BRUNO GEOFFROY SCURACCHIO

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NO INTERVALO DE
SOLIDIFICAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM**

São Paulo
2009

BRUNO GEOFFROY SCURACCHIO

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NO INTERVALO DE
SOLIDIFICAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais**

**Orientador: Prof. Dr. Cláudio
Geraldo Schön**

São Paulo
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de março de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Scuracchio, Bruno Geoffroy

Influência dos elementos de liga no intervalo de solidificação do aço inoxidável martensítico CA6NM / B.G. Scuracchio. – ed. rev. - São Paulo, 2009.

98 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Engenharia metalúrgica 2.Processos de fabricação 3.Fundição 4.Fundição de ferrosos 5.Aço fundido I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, e em especial à minha esposa que, mesmo nas dificuldades, me deu o suporte necessário para continuar.

AGRADECIMENTOS

Ao setor de fundição da empresa Voith Paper Máq. e Equip. LTDA, na pessoa do Sr. Amandio da Cruz Pires, pelo apoio ao desenvolvimento de projetos de pesquisa científica como este, desde o início do projeto até o fornecimento dos corpos de prova. A todos os amigos e ex-colegas de trabalho pela amizade e estímulo nos momentos mais complicados, e em especial aos amigos Ricardo Anselment, Antônio Campanholi, e Flávio Gonçalves, pela participação ativa nas discussões e análises sobre o tema.

À empresa Mangels Ind. Com. Ltda, pelo estímulo e suporte na continuidade do trabalho. Em especial ao mestre e amigo Luis Fernando Maffeis Martins, pelos conselhos e ajuda na conclusão do trabalho, a Maria Elena Feitosa pelo suporte na área de metalografia, e a todos que me apoiaram na reta final do projeto.

Ao prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön, pela orientação e pelo estímulo transmitido por todo o trabalho, este que desde o início da minha vida acadêmica esteve presente ativamente como professor, mestre, tutor e amigo. Que sua crença no potencial dos alunos, sem distinções, continue a orientá-los na direção do desenvolvimento e do aprimoramento acadêmico e pessoal.

RESUMO

Foi investigada a influência de elementos de liga como o Cromo, o Níquel, o Carbono e o Nitrogênio no intervalo de solidificação de um aço inoxidável martensítico fundido do tipo CA6NM. Este tipo de aço, utilizado na fundição de peças de grande porte, é bastante utilizado pela sua ótima resistência ao impacto, e boas propriedades contra corrosão em meio aquoso. Além disso, este aço possui ótima “fundibilidade”, tendo como principal característica seu reduzido intervalo de solidificação, o que torna diminutos os defeitos relacionados a este fenômeno.

Resultados obtidos por cálculos termodinâmicos utilizando-se o Thermo-calc sugeriram forte dependência deste parâmetro em relação ao teor de Carbono (0,018%C a 0,044%C), com o intervalo de solidificação variando de 25°C a 43°C no intervalo de composições definidos pela norma como aceitáveis para a liga. Os outros elementos de liga analisados, segundo os cálculos termodinâmicos, não demonstraram influência significativa dentro das faixas toleradas pela norma.

Foram fundidas 13 amostras com as composições químicas simuladas no Thermo-calc, e seus intervalos de solidificação foram investigados por análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Contrariando os resultados do Thermo-calc, a influência do Carbono não foi comprovada, não havendo variação do intervalo de solidificação entre as amostras. Para confirmar os resultados de análise térmica, as amostras desta técnica foram analisadas por metalografia, não sendo observado qualquer tipo de reação no material ensaiado (descarbonetação, oxidação, etc).

Palavras-Chave: Intervalo de Solidificação. Análise Térmica. Thermo-calc.

ABSTRACT

The influence of alloying elements like Chromium, Nickel, Carbon and Nitrogen on the solidification interval on a CA6NM martensitic stainless steel casting was investigated. This steel class, mainly used on large castings, applies due to the fact that it has very good impact resistance, and satisfactory corrosion properties. Besides that, this stainless steel class has excellent “castability”, having as an important characteristic its reduced solidification interval, diminishing the tendency for solidification defects.

The results obtained by thermodynamic calculations using Thermo-calc package have suggested a strong influence of the Carbon content on the solidification interval (25°C a 43°C) when the carbon content is varied within the range allowed by the alloy standard (0,018%C to 0,044%C). Other alloying elements, according to the thermodynamic calculations, have no influence over the solidification interval.

Thirteen samples were cast based on the simulated chemical compositions and their solidification interval was investigated by differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). Contrary to the thermodynamic calculations, no influence of Carbon was observed on the solidification interval. In order to confirm the thermal analysis results, metallographic tests were performed on the DTA samples, with no observation of any unusual reaction on them, like oxidation or decarburizing.

Key Words: Solidification Interval. Thermal Analysis. Thermo-calc.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema da solidificação dendrítica (a) equiaxial; (b) colunar.....	12
Figura 2: Representação da influência do intervalo de solidificação na morfologia e na distribuição das porosidades. Um intervalo de solidificação longo (a) possui porosidades finas e dispersas, enquanto um intervalo de solidificação curto (b) forma porosidades em uma linha central, mais concentrada.....	13
Figura 3: Fluxograma que mostra o processo de obtenção dos dados até a utilização nos cálculos termodinâmicos.....	21
Figura 4: Algumas das principais técnicas termo-analíticas.....	22
Figura 5: Esquema do equipamento “clássico” (S=amostra; R=referência).....	23
Figura 6: Curva típica de DTA (a) Variação da capacidade calorífica. (b) Reação exotérmica. (c) Reação endotérmica.....	25
Figura 7: Esquema de curva de DSC, exemplificando o método de análise de resultados, no caso, T_m (ponto de fusão).....	27
Figura 8: Diagrama de fases de um sistema binário.....	28
Figura 9: Esquema de uma curva de DTA de uma mistura x_a (Figura 8) no estado líquido (temperatura T_a) resfriada sob baixas taxas de resfriamento.....	29
Figura 10: Esquema de posicionamento dos corpos de prova.....	33
Figura 11: Esquema de posicionamento das amostras nos corpos de prova.....	34
Figura 12: Massa, dimensões e forma dos cadinhos e das amostras para as duas técnicas de análise térmica.....	38
Figura 13: Ciclo térmico utilizado nos experimentos de DTA a $5^\circ\text{C} / \text{min}$	40
Figura 14: Diag. de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados SSOL2....	45
Figura 15: Diag. de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados TCFE2....	46
Figura 16: Detalhe do diagrama de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados SSOL2.....	47
Figura 17: Detalhe do diagrama de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados TCFE2.....	48
Figura 18: Curvas de DTA de aquecimento e resfriamento da amostra 11 a $5^\circ\text{C}/\text{min}$	50
Figura 19: Curvas de DTA de aquecimento e resfriamento da amostra 11 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$	51
Figura 20: Curvas de DTA de aquecimento e resfriamento da amostra 11 a $40^\circ\text{C}/\text{min}$	52

Figura 21: Comparação dos resultados de DTA, DSC, Thermocalc SSOL2 e Thermocalc TFE2, com as amostras ordenadas de acordo com o teor de carbono (crescente).....	59
Figura 22: Comparação dos resultados de DTA, DSC, Thermocalc SSOL2 e Thermocalc TFE2, com as amostras ordenadas de acordo com o teor de intersticiais (C+N) (crescente).....	60
Figura 23: Mosaico contendo as micrografias das amostras antes dos ensaios de DTA, mostrando a estrutura martensítica característica (aumento 50x).....	63
Figura 24: Mosaico contendo as micrografias das amostras após os ensaios de DTA, mostrando a estrutura martensítica grosseira (aumento 50x).....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Composição básica do CA-6NM e do CA-15.....	11
Tabela II: Composição e microestrutura dos aços alta liga resistentes à corrosão.....	15
Tabela III: Composição Química dos corpos de prova analisados.....	34
Tabela IV: Distribuições matriciais de Composição Química.....	36
Tabela V: Roteiro de Experimentos.....	39
Tabela VI: Resultados dos Cálculos Termodinâmicos – SSOL2 e TCFE2.....	42
Tabela VII: Distribuições matriciais dos resultados do Thermocalc.....	43
Tabela VIII: Resultados das Curvas de DTA.....	53
Tabela IX: Resultados das Curvas de DSC.....	55
Tabela X: Distribuições matriciais dos resultados do DTA e do DSC com as médias de intervalo de solidificação encontradas.....	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 – AÇOS INOXIDÁVEIS.....	14
2.2 – SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA.....	17
2.3 – ANÁLISE TÉRMICA.....	22
2.3.1 – DTA (<i>Análise Térmica Diferencial</i>)	24
2.3.2 – DSC (<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i>)	25
2.3.3 - <i>Aspectos Quantitativos e Interpretação das Curvas</i>	26
2.3.4 - <i>Determinação de Diagramas de Fase</i>	28
2.3.5 – <i>Aspectos Experimentais</i>	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 – CORPOS DE PROVA E MATERIAIS	32
3.2 – CÁLCULOS DO THERMOCALC E ANÁLISE TÉRMICA	36
3.3 – ANÁLISE MICROGRÁFICA DAS AMOSTRAS.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 – CÁLCULOS DE INTERVALO DE SOLIDIFICAÇÃO – THERMOCALC	42
4.2 – LEVANTAMENTO DO INTERVALO DE SOLIDIFICAÇÃO – ANÁLISE TÉRMICA.....	49
4.2.1 –DTA.....	49
4.2.2 – DSC.....	55
4.3 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS DUAS TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA E OS CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	57
4.4 – ANÁLISE MICROGRÁFICA DAS AMOSTRAS.....	61
5. CONCLUSÃO	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE A	72
APÊNDICE B	86

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O aço inoxidável classe CA-6NM foi desenvolvido na década de 1960, na Suíça, e foi introduzido nas fundições brasileiras na década de 1980. A excelente combinação de propriedades como soldabilidade, resistência à tração e ductilidade fez com que este aço fosse muito utilizado para fabricação de componentes hidráulicos de grande porte, como válvulas, carcaças, turbinas hidroelétricas, bombas, etc. [1,2]

Tanto a “The Steel Founder’s Society of America” quanto a ASTM limitam o teor de carbono deste aço em no máximo 0,06%, o que leva a uma grande necessidade de controle de composição química durante a fabricação da liga. Comparando-se com uma liga similar classe CA-15, o intervalo de solidificação do CA-6NM é na ordem de 4 vezes menor (de 25º C no CA-6NM a 90º C no CA15), o que de acordo com a literatura leva a uma menor tendência a defeitos de fundição ligados à solidificação, como microporosidades ou microrechupes. [1,3]

Tabela II - Composição básica do CA-6NM e do CA-15[4]

Liga	Micro Estrutura	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	%Mn	%P	%S
CA-15	Martensita	0.15	11.5-14.0	1.00	0.50	1.50	1.00	0.04	0.04
CA-6NM	Martensita	0.06	11.5-14.0	3.5-4.5	0.40-1.0	1.00	1.00	0.04	0.03

As microporosidades são um resultado inerente à solidificação de estruturas dendríticas, como é o caso desta liga, com um potencial maior quando tratamos de ligas com elevada contração volumétrica na solidificação e zonas pastosas maiores (comprimento dendrítico maior), que originam canais interdendríticos mais longos e tortuosos. Estes defeitos podem se distribuir de duas formas distintas, ligadas intimamente à magnitude do intervalo de solidificação: de uma forma dispersa através da seção transversal; ou de uma

forma ordenada, em camadas, e com tamanhos da ordem de 5 a 10 μ m para grãos colunares e de cerca de 25 μ m para grãos equiaxiais [3].

A **Figura 1** mostra uma representação esquemática da solidificação dendrítica em grãos colunares e equiaxiais. Podemos observar que a tortuosidade é muito maior para o caso de grãos equiaxiais, beneficiando assim a formação de porosidades. A **Figura 2** mostra a influência do intervalo de solidificação, para uma liga com zona pastosa “longa” (porosidades em camadas) (a) e para uma liga com zona pastosa “curta” (porosidades dispersas) (b).

Figura 1– Esquema da solidificação dendrítica (a) equiaxial; (b) colunar

Figura 2 – Representação da influência do intervalo de solidificação na morfologia e na distribuição das porosidades. Um intervalo de solidificação longo (a) possui porosidades finas e dispersas, enquanto um intervalo de solidificação curto (b) forma porosidades em uma linha central, mais concentrada.[3]

O objetivo do presente trabalho é verificar a influência da composição química, dando ênfase ao teor de carbono, no intervalo de solidificação de diversas ligas fundidas sob a especificação da classe CA-6NM, comparando resultados calculados por Thermocalc com experimentos e dados reais obtidos através das técnicas de DTA e DSC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Aços Inoxidáveis[5]

A expressão aço inoxidável, como é usualmente conhecido, nos dá uma idéia de um material resistente à corrosão. Em comparação a outras ligas de aço, eles realmente possuem uma maior resistência à corrosão quando submetidos a um determinado meio ou agente agressivo, mesmo em temperaturas mais altas. Esta resistência se dá ao fato do material possuir cromo em sua composição, que a partir de um determinado teor e em contato com o oxigênio, permite a formação de uma finíssima película de óxido (0,1 μm a 10 μm), que é praticamente impermeável e insolúvel aos meios corrosivos usuais.

Assim, podemos definir estes aços como o grupo de ligas ferrosas com baixo teor de carbono, resistentes à corrosão e oxidação, que contenham no mínimo 12% de cromo em sua composição química.

Estes aços tem sido amplamente usados em construção de equipamentos de processamento químico e de geração de energia em ambientes que conjugam corrosão em meio aquoso ou vapor-líquido, em geral em temperaturas inferiores à 315 °C. [4]

Os aços resistentes à corrosão são usualmente classificados com base em sua microestrutura. Os aços alta liga resistentes à corrosão com alto teor de cromo são martensíticos ou ferríticos, os ligados ao cromo-níquel são duplex ou austeníticos e os níquel-cromo são inteiramente austeníticos, conforme a **Tabela II**:

Tabela II - Composição básica e microestrutura dos aços alta liga resistentes à corrosão [6]

Liga	Micro Estrutura	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	%Mn	%P	%S
CB-30	Ferrita+carb.	0.30	18.0-21.0	2.00	...	1.50	1.00	0.04	0.04
CC-50	Ferrita+carb.	0.30	26.0-30.0	4.00	...	1.50	1.00	0.04	0.04
CA-15	Martensita	0.15	11.5-14.0	1.00	0.50	1.50	1.00	0.04	0.04
CA-15M	Martensita	0.15	11.5-14.0	1.00	0.15-1.0	0.65	1.00	0.04	0.04
CA-40	Martensita	0.2-0.4	11.5-14.0	1.00	0.5	1.50	1.00	0.04	0.04
CA-6NM	Martensita	0.06	11.5-14.0	3.5-4.5	0.40-1.0	1.00	1.00	0.04	0.03
CB-7Cu	Martensita	0.07	15.5-17.0	3.6-4.6	...	1.50	1.00	0.04	0.04
CH-20	Austenita	0.20	22.0-26.0	12.0-15.0	...	2.00	1.50	0.04	0.04
CK-20	Austenita	0.20	23.0-27.0	19.0-22.0	...	1.75	1.50	0.04	0.04
CN-7M	Austenita	0.07	19.0-22.0	27.5-30.5	2.0-3.0	1.50	1.50	0.04	0.04
CD-4MCu	Ferrita+austenita	0.04	25.0-26.5	4.75-6.0	1.7-2.2	1.00	1.00	0.04	0.04
CE-30	Ferrita+austenita	0.30	26.0-30.0	8.00-11.0	...	2.00	1.50	0.04	0.04
CF-3	Ferrita+austenita	0.03	17.0-21.0	8.00-12.0	...	2.00	1.50	0.04	0.04
CF-8	Ferrita+austenita	0.08	18.0-21.0	8.00-11.0	...	2.00	1.50	0.04	0.04
CF-20	Ferrita+austenita	0.20	18.0-21.0	8.00-11.0	...	2.00	1.50	0.04	0.04
CF-3M	Ferrita+austenita	0.03	17.0-21.0	9.0-13.0	2.0-3.0	1.50	1.50	0.04	0.04
CF-8M	Ferrita+austenita	0.08	18.0-21.0	9.0-12.0	2.0-3.0	1.50	1.50	0.04	0.04
CF-12M	Ferrita+austenita	0.12	18.0-21.0	9.00-12.0	2.0-3.0	2.00	1.50	0.04	0.04
CF-8C	Ferrita+austenita	0.08	18.0-21.0	9.00-12.0	...	2.00	1.50	0.04	0.04
CF-16F	Ferrita+austenita	0.16	18.0-21.0	9.00-12.0	1.50	2.00	1.50	0.17	0.04
CG-8M	Ferrita+austenita	0.08	18.0-21.0	9.00-13.0	3.0-4.0	1.50	1.50	0.04	0.04

Além do cromo e do carbono, elementos de liga como o níquel, molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e o nióbio também podem estar presentes na composição dos aços inoxidáveis, influenciando a sua estrutura, propriedades mecânicas, e o comportamento final em serviço. Abaixo está listado, resumidamente, o efeito de cada um destes elementos:

- Níquel: aumenta a ductilidade, soldabilidade, resistência mecânica a quente, e a resistência à corrosão de maneira geral.

- Molibdênio: aumenta a temperabilidade, e a resistência à corrosão por via úmida.
- Cobre: aumenta a ductilidade, e a resistência à corrosão por via úmida.
- Silício: aumenta a resistência à corrosão em altas temperaturas.
- Alumínio: diminui o tamanho de grão final, refinando a estrutura, e aumenta a resistência à corrosão em altas temperaturas.
- Titânio e Nióbio: elementos “estabilizadores” nos aços austeníticos, impedindo o empobrecimento de cromo via precipitação via carbonetos durante aquecimento e/ou resfriamento lento em torno de 700°C, o que provocaria uma redução local na resistência à corrosão geral.

O foco do trabalho é sobre os aços inoxidáveis martensíticos, que têm sua estrutura graças à têmpera, podendo esta ser ao ar ou em meio líquido, dependendo do tipo de aço que se irá produzir. São especificados quando a aplicação requer elevada resistência à tração, à fluência e à fadiga, combinadas com requisitos moderados de resistência à corrosão e utilizações em até 650 °C. Entre as suas aplicações estão turbinas a vapor, motores a jato, turbinas a gás e equipamentos para usinas hidroelétricas. Alguns destes aços encontram aplicações, também, como tubulações de vapor, reaquecedores de geradores a vapor e tubulações superaquecidas utilizadas em refinarias de combustíveis fósseis, cutelaria, peças de válvulas, engrenagens, eixos, cilindros laminadores, instrumentos cirúrgicos e odontológicos, molas e esferas de rolamentos.[7]

Um importante tipo de aço inoxidável fundido é o CA-6NM [8,9], desenvolvido em 1960 na fundição de aço George Fischer, na Suíça. Aplicado principalmente quando precisamos de peças de aço inoxidável de grande porte, este aço foi desenvolvido principalmente para:

- Aumento da resistência ao impacto e aumento da soldabilidade diminuindo-se o teor de carbono;
- Ter uma microestrutura livre de ferrita- δ pelo aumento do teor de níquel;

- Suprimir a fragilização durante o revenimento e aumentar a resistência à corrosão com o aumento do teor de molibdênio;

Após o desenvolvimento inicial destes aços, outros fatores vêm sendo otimizados visando a melhoria da qualidade final das peças produzidas, como:

- A diminuição dos teores de gases dissolvidos (O_2 , N_2 e H_2);
- Melhor controle da composição química final e dos teores de elementos de liga;
- Controle das temperaturas de beneficiamento do metal líquido, vazamento, e tratamento térmico.

Estes fatores visam a diminuição de trincas a quente, micro e macro rechupes, segregação, diminuição de inclusões e homogeneidade das propriedades mecânicas finais.

2.2 – Simulação Termodinâmica

A determinação de diagramas de fases por métodos exclusivamente experimentais envolve altos tempos e número de ensaios e, conseqüentemente, altos custos. Essa característica ainda fica mais crítica quando trabalhamos com sistemas com multicomponentes, como é o caso do aço inoxidável.

Por muitos anos uma das principais dificuldades em se expandir o uso do modelamento matemático termodinâmico para materiais foi a impossibilidade em se realizar cálculos complexos. A partir do momento em que surgiram os computadores, e eles se tornaram acessíveis, a realização destes cálculos já não era mais barreira para o uso da simulação termodinâmica, e deste modo ela se tornou ferramenta básica no desenvolvimento de novos materiais e novos processos produtivos. Obviamente, como em qualquer ferramenta de simulação, o objetivo sempre foi justamente reproduzir a realidade visando diminuir o tempo e os custos necessários para se conduzir algum trabalho experimental.**[10,11]**

Kaufman e Bernstein [12] realizaram um trabalho pioneiro neste campo, desenvolvendo algoritmos de cálculo baseados na minimização, por métodos numéricos, de expressões algébricas da energia livre de Gibbs. Estes autores cunharam o acrônimo “CALPHAD” (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), que representa a atividade de desenvolvimento de programas de computador e pacotes baseados na termodinâmica computacional para: representar as propriedades termodinâmicas de sistemas multicomponentes; avaliar e validar dados experimentais (e teóricos) para incorporá-los às bases de dados; e modelar novos processos industriais e tecnológicos. Nos dias de hoje, o termo CALPHAD se refere não só ao método de cálculo, mas também ao protocolo de construção das bases de dados, aos grupos de trabalho oficiais, ao congresso anual dos usuários do método, e a um periódico científico.

Nos últimos anos os centros de pesquisa de muitas indústrias estão utilizando simuladores termodinâmicos como Thermocalc, MTDATA ou PANDAT, para auxiliar principalmente no desenvolvimento de novas ligas, otimizar composições e controlar a distribuição de fases, morfologia de microestruturas resultantes e, como resultado direto, propriedades mecânicas e problemas de qualidade em peças fundidas, por exemplo [13].

Estes softwares, baseados no protocolo CALPHAD, podem ser utilizados para diversos fins como, por exemplo, prever fases em equilíbrio estável ou metaestável, fração molar destas, sua composição em cada temperatura, sua sequência de precipitação e intervalos de temperaturas característicos das reações (incluindo o intervalo de solidificação), ponto de fusão da liga, entalpia da liga em função da temperatura, potencial termodinâmico para precipitação em situações de equilíbrio metaestável, reações ordem-desordem em soluções sólidas, entre muitas outras aplicações. Apesar de todas estas aplicações, a previsão do cálculo depende da qualidade dos dados utilizados na construção do banco de dados utilizado, a simulação, por exemplo, não pode prever a existência de fases que não estejam descritas no mesmo. [14,15]

A parte central dos algoritmos baseados no CALPHAD consiste em métodos para expressar a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes por meio de equações algébricas (em função da pressão, da temperatura e da composição química). São três as partes principais deste método de cálculo: a) os modelos numéricos que representam a estabilidade termodinâmica das diferentes estruturas cristalinas envolvidas no sistema; b) o procedimento numérico de minimização das expressões algébricas da energia livre de Gibbs (cálculo do equilíbrio); c) a rotina para a obtenção dos parâmetros dos modelos a partir de dados experimentais. As equações para estimar a energia livre de Gibbs são construídas seguindo o esquema geral da termodinâmica clássica das soluções, contendo uma série de parâmetros de ajuste que podem ser otimizados em função de informações experimentais ou valores estimados por outros métodos de cálculo termodinâmico.**[16,17]**

Uma parte importante do método é o procedimento de avaliação crítica, otimização e validação (“assessment”) dos parâmetros termoquímicos armazenados nas bases de dados, que consiste em selecionar os dados experimentais adequados, escolher os modelos numéricos a serem usados para expressar a energia livre de Gibbs, e otimizar os parâmetros de ajuste que maximizem a aderência entre os dados experimentais e os calculados. Estas bases de dados, juntamente com um programa computacional, são usadas para o cálculo de diagramas de fase e/ou de propriedades termoquímicas de sistemas multicomponentes. O que torna este método poderoso frente aos outros similares é que é possível o uso de dados provenientes de sistemas binários e/ou ternários para prever, com alto grau de aproximação, as propriedades termoquímicas de sistemas quaternários e de maior ordem **[17]**. Além disso, como o método combina os dados experimentais de diferentes origens (consistentes com o mesmo modelo termodinâmico), acaba por diminuir o erro associado a estes experimentos isoladamente **[18]**.

Para o cálculo do equilíbrio termoquímico num sistema multicomponente é necessário calcular qual é a configuração do sistema que minimiza a sua energia livre Gibbs (G):

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^{\varphi} = \text{mínimo}$$

onde n_i é o número de mols e G_i^{φ} é a energia livre de Gibbs da fase i .

Assim, para fazer uma descrição termodinâmica de um sistema multicomponente é necessário construir uma função termodinâmica de G_i^{φ} para cada fase possível no sistema. O método CALPHAD utiliza um grande número de modelos para descrever a energia livre de Gibbs das diversas fases num sistema multicomponente, em função da pressão (normalmente a dependência de G com a pressão não é levada em consideração), da temperatura (em geral, para temperaturas maiores a 0°C) e da composição química.

Podemos estruturar os simuladores termodinâmicos em: Software, que realiza os cálculos e os apresenta conforme a necessidade do usuário; e o Banco de dados termodinâmico, que inclui todas as informações de sistemas já estudados.

Existem inúmeros bancos de dados termodinâmicos disponíveis para serem utilizados nos simuladores, normalmente otimizados para cada tipo de liga ou aplicação desejada. Estes bancos de dados são alimentados por grupos de pesquisas que adquirem os dados de sistemas, desenvolvem as equações termodinâmicas através de métodos matemáticos, validam os resultados, e os adicionam conforme as necessidades dos envolvidos. [16]

A **Figura 3** mostra um fluxograma de como funciona o processo acima descrito:

Figura 3 - Fluxograma que mostra o processo de obtenção dos dados até a utilização nos cálculos termodinâmicos[16].

2.3 – Análise Térmica

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a um ciclo térmico pré-programado.

As diferentes técnicas de análise térmica são usadas comumente em análises de corrosão e catálise, comportamento das propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, definição de diagramas de fases e estudos de transformações, transições vítreas e cristalização, etc. Na **Figura 4** podemos observar algumas destas técnicas:

Figura 4 – Algumas das principais técnicas termo-analíticas

O DTA e o DSC são, sem dúvida nenhuma, as técnicas mais utilizadas para análise térmica e caracterização de mudanças de fases. A diferença entre

ambos é que no DTA, sob um aquecimento controlado, é analisada a diferença de temperatura, ΔT , entre a amostra em questão e uma referência, conforme a reação se processa. Já o DSC, analisa a quantidade de calor envolvida em um evento estimado através da potência elétrica fornecida ao sistema para manter diferença de temperatura da amostra e da referência constante em função da temperatura.[19,20,21]

Os ensaios de DTA e DSC “clássicos” consistem basicamente em dois cadinhos, um contendo a amostra e outro usado vazio como referência (ou contendo um material de referência), posicionados dentro de duas cavidades simétricas de um bloco, ligados a sensíveis termopares. Este conjunto é aquecido por um forno usando um programa de aquecimento / resfriamento pré-definido, e as diferenças de temperatura / calor durante este programa são analisadas (**Figura 5**). A atmosfera no forno pode também ser controlada, a fim de proteger amostras que reagem com o oxigênio, ou mesmo a fim de se captar produtos de reações que ocasionalmente possam acontecer na amostra. Gases como Ar, N₂, CO₂, CH₄, etc, ou misturas entre eles podem ser utilizadas, tanto para proteger como para propositalmente reagir com as amostras.

Figura 5 - Esquema do equipamento “clássico” (S=amostra; R=referência).

O cadinho de referência a ser utilizado nos ensaios deve possuir as seguintes características [21,22]:

- Não deve sofrer nenhum tipo de “evento térmico” dentro da faixa de temperaturas do ensaio;
- Não deve reagir com o porta-amostra ou com o termopar;
- Tanto a condutividade quanto a capacidade térmica do cadinho de referência deve ser similar ao do cadinho usado para a amostra.

Alguns exemplos de materiais que podem ser utilizados como referência são a alumina (Al_2O_3) e o carbetto de silício (SiC).

2.3.1 – DTA (Análise Térmica Diferencial)

A DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura quando ambos são submetidos a um ciclo térmico pré-programado.

Ao longo do ensaio, enquanto nenhum fenômeno físico ou químico é observado na amostra, a variação da temperatura se mantém aproximadamente igual entre os cadinhos. Se uma reação endotérmica (ΔH positivo, como a fusão por exemplo) ocorrer na amostra, a sua temperatura (T_s) irá ficar “atrasada” durante o aquecimento em relação à temperatura da referência (T_r), onde não ocorreu reação alguma, e que está seguindo o programa pré-definido. Sendo o $\Delta T = T_s - T_r$, e uma curva levantada com base em T_r (ou T_f , a temperatura do forno), o resultado seria similar à **Figura 6**. De maneira similar, se uma reação exotérmica (ΔH negativo, como a oxidação por exemplo) ocorrer na amostra, a resposta da temperatura será na direção oposta, ou seja, “adiantada” em relação à temperatura da referência durante o aquecimento. Como a relação $\Delta T = T_s - T_r$ foi convencionada, em cada curva deverá ser marcada a direção endo ou exotérmica, como exemplificado na **Figura 6**. O pico negativo mostrado na figura é chamado de endoterma, e é caracterizado pela temperatura de início mostrada no gráfico. A temperatura T_{max} representa a maior distância entre a linha de base (referência) e a amostra, e é normalmente analisada também, porém sendo

bastante dependente da taxa de aquecimento ou resfriamento usada no programa, ou fatores como tamanho de amostra e a posição dos termopares. [22]

Figura 6 – Curva típica de DTA (a) Variação da capacidade térmica. (b) Reação exotérmica. (c) Reação endotérmica.

2.3.2 – DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)

O DSC foi desenvolvido no intuito de evitar algumas dificuldades inerentes ao DTA ou a compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. Existem dois tipos de equipamentos que realizam este ensaio, o primeiro é denominado de DSC por compensação de energia e o segundo de DSC por fluxo de calor. O primeiro normalmente é limitado a temperaturas até aproximadamente 750°C e por isso o foco do trabalho será no segundo (fluxo de calor).

Existe uma similaridade muito grande no equipamento utilizado no DTA e no DSC por fluxo de calor, com a **Figura 5** podendo ser utilizada para esquematizar ambas as configurações. Tanto a amostra quanto a referência são aquecidas conforme ciclo térmico pré-definido pelo mesmo sistema de fornecimento de energia, porém a grande diferença com o DTA é que ambas são posicionadas, dentro de cadinhos, em uma mesma base de um metal altamente condutor, como a platina por exemplo.

Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre ela e a referência através da base comum de platina, fluxo este medido por sensores posicionados em contato com cada cadinho. Usando os dados de variação de temperatura entre amostra e referência, é calculada a diferença de capacidade térmica presente entre os cadinhos. [24]

2.3.3 - Aspectos Quantitativos e Interpretação das Curvas

O registro gráfico da técnica DSC pode ser expresso em temperatura ou tempo ($^{\circ}\text{C}$, min) no eixo X e em fluxo de calor (mW/mg) no eixo Y, enquanto o DTA pode ser expresso em temperatura ou tempo ($^{\circ}\text{C}$, min) no eixo X e em diferença da intensidade de sinal dos termopares (μV) no eixo Y. Tanto no caso do DSC quanto no DTA a unidade do eixo Y pode ser dividida pela massa da amostra, visando evitar que a curva seja afetada pela quantidade de material dentro do cadinho. Quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada / absorvida na reação.

Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro. A área do pico diretamente sob a curva mW ou μV é teoricamente proporcional a entalpia ΔH envolvida no processo endotérmico / exotérmico, expresso em Quilojoule por Quilograma, ou, Joule por grama. É preciso muito cuidado no uso deste dado, pois qualquer distorção na linha de base (bastante comum nos ensaios) pode levar a interpretações errôneas de valores de ΔH . [25]

As endotermas relativas à fusão de substâncias puras (ou exotermas relativas à solidificação) são extremamente agudas, relativas a intervalos de temperaturas muito pequenos. O ponto de fusão, T_m , é normalmente determinado usando-se o mesmo procedimento da **Figura 7**, ou seja, extrapolando-se o início aproximadamente linear da curva na direção da extrapolação da linha de base. Para ligas ou misturas, as endotermas relativas à fusão são mais longas, mostrando assim o intervalo de temperaturas onde se dá esta mudança de fase. [25]

Figura 7 - Esquema de curva de DSC, exemplificando o método de análise de resultados, no caso, T_m (ponto de fusão)

Transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g) em materiais amorfos, são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade térmica (**Figura 6(a)**).

2.3.4 - Determinação de Diagramas de Fase

Os resultados obtidos em ensaios de DTA ou DSC nem sempre são facilmente interpretados com precisão quando tratamos de temperaturas de mudança de fase, e determinação de diagramas. Baixas taxas de aquecimento ou de resfriamento devem ser mantidas, para aproximar a situação do teste ao equilíbrio. Só assim conseguimos estabelecer limites de solubilidade e intervalos de solidificação com a precisão necessária, minimizando efeitos como segregação, heterogeneidade de estrutura, ou fenômenos cinéticos em geral. [23,26]

No caso do diagrama de fases abaixo (**Figura 8**), o ponto de fusão do elemento A ($T_{mf,A}$) e do elemento B ($T_{mf,B}$) puros são facilmente obtidos usando-se a análise térmica. Já o comportamento dos intervalos de solidificação das misturas entre A e B dependem, por exemplo, de como ela foi homogeneizada, no caso abaixo sendo assumido que o estado inicial líquido foi o ponto de partida (sem volatilização ou oxidação envolvida).

Figura 8 - Diagrama de fases de um sistema binário [19]

Por exemplo, a curva de resultado de um DTA de baixa taxa de resfriamento de uma mistura x_a inicialmente a uma temperatura T_a não deveria mostrar nenhum tipo de desvio em relação à linha de base até a temperatura T_b , quando o sólido B começa a solidificar em um processo exotérmico. Esta exoterma não é aguda, e sim com um formato mais alongado, que vai até o final da solidificação, e a área abaixo da exoterma irá depender da composição de B na mistura (**Figura 9**). Assim que a temperatura atinge o valor T_e , ou temperatura eutética, o sólido A se forma em uma exoterma mais aguda, definindo bem esta temperatura em um ponto. Obviamente, se a composição escolhida fosse a correspondente ao ponto E, a curva resultante só teria mostrado este desvio mais acentuado em relação à linha de base.

Figura 9 - Esquema de uma curva de DTA de uma mistura x_a (**Figura 8**) no estado líquido (temperatura T_a) resfriada sob baixas taxas de resfriamento [19]

Se a mistura, cuja curva de DTA seja igual à **Figura 9**, fosse reaquecida lentamente até o estado líquido inicial, o resultado deve ser exatamente similar (quando em equilíbrio) ao resultado acima mostrado, só que em uma projeção endotérmica.

2.3.5 – Aspectos Experimentais

O ciclo térmico, a massa da amostra e o material utilizado nos cadinhos são importantes dados para análise dos resultados dos experimentos. Porém, alguns outros dados práticos precisam ser levados em conta quando interpretamos as curvas, como o efeito do empacotamento das partículas da amostra, do fator de forma, da granulometria, e da taxa de aquecimento / resfriamento.

Se a amostra utilizada estiver na forma particulada, o empacotamento das partículas terá efeito na definição das reações envolvendo gases. A compactação inibe uma livre difusão dos gases participantes das reações para dentro e para fora das zonas ativas.[28]

Além disto, um maior contato mecânico entre a amostra e a base do cadinho aumenta o sinal, e conseqüentemente a sensibilidade do instrumento às transformações apresentadas no ensaio. Esta característica ainda diminui o “atraso” entre o momento em que a reação ocorre e quando o calor propagado chega no termopar para registro.

A forma das partículas, granulação, e também o modo em que elas foram obtidas podem também influenciar os resultados encontrados na análise. Por exemplo, se durante o corte da amostra o material for encruado, uma exoterma irá aparecer durante o aquecimento, referente à recristalização. Se uma segunda análise for feita seguindo a mesma programação de temperaturas, esta exoterma não tornará a aparecer na mesma amostra.

O efeito da taxa de resfriamento / aquecimento está intimamente ligado ao super-resfriamento das amostras, que aumenta com a velocidade de resfriamento imposta. Outro efeito que é potencializado por maiores velocidades de aquecimento e resfriamento é o atraso que existe entre o momento em que a amostra chega na temperatura em questão, e o momento em que este sinal chega ao termopar[20].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Corpos de Prova e Materiais

O material utilizado no trabalho foi obtido através do processo de fundição na Voith Paper, que consiste em moldagem manual das peças em areia de sílica, com resina fenólica e catalisador. Além disso, os moldes são pintados com tinta à base de zirconita, visando o aumento da resistência térmica e à erosão pela passagem do metal fundido em contato com o molde.

O metal foi fundido em fornos de indução, e o acerto de sua composição final e refino foram realizados em forno conversor AOD, para posterior vazamento em panelas com válvulas localizadas em sua parte inferior. Este processo de refino no conversor confere ao aço um baixo teor de gases dissolvidos e um ótimo controle de composição química, obtendo também um aço inoxidável com pouca incidência de inclusões.

O material para análise foi retirado de corpos de prova apenas às peças conforme esquema mostrado na **Figura 10**, mostrando também o posicionamento dos massalotes e dos canais de ataque. Todas as peças utilizadas no trabalho, onde os corpos de prova foram fundidos apenas, eram pás de turbinas hidráulicas para rotores do tipo Francis.

Figura 10 – Esquema de posicionamento das amostras na peça fundida (no caso uma pá de turbina tipo Francis), detalhando o posicionamento dos canais de ataque e dos massalotes

As pás de turbinas hidráulicas do tipo Francis têm como característica o perfil do tipo “cunha”, ou seja, no caso da **Figura 10** a parte inferior menos espessa que a parte superior. Pensando nesta característica, o posicionamento dos blocos de prova é feito de acordo a reproduzir ao máximo os parâmetros de fundição da peça e minimizar a ocorrência de defeitos internos, como rechupes ou porosidades. Devido às dimensões dos blocos, é praticamente anulada a segregação de elementos de liga (segregação esta dependente de processos difusionais), devido às altas taxas de resfriamento impostas nestas regiões próximas à superfície das peças. Vale lembrar que os corpos de prova apenas são de dimensão constante, conforme procedimentos da Voith baseados na EM-1559-2 [29].

Retirados os corpos de prova, as amostras para os ensaios de análise térmica foram obtidas conforme mostrado na **Figura 11**. O posicionamento das amostras foi escolhido com base em se minimizar a influência da reação metal-molde da peça, ou seja, escolhendo a posição mais central e distante das

superfícies afetadas. Todas as amostras foram retiradas mecanicamente, através de disco de corte do tipo “cut-off”, e posteriormente lixadas até as dimensões (ou massa) final utilizada nos ensaios. Estes processos foram realizados todos no intuito de minimizar o encruamento e o aquecimento excessivo das amostras, fatores que podem influenciar nos resultados das análises, como poderemos observar adiante no trabalho.

Figura 11 – Esquema de posicionamento das amostras nos corpos de prova [29]

Todas as peças foram fundidas em aço inoxidável martensítico do tipo A743 CA6NM [1,4], com composições variando conforme a **Tabela III**:

Tabela III: Composição Química dos corpos de prova analisados

Amostra	Rastreabilidade	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%N
1	89613	0,018	0,42	0,66	12,66	3,81	0,4	0,0213
2	90114	0,024	0,45	0,69	12,09	4,06	0,48	0,0167
3	90831	0,024	0,45	0,73	12,53	3,76	0,36	0,0168
4	88453	0,025	0,5	0,74	12,84	3,89	0,4	0,0223

5	90457	0,026	0,41	0,73	12,56	3,8	0,39	0,0272
6	90852	0,027	0,42	0,68	12,1	3,72	0,39	0,0309
7	87055	0,028	0,46	0,68	12,68	3,91	0,4	0,0188
8	87060	0,037	0,47	0,69	12,73	3,9	0,4	0,0386
9	90224	0,038	0,41	0,69	12,08	3,71	0,37	0,0235
10	90169	0,038	0,41	0,68	12,46	3,83	0,46	0,0326
11	89689	0,042	0,46	0,83	12,34	3,72	0,36	0,0296
12	89610	0,042	0,37	0,65	12,38	3,8	0,4	0,0158
13	90682	0,044	0,56	0,73	12,4	3,81	0,36	0,0225

A análise química das corridas é realizada logo antes do vazamento das peças, em um espectrômetro de emissão óptica modelo ARL-MA da empresa Voith Paper Máq. e Equip. LTDA. Para o trabalho, foi realizada uma análise química adicional nos corpos de prova utilizados para verificação, confirmando os resultados previamente encontrados.

A metodologia de escolha das composições químicas dos corpos de prova foi planejada tal que houvesse variação do teor de carbono versus o teor de cromo e o de nitrogênio, de acordo com a **Tabela IV**:

Tabela IV: Distribuições matriciais de Composição Química

Pode-se perceber que o objetivo de tal distribuição foi de estudar o maior número de interações entre C, N e Cr possível. Deste modo, qualquer tendência poderá ser observada quando a **Tabela IV** for reproduzida preenchendo-se os intervalos de solidificação ao invés do número das amostras.

3.2 – Cálculos do Thermocalc e Análise Térmica

Com base nas amostras retiradas, inicialmente foram realizados cálculos de intervalo de solidificação utilizando o programa Thermocalc, com os bancos de dados SSOL2 e TCFE2. O SSOL2 é uma base de dados mais consagrada e generalista, idealizada inicialmente para servir de base para uma ampla gama

de ligas metálicas. Já o TCFE2 é uma base de dados otimizada para ligas ferrosas, que vem sendo bastante utilizada nos últimos tempos para análise de aços em geral.

Após o cálculo termodinâmico, todas as ligas tiveram seu intervalo de solidificação medido experimentalmente através de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os equipamentos utilizados foram o DTA/TG Netzsch 409 C do Laboratório de Análises Térmicas, calibrado três meses antes do início das análises; e o DSC/DTA/TG Netzsch STA409 C do Laboratório Processos de Alta Temperatura e Moagem de Alta Energia, calibrado especialmente para os ensaios realizados neste trabalho. Ambos os equipamentos estão localizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

As amostras para DTA e DSC têm massa e dimensões de acordo com a **Figura 12**, baseados nas limitações dimensionais dos cadinhos para as duas técnicas. Estas massas de amostra foram usadas no intuito de reproduzir os ensaios nas condições mais próximas ao estado inicial de calibração, minimizando assim qualquer desvio que possa ocorrer neste sentido.

Figura 12 – Massa, dimensões e forma dos cadinhos e das amostras para as duas técnicas de análise térmica.

Os cadinhos utilizados nos ensaios são 100% alumina, utilizados tanto para acomodar as amostras quanto para servir como referência diretamente. Os cadinhos são pesados antes dos ensaios, e estes valores são alimentados no software de análise para devidas correções nos resultados.

Para definição da melhor taxa de aquecimento / resfriamento, inicialmente foram ensaiadas amostras nas velocidades de 5°C / min, 10°C / min e 40°C / min, objetivando uma melhor visualização dos picos. Da mesma maneira, as análises de DSC foram todas realizadas na mesma taxa de aquecimento e resfriamento escolhida para o DTA, com base no teste realizado com as três

velocidades (5°C / min, 10°C / min e 40°C / min), tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

Foi utilizado o roteiro de experimentos listado na **Tabela V** para as análises de DTA, com dois ciclos de aquecimento / resfriamento para obtenção dos dados. Já no caso do DSC foi realizado apenas um ciclo de aquecimento / resfriamento, com os mesmos parâmetros da **Tabela V**.

Tabela V: Roteiro de Experimentos

Amostra	Aquecimento	Resfriamento	Patamar	Aquecimento	Resfriamento
1	De 1400 °C até 1500 °C a 5 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 5 °C / min	5 min a 1400 °C para estabilização	De 1400 °C até 1500 °C a 5 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 5 °C / min
1	De 1400 °C até 1500 °C a 10 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 10 °C / min	5 min a 1400 °C para estabilização	De 1400 °C até 1500 °C a 10 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 10 °C / min
1	De 1400 °C até 1500 °C a 40 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 40 °C / min	5 min a 1400 °C para estabilização	De 1400 °C até 1500 °C a 40 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 40 °C / min
11	De 1400 °C até 1500 °C a 5 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 5 °C / min	5 min a 1400 °C para estabilização	De 1400 °C até 1500 °C a 5 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 5 °C / min
11	De 1400 °C até 1500 °C a 10 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 10 °C / min	5 min a 1400 °C para estabilização	De 1400 °C até 1500 °C a 10 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 10 °C / min
11	De 1400 °C até 1500 °C a 40 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 40 °C / min	5 min a 1400 °C para estabilização	De 1400 °C até 1500 °C a 40 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 40 °C / min
2 a 10, 12,13	De 1400 °C até 1500 °C a 5 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 5 °C / min	5 min a 1400 °C para estabilização	De 1400 °C até 1500 °C a 5 °C / min	De 1500 °C até 1400 °C a 5 °C / min

Em todos os casos, o aquecimento da temperatura ambiente até os 1400°C foi realizado a 40°C/min, seguido de um patamar de cinco minutos tanto para o DTA quanto para o DSC, para estabilização das temperaturas da referência e da amostra. Pelo mesmo motivo, foi inserido um patamar intermediário de cinco minutos entre os dois ciclos de aquecimento e resfriamentos utilizados no DTA. Como no DSC foi utilizado apenas um ciclo de aquecimento e resfriamento, este patamar não foi necessário, sendo apenas

realizado o patamar inicial (logo após o aquecimento da temperatura ambiente até 1400°C).

Figura 13 – Ciclo térmico utilizado nos experimentos de DTA a 5°C / min

A atmosfera utilizada durante o ensaio, no interior do forno em contato com a amostra, foi de 100% de N₂ no DTA e 100% de Argônio no DSC, sendo que uma purga do sistema foi realizada previamente ao aquecimento para se evitar qualquer contaminação ou oxidação durante o ciclo térmico, posteriormente confirmados com metalografia das amostras testadas.

3.3 – Análise Micrográfica das Amostras

Após as análises térmicas as amostras foram retiradas dos cadinhos e observadas em microscópio óptico de luz invertida Zeiss Axio Observer Z1m, após lixamento, polimento e ataque da superfície a ser analisada. Para o ataque das superfícies foi utilizado o reagente Vilella (1g ácido pícrico, 5 ml de ácido clorídrico e 100 ml de álcool etílico). Além das amostras testadas por análise

térmica, foi realizada microscopia óptica também nas amostras antes do ensaio, ou seja, brutas de fundição.

Foi analisada a microestrutura antes e depois do ensaio, visando à caracterização de alterações no tamanho de grão, e a presença de alguma alteração no material após o ciclo térmico, como oxidação, descarbonetação ou alterações morfológicas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Cálculos de Intervalo de Solidificação – Thermocalc

Os resultados dos cálculos termodinâmicos referentes ao intervalo de solidificação das amostras estudadas encontram-se na **Tabela VI** (banco de dados SSOL2 e TCFE2) abaixo:

Tabela VI: Resultados dos Cálculos Termodinâmicos – SSOL2 e TCFE2

Amostra	Banco de Dados SSOL2			Banco de Dados TCFE2		
	Temp. Solidus (°C)	Temp. Liquidus (°C)	Intervalo de Solidificação	Temp. Solidus (°C)	Temp. Liquidus (°C)	Intervalo de Solidificação
1	1456	1483	27	1463	1488	25
2	1450	1481	31	1457	1487	30
3	1452	1482	30	1459	1488	29
4	1446	1479	33	1454	1485	31
5	1448	1482	34	1456	1487	31
6	1448	1482	34	1456	1488	32
7	1447	1480	33	1454	1486	32
8	1434	1478	44	1443	1484	41
9	1442	1482	40	1450	1488	38
10	1437	1479	42	1445	1486	41
11	1434	1479	45	1443	1485	42
12	1441	1482	41	1449	1488	39
13	1431	1477	46	1440	1483	43

Para melhor análise e interação entre os valores encontrados, os resultados também estão na forma matricial na **Tabela VII**, possibilitando a

comparação entre os intervalos de solidificação para os diferentes teores de carbono, nitrogênio e cromo.

Tabela VII: Distribuições matriciais dos resultados do Thermocalc

Amostras Baixo C	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2	Amostras Alto C	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2
4	31	33	10	41	42
1	25	27	13	43	46
5	31	34	12	39	41
3	29	30	11	42	45
2	30	31	9	38	40

Amostras Baixo Cr	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2	Amostras Alto Cr	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2
9	38	40	8	41	44
6	32	34	7	32	33
2	30	31	1	25	27

Amostras Baixo Cr	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2	Amostras Baixo C	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2
6	32	34	5	31	34
9	38	40	4	31	33
2	30	31	1	25	27
			3	29	30
			2	30	31

Amostras Alto Cr	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2	Amostras Alto C	Intervalo de Solidificação TCFE2	Intervalo de Solidificação SSOL2
8	41	44	10	41	42
1	25	27	11	42	45
7	32	33	9	38	40
			13	43	46
			12	39	41

Podemos perceber que quando fixamos o teor de carbono e variamos os teores de cromo e de nitrogênio, não temos uma variação sensível em relação ao intervalo de solidificação. Porém, quando fixamos os teores de nitrogênio ou de cromo, quanto maior a quantidade de carbono na liga, maior o intervalo de solidificação.

Encontram-se nas **Figuras 14 e 15** os diagramas calculados plotados, com as bases de dados SSOL2 e TCFE2, baseados na composição química da amostra 6 (teor médio de carbono). Nas **Figuras 16 e 17** encontram-se as áreas do intervalo de solidificação destes diagramas de fases, para cada uma das bases de dados.

THERMO-CALC (2008.12.10:16.06) :

DATABASE:SSOL2

P=101325, N=1, W(CR)=1.21E-1, W(SI)=4.2E-3, W(MN)=6.8E-3, W(NI)=3.72E-2,
W(MO)=3.9E-3, W(N)=3.09E-4;

Figura 14 – Diagrama de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados SSOL2

THERMO-CALC (2008.12.10:15.56) :

DATABASE:TCFE2

N=1, P=101325, W(CR)=1.21E-1, W(SI)=4.2E-3, W(MN)=6.8E-3, W(NI)=3.72E-2,
W(MO)=3.9E-3, W(N)=3.09E-4;

Figura 15 – Diagrama de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados TCFE2

Figura 16 – Detalhe do diagrama de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados SSOL2

Figura 17 – Detalhe do diagrama de fases referente à amostra 6, calculado na base de dados TCFE2

Podemos perceber que, tanto no banco de dados SSOL2 quanto no banco de dados TCFE2, os diagramas de fases plotados são qualitativamente semelhantes, porém quantitativamente com pequenas diferenças. Semelhante ao resultado mostrado na **Tabela VII**, quando fixamos os teores de elementos de liga e aumentamos a quantidade de carbono na liga, maior o intervalo de solidificação.

Vale lembrar que estas observações são válidas apenas para teores de elementos de liga próximos aos valores de norma [5], sendo que para outros tipos de ligas o mesmo pode não acontecer, não sendo o objeto de estudo desta dissertação.

Pudemos concluir também que para este tipo de aço inoxidável, ambas as bases de dados tiveram tendências relativamente similares de variação do intervalo de solidificação (~10% menores do TCFE2), porém com um “deslocamento” das temperaturas liquidus na ordem de 8-9°C e solidus 6-7°C mais altas no TCFE2 em comparação com as calculadas pelo SSOL2. Esta leve discrepância entre as temperaturas liquidus e solidus das duas bases de dados pode ser explicada pela diferença entre os modelos termodinâmicos utilizados para calcular os parâmetros da fase líquida [30], todavia esta discrepância acaba sendo irrelevante para os resultados discutidos neste trabalho.

4.2 – Levantamento do Intervalo de Solidificação – Análise Térmica

4.2.1 –DTA

Primeiramente, para definir a melhor taxa de aquecimento / resfriamento a ser utilizada nos ensaios (com picos mais bem definidos e menor influência de super-resfriamento), foi realizado um ensaio em uma amostra de alto carbono e uma amostra de baixo carbono (amostra 11 e amostra 1, respectivamente) com taxas de 5°C / min, 10°C / min e 40°C / min.

Figura 18 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 11 a 5°C / min

Figura 19 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 11 a 10°C / min

Figura 20 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 11 a 40°C / min

As curvas da amostra 11 (**Figura 18, 19 e 20**) e da amostra 1 (**Apêndice A – Figura A1, A2 e A3**) tiveram a mesma tendência, ou seja, podemos perceber que para grandes velocidades não há uma boa definição dos picos, e o atraso entre a real temperatura e a detecção da mesma pelo termopar chega a 100% de aumento do intervalo de solidificação entre as amostras com taxas de resfriamento menores (5°C / min) e maiores (40°C / min), mascarando os resultados.

Portanto, de acordo com estes resultados preliminares, foi escolhida como base para todas as outras amostras a velocidade de 5°C / min. Os resultados encontram-se na **Tabela VIII**, e as curvas no **Apêndice A (Figura A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, e A14)**.

Tabela VIII: Resultados das Curvas de DTA

Amostra	Condição	Temp. Solidus (°C)	Temp. Liquidus (°C)	Intervalo de Solidificação	Média (aquecimento)
1	1º Aquecimento	1464	1488	23	23
	1º Resfriamento	1460	1474	15	
	2º Aquecimento	1467	1490	23	
	2º Resfriamento	1444	1449	5	
2	1º Aquecimento	1455	1475	20	20
	1º Resfriamento	1440	1458	18	
	2º Aquecimento	1455	1475	20	
	2º Resfriamento	1422	1427	5	
3	1º Aquecimento	1460	1482	22	21,5
	1º Resfriamento	1451	1460	9	
	2º Aquecimento	1461	1482	21	
	2º Resfriamento	1452	1462	10	
4	1º Aquecimento	1455	1480	25	23
	1º Resfriamento	1445	1458	13	
	2º Aquecimento	1460	1481	21	
	2º Resfriamento	1444	1453	9	
5	1º Aquecimento	1461	1486	25	24,5
	1º Resfriamento	1449	1475	26	
	2º Aquecimento	1462	1486	24	
	2º Resfriamento	1450	1475	25	

6	1º Aquecimento	1468	1490	22	23
	1º Resfriamento	1457	1470	13	
	2º Aquecimento	1466	1490	24	
	2º Resfriamento	1450	1460	10	
7	1º Aquecimento	1450	1475	25	22,5
	1º Resfriamento	1431	1439	8	
	2º Aquecimento	1460	1480	20	
	2º Resfriamento	1449	1457	8	
8	1º Aquecimento	1463	1485	22	22
	1º Resfriamento	1453	1464	11	
	2º Aquecimento	1464	1486	22	
	2º Resfriamento	1416	1422	6	
9	1º Aquecimento	1459	1482	23	23
	1º Resfriamento	1445	1456	11	
	2º Aquecimento	1463	1486	23	
	2º Resfriamento	1440	1452	12	
10	1º Aquecimento	1455	1477	22	22,5
	1º Resfriamento	1442	1450	8	
	2º Aquecimento	1453	1476	23	
	2º Resfriamento	1451	1461	10	
11	1º Aquecimento	1462	1484	22	21,5
	1º Resfriamento	1451	1469	18	
	2º Aquecimento	1465	1486	21	
	2º Resfriamento	1454	1465	11	
12	1º Aquecimento	1462	1486	24	24
	1º Resfriamento	1449	1474	25	
	2º Aquecimento	1462	1486	24	
	2º Resfriamento	1456	1471	15	
13	1º Aquecimento	1458	1479	21	21
	1º Resfriamento	1436	1448	12	
	2º Aquecimento	1460	1481	21	
	2º Resfriamento	1448	1456	8	

Foram usados para a média somente os intervalos de solidificação medidos durante o aquecimento, para que o efeito do atraso entre a real temperatura e a detecção da mesma pelo termopar observado nos ensaios preliminares não mascare os resultados reais. Pudemos perceber que, para uma

mesma amostra, houve uma diferença de aproximadamente 50% a 100% nos intervalos durante a solidificação em comparação aos intervalos durante a fusão, validando esta afirmação.

Diferentemente do que era esperado, não houve diferença significativa entre os intervalos de solidificação das amostras medidas pela técnica de DTA (~10% no máximo, para mais e para menos). As pequenas diferenças podem ser explicadas por diversos fatores que podem influenciar as temperaturas solidus e liquidus das amostras, como por exemplo: geometria ou “fator de forma” das amostras; impurezas que podem levar à nucleação heterogênea; morfologia microestrutural; encruamento e quantidade de contornos de grão; pequeno peso das amostras utilizadas das experiências.[18,27,28]

4.2.2 – DSC

Mantendo a taxa de aquecimento e resfriamento em 5°C / min, foram rodados os ensaios no DSC. O ciclo térmico utilizado foi basicamente o mesmo comparando-se com o ciclo do DTA, porém como os resultados do DSC tendem a ter uma linha de base mais uniforme, foram realizados apenas um aquecimento e um resfriamento para cada amostra, mostrando bons resultados em termos de precisão. Os resultados encontram-se na **Tabela IX** e as curvas no **Apêndice B (Figura B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10, B11, B12, B13)**.

Tabela IX: Resultados das Curvas de DSC

Amostra	Condição	Temp. Solidus (°C)	Temp. Liquidus (°C)	Intervalo de Solidificação	Média
1	Aquecimento	1472	1485	13	12
	Resfriamento	1460	1471	11	
2	Aquecimento	1472	1486	14	14
	Resfriamento	-	-	-	
3	Aquecimento	1473	1482	9	9
	Resfriamento	-	-	-	

4	Aquecimento	-	1467	-	7
	Resfriamento	1466	1473	7	
5	Aquecimento	1470	1475	5	5
	Resfriamento	-	-	-	
6	Aquecimento	1478	1484	6	8
	Resfriamento	1471	1481	10	
7	Aquecimento	1476	1486	10	11,5
	Resfriamento	1459	1472	13	
8	Aquecimento	-	-	-	9
	Resfriamento	1465	1474	9	
9	Aquecimento	1473	1478	5	6,5
	Resfriamento	1467	1475	8	
10	Aquecimento	-	-	-	10
	Resfriamento	1450	1460	10	
11	Aquecimento	1475	1480	5	5
	Resfriamento	-	-	-	
12	Aquecimento	1444	1452	8	9
	Resfriamento	1464	1474	10	
13	Aquecimento	1476	1486	10	11,5
	Resfriamento	1463	1476	13	

Como observado na **Tabela IX**, alguns resultados não puderam ser mensurados devido à baixa intensidade dos picos. Porém, a falta de alguns destes resultados não comprometeu as conclusões encontradas, pois os picos que não puderam ser analisados foram sempre ou durante a solidificação ou durante a fusão, e nunca simultaneamente na mesma amostra. Ficou claro também que não houve uma tendência clara de aderência entre os resultados durante a fusão e a solidificação.

Da mesma forma que os resultados da análise de DTA, o DSC não mostrou significativas diferenças entre as amostras com diferentes composições químicas. Algumas divergências entre os resultados também foram encontradas (~10% no máximo, para mais e para menos), que da mesma forma que no DTA, podem ser explicadas pela geometria ou “fator de forma” da amostras, impurezas que podem levar à nucleação heterogênea, morfologia microestrutural, encruamento e quantidade de contornos de grão, e pela

reduzida quantidade de massa das amostras utilizadas das experiências.[18,27,28]

4.3 – Comparação dos resultados das duas técnicas de análise térmica e os cálculos termodinâmicos

Para melhor análise e interação entres os valores encontrados na análise térmica, e da mesma forma que para os cálculos termodinâmicos, os resultados do DSC e do DTA estão na forma matricial da **Tabela X**. Este formato possibilita a comparação entre os intervalos de solidificação para os diferentes teores de carbono, nitrogênio e cromo.

Tabela X: Distribuições matriciais dos resultados do DTA e do DSC com as médias de intervalo de solidificação encontradas

Amostras Baixo C	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA	Amostras Alto C	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA
4	7	23	10	10	22,5
1	12	23	13	11,5	21
5	5	24,5	12	9	24
3	9	21,5	11	5	21,5
2	14	20	9	6,5	23

Amostras Baixo Cr	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA	Amostras Alto Cr	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA
9	6,5	23	8	9	22
6	8	23	7	11,5	22,5
2	14	20	1	12	23

Amostras Baixo Cr	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA	Amostras Baixo C	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA
6	8	23	5	5	24,5
9	6,5	23	4	7	23
2	14	20	1	12	23
			3	9	21,5
			2	14	20

Amostras Alto Cr	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA	Amostras Alto C	Intervalo de Solidificação DSC	Intervalo de Solidificação DTA
8	9	22	10	10	22,5
1	12	23	11	5	21,5
7	11,5	22,5	9	6,5	23
			13	11,5	21
			12	9	24

Como já evidenciado nas análises isoladas das duas técnicas, não houve tendência de variação do intervalo de solidificação com a variação dos teores de N, Cr e C dentro das faixas utilizadas, faixas estas que foram escolhidas para exemplificar os desvios normais de processo na indústria.

Todos os resultados experimentais, tanto pelo DSC quanto pelo DTA, mostraram alguma divergência em relação aos resultados calculados através do Thermocalc (**Tabela VII**). Podemos visualizar todos os resultados compilados na

Figura 21, mostrando os intervalos calculados por Thermocalc e os intervalos medidos por DTA e DSC, com as amostras ordenadas de acordo com o teor de carbono (crescente).

Figura 21 – Comparação dos resultados de DTA, DSC, Thermocalc SSOL2 e Thermocalc TCFE2, com as amostras ordenadas de acordo com o teor de carbono (crescente)

Ordenando as amostras de acordo com o teor de elementos intersticiais presentes na liga (C+N) na **Figura 22**, podemos verificar a mesma tendência observada na **Figura 21**.

Figura 22 – Comparação dos resultados de DTA, DSC, Thermocalc SSOL2 e Thermocalc TCFE2, com as amostras ordenadas de acordo com o teor de intersticiais (C+N) (crescente)

A influência, portanto, do teor dos elementos químicos em questão (C, Cr e N) presentes no aço inoxidável martensítico A743 CA6NM, dentro das faixas estudadas, não é significativa a ponto de alterar o comportamento do intervalo de solidificação. Para teores mais baixos de carbono (dentro da faixa estudada), houve uma boa aderência entre os resultados calculados e os observados experimentalmente. Já quando falamos de teores mais altos de carbono, existe uma discrepância entre os dados obtidos através do cálculo e através da análise térmica, o que demonstra a necessidade de uma revisão das bases de dados.

Quando comparamos os resultados encontrados neste trabalho com resultados experimentais de outros autores, inclusive alguns usados para formar os bancos de dados TCFE2 e SSOL2 para estas ligas [31,32,33,34,35,36,37], podemos perceber que em todos os casos existe algum tipo de diferença entre

as tendências de variação de intervalo de solidificação com a composição química. Porém, vale ressaltar que nenhum destes dos trabalhos envolvia uma composição química englobando os elementos analisados neste trabalho em conjunto, muito menos nos teores envolvidos.

4.4 – Análise Micrográfica das Amostras

Foram realizadas micrografias em todas as amostras de DTA, antes e depois do ensaio. Todas elas revelam o mesmo tipo de morfologia martensítica, independente das composições.

Antes do ensaio, as agulhas de martensita encontram-se mais homogêneas e de tamanho médio de 100 μm , típicas de estrutura bruta de fundição. Após o ensaio, a estrutura tornou-se extremamente grosseira, com tamanho de agulhas médio de 1,5mm, e com maior heterogeneidade de estrutura, apresentando núcleos com martensita mais grosseira ao lado de núcleos um pouco mais finos.

A **Figura 23** resume todas as micrografias antes do ensaio na forma de um mosaico, e a **Figura 24** resume todas as micrografias após o ensaio da mesma forma.

Figura 23 – Mosaico contendo as micrografias das amostras antes dos ensaios de DTA, mostrando a estrutura martensítica característica (aumento 50x).

Podemos observar na **Figura 23** que as amostras antes do ensaio de análise térmica estavam com microestrutura bastante homogênea e similar entre si, minimizando o seu efeito nos resultados encontrados.

Figura 24 – Mosaico contendo as micrografias das amostras após os ensaios de DTA, mostrando a estrutura martensítica grosseira (aumento 50x).

Podemos perceber que após o ensaio as amostras não apresentaram qualquer tipo de oxidação ou descarbonetização, confirmando que o DTA foi realmente realizado em atmosfera inerte, e que não houve reação entre o cadinho e a amostra.

Uma característica marcante antes do ensaio de DTA é a presença de algumas micro inclusões. Estas inclusões, inerentes ao processo de fabricação aplicado nestas amostras, podem afetar nos resultados encontrados. Porém, como podemos perceber, todas as amostras apresentaram baixa incidência deste fenômeno, e mesmo assim de maneira uniforme em todas elas, minimizando qualquer influência preferencial em uma ou outra amostra.

5. CONCLUSÃO

Com os resultados encontrados nos ensaios e nos cálculos, podemos concluir que:

- De acordo com os cálculos do Thermocalc, o teor de carbono das ligas analisadas interfere no intervalo de solidificação de maneira diretamente proporcional, diferentemente do cromo e do nitrogênio, que não tiveram nenhum impacto nos resultados. Para o cálculo foram utilizadas as bases de dados SSOL2 e TCFE2, e mesmo com as duas tendo a mesma tendência nos resultados, existiu uma diferença nos valores absolutos de intervalo de solidificação de aproximadamente 10% menores no TCFE2, devido principalmente a diferenças nos modelos termodinâmicos para o cálculo da fase líquida em cada uma das bases de dados.
- Os ensaios de análise térmica, tanto o DTA quanto o DSC, não demonstraram nenhuma variação do intervalo de solidificação com a variação da composição química dentro das faixas analisadas. Mesmo com os resultados entre as técnicas seguindo uma mesma tendência, existiu uma diferença de aproximadamente 50% no intervalo de solidificação medido pelo DTA (maior) e pelo DSC (menor), explicada por diferenças entre as amostras como a morfologia microestrutural, nível de encruamento, a quantidade de contornos de grão, fator de forma, e a massa total das amostras.
- Comparando os resultados calculados pelo Thermocalc com os resultados obtidos experimentalmente, algumas diferenças foram observadas. Os resultados experimentais mostraram a ausência da variação do intervalo de solidificação para as composições químicas analisadas, diferentemente dos resultados do Thermocalc, que mostrou tendência de variação com o teor de carbono, o que demonstra a necessidade de uma revisão das bases de dados.

- Na análise microestrutural das amostras não foi observada qualquer influência da análise térmica, em termos de descarbonetação, oxidação ou qualquer contaminação que pudesse descaracterizar os resultados. Também não foram observadas diferenças significativas entre as amostras antes da análise térmica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRAWFORD, J.; "CA-6NM - An update"; Climax Molybdenum Company; 1984.
- [2] CRISTINA, V.; Gysel, W.; "A new high strength 13%Cr cast steel of improved weldability"; *Revue de Metallurgie*, v. 63, pp. 571-576, 1966.
- [3] GARCIA, A.; "Fundamentos de solidificação"; Ed. UNICAMP; 2001.
- [4] ASTM; "Standard specification for castings, iron-chromium, iron-chromium-nickel, corrosion resistant, for general application"; ASTM A743 / A743M
- [5] THUM, E. E.; "The Book of Stainless Steels"; American Society for Metals, EUA, 1935.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR METALS; "Metals Handbook"; v. 15; 9a edição; Ed. Metals Park, USA.
- [7] BHADOSHIA, H.K.D.H.; HONRYCOMBE, R.; "Stainless Steel"; *Steels – Microstructure and Properties*, 3rd ed.; pp. 259-286; 2006.
- [8] GASSNER, E.; OSTERMANN, H.; "Water Power & Dam Construction", pp. 27-30, 1980.
- [9] GYSEL, W.; GERBER, E.; TRAUTWEIN, A.; "CA6NM: New Developments Based on 20 Years' Experience", *Stainless Steel Castings*, ASTM STP 756, pp. 403-435, 1982.
- [10] KATTNER, U.R. et al, "Applications of Computational Thermodynamics", *CALPHAD*, v.24, N. 1, pp. 55-94, 2000.
- [11] ZINKEVICH, M.M., "Computational Thermodynamics: Learning, Doing and Using"; Max-Planck-Institut für Metallforschung, Germany, 2003.
- [12] KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H.; "Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals". New York, Academic Press, 1970.
- [13] GROUP 4 e GROUP 5; "Workshop on applications of computational thermodynamics"; *Calphad* v. 24, n. 1, pp. 55-94, 2000

- [14] OHTANI, H.; ISHIDA, K; "Application of the CALPHAD method to material design"; *Thermochimica Acta* 314, pp.69-77, 1998
- [15] ANDERSSON, J-O, HELANDER, T., HÖGLUND, L. et al., "Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science", *CALPHAD*, v. 26, N. 2, pp. 273-312, 2002.
- [16] HACK, K; "SGTE Casebook: Thermodynamics at work"; 1996; Institute of Materials, London.
- [17] TSCHIPTSCHIN, A. P.; OSPINA, C. M. G.; "Modelamento Termodinâmico e Cinético por meio do Método Calphad do Processamento Térmico e Termoquímico de Aços"; *Revista Matéria, Brasil*, v. 11, n. 2, pp. 70-87, 2006
- [18] FERRO, R.; CACCIAMANI, G.; BORZONE, G.; "Remarks about Data Reliability in Experimental and Computational Alloy Thermochemistry", *Intermetallics*, v.11, pp. 1081-1094, 2003.
- [19] BROWN, M. E.; "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications"; 1998; Ed. Chapman and Hall, UK.
- [20] SPEYER, R. F.; "Thermal Analysis of Materials"; 1993; Ed. Marcel Dekker, EUA.
- [21] HAKYVOORT, G.; HAKYVOORT, T.E.; "A Practical Thermal Analysis Course"; *Journal of Thermal Analysis*, v. 49, pp. 1715-1723, 1997.
- [22] WARNE, S. S. J.; "Thermal Analysis — Techniques and Applications"; Ed. E. L. Charsley and S. B. Warrington, 1999.
- [23] BERGERON, C. G.; RISBUD, S.H.; "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics"; The American Ceramic Society, 1984.
- [24] MILLER, B.; "Thermal Analysis", John Wiley & Sons; Chichester; v. 1 e v. 2, 1982.
- [25] MÜLLER, A.; "Solidificação e análise térmica dos metais"; 2002; Ed. da UFRGS.
- [26] CASTANET, R., BERGMAN, C., MATHIEU, J. C.; "Experimental determination and computation of phase diagrams from their thermodynamic functions", *CALPHAD*, v. 3, pp. 205-222, 1979.

- [27] GARN, P. D.; "Thermoanalytical Methods of Investigation", Academic Press, pp. 251-255, 1965.
- [28] DEMPSTER, P. B.; RITCHIE, P. D.; "Surface of Finely Ground Silica", Nature, 169, pp. 538-539, 1952.
- [29] EN 1559-2:2000; "Parte 2: Requisitos adicionais para peças de aço fundido", 02/2000.
- [30] FARINA, A. B; "Aplicações da Modelagem Termodinâmica – Utilização, Desenvolvimento e Otimização de Bancos de dados Termodinâmicos", Trabalho de Formatura, EPUSP-PMT, 2007.
- [31] ANDERSSON, J.; SUNDMAN, B.; "Thermodynamic Properties of the Cr-Fe System", CALPHAD, v. 11, pp. 83-92, 1987.
- [32] FRISK, K.; "A Thermodynamic Evaluation of the Cr-Fe-N System", Metallurgical Transactions A, v.21A, pp. 2477-2488, 1990.
- [33] FRISK, K.; "A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Ni-N System", Zeitschrift für Metallkunde, v.82, n.1, pp. 59-66, 1991.
- [34] BYEONG-JOO LEE; "Revision of Thermodynamic Descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni Liquid Phases", CALPHAD, v. 17, n.3, pp. 251-268, 1993.
- [35] BYEONG-JOO LEE; "A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-Ni System", J. of the Korean Inst. of Met. & Mat., v. 31, n. 4, pp. 480-489, 1993.
- [36] BYEONG-JOO LEE; "On the Stability of Cr Carbides", CALPHAD, v. 16, n. 2, pp. 121-149, 1992.
- [37] GABRIEL, A.; GUSTAFSON, P.; ANSARA, I.; "A Thermodynamic Evaluation of the C-Fe-Ni System", CALPHAD, v. 11, n. 2, pp. 203-218, 1987.

APÊNDICE A

Abaixo se encontram as curvas levantadas através da análise térmica diferencial (DTA):

Figura A1 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 1 a 5°C / min

Figura A2 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 1 a 10°C / min

Figura A3 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 1 a 40°C / min

Figura A4 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 2 a 5°C / min

Figura A5 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 3 a 5°C / min

Figura A6 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 4 a 5°C / min

Figura A7 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 5 a 5°C / min

Figura A8 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 6 a 5°C / min

Figura A9 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 7 a 5°C / min

Figura A10 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 8 a 5°C / min

Figura A11 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 9 a 5°C / min

Figura A12 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 10 a 5°C / min

Figura A13 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 12 a 5°C / min

Figura A14 – Curvas de DTA de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 13 a 5°C / min

APÊNDICE B

Abaixo se encontram as curvas levantadas através da calorimetria exploratória diferencial (DSC):

Figura B1 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 1 a 5°C / min

Figura B2 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 2 a 5°C / min

Figura B4 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 4 a 5°C / min

Figura B5 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 5 a 5°C / min

Figura B6 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 6 a 5°C / min

Figura B7 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 7 a 5°C / min

Figura B8 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 8 a 5°C / min

Figura B9 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 9 a 5°C / min

Figura B11 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 11 a 5°C / min

Figura B12 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 12 a 5°C / min

Figura B13 – Curva de DSC de aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra 13 a 5°C / min