

PMT2512 - Laboratório de Termodinâmica Computacional - Exercício 2 - 07/04/2010

Cálculo do Diagrama de Fases do Sistema Fe-Cr-C

1 Introdução

O cálculo de um diagrama ternário com o Thermo-Calc é uma extensão trivial do cálculo de diagramas binários, assunto do primeiro exercício. Diagramas ternários, entretanto, são mais ricos e permitem uma maior gama de formas de apresentação dos resultados, que iremos explorar neste exercício.

O objeto do presente cálculo é o sistema Fe-Cr-C, base de uma ampla gama de aços e ferros fundidos (com destaque para os aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos, alguns aços-ferramenta, como o AISI52100, e os ferros fundidos brancos de alto cromo). Além disto, o sistema servirá para discutir os modelos usados para descrever soluções sólidas contendo intersticiais e aqueles usados para descrever compostos de linha (compostos estequiométricos em um dos componentes).

Como já vimos em detalhe o processo de cálculo do sistema Zr-Nb, iremos acelerar um pouco a discussão, apresentando toda a fase inicial em bloco.

```
Thermo-calc version P on WinNT  
Copyright (1993,2002), Foundation for Computational Thermodynamics  
Stockholm, Sweden  
Double precision version linked ---
```

```
SYS:go data <Enter>  
TDB_SSOL: def-sys Fe Cr C <Enter>
```

```
FE                CR                C  
DEFINED
```

```
TDB_SSOL: rej ph * <Enter>  
TDB_SSOL:res pha liq bcc fcc hcp gra cem m7c3 m23c6 m3c2 sigma <Enter>  
TDB_SSOL:get <Enter>
```

Nota-se que a complexidade deste cálculo é maior que no exemplo anterior. As fases inseridas no cálculo são aquelas que sabidamente se formam no sistema ternário (o autor deste exercício tem um conhecimento profundo deste sistema, mas em caso de dúvida o aluno não deve eliminar nenhuma fase do cálculo, ao menos não em uma primeira oportunidade).

2 Calculando uma seção isotérmica do diagrama de fases

Com os dados do sistema carregados, podemos agora iniciar os cálculos, para tanto iremos para o módulo POLY-3 que realiza os cálculos do equilíbrio termodinâmico.

Antes de iniciar o cálculo, entretanto, é conveniente refletir sobre qual tipo de diagrama iremos desejar. No presente exercício iremos inicialmente calcular a seção isotérmica a 1200°C (1473K), logo a temperatura do cálculo deverá ser fixada neste valor. O diagrama será expresso como um gráfico envolvendo duas variáveis de composição, $w(C)$ e $w(Cr)$. Estas condições restringem o tipo de informação inicial que daremos ao programa para o cálculo do equilíbrio inicial.

```
TDB_SSOL:go poly <Enter>
```

```
POLY Version 3.22
POLY_3:
POLY_3:s-con t=1473 p=101325 n=1 w(Cr)=0.12 w(C)=0.02
```

A composição inicial corresponde à composição típica de um aço inoxidável martensítico que, a esta temperatura, estará em um equilíbrio bifásico contendo austenita e carboneto. Vamos proceder com o cálculo e confirmar esta hipótese.

```
POLY_3:c-eq <Enter>
Automatic start values will be set
```

```
Testing miscibility gap for FCC_A1
 39 ITS, CPU TIME USED  0 SECONDS
POLY_3:c-eq <Enter>
Testing miscibility gap for FCC_A1
 12 ITS, CPU TIME USED  0 SECONDS
POLY_3:c-eq <Enter>
Testing miscibility gap for FCC_A1
 12 ITS, CPU TIME USED  0 SECONDS
POLY_3:l-eq <Enter>
Output file: /TERMINAL/: <Enter>
Options: /VWCS/:<Enter>
```

Observe o resultado.

Você irá verificar que o equilíbrio agora corresponde à fase sólida "FCC A1" e ao carboneto "M7C3", portanto a primeira condição inicial já é conveniente para o cálculo.

Desejamos agora indicar ao programa que faremos um cálculo isotérmico usando o comando **SET_AXIS_VARIABLE**:

```
POLY_3:s-a-v
Axis number: /1/: <enter>
Condition: /NONE/: w(C) <enter>
```

```
Min value: /0/: <enter>
Max value: /1/: <enter>
Increment: /0.025/: 0.005 <enter>
```

Isto fixou a abcissa como representando a variável w_{Nb} , no intervalo $0 \leq w_{Nb} \leq 1$ com incremento $\Delta w_{Nb} = 0,005$. Para a ordenada teremos:

```
POLY_3:s-a-v 2 w(Cr) 0 1 0.005 <enter>
POLY_3: add <enter>
Direction: /Default/: <enter>
```

Use o comando **LIST_AXIS_VARIABLE** para confirmar que os limites dos eixos foram corretamente especificados.

Finalmente calculamos o diagrama de fases utilizando o comando **MAP**:

```
POLY_3: map <enter>
```

O programa irá agora executar uma série de cálculos mapeando as variáveis da abcissa e da ordenada, até atingir os limites estabelecidos previamente nos comandos **SET_AXIS_VARIABLE**.

Ao final resta-nos observar o gráfico, para tanto usamos o pós-processador **POST**:

```
POLY_3: post <enter>
```

```
POLY_3 POSTPROCESSOR VERSION 3.2 last update 1996-12-12
```

```
Setting automatic diagram axis
```

```
POST:
```

Note que, como no caso anterior, o pós-processador já definiu os eixos do gráfico que será plotado (isto, entretanto, pode não ocorrer para alguns tipos de cálculo).

Caso o sistema usado seja Linux, é necessário ajusta o formato de impressão do gráfico para que ele apareça na tela (usando o comando **SET_PLOT_FORMAT**):

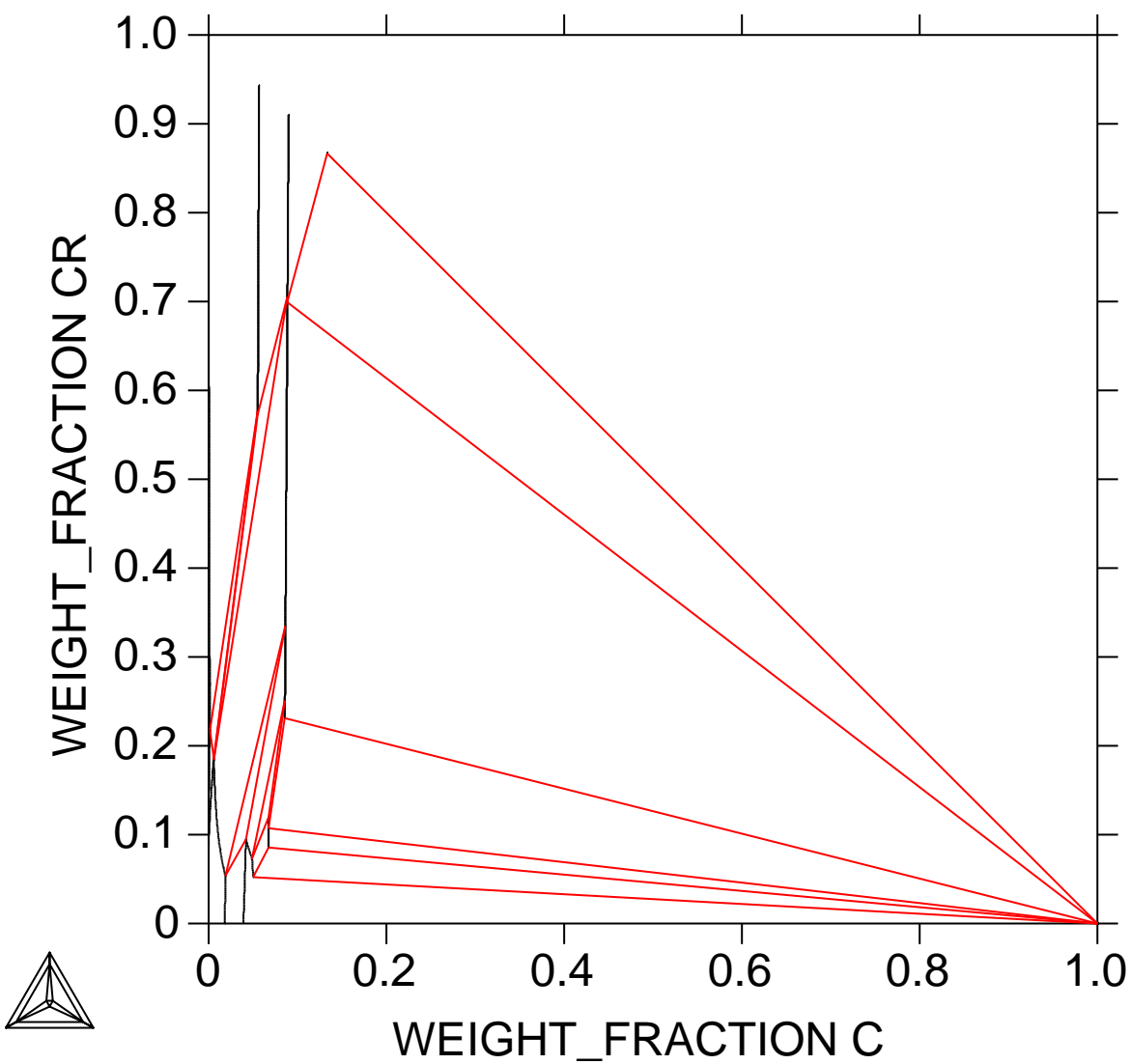
```
POST: s-p-f 9 <enter>
```

Se você estiver trabalhando em um sistema Windows isto será desnecessário.

A seguir podemos plotar o gráfico (com o comando **PLOT_DIAGRAM**):

```
POST: plot <enter>
```

THERMO-CALC (**.05.12:14.49) :PMT2512 - Exercicio 2



O resultado encontra-se na Figura 1. Nota-se que todo o diagrama se concentra à esquerda da diagonal que vai do canto superior esquerdo até o canto inferior direito. Isto ocorre porque, obviamente, as concentrações de cromo e de carbono não são totalmente independentes, mas estão vinculadas pela relação $w_{Cr} + w_C + w_{Fe} = 1$, que no presente diagrama se reflete na inequação $w_{Cr} + w_C \leq 1$ (obviamente com as condições subsidiárias $0 \leq w_{Cr} \leq 1$ e $0 \leq w_C \leq 1$). O uso deste sistema de coordenadas cartesiano, portanto, desperdiça grande quantidade de espaço, além de tornar a concentração de ferro assimétrica em relação às demais.

Este problema pode ser resolvido representando-se esta seção em um triângulo de Gibbs. Para isto usamos a função **SET_DIAGRAM_TYPE**:

```
POST: s-dia-t <enter>
TRIANGULAR DIAGRAM (Y OR N) /N/:Y <enter>
PLOT 3:RD AXIS (Y OR N) /Y/:<enter>
CLIP ALONG 3:RD AXIS (Y OR N) /Y/:<enter>
POST:plot <enter>
```

O diagrama obtido encontra-se na Figura 2. Notamos que o gráfico se torna mais simétrico, mas mesmo assim seus detalhes estão todos concentrados no lado correspondente ao binário Fe-Cr. Isto ocorre porque todo o lado rico em carbono do diagrama é dominado por equilíbrios envolvendo a fase grafita e compostos ricos em ferro ou cromo.

Para tornar o diagrama mais legível é conveniente restringir a escala, concentrando a representação do diagrama no canto rico em ferro. Para tanto usamos o comando **SET_SCALING_STATUS** e aproveitamos também para retornar à representação cartesiana, pois nos limites em que iremos representar os gráficos a condição $x_C + x_{Cr} \leq 1$ será sempre obedecida¹.

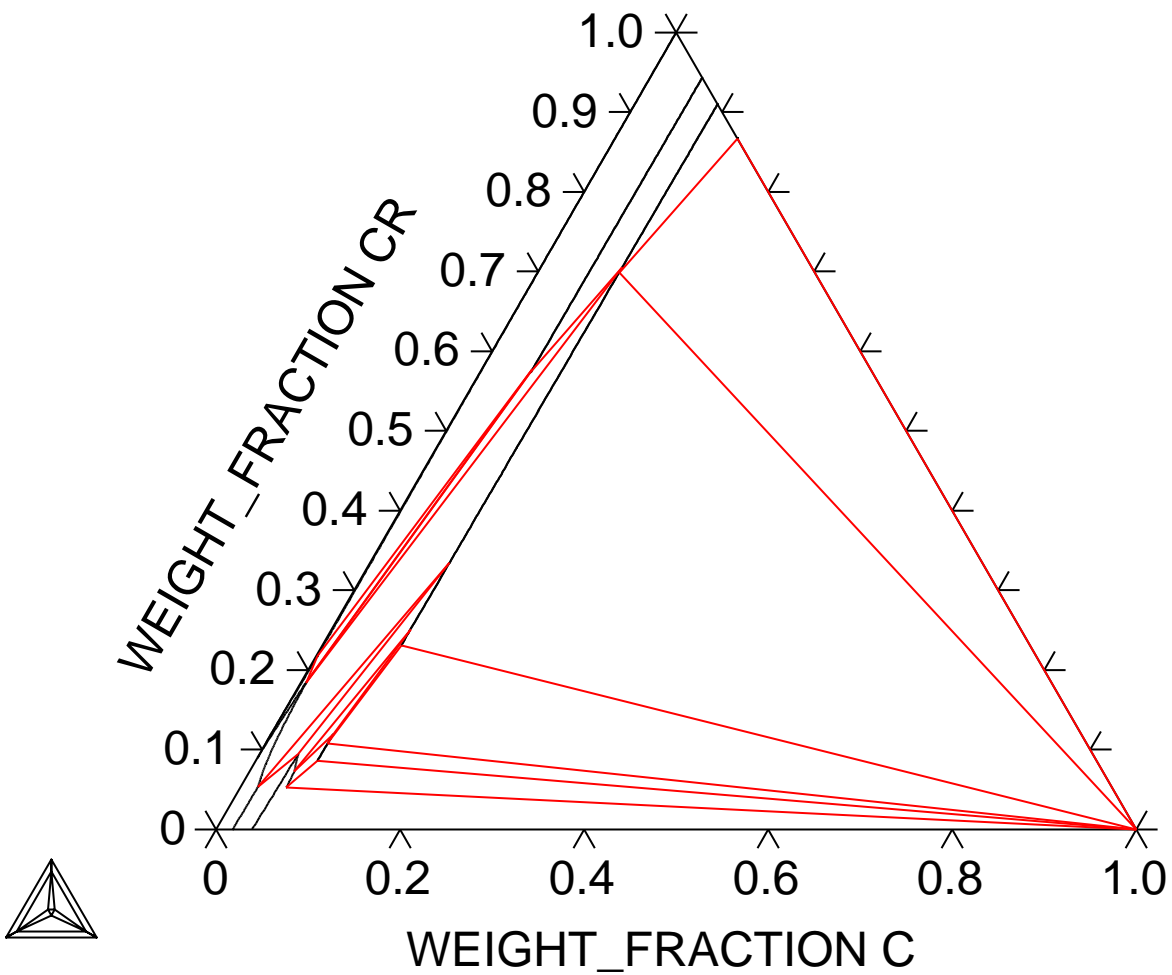
```
POST: s-s-s x n 0 0.07 <enter>
POST: s-s-s y n 0 0.20 <enter>
POST: s-d-ty n <enter>
POST: plot <enter>
```

Os comandos acima descritos geraram o gráfico representado na Figura 3, que apresenta um detalhe do diagrama da Figura 2 para ligas contidas nos limites de composição $0 \leq x_c \leq 0.08$ e $0 \leq x_{Cr} \leq 0.2$.

O diagrama apresentado apresenta os equilíbrios relevantes para a discussão dos materiais tecnológicos anteriormente descritos, mas ainda é difícil de interpretar, principalmente para o usuário destreinado. Para auxiliar na tarefa de representação iremos incluir as *tie-lines* dos equilíbrios entre duas fases (os equilíbrios entre três fases, os chamados equilíbrios invariantes de sistemas ternários, já estão representados por linhas de cor vermelha). Esta providência simples nos permite distinguir os campos de equilíbrio entre duas fases dos campos de equilíbrios homogêneos. As *tie-lines* são introduzidas usando o comando **SET_TIELINE_STATUS**.

¹A representação no triângulo de Gibbs só é vantajosa quando o diagrama é integralmente representado, entretanto é possível usar o triângulo de Gibbs para limites mais estreitos de escala, desde que os dois eixos tenham os mesmos limites mínimos e máximos, para evitar um gráfico distorcido.

THERMO-CALC (**.05.12:14.50) :PMT2512 - Exercicio 2



THERMO-CALC (**.05.12:14.51) :PMT2512 - Exercício 2

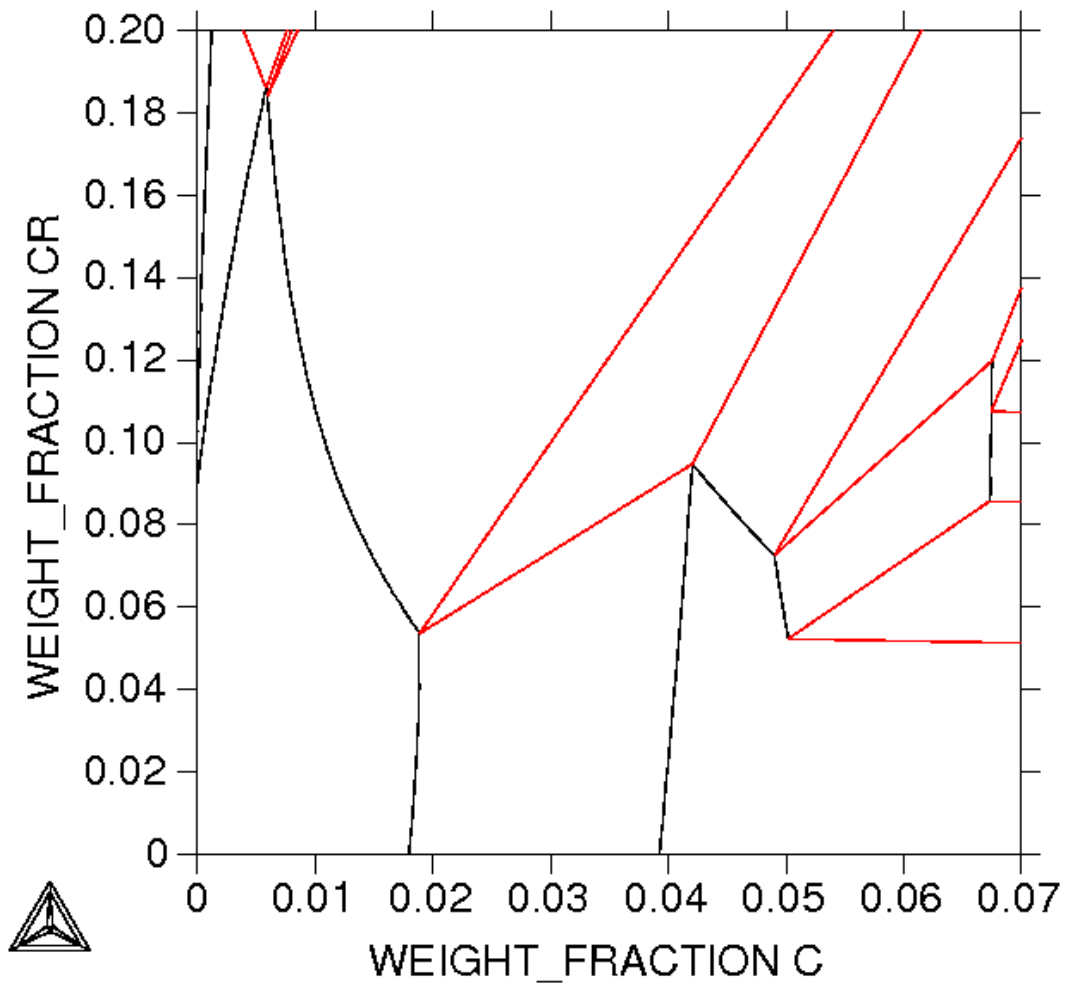


Figura 3: Detalhe da seção isotérmica a 1473K do sistema Fe-Cr-C, na região relevante para os produtos siderúrgicos.

THERMO-CALC (**.05.12:14.51) :PMT2512 - Exercício 2

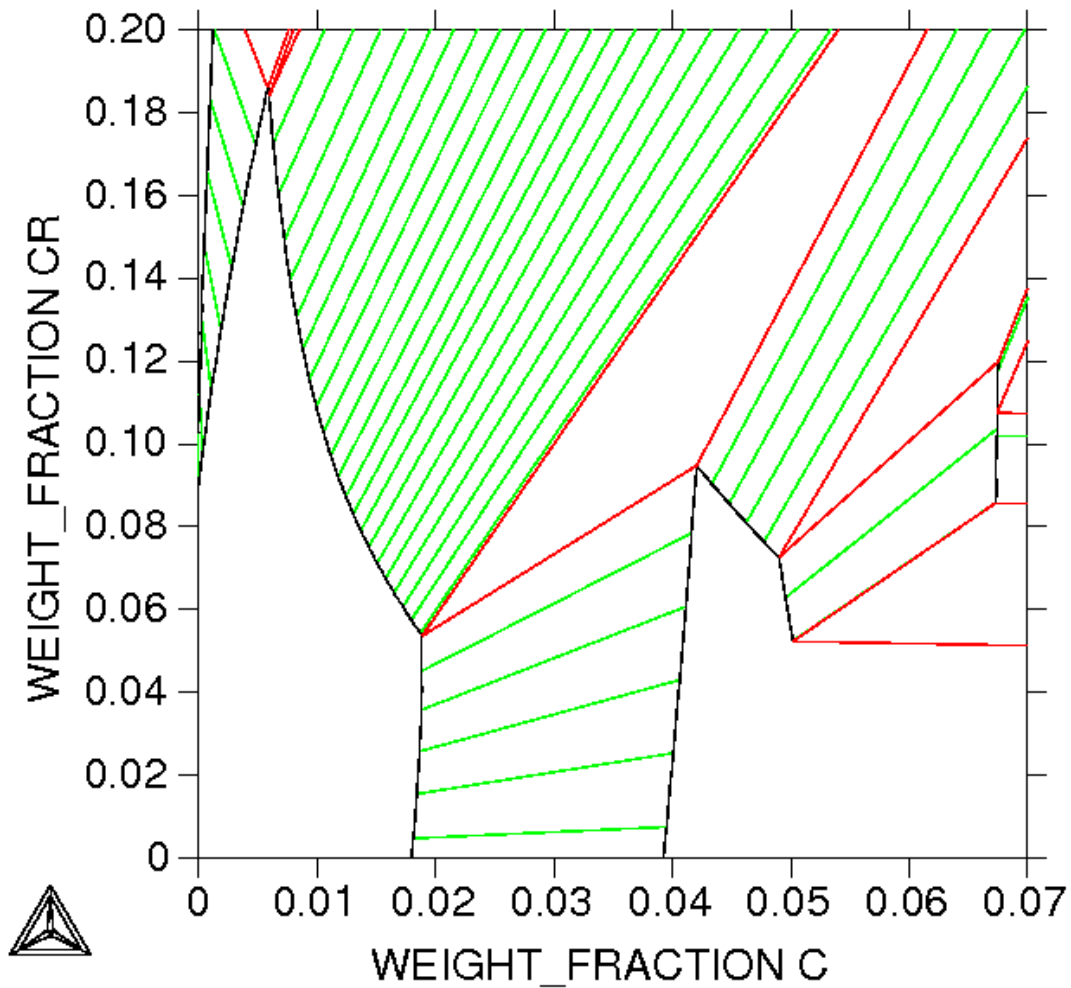


Figura 4: Detalhe da seção isotérmica a 1473K do sistema Fe-Cr-C, na região relevante para os produtos siderúrgicos, incluindo *tie-lines*.


```
POST:s-tie-st 9 <enter>
POST:plot
```

Antes de mais nada, notamos que algo não está certo com este diagrama. No canto inferior direito temos um conjunto de linhas que aparentemente terminam no nada. Para diagramas complexos, sempre é possível que o Thermo-calc “perca” algum equilíbrio. Devemos, portanto, retornar ao módulo POLY-3, e inserir um equilíbrio inicial nesta região para “forçar” o programa a calcular este equilíbrio. Um conjunto de comandos que faz isto no presente caso é dado abaixo, e o diagrama calculado encontra-se na Figura 5.

```
POST:back <enter>
POLY_3:s-con w(c) = 0.055 w(cr) = 0.02 <enter>
POLY_3:c-eq <enter>
POLY_3:c-eq <enter>
POLY_3: add <enter>
POLY_3: map <enter>
POLY_3: post <enter>
POST: plot <enter>
```

Caso esteja curioso, use o comando **LIST_EQUILIBRIUM** para conferir o resultado. Você verá que se trata de um equilíbrio entre líquido e grafita. Rodamos novamente o comando **MAP**, o que resulta em mais alguns passos de cálculo, e retornamos ao **POSTPROCESSOR** (os *settings* anteriores estão preservados).

Para completar este cálculo, falta identificar os campos. Como no caso do sistema Zr-Nb, usamos o comando **SET_LABEL_CURVE_OPTION**:

```
POST:s-l-c-o a <enter>
POST:plot <enter>
```

O resultado está apresentado na Figura 6.

THERMO-CALC (**.05.12:14.53) :PMT2512 - Exercício 2

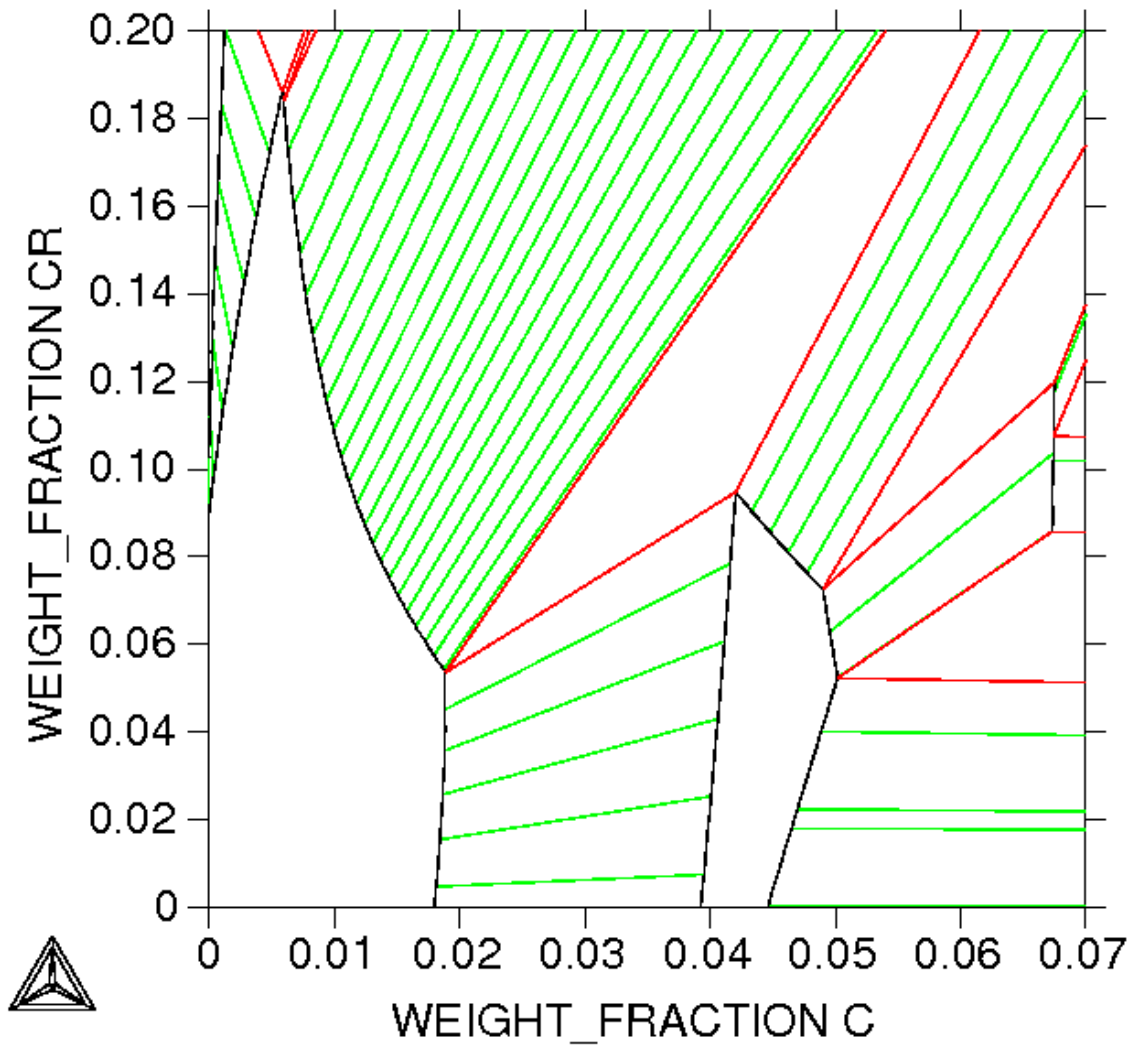


Figura 5: Detalhe da seção isotérmica a 1473K do sistema Fe-Cr-C, na região relevante para os produtos siderúrgicos, incluindo *tie-lines*, após a correção.

THERMO-CALC (**.05.12:14.53) :PMT2512 - Exercício 2

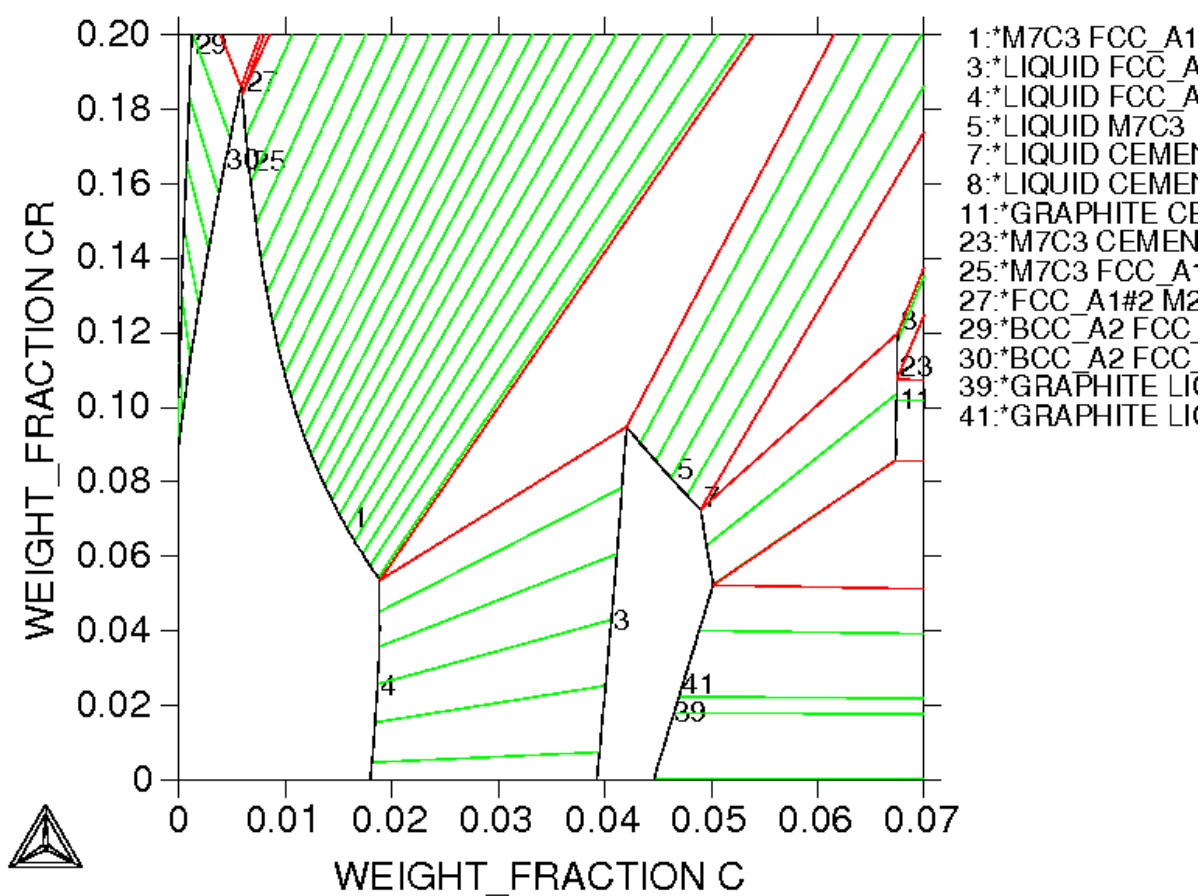


Figura 6: Detalhe da seção isotérmica a 1473K do sistema Fe-Cr-C, na região relevante para os produtos siderúrgicos, corrigido, incluindo *tie-lines* e legenda.