura e com a redução da temperatura há uma redução do teor de Ti e aumento do teor de Mn. O teor de Fe neste sulfeto é baixo, podendo até ser desprezado;
- a austenita tem o teor de carbono em solução sólida reduzido com a redução da temperatura, partindo-se de 1.700°C. Este comportamento indica que a austenita que precipita a partir do líquido (~1450°C) apresenta elevado teor de carbono e que conforme há redução da temperatura, há o empobrecimento desta de modo a ocorrer a precipitação de M(C,N), (Fe,Mn,Ti)S e de  $Ti_4C_2S_2$ , assim como pode ser verificado a partir da observação dos teores de Ti e S em solução sólida na austenita em função da temperatura; e
- o carbonitreto do tipo M(C,N) é majoritariamente composto pelo nitreto TiN em altas temperaturas e ocorre uma transição da sua composição entre 1.200°C e 1.300°C onde este carbonitreto tende a se tornar o carboneto do tipo TiC. Esta alteração da composição tende a elevar o teor de N em solução sólida na austenita.

Unindo-se os resultados das simulações em equilíbrio termodinâmico com os dados da simulação como modelo de Scheil-Gulliver as sequências de transformações de fases destes aços podem ser descritas da seguinte maneira:

- i) Aços 0.05Ti e 0.115Ti
  - a. A solidificação inicia-se, a cerca de 1.520°C, com a precipitação de ferrita delta que apresenta baixa solubilidade de intersticiais como C e N.
  - b. Devido ao enriquecimento do líquido em intersticiais, ocorre a precipitação de

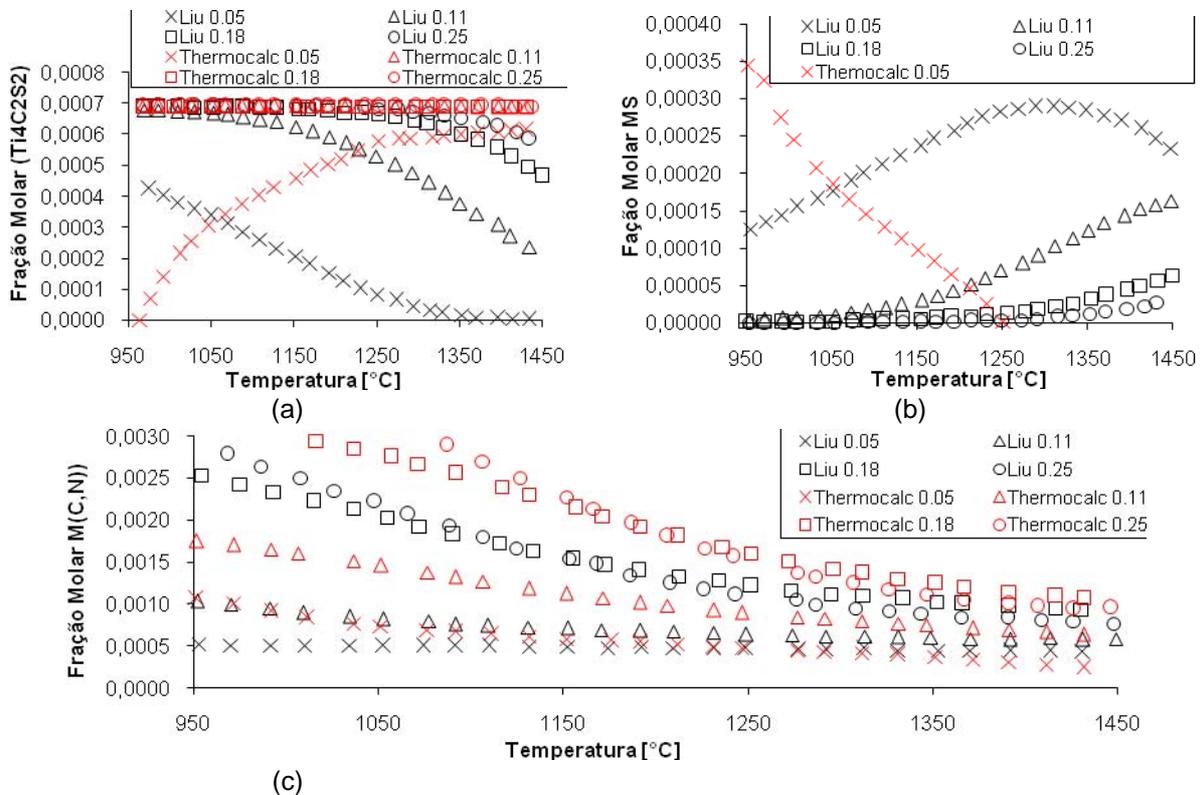
- TiN em uma temperatura da ordem de 1500°C, consumindo o N do líquido e parte do Ti.
- c. Em seguida, cerca de 1.490°C, ocorre a precipitação de  $Ti_4C_2S_2$  devido ao enriquecimento do líquido em S e C.
  - d. A ferrita delta se torna instável, cerca de 1.480°C, e inicia-se a precipitação de austenita, bem como a transformação da ferrita delta já solidificada em austenita, sendo a austenita rica em Mn (~1.5% em peso).
  - e. Como o teor de S do líquido residual ainda é elevado ocorre a precipitação ainda no líquido do sulfeto TiS, cerca de 1.400°C.
  - f. Com a redução da temperatura, já no estado sólido, entre 1.300°C e 800°C, ocorre a decomposição do TiS formado no estado líquido e ocorre a formação de MnS. O Ti dissolvido na austenita é consumido para formação de carbonitreto de Ti,  $M(C,N)$ , o qual com a redução da temperatura é enriquecido em C, tornando-se  $Ti(C,N)$ .
- ii) Aços 0.18Ti e 0.25Ti
- a. A solidificação inicia-se a cerca de 1.560°C com a precipitação do carbonitreto de Ti, rico em TiN.
  - b. Com o empobrecimento do líquido em N, em cerca de 1.520°C, ocorre a precipitação de ferrita delta que apresenta baixa solubilidade de N.
  - c. Como N foi parcialmente consumido pelo TiN e a ferrita apresenta baixa solubilidade de C, o líquido é enriquecido em C. Como o S não foi consumido, o líquido também está enriquecido em S, permitindo a precipitação de  $Ti_4C_2S_2$ .
  - d. A ferrita delta se torna instável, cerca de 1.450°C, e inicia-se a precipitação de austenita, bem como a transformação da ferrita delta já solidificada em austenita, sendo a austenita rica em Mn (~1.5% em peso).
  - e. Como o teor de S do líquido residual ainda é elevado ocorre a precipitação ainda no líquido do sulfeto TiS, cerca de 1.400°C.
  - f. Com a redução da temperatura, já no estado sólido, entre 1300°C e 800°C, ocorre a decomposição do TiS formado no estado líquido e ocorre a formação de MnS. O Ti dissolvido na austenita é consumido para formação de carbonitreto de Ti,  $M(C,N)$ , o qual com a redução da temperatura é enriquecido em C, tornando-se  $Ti(C,N)$ .

Dos resultados acima apresentados, podem ser construídos gráficos comparativos com os resultados obtidos com o modelo de Liu e Jonas.<sup>(7-9)</sup> Na Figura 3 são apresentadas as comparações realizadas para os quatro aços.

Na Figura 3(a) observa-se que segundo o modelo de Liu e Jonas, a temperatura de precipitação do  $Ti_4C_2S_2$  ocorre no início da temperatura simulada (1.500°C) e que o algoritmo não prevê a decomposição deste carbosulfeto, sendo que a tendência de precipitação é sempre crescente com a redução da temperatura. A simulação do ThermoCalc prevê que haja a precipitação do  $Ti_4C_2S_2$  em temperaturas da ordem de 1.510°C, e que haja dissolução deste precipitado e junto com a precipitação do sulfeto  $(Fe,Ti,Mn)S$  a baixas temperaturas, em condição de equilíbrio termodinâmico.

Na Figura 3(b) apresenta-se a comparação entre as frações molares do  $(Fe,Ti,Mn)S$  obtidas pelas duas simulações para os quatro aços onde observa-se que somente o aço 0.05Ti apresenta precipitação de  $(Fe,Ti,Mn)S$  na simulação com o ThermoCalc nas temperaturas simuladas por Liu e Jonas. Este fato ocorre devido à precipitação deste sulfeto, quando em condições de equilíbrio termodinâmico, ocorrer quando ocorre a dissolução do carbosulfeto  $Ti_4C_2S_2$ . No entanto, pelas simulações da seqüência de solidificação com o modelo de Scheil-Guilliver observa-

se que a precipitação deste sulfeto ocorre no final da solidificação logo após a precipitação do  $Ti_4C_2S_2$ . Como o algoritmo de Liu e Jonas não prevê a avaliação do líquido, este algoritmo supõe que a precipitação destas fases ocorra em estado sólido.



**Figura 3:** Comparação entre os resultados obtidos por Liu e Jonas com as simulações do programa ThermoCalc na condição de equilíbrio. (a) Fração molar de  $Ti_4C_2S_2$ , (b) Fração molar de  $(Fe,Ti,Mn)S$  e (c) fração molar de  $M(C,N)$ .

Na Figura 3(c) apresenta-se a comparação entre as frações molares do  $M(C,N)$  obtidas pelas duas simulações para os quatro aços. Observa-se que o comportamento previsto por ambas as simulações para a precipitação do  $M(C,N)$  é próximo. Como o modelo de Liu e Jonas não prevê a interação entre os elementos de liga na matriz austenítica, a solubilidade dos elementos formadores do carbonitreto do tipo  $M(C,N)$  é aumentada, permitindo que haja uma menor fração molar deste carbonitreto precipitado, em relação a simulação com o programa ThermoCalc.

## 5 SUMÁRIO

Neste trabalho foram avaliados modelos termodinâmicos baseados nos conceitos do formalismo de Wagner e de produto de solubilidade. Estes modelos foram confrontados com resultados da modelagem com o modelo de composto energético, evidenciando os pontos favoráveis e desfavoráveis de cada modelo. Como base para comparação foram adotadas as composições utilizadas para validação de cada modelo bem como resultados experimentais.

Verificou-se que a modelagem com os modelos baseados nos conceitos do formalismo de Wagner e de produto de solubilidade, embora do ponto de vista do algoritmo de cálculo sejam mais simples para se programar e calcular, estes contém



demasiadas simplificações considerando o estado atual da arte da computação. Estas simplificações desconsideram fatores importantes, no que toca a interação entre os elementos dissolvidos na fase matriz e suas solubilidades mútuas, além de desconsiderar as fases que precipitam ainda no estado líquido, o que está relacionado diretamente com o mecanismo de precipitação destas fases.

Os modelos termodinâmicos baseados nos produtos de solubilidade sem que haja adição de termos extras, referentes às energias livres de Gibbs associadas com a mistura e interação dos precipitados estão fazendo uma grande simplificação. Como exemplo, no modelo de Gorni e Silveira,<sup>(11)</sup> a estimativa do carbonitreto  $Nb_xV_yTi_{1-x-y}C_yN_{1-y}$  é feita pela soma ponderada das energias dos carbonetos (NbC, VC e TiC) e nitretos (NbN, VN e TiN) puros. Uma interação, por exemplo, entre o Nb e o Ti, ou entre o C, e o N não são consideradas. Um fato simples que reflete isso está relacionado com a estrutura cristalina destes carbonetos, a qual tem um parâmetro de rede que pode ser descrito em função da quantidade de cada átomo. Como estas espécies apresentam números atômicos muito distintos, isto é, a adição de V ao carboneto NbC altera significativamente o volume da cela unitária. Como esta adição não é apenas uma soma do volume proporcional de VC e de NbC para o carboneto  $Nb_xV_{1-x}C$ , há uma energia de mistura associada à esta adição, e que é proporcional as frações molares de Nb e de V neste caso. Esta energia é considerada a energia livre de excesso, que considera os efeitos do desvio da idealidade das soluções (expansão/contração de volume, interação entre espécies etc...).

O modelo de Liu e Jonas<sup>(9)</sup> não considera a influência de todos os elementos de liga na fase austenita. Isto faz com que as solubilidades na fase austenita sejam superestimadas e que ocorra a redução da fração de precipitados que podem ocorrer em equilíbrio com a matriz. Outra simplificação no modelo de Liu e Jonas<sup>(9)</sup> refere-se a não descrição da fase líquida. Como o algoritmo não descreve esta fase, ele não está habilitado a descrever transformações de fases que sejam provenientes do meio líquido, como foi mostrado pelas simulações com o modelo de Scheil-Guilliver.

O uso do programa ThermoCalc é favorecido pela grande quantidade de dados que podem ser obtidos, pela qualidade dos bancos de dados e principalmente pelas recentes melhorias dos métodos de minimização que tem sido divulgadas pela ThermoCalc. No entanto este programa apresenta uma interface pouco amigável, na qual o usuário deve apresentar um conhecimento razoavelmente avançado para conseguir operar e realizar cálculos simples.

Embora seja necessária uma validação experimental dos dados obtidos por este projeto, a modelagem termodinâmica mostrou-se uma técnica muito eficiente para descrever a seqüência de precipitação durante a solidificação de aços IF

## Agradecimentos

M.F. de Campos agradece CNPq. J.A de Castro agradece CNPq. A.B. Farina agradece a Capes pela bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- 1 Costa e Silva, A.L.V and Mei, P.R. *Aços e Ligas Especiais*. 2a edição. São Paulo : Blücher, 2006. pp. 415-416.

- 2 Avillez, R.R, Costa e Silva, A.L.V and Rocha, A.C. Efeito de Adições de Ti, Nb e S sobre a decomposição da austenita em aços IF. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. 1, 2004, Vol. 1, pp. 39-43.
- 3 *Caracterização da seqüência de transformações de fases do aço inoxidável AISI 4301*. Farina, A.B, Oliveira, T.R and Goldenstein, H. Belo Horizonte - MG : ABM, 2009. Anais do 64<sup>o</sup> Congresso da ABM.
- 4 Farina, A.B. *Avaliação da Sequencia de Tranformações de Fases do Aço AISI 430 Convencional*. Engenharia Metalurgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP. São Paulo : s.n., 2010. p. 106, Dissertação de Mestrado.
- 5 —. *Aplicações da modelagem termodinâmica - Utilização, desenvolvimento e otimização de bancos de dados termodinâmicos*. Departamento de Engenharia Metalurgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP. São Paulo : s.n., 2007. p. 282, Trabalho de Formatura.
- 6 Hillert, M. *Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase Transformation – Their Thermodynamic Basis*. s.l. : Cambridge University Press,, 1998.
- 7 Liu, W.J. and Jonas, J.J. A Reexamination of the Gibbs Energies of Formation of TiS and Characterization of Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in Austenite. *ISIJ International*. 1994, Vol. 34, pp. 761-763.
- 8 —. Calculation of the Ti(CyNi-y)-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-MnS Austenite Equilibrium in Ti-Bearing Steels. *Metallurgical Transactions A*. 1989, Vol. 20A, pp. 1361-1374.
- 9 Liu, W.J., Yue, S. and Jonas, J.J. Characterization of Ti Carbosulfide Precipitation in Ti Microalloyed Steels. *Metallurgical Transactions A*. 1989, Vol. 20A, pp. 1907-1915.
- 10 Adrian, H. Thermodynamic Model for Precipitation of Carbonitrides in High Strength Low Alloy Steels Containing up to Three Microalloying Elements With or Without Additions of Aluminium. *Materials Science and Technology*. 1992, Vol. 8, pp. 406-420.
- 11 *Modelo Matemático para o Cálculo da Solubilização em Aços Ligados ao Nióbio, Titânio e/ou Vanádio*. Gorni, A.A and Silveira, J.H.D. Juiz de Fora : Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994. XXXI Seminário de Laminação da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.
- 12 Wagner, C. *Thermodynamics of Alloys*. London, England : Adison-Wesley Publishing Co., 1952.
- 13 Hillert, M. Janson, B. Sundman, B. Agren, J. A two-sublattice model for solutions with different tendency for ionization. *Metall. Trans. A*. 1985, Vol. 16A, pp. 261-266.
- 14 Redlich, O., Kister, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem*. 1948, Vol. 40, 2, pp. 345-348.
- 15 Muggiannu, Y.-M., Gambino, M., Bros, J.-P. Enthalpies de formation des alliages liquides Bi-St-Ga a 723K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs intégrales et partiales de mélange. *J. Chim. Phys*. 1975, Vol. 72, 1, pp. 83-88.
- 16 Silva, P. F, Farina, A. B et Boccalini, M. Caracterização de ligas aço matriz + NbC no estado bruto de fundição. *Anais do 62<sup>o</sup> Congresso da ABM*. 2007, pp. 3415-3425.
- 17 ThermoCalc. ThermoCalc. *ThermoCalc*. [En ligne] Maio 2007. <http://www.thermocalc.se>.