

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PPGEM - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE
SISTEMAS TERMOQUÍMICOS MULTIFÁSICOS
“DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA”**

Adalgiso Nogueira de Castro Filho
Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)
2007

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PPGEM - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE
SISTEMAS TERMOQUÍMICOS MULTIFÁSICOS
“DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA”**

Adalgiso Nogueira de Castro Filho
Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Afonso Reguly
Prof. Dra. Cristiane de Souza Javorsky
Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais**

**Porto Alegre (RS)
2007**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Telmo Strohaecker

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Afonso Reguly – PPGEM - UFRGS

Prof. Dra. Cristiane de Souza Javorsky – CCNE - UFSM

Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho – DEMAR – USP

COORDENADOR DO PPGEM: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento. Especialmente agradeço aos meus familiares pelo estímulo e apoio, ao professor Nestor Cezar Heck pela amizade, estímulo e esforço pessoal proporcionado, ao professor Telmo Strohaecker pelo apoio, estímulo e esforço pessoal proporcionado e ao professor Guaraci Vargas Greff pela amizade e esforço pessoal proporcionado.

SUMÁRIO

	p.
Lista de figuras	5
Lista de tabelas	9
Lista de abreviaturas e símbolos	10
Resumo	13
Abstract	14
1. Introdução	15
2. Revisão Bibliográfica	18
2.1 A Base Científica	18
2.2 O Método CALPHAD	25
2.3 Modelos para Fases Misturas	28
2.3.1 Modelo de Soluções Ideais	28
2.3.2 Modelos de Soluções Randômicas Substitucionais	29
2.3.3 Modelo de Sub-Redes	32
2.4 O Cálculo do Equilíbrio de Fases	36
2.5 Solução Numérica de Sistemas de Equações	40
2.6 Tratamentos Termoquímicos	44
2.6.1 Nitretação	45
2.6.2 Cementação	51
2.6.3 Nitrocarburação	53
2.6.4 Carbonitretação	54
3. O Estudo	55
3.1. Metodologia	55
3.2 A Ferramenta CALPHAD	56
3.3 Controle Inteligente de Processos Termoquímicos	62
3.3.1 O Método de Controle	62
3.3.2 Controle de Processos de Nitretação Gasosa e Variantes	66
4. Análise e Avaliação	69
4.1 Ferramenta CALPHAD	69
4.2 Aplicação da Ferramenta CALPHAD	83
5. Conclusões	84

6. Propostas para Trabalhos Futuros	85
Anexo 1 – Cálculo de Propriedades de Fases e Constituintes (Chemsage v.4.1)	86
Anexo 2 - Cálculo de Propriedades de Fases e Constituintes (ChemCalc v.1.0)	97
Anexo 3 - Cálculo de Propriedades de Reações Estequiométricas (ChemSage v.4.1)	101
Anexo 4 - Cálculo de Propriedades de Reações Estequiométricas (ChemCalc v.1.0)	102
Anexo 5 - Cálculo do Equilíbrio de Sistemas Monofásicos (ChemSage v.4.1)	103
Anexo 6 - Cálculo do Equilíbrio de Sistemas Monofásicos (ChemCalc v.1.0)	105
Anexo 7 - Cálculo do Equilíbrio de Sistemas Multifásicos (ChemSage v.4.1)	109
Anexo 8 - Cálculo do Equilíbrio de Sistemas Multifásicos (ChemCalc v.1.0)	122
Referências Bibliográficas	135

LISTA DE FIGURAS

p.

Fig. 1	Representação da Metodologia CALPHAD	27
Fig. 2	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	32
Fig. 3	Representação da composição do sistema $(i, j)_1(M, N)_1$	35
Fig. 4	Representação geométrica do método de Newton-Raphson	41
Fig. 5	Gradiente de dureza de um aço carbono nitretado	48
Fig. 6	Diagrama Fe-N de equilíbrio de fases	50
Fig. 7	Diagrama de Lehrer	51
Fig. 8	Diagrama de Fases do sistema Fe-C	53
Fig. 9	Estrutura parcial do arquivo de dados	56
Fig. 10	Interface de interação com a ferramenta CALPHAD	57
Fig. 11	Interface de interação com arquivos de dados	58
Fig. 12	Interface para cálculo de propriedades termoquímicas	59
Fig. 13	Interface para cálculo de reações estequiométricas	60
Fig. 14	Interface para cálculo de equilíbrio de fases	61
Fig. 15	Nitretação Gasosa: esquema de controle	63
Fig. 16	Controle Automatizado de processos com base no N e N + C	64
Fig. 17	Interface de comunicação 1	68
Fig. 18	Interface de comunicação 2	68
Fig. 19	Janela (resultados) do módulo Thermodynamic Function, ChemSage v4.1	72
Fig. 20	Janela do Módulo Thermodynamic Functions, ChemCalc v1.0.	72
Fig. 21	Janela (resultados) do módulo Thermodynamic Function, ChemSage v4.1	73
Fig. 22	Janela do Módulo Thermodynamic Functions, ChemCalc v1.0.	73
Fig. 23	Janela (resultados) do módulo Thermodynamic Function, ChemSage v4.1	74
Fig. 24	Janela do Módulo Thermodynamic Functions, ChemCalc v1.0.	74
Fig. 25	Janela (resultados) do módulo Thermodynamic Function, ChemSage v4.1	75
Fig. 26	Janela do Módulo Thermodynamic Functions, ChemCalc v1.0.	75
Fig. 27	Janela (resultados) do Módulo Stoichiometric Reaction, ChemSage v4.1	76
Fig. 28	Janela do Módulo Stoichiometric Reaction, ChemCalc v1.0	76
Fig. 29	Janela (resultados) do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1	77
Fig. 30	Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0	77
Fig. 31	Janela (resultados) do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1	78

Fig. 32	Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0	78
Fig. 33	Janela (resultados) do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1	79
Fig. 34	Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0	79
Fig. 35	Janela (resultados) do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1	80
Fig. 36	Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0	80
Fig. 37	Janela (resultados) do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1	81
Fig. 38	Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0	81
Fig. 39	Janela (resultados) do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1	82
Fig. 40	Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0	82

LISTA DE TABELAS

p.

Tab. 1 Fases do sistema Fe-N

49

Tab. 2 Fases do sistema Fe-C

53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\alpha(T)$	expansão térmica
λ_k	variável de Lagrange
μ_i^ϕ	potencial químico de um constituinte de uma fase
${}^0\mu_i^\phi$	potencial químico de um constituinte de uma fase no estado padrão
A_k	massa total do elemento k no sistema
A_0	coeficiente da equação de expansão térmica
A_1	coeficiente da equação de expansão térmica
A_2	coeficiente da equação de expansão térmica
A_3	coeficiente da equação de expansão térmica
a_i	atividade química do constituinte
a_{ik}	nº de átomos do elemento k presente na molécula da espécie i
A	coeficiente da equação do calor específico
a_0	coeficiente da equação da energia livre de Gibbs padrão
A_1	coeficiente da equação da energia livre de Gibbs padrão
B	coeficiente da equação do calor específico
B	média do momento magnético por átomo
C	coeficiente da equação do calor específico
CCC	cúbico de corpo centrado
CFC	cúbico de faces centradas
[C]	carbono dissolvido
C_{GRA}	carbono na estrutura da grafita
D	coeficiente da equação do calor específico
d	diferencial
dG	variação infinitesimal da energia livre de Gibbs
exp	Exponencial
F	Graus de liberdade do sistema
f_i^0	fugacidade da espécie i no estado padrão
f_i	fugacidade da espécie i
F	Função
0G	energia livre de Gibbs no estado padrão

G	energia livre de Gibbs
G^T	energia livre total do sistema
G^φ	energia livre da fase
G_m^φ	energia livre de Gibbs molar da fase
G_i^φ	energia livre de Gibbs da espécie i na fase
${}^0G_i^\varphi$	energia livre de Gibbs do constituinte puro de uma fase
${}^{id}G_i^\varphi$	energia livre de Gibbs do constituinte de uma fase na mistura ideal
${}^{ex}G_i^\varphi$	energia livre de Gibbs do constituinte na mistura não ideal
${}^{mag}G_i^\varphi$	energia livre de Gibbs do constituinte devido à contribuição magnética
${}^{press}G_i^\varphi$	energia livre de Gibbs do constituinte devido à contribuição da pressão
G^T	energia livre de Gibbs total do sistema
H	Entalpia
HC	hexagonal compacta
K	constante de equilíbrio
$K(T)$	compressibilidade térmica
K_0	coeficiente da equação de compressibilidade térmica
K_1	coeficiente da equação de compressibilidade térmica
K_2	coeficiente da equação de compressibilidade térmica
\ln	logaritmo neperiano
N	módulo de compressibilidade
N	n° de mol
n	espécie química
$[N]$	nitrogênio dissolvido
n_i	número de constituintes da fase
n_i^φ	número total de mol do constituinte na fase
n_i	número total de mol do constituinte i
n_{tot}	n° total de mol
p	Pressão
p	pressão (sub-índice)
p	Parâmetro
p^0	pressão no estado padrão

p_a	pressão parcial da espécie a
p_{tot}	pressão total
Q	Calor
R	número de reações independentes
R	constante universal dos gases
r_N	potencial de nitreção
S	n° de restrições estequiométricas
S	Entropia
T	relação entre temperatura do sistema e temperatura Curie ou Neel
U	energia interna
V	Volume

RESUMO

Em 1977 surgiu o primeiro software (Lukas Program's) para cálculos termodinâmicos. A partir desta data, em vários países, foram desenvolvidos programas para estudo e simulação de processos termoquímicos. Atualmente, os mais conhecidos são LUKAS PROGRAM'S, CHEMSAGE, FACTSAGE, MTDATA, THERMOCALC e, mais recentemente, PANDAT. Esses mesmos sistemas, e seus similares, embora com características e interfaces diferentes, com as devidas modificações, também são empregados no controle de processos produtivos na área da ciência e engenharia dos materiais.

É relevante que as principais aplicações do método CALPHAD (estudo, simulação, automação e controle de processos) não estejam ainda presentes no cotidiano de parcela expressiva das empresas da área da metalurgia no Brasil. Os avanços tecnológicos que estão associados à utilização de ferramentas CALPHAD em estudos ou controle de processos termoquímicos poderiam ser incorporados em maior escala pela indústria metalúrgica do nosso país se estas ferramentas estivessem disponíveis sem a exigência de muitos recursos para a operação e manutenção destes sistemas, normalmente requeridos pelos aplicativos mais conhecidos.

No presente estudo se demonstra o desenvolvimento de uma ferramenta CALPHAD para cálculos de propriedades de sistemas termoquímicos complexos e de uma aplicação na área de tratamentos termoquímicos de superfície de metais - desenvolvimento de sistema inteligente para automação e controle dos processos gasosos de nitretação, cementação, carbonitretação e nitrocarburação.

ABSTRACT

In 1977 one of the first softwares appeared (Lukas Program's) for thermodynamic calculations. Starting from this date, in some countries, several programs were developed for study and simulation of thermochemical processes. Now, the more acquaintances are LUKAS PROGRAM'S, CHEMSAGE, FACT, MTDATA, THERMOCALC and, more recently, PANDAT. These same programs, although with characteristics and different interfaces, with appropriate modifications may be also used in the control of productive processes in the area of materials science and engineering.

It is relevant that the main applications of the CALPHAD method (study, simulation, processes automation and control) are not present in the daily of expressive portion of the companies of the area of metallurgy in Brazil. The technological progresses that are associated to the use of the thermodynamic logic could be incorporate in larger scale for the industry metal works of our country, if these tools were available without the demand of the structures for the operation and maintenance requested usually by these applications.

The present study aimed at the development of a "tool" for calculations of properties of thermochemical complex systems and an application in the area of surface thermochemical treatments of metals (system development for automation and thermodynamic control of the processes of gaseous nitriding and their variants).

1. INTRODUÇÃO

Na indústria metalúrgica, “tratamentos de superfície” são empregados extensivamente, em grande parte para conferir a peças e elementos de máquinas as propriedades necessárias para que apresentem um adequado desempenho sob condições de serviço. Dentre estes tratamentos de superfície, um grupo importante é formado pelos comumente denominados *tratamentos termoquímicos*. Atualmente são largamente utilizados os processos gasosos de nitretação, cementação, carbonitretação e, em menor grau, nitrocarburação, onde nitrogênio, carbono ou nitrogênio mais carbono, são difundidos através da superfície de metais, principalmente objetivando aumentar a resistência aos esforços dinâmicos, a resistência à corrosão e as propriedades tribológicas.

O desenvolvimento de novos sistemas para estudos e controle de processos na área da metalurgia foi possível após surgirem os fundamentos matemáticos do modelo termodinâmico, que resultaram bem estabelecidos há mais de um século por J.W. Gibbs, e, desde então, os desenvolvimentos destes sistemas vêm sendo aprimorados. Os conceitos desenvolvidos por Gibbs também foram empregados em outras áreas do conhecimento e a importância desta teoria se tornou evidente em diversos momentos. Na área da ciência e engenharia dos materiais se evidenciou quando inúmeros pesquisadores passaram a utilizar suas expressões analíticas com a finalidade de descrever numericamente o estado e composição de materiais.

Na metalurgia, as principais aplicações do modelo termodinâmico se concentraram, inicialmente, na compreensão dos processos extrativos e, mais modernamente, no estudo e desenvolvimento de ligas, e tiveram como consequência uma expansão dos conhecimentos e o avanço no entendimento de sistemas cada vez mais complexos. Outra importante aplicação deste modelo é na análise dos limites de tecnologias e sistemas para a produção e transmissão de calor.

Parcela destes pesquisadores, usuários do modelo termodinâmico, passou a referir-se ao mesmo pela sigla CALPHAD (Calculations of Phase Diagrams), referindo-se, então, a uma combinação da teoria termodinâmica com dados experimentais obtidos através de métodos diversos (análise diferencial térmica, metalografia, calorimetria, difração de raios-x,

métodos eletroquímicos e outros). O método CALPHAD é reconhecido mundialmente para o estudo, projeto, desenvolvimento, processamento e, especialmente, entendimento básico de materiais e ligas metálicas. Dos inúmeros estudos já realizados nesta metodologia resultaram muitos “manuais” contendo as descrições, inclusive gráficas (diagramas de fases), do estado de materiais como uma função de variáveis termodinâmicas e, ainda, bancos de dados termoquímicos.

Uma das principais conseqüências do maior conhecimento destes processos termoquímicos é que a obtenção de propriedades, dependentes ou associadas à microestrutura dos materiais, está relacionada ao grau de controle sobre determinadas variáveis nestes processos. E, verifica-se, os melhores resultados são obtidos com o conhecimento e controle das relações entre a composição, temperatura e pressão e as microestruturas normalmente produzidas nas camadas do substrato metálico em cada processo.

Diversas ferramentas foram desenvolvidas com base no método CALPHAD para o estudo e controle destas relações, em um número restrito de países e sempre apresentando características e interfaces diferentes, e também estão disponíveis no Brasil, na maior parte em universidades, centros de pesquisa e grandes empresas, sendo, portanto, possível a sua utilização para o desenvolvimento de estudos e simulação de processos termoquímicos. As mais conhecidas são LUKAS PROGRAM'S, CHEMSAGE, FACT, FACTSAGE, MTDATA, THERMOCALC e, mais recentemente, PANDAT. Estas ferramentas alcançaram um grau de aperfeiçoamento bastante elevado, obtido em decorrência de muitos anos de contínuo desenvolvimento, normalmente realizado por grupos de pesquisadores com conhecimento em diversas áreas, entre as quais a Termoquímica, o Cálculo Numérico e a Programação e Computação de dados. Os sistemas mencionados incorporam recursos para interagir com bancos de dados termoquímicos, simular processos utilizando vários modelos, realizar a otimização de dados termoquímicos, cálculo de propriedades físicas (viscosidade, tensão superficial, densidade e etc...), entre outros. Esses mesmos sistemas, e seus similares, com as devidas modificações, também são empregados para o controle de processos industriais.

O que se verifica é que as principais aplicações do método CALPHAD não foram ainda incorporadas ao cotidiano de parcela expressiva das empresas da área da metalurgia no Brasil. Os avanços tecnológicos que estão associados à utilização de ferramentas CALPHAD

no controle de processos termoquímicos, por exemplo, poderiam ser incorporados em uma maior escala, se tais “ferramentas” estivessem disponíveis sem a exigência de muitos recursos para a operação e manutenção destes sistemas, normalmente requeridas pelos aplicativos mais conhecidos.

No presente estudo se demonstra o desenvolvimento de uma ferramenta CALPHAD para cálculo de propriedades de sistemas termoquímicos multifásicos, onde as fases podem apresentar o comportamento não ideal e propriedades magnéticas e de uma aplicação desta ferramenta na área de tratamentos termoquímicos de superfície de metais. Esta aplicação se consolida no desenvolvimento de um software para a automação e controle termodinâmico dos processos de nitretação gasosa e suas variantes. Importa salientar a inexistência de qualquer impedimento para que este mesmo estudo seja utilizado para o desenvolvimento de outras aplicações ou que venha a incorporar outros modelos, colaborando com a ciência e engenharia dos materiais no nosso país.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A BASE CIENTÍFICA – ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Uma das principais aplicações da termodinâmica na engenharia está na descrição das propriedades dos materiais no denominado “estado de equilíbrio termoquímico”, onde uma “propriedade” pode ser qualquer característica que permita a distinção entre as substâncias, compostos ou um dado termodinâmico. Se a propriedade estiver associada a apenas uma partícula a abordagem se dará dentro da termodinâmica estatística. O estudo das relações envolvendo apenas propriedades macroscópicas das substâncias é tópico da termodinâmica clássica.

O aumento da complexidade das pesquisas e experimentos só foi possível com uma combinação de ambos os enfoques, onde um processo termodinâmico pode ser definido como uma forma de atuação em que quantidades específicas de calor ou de trabalho são transferidas de, ou para, um *sistema* com o objetivo de alterar o seu estado termodinâmico. Se um sistema é formado por apenas uma partícula em movimento, dentro das limitações da mecânica newtoniana, somente as propriedades associadas com a massa, posição e velocidade desta partícula já poderiam caracterizar este sistema. No entanto, se considerarmos todo um conjunto de partículas a constituírem tal sistema, as propriedades do sistema, em um determinado instante, devem ser representadas pelo somatório de cada uma das propriedades de cada uma das partículas. Novas propriedades, relacionadas ao conjunto das partículas, também deverão ser descritas para caracterizarmos todo este novo sistema, resultando num método largamente utilizado para o tratamento de problemas na área da ciência e engenharia de materiais. O conceito de *sistema* é fundamental no desenvolvimento do modelo termodinâmico. O estado termodinâmico de um sistema, que contém uma ou mais fases é caracterizado pelo conhecimento do conjunto de todas as suas propriedades.

Entretanto, no modelo, é necessário abordar com o formalismo adequado algumas questões para aplicarmos corretamente os parâmetros obtidos através da experimentação. Por exemplo, aquelas associadas à nomenclatura da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) que particulariza a distinção entre mistura (normalmente empregada para gases, líquidos ou para uma fase sólida contendo mais do que uma substância, onde todos são tratados da mesma forma) e solução (normalmente empregada para descrever líquidos ou uma

fase sólida contendo mais do que uma substância, onde uma delas predomina na fase e é denominada de solvente e são tratadas de modo diferente). Esta diferença, que foi inicialmente introduzida por Guggenheim (Apud J. W. Lorimer and R. Cohen, 2003), se faz necessária, pois, alguns dos parâmetros experimentais associados ao modelo matemático somente serão válidos para determinadas faixas de concentração dos constituintes na mistura ou na rede cristalina (para as soluções sólidas).

A base científica deste estudo é a do modelo termodinâmico, e é obtida a partir da combinação da 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, e que resulta no estabelecimento da relação:

$$d(U + PV - TS)_{T,p} \leq 0, \quad (1)$$

Esta expressão, válida para um sistema isolado, embora limitada a algumas das formas de energia que poderiam ser consideradas em um sistema, estabelece uma relação muito útil entre energia interna, energia associada ao trabalho realizado contra uma pressão externa e energia associada à entropia configuracional. E, esta relação deve ser satisfeita para qualquer mudança entre estados de equilíbrio termodinâmico, sem quaisquer restrições, para qualquer sistema, uma vez que esta relação, a expressão (1), envolve somente propriedades de estado termodinâmico.

Utilizando-se as definições de entalpia e de energia livre de Gibbs ($G \equiv H - TS$), resulta:

$$(dG)_{T,p} \leq 0. \quad (2)$$

Pode-se dizer que esta expressão (2) é uma síntese do modelo termodinâmico. Sendo G uma combinação de funções de estado ela também é uma propriedade de estado, e, portanto, uma diferencial exata.

A expressão (2) indica que, para um sistema isolado, no estado de equilíbrio químico este sistema estará de tal modo que a energia livre deste sistema será mínima, entre todas as possibilidades, fornecendo, então, um critério para a definição e o cálculo do estado de

equilíbrio termoquímico, e é a base teórica para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos.

A variação da energia livre de Gibbs, para uma substância arbitrária, com a pressão e temperatura, pode ser representada por:

$$d(G) = (\partial G / \partial P)_T dP + (\partial G / \partial T)_P dT \quad (3)$$

As variações de entalpia e entropia são calculadas a partir do calor específico (C_p):

$$\partial H = C_p \partial T \quad (4)$$

$$\partial S = C_p \frac{\partial T}{T} \quad (5)$$

A dependência da temperatura, da energia livre de Gibbs, é descrita utilizando-se o calor específico, que é freqüentemente apresentado na forma da expressão:

$$C_p = a + bT + c/T^2 + dT^2 \quad (6)$$

Assim, da definição de energia livre de Gibbs, resulta:

$$G = a_0 - a_1 T + aT(1 - \ln T) - b \frac{T^2}{2} - \frac{c}{2T} - d \frac{T^3}{6} \quad (7)$$

Esta expressão, equação (7), uma série em T , é uma descrição adequada para substâncias, compostos elementares e compostos estequiométricos, se a dependência da pressão e ordem magnética, para fases condensadas, forem desconsideradas. Já a, b, c, d são constantes da equação do calor específico e a_0 e a_1 são constantes que podem ser calculadas das constantes a, b, c e d e de valores padrões para as propriedades entalpia e entropia da substância ou composto.

Para fases magnéticas, se desconsiderarmos a ação em separado da ordem magnética sobre as propriedades físicas, a parcela de energia livre de Gibbs a ser adicionada aos cálculos pode ser calculada através do formalismo proposto por Inden (1981):

$${}^{\text{mag}}G_i^o = RT \ln(1 + \beta)f(\tau) \quad (8)$$

Onde

$$\tau = T/T_c;$$

β é a média do momento magnético (Bohr);

$f(\tau)$ é uma função empírica que depende também da estrutura da fase.

E, se:

$$\tau < 1, \quad f(\tau) = 1 - \frac{\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right)}{A} \quad (9)$$

se

$$\tau > 1 \quad f(\tau) = - \frac{\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500}}{A}, \quad (10)$$

sendo

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right). \quad (11)$$

p é um parâmetro dependente da estrutura (para metais FCC e HCP, $p = 0,28$ e, para metais BCC, $p = 0,4$).

Para substâncias ou compostos em estado condensado, para o cálculo da contribuição para a energia livre de Gibbs que resulta da relação de dependência do volume molar para com a pressão, podemos utilizar a equação adotada pelo SGTE (Scientific Group Thermodata

Europe), a equação de Murnaghan, para a descrição matemática desta, normalmente pequena, parcela de energia livre de Gibbs da fase e que é, quase sempre, desconsiderada nos cálculos.

$${}^{\text{press}}G_i^0 = V^0 \exp \int_{298}^T \alpha(T) dT \cdot \frac{\left((1 + nK(T)P)^{(1-1/n)} \right) - 1}{(n-1)K(T)} \quad (12)$$

onde,

V^0 volume molar na temperatura ambiente;

P pressão;

$\alpha(T)$ expansão térmica;

$K(T)$ compressibilidade a 1 bar;

n inverso do módulo de compressibilidade.

E,

$$\alpha(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^{-2} \quad , \quad (13)$$

e

$$K(T) = K_0 + K_1T + K_2T^2 \quad . \quad (14)$$

Para descrever sistemas termodinâmicos constituídos por fases estequiométricas ou soluções constituídas por elementos ou compostos, supondo-se um comportamento ideal, as propriedades no estado de equilíbrio químico podem ser obtidas das expressões analíticas relativamente simples. Entretanto, para prever, com a precisão adequada, resultados de processos onde não se pode aplicar o comportamento ideal as pesquisas sempre buscaram formas adicionais para melhor descrever a parcela de energia livre do sistema que é resultante de interações entre seus elementos. E estes estudos, desenvolvidos pela comunidade CALPHAD, permitiram quantificar mais precisamente as quantidades de energia que devem ser atribuídas a sistemas termoquímicos, especialmente aqueles com aplicação na metalurgia, e deram origem a diversas aplicações (estudos de soluções de elementos, análise de processos metalúrgicos e etc.).

A energia livre de Gibbs molar para uma fase mistura pode ser expressa como:

$$G_m^\varphi = \sum x_i G_i^\varphi \quad (15)$$

onde,

G_i^φ é a energia livre de Gibbs parcial da espécie i na fase;

G_m^φ é a energia livre de Gibbs molar da fase;

x_i é a fração molar da espécie i na fase.

Esta relação permite obter uma expressão para a energia livre de Gibbs parcial como função da energia livre molar da fase:

$$G_i^\varphi = G_m^\varphi + \partial G_m^\varphi / \partial x_i^\varphi - \sum_j x_j^\varphi \partial G_m^\varphi / \partial x_j^\varphi. \quad (16)$$

As quantidades de energia que são sempre importantes no desenvolvimento de aplicações do método CALPHAD são a energia de Gibbs dos constituintes puros de cada fase, a energia de Gibbs relacionada à mistura dos constituintes e a parcela de energia relacionada à formação de compostos e soluções. No cálculo da energia de Gibbs destes sistemas, a determinação da quantidade de energia a ser atribuída a cada constituinte puro (energia livre padrão do constituinte) de uma determinada fase, como uma função da temperatura e pressão do sistema, é realizada em laboratório, com fundamento na possibilidade de representar a energia total de qualquer sistema por um valor relativo. A parcela de energia a ser atribuída a cada constituinte de uma determinada fase como resultado da energia armazenada para manter uma probabilidade de configuração geométrica ou espacial das partículas que compõe a fase, compondo uma mistura randômica ideal, pode ser obtida por métodos do cálculo estatístico juntamente com a concepção de que um volume irá definir os níveis de energia que são possíveis para cada conjunto determinado de partículas. A determinação da parcela de energia a ser atribuída a cada constituinte de uma fase devido à mistura não ideal (real), ou, devido à variação de energia relacionada à formação da fase (energia em excesso da fase), é realizada através do cálculo da propriedade denominada de *atividade*. No método CALPHAD a *atividade* é normalmente incluída como um termo formado por expressões polinomiais, onde seus elementos são parâmetros oriundos da experimentação e dados relacionados às concentrações de seus elementos na fase. A parcela

de energia denominada por contribuição física, ou magnética, dependendo das fases que constituem o sistema, também deve ser incluída nos cálculos, e, neste estudo, foi obtida através da equação empírica apresentada por Inden.

Então, se desconsiderarmos a contribuição da pressão, as quantidades de energia que devem ser avaliadas em sistemas tais como os utilizados nos processos de nitreção gasosa e suas variantes, que apresentam fases com comportamento não ideal e propriedades magnéticas, estão contidas na expressão matemática (17):

$$G_i^\varphi = {}^o G_i^\varphi + {}^{id} G_i^\varphi + {}^{ex} G_i^\varphi + {}^{mag} G_i^\varphi \quad (17)$$

onde,

G_i^φ energia livre de Gibbs parcial de um constituinte i de uma fase φ ;

${}^o G_i^\varphi$ energia livre de Gibbs do constituinte puro i de uma fase φ ;

${}^{id} G_i^\varphi$ parcela de energia livre de Gibbs atribuída ao constituinte i de uma fase φ devido à mistura ideal;

${}^{ex} G_i^\varphi$ parcela de energia livre de Gibbs atribuída ao constituinte i de uma fase φ devido à mistura não ideal;

${}^{mag} G_i^\varphi$ parcela de energia livre de Gibbs atribuída ao constituinte i de uma fase φ devido à contribuição magnética.

E, do mesmo modo, estão contidas na expressão (18), que representa a energia livre de Gibbs molar de uma fase solução qualquer, φ ,

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i {}^o G_i^\varphi + \sum_i x_i {}^{id} G_i^\varphi + \sum_i x_i {}^{ex} G_i^\varphi + \sum_i x_i {}^{mag} G_i^\varphi, \quad (18)$$

sendo,

x_i a fração molar do constituinte i na fase φ .

E, podemos representar a propriedade energia de Gibbs total de um sistema composto por uma ou mais fases por:

$$G = \sum_{\varphi} (\sum_i n_i^{\varphi}) G_m^{\varphi}, \quad (19)$$

onde, n_i^{φ} é o número total de mol do constituinte i na fase φ .

2.2 O MÉTODO CALPHAD

Atualmente, a pesquisa e otimização de parâmetros relacionados a composições singulares de substâncias puras, elementos ou compostos, e o desenvolvimento de modelos para prever a composição de misturas e soluções (Figura 1) estão entre as principais aplicações do método CALPHAD (John Agren, 1996). No entanto, a utilização de modelos termodinâmicos para a descrição de soluções se iniciou com os estudos realizados por Gibbs no séc. XIX, quando se estabeleceu a correlação entre a termodinâmica e o equilíbrio de fases. Equações simplificadas foram usadas para representar dados termodinâmicos experimentais no início do desenvolvimento do método, mesmo para fases substancialmente desordenadas, enquanto fases ordenadas eram consideradas como compostos. Matvei Zinkevich (www.imprs-am.mpg.de/summerschool2003/zinkevich.pdf, 18.07.2003) descreve uma evolução temporal do método CALPHAD.

- 1908: van Laar – apresenta uma síntese matemática com a descrição de sistemas binários;
- 1929: Hildebrand estabelece o conceito de solução regular;
- 1957: Meijering apresenta um estudo em que analisa o sistema Cu-Cr-Ni;
- 1963: Hume-Rothery apresenta um estudo do equilíbrio de ligas de Fe;
- 1970: Kaufman e Bernstein criam a comunidade CALPHAD (Calculations of Phase Diagrams);
- 1972: Mager apresenta o método dos mínimos quadrados;
- 1973: ocorre o primeiro encontro CALPHAD;
- 1977: surge o primeiro software (Lukas Program's) para cálculos termodinâmicos;
- 1977: é editado o primeiro volume do periódico CALPHAD;

-1981: Agren, Hillert, Sundman apresentam o formalismo da energia dos compostos (Compound Energy Model - CEM);

-1985: ocorre um contínuo desenvolvimento de modelos e softwares.

A já reconhecida comunidade CALPHAD, no desenvolvimento das pesquisas, naturalmente associou os parâmetros experimentais às descrições das fases, dando origem a diversos modelos, tais como para descrever fases estequiométricas puras, espécies químicas em solução, soluções substitucionais, soluções intersticiais e outras. No desenvolvimento dos modelos, os parâmetros utilizados são sempre ajustados através de processos consistentes de otimização de dados oriundos da experimentação. Especialmente importantes são os esforços para descrições das regiões de contorno de uma determinada fase. Alguns pesquisadores buscam unificar os modelos mais utilizados no método CALPHAD (modelos para ligas metálicas, semicondutores, fases eletrocerâmicas e soluções iônicas) de tal modo que possam ser aplicáveis a partir de um único modelo com otimizações dos dados experimentais ou parâmetros já existentes.

Nas aplicações do método CALPHAD, os cálculos de diagramas de fase exigem o conhecimento da energia de Gibbs como função da composição, temperatura e, eventualmente, pressão, para todas as fases possíveis ou prováveis de formarem o sistema, não sendo possível prever a presença de fases metaestáveis sem a supressão das fases estáveis. Nos modelos as fases podem ser descritas como (i) compostos estequiométricos - onde a composição é fixa, simplificando os cálculos (se o composto permanece ordenado a entropia configuracional pode ser tomada como sendo igual a zero); (ii) soluções sólidas baseadas em compostos estequiométricos - onde as fases poderão apresentar ou não transformações de ordem-desordem antes da temperatura de fusão (se a composição não se modificar com relação a estequiometria, a energia livre de Gibbs associada à entropia configuracional da mistura ideal é uma aproximação normalmente utilizada nos cálculos); (iii) soluções sólidas de elementos neutros ou composto íons - estas soluções sólidas podem apresentar transformações de ordem-desordem e, portanto, considerar apenas uma entropia ideal de mistura é uma simplificação que deve ser analisada.

Muitos modelos têm sido propostos. Para misturas gasosas o modelo ideal é normalmente utilizado nos cálculos. Para fases líquidas, o modelo líquido iônico ou modelos associados têm sido utilizados com frequência. Modelos para soluções sólidas com base na

mecânica estatística tais como Quasichemical Model, Cluster Variation Method (CVM) e Monte Carlo (MC) afastam a aproximação da mistura randômica com um tratamento da entropia configuracional com base na análise da configuração atômica das soluções e avaliação da função de partição, onde os parâmetros de interação entre os átomos, ou as energias efetivas de interação, são calculados ao invés de obtidas experimentalmente. No método CALPHAD, o modelo Compound Energy (energia dos compostos) tem sido usado para descrever não apenas fases ordenadas estequiométricas. O modelo de Sub-Redes é indicado para descrever fases (soluções) ordenadas. Atualmente, os modelos mais comumente utilizados são: modelo para fases estequiométricas, modelo para soluções regulares e modelo de sub-redes para fases ordenadas, com intervalos de solubilidade ou exibindo transformações de ordem/desordem.

Método CALPHAD ou modelo fenomenológico para a descrição de sistemas termuímicos multifásicos

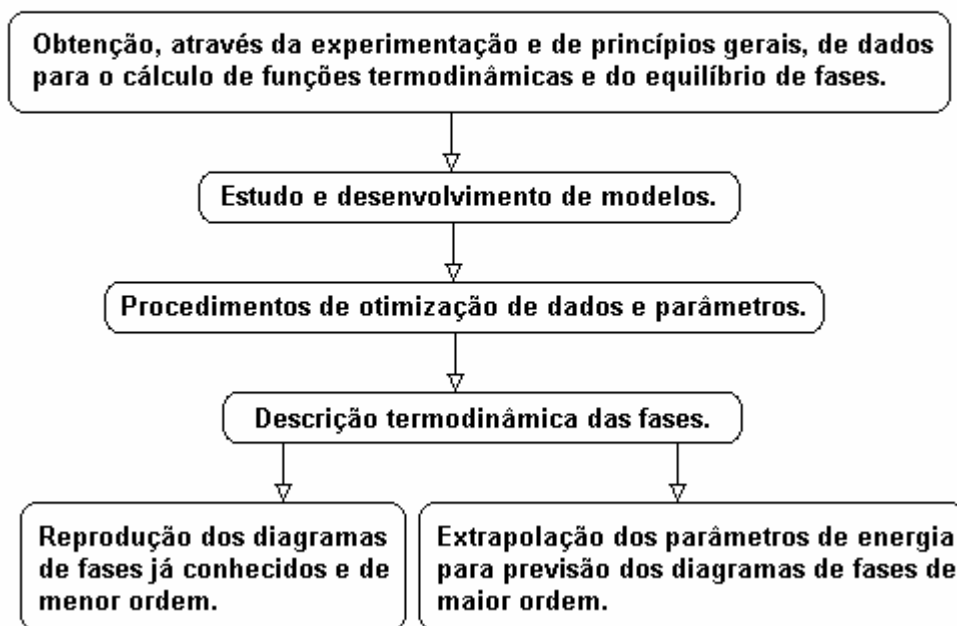


Figura 1 – Representação do método CALPHAD para a descrição termodinâmica de sistemas multifásicos (Fonte: www.elsevier.com/locate/pmatsci, v.49, p. 313-345, 2004)

2.3 MODELOS PARA FASES MISTURAS

2.3.1 MODELO DE SOLUÇÕES IDEAIS

Para uma fase considerada como uma solução ideal não ocorre qualquer variação na entalpia do sistema por ocasião da formação da solução. A única contribuição para a aproximação da energia livre de Gibbs da mistura é resultado do cálculo da parcela de energia associada com a mudança da entropia configuracional, obtida com a suposição de que os átomos na solução se misturam de modo randômico. A equação matemática que descreve a energia livre de Gibbs molar para a solução ideal é:

$$G_m^\phi = \sum_i x_i {}^0G_i^\phi + RT \sum_i x_i \ln x_i, \quad (20)$$

onde,

R constante universal dos gases;

T temperatura absoluta do sistema;

i número de constituintes da fase;

x_i fração molar do constituinte i na fase;

${}^0G_i^\phi$ é a energia livre de Gibbs padrão do constituinte puro i da fase ϕ .

2.3.2 MODELOS DE SOLUÇÕES RANDÔMICAS SUBSTITUCIONAIS

A denominação de solução regular se aplica àqueles estados termodinâmicos com entropia da mistura ideal e com alguma regularidade na variação da entalpia por ocasião de formação da mistura (J.H.Hildebrandt, 1929). Não é possível, no entanto, deixar de avaliar a proximidade, quantidade e tipos dos elementos na mistura, assim como o tamanho e a eletronegatividade das partículas, entre outros, antes de considerar uma mistura como solução regular. Um modelo matemático para descrever sistemas formados por espécies ou elementos em uma solução randômica substitucional foi derivado do modelo de solução ideal. A expressão para a energia livre de Gibbs parcial da espécie i de uma fase genérica é:

$$G_i^\varphi = {}^0G_i^\varphi + RTx_i \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (21)$$

onde,

${}^0G_i^\varphi$ é a energia livre de Gibbs padrão para o componente i da fase;

x_i^φ é a fração molar do componente i na fase;

γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase;

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura absoluta do sistema.

Assim, para uma fase, desconsiderando a contribuição magnética e a contribuição da pressão para fases condensadas, de acordo com a equação (18), temos:

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i {}^0G_i^\varphi + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i x_i^{\text{ex}} G_i^\varphi. \quad (22)$$

Utilizando-se a função polinomial apresentada por Margules para a energia livre de Gibbs em excesso para uma solução não ideal substitucional com parâmetros ternários de interação de dados por Muggianu (GTT ChemSage Handbook v.4.0.1, 1998) resulta:

$$G_m^\varphi = \sum_{i=1}^n x_i {}^0G_i^\varphi + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j (L_{ij} x_i + L_{ji} x_j + M_{ij} x_i x_j) + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k (v_i L_i + v_j L_j + v_k L_k). \quad (23)$$

Aqui,

i número de constituintes da fase;

x_i fração molar do constituinte i na fase;

${}^0G_i^\varphi$ energia livre de Gibbs padrão para o componente i da fase;

L_{ij} , L_{ji} e M_{ij} coeficientes de Margules do subsistema binário (ij);

$$v_i = x_i / (x_i + x_j + x_k);$$

L_i termo de interação ternário (soluções sub-regulares).

O principal problema com os polinômios de Margules é que os parâmetros não podem ser diretamente utilizados em sistemas de mais alta ordem. No desenvolvimento deste modelo, verificou-se a possibilidade de um aproveitamento dos parâmetros utilizados para sistemas binários em modelos para sistemas de maior ordem utilizando-se a representação polinomial de Redlich e Kister (M. Hillert, 1981). Conforme refere o Professor Matts Hillert, é importante que as expressões matemáticas sejam descritas de modo que possam ser utilizadas para estimar as propriedades para sistemas de ordem superior. Então, a representação polinomial que Redlich e Kister propuseram para representar a energia livre de Gibbs em excesso de um sistema binário passou a ser utilizada freqüentemente para obter-se expressões das contribuições no caso de sistemas ternários, quaternários, etc.

Uma representação genérica da energia livre de Gibbs para uma solução binária através do polinômio de Redlich-Kister pode ser:

$${}^{\text{ex}}G_m^\phi = x_1 x_2 \sum_v^n L_{12} (x_1 - x_2)^v. \quad (24)$$

Utilizando-se da expressão, equação (16), que representa a energia livre de Gibbs parcial para o componente i da fase considerada, como uma função da energia livre molar da fase, podemos obter a contribuição das interações entre dois elementos numa solução substitucional utilizando-se do polinômio de Redlich-Kister, onde vL é um parâmetro de energia de interação de grau v entre dois elementos na solução e depende essencialmente da temperatura.

Assim:

$${}^{\text{ex}}G_i^{i,j=0} = L_{ij} (x_i x_j + x_j - 2x_i x_j) + \sum_1^n {}^vL_{ij} [x_i x_j (x_i - x_j)^v + v x_i x_j (x_i - x_j)^{v-1} + 2x_i x_j (x_i - x_j)^v - v x_i x_j (x_i - x_j)^{v-1} (x_i - x_j)]$$

$$= {}^{\circ}L_{ij}x_j(1-x_i) + \sum_1^n [(1-x_i)(1+v)(x_i-x_j) + vx_j] \cdot ({}^vL_{ij}x_j(x_i-x_j)^{v-1}). \quad (25)$$

Para obter a contribuição para a energia parcial de Gibbs do elemento i resultante da interação entre dois outros elementos, l e j , obtemos:

$$\begin{aligned} {}^{\text{ex}}G_i^{l,j} &= {}^{\circ}L_{lj}(x_lx_j - 2x_lx_j) + \sum_1^n {}^vL_{lj}[x_lx_j(x_l-x_j)^v + 2x_lx_j(x_l-x_j)^v \\ &\quad - vx_lx_j(x_l-x_j)^{v-1}(x_l-x_j)] \\ &= x_lx_j[{}^{\circ}L_{lj} + \sum_1^n (1+v) \cdot ({}^vL_{lj}(x_l-x_j)^v)] \quad . \end{aligned} \quad (26)$$

Se apenas o termo ${}^{\circ}L$ é diferente de zero, a expressão é associada às denominadas soluções regulares. Os parâmetros e coeficientes podem ser ajustados por métodos de tentativa e erro ou métodos matemáticos, embora o método de tentativa e erro seja somente indicado quando poucos elementos e tipos de dados estão presentes. Métodos matemáticos, tais como mínimos quadrados, Marquardt ou Bayesian, são eficientes e sempre utilizados.

Muitas equações são resultantes de modelos associados, tais como Kaufman-Kohler, Kaufman-Kohler-Muggianu e outros. Um exemplo de associação é apresentado pela equação (27) utilizada para o cálculo da energia livre de Gibbs de uma solução não ideal substitucional denominada de Redlich-Kister-Muggianu, onde um termo contendo os parâmetros ternários de interação é dado por Muggianu:

$$\begin{aligned} G_m^{\phi} &= \sum_{i=1}^n x_i {}^{\circ}G_i^{\phi} + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_{v=0}^N {}^vL_{ij}(x_i-x_j)^v + \\ &\quad \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k (v_i L_i + v_j L_j + v_k L_k). \end{aligned} \quad (27)$$

Aqui,

n é o número de constituintes na fase;

x_i é a fração molar do constituinte i na fase;

${}^0G_i^\circ$ é a energia livre de Gibbs padrão do constituinte puro i na fase;

${}^vL_{ij}$ é o $(v+1)$ coeficiente de Redlich-Kister do subsistema binário (ij) ;

$v_i = x_i / (x_i + x_j + x_k)$;

L_i é um termo de interação ternário sub-regular.

2.3.3 MODELO DE SUB-REDES

Devido à presença de interações entre os átomos, soluções sólidas apresentam alguma ordem e estruturas distintas em faixas de temperaturas. No caso de fortes interações a solução pode permanecer ordenada além do ponto de fusão da solução. Se as forças de interação forem fracas a solução pode desordenar antes. Soluções sólidas homogêneas ordenadas apresentam conjuntos de posições de átomos que se distinguem por uma composição média. Esta geometria das posições é denominada de sub-rede.

Então, para fases sólidas com estrutura cristalina definida foi possível desenvolver um modelo mais complexo e geral que permite incorporar aos cálculos as contribuições de interações entre os elementos constituintes das sub-redes correspondentes à estrutura cristalográfica da fase em estudo. A premissa básica é que uma sub-rede é atribuída para cada um dos diferentes conjuntos de elementos na estrutura cristalina.

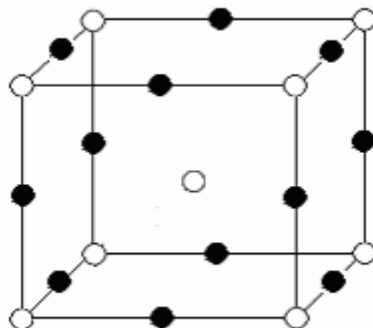


Figura 2 - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (círculos brancos).

Na Figura 2 os círculos brancos representam a rede cúbica de corpo centrado; o cubo formado pelos círculos pretos pode representar uma célula unitária de uma sub-rede, composta, por exemplo, de vacâncias. Nesse caso os círculos brancos constituem uma outra sub-rede da estrutura cristalina. Esse modelo possibilita generalizar o modelo de soluções regulares e descrever soluções com números arbitrários de sub-redes e componentes, embora a descrição matemática se torne mais complexa com o aumento do número de componentes e de sub-redes.

Neste modelo é utilizado o conceito de fração do agrupamento (sítio), y_i , que é definida como a fração ocupacional de cada componente na sub-rede, e pode ser representada por:

$$y_i^S = \frac{n_i^S}{\sum_j n_j^S} \quad (28)$$

onde

n_i^S é o número de átomos do componente i na sub-rede S ;

n_j^S é o número total de átomos na sub-rede S .

A fração molar do constituinte i pode ser calculada através da expressão (29). Se existirem vacâncias nas sub-redes elas serão consideradas como componentes.

$$x_i = \frac{\sum_S N^S y_i^S}{\sum_S N^S (1 - y_{va}^S)} \quad (29)$$

onde,

y_{va}^S é a fração de vacâncias na sub-rede S ;

N^S é o número total de sítios na sub-rede.

Se considerarmos que a energia média configuracional é obtida de uma distribuição randômica dos átomos nos sítios de cada sub-rede, Ω é o número total de possibilidades dos átomos nas sub-redes. A entropia configuracional é obtida a partir da composição do sítio. O número de probabilidades, Ω , dos átomos do componente i em cada sub-rede é dado por:

$$\Omega = \prod_s \frac{N^s!}{\prod_i n_i^s!} \quad (30)$$

Utilizando-se a fórmula de Stirling para logaritmos de fatoriais $\ln(X!) = X \ln(X) - X$, a entropia configuracional pode ser obtida de:

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (31)$$

onde

Ω é o número de configurações da solução sólida;

k_B é a constante de Boltzmann.

E, a energia de Gibbs molar da mistura randômica é:

$${}^{\text{id}}G_m^\phi = -T^{\text{id}}S = RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad (32)$$

A análise da sub-rede permite utilizar parâmetros que sejam associados aos grupos de elementos nas sub-redes. Deste modo, por exemplo, para uma fase com a fórmula $(i,j)_1(M,N)_1$ é possível existir em estado puro o elemento i , da sub-rede 1, em conjunto com o elemento M ou N , da sub-rede 2. Outra possibilidade é existir o elemento j , da sub-rede 1, em conjunto com o elemento M ou N . Neste caso teremos quatro (4) compostos adicionais de referencia:

${}^0G_{iM}$, ${}^0G_{iN}$, ${}^0G_{jM}$, ${}^0G_{jN}$, e a energia livre de Gibbs padrão para a fase pode ser representada por:

$$\begin{aligned} {}^0G_m^\phi = & x_i {}^0G_i + x_j {}^0G_j + x_M {}^0G_M + x_N {}^0G_N + \\ & + y_i y_M {}^0G_{iM} + y_i y_N {}^0G_{iN} + y_j y_M {}^0G_{jM} + y_j y_N {}^0G_{jN} \end{aligned} \quad (33)$$

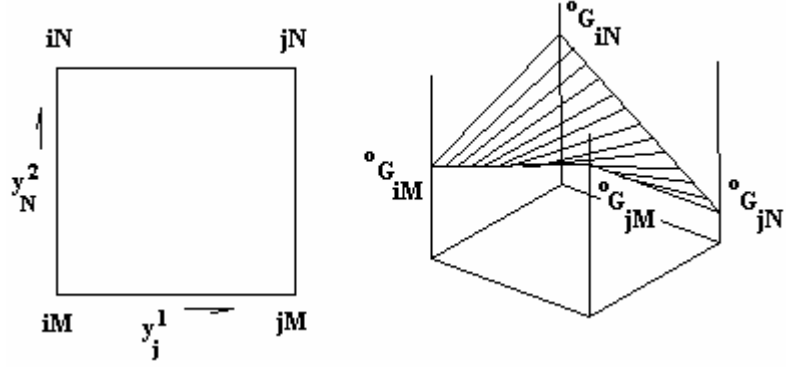


Figura 3 – Representação da composição do sistema $(i, j)_1(M, N)_1$.

Para este exemplo, uma expressão analítica para a energia livre de Gibbs em excesso no sistema, utilizando-se o polinômio de Redlich-Kister, pode ser obtida atribuindo-se os valores referência para cada grupo de elementos em uma sub-rede com relação a cada elemento do grupo da outra sub-rede, ou seja: $L_{i,j:M}$, $L_{i,j:N}$, $L_{i:M,N}$, $L_{j:M,N}$.

$$\begin{aligned} {}^{\text{ex}}G_m^\phi &= y_i^1 y_j^1 y_M^2 \sum_0^n {}^v L_{i,j:M} (y_i^1 - y_j^1)^v + y_i^1 y_j^1 y_N^2 \sum_0^n {}^v L_{i,j:N} (y_i^1 - y_j^1)^v \\ &+ y_M^2 y_N^2 y_i^1 \sum_0^n {}^v L_{M,N:i} (y_M^2 - y_N^2)^v + y_M^2 y_N^2 y_j^1 \sum_0^n {}^v L_{M,N:j} (y_M^2 - y_N^2)^v \end{aligned} \quad (34)$$

Neste caso, com estrutura cristalina composta por duas sub-redes, a expressão genérica para a energia livre de excesso na sub-rede, utilizando-se a expressão de Redlich-Kister, é:

$${}^{\text{ex}}G_m^\phi = y_i^\phi y_j^\phi y_M^\phi \sum_{v=0}^n {}^v L_{i,j:M} (y_i^\phi - y_j^\phi)^v \quad (35)$$

Para representar a energia parcial de Gibbs em excesso associada a um composto iM de uma fase representada pela fórmula $(i,j,1,\dots)_a(M,N,K,\dots)_b$ com o polinômio de Redlich-Kister, utilizamos a expressão:

$${}^{\text{ex}}G_{iM}^\phi = {}^{\text{ex}}G_m^\phi + \partial {}^{\text{ex}}G_m^\phi / \partial y_i + \partial {}^{\text{ex}}G_m^\phi / \partial y_M^\phi - \sum y_i^\phi \partial {}^{\text{ex}}G_m^\phi / \partial y_i^\phi \quad (36)$$

O valor total para a energia de Gibbs molar em excesso para uma fase qualquer contendo duas sub-redes é obtido utilizando-se a expressão da equação (35) para cada uma das possíveis interações binárias entre os elementos presentes nas duas sub-redes da fase. Para sistemas ternários, quaternários ou outros, termos adicionais devem ser incluídos no polinômio.

Neste modelo, considera-se que os constituintes da fase ocupem os sítios de cada sub-rede como em uma mistura ideal em todos os sítios nas sub-redes. Para soluções intersticiais devemos considerar a presença de vacâncias em um agrupamento na sub-rede. Tratando-se as vacâncias como um elemento, podemos obter das expressões genéricas as expressões para a energia livre em excesso para a fase indicada na fórmula. Para avaliar a energia de Gibbs parcial em excesso para um elemento intersticial i podemos fazer a diferença entre ${}^{\text{ex}}G_{iM}$ e ${}^{\text{ex}}G_M$. Se a fase não é constituída somente por elementos eletricamente neutros, isto é, possui elementos na forma de íons, como é o caso de fases óxidos metálicos sólidos, o modelo de sub-redes é conhecido como Compound Energy Model (CEM).

2.4 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

O estado de equilíbrio de um sistema fechado, mantido sob condições de temperatura e pressão constantes, pode ser obtido através da minimização da energia livre de Gibbs do sistema. A composição no estado de equilíbrio será obtida através de procedimentos de cálculo numérico, no entanto, devemos considerar que a representação matemática do sistema termoquímico vai estar associada a um esquema de solução.

Um esquema (M. Hillert, 1981) para o cálculo do equilíbrio de fases é desenvolvido com base na expressão (37). Se G_i^φ é a energia livre de Gibbs parcial do constituinte i da fase φ , G_m^φ pode ser representada como uma função da fração molar, x_i^φ , e de P e T . Então:

$$dG_m^\varphi = V_m^\varphi dP - S_m^\varphi dT + \sum_i G_i^\varphi dx_i^\varphi \quad (37)$$

sendo

$$G_i^\varphi = \partial G^\varphi / \partial n_i. \quad (38)$$

A energia livre parcial da espécie i da fase φ pode ser calculada da quantidade molar através da equação (16). O objetivo é minimizar a energia livre total, G^T , do sistema, representado pela expressão:

$$G^T = \sum_{\varphi} n^\varphi G_m^\varphi \quad (39)$$

onde

$$n_i = \sum_{\varphi} n^\varphi x_i^\varphi \quad (40)$$

e

$$1 = \sum_i x_i^\varphi \quad (41)$$

No cálculo do estado de equilíbrio, o problema é encontrar o conjunto de n_i 's (quantidade de matéria de cada constituinte) que minimiza a energia de Gibbs do sistema, G^T , para determinados T e P , considerando-se as restrições de conservação das massas. A solução padrão para este tipo de problema é baseada no método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. As condições auxiliares dadas por equação (40) e equação (41), aplicadas para cada um dos constituintes do sistema, são as restrições a serem observadas. Assim, uma solução matemática pode ser obtida introduzindo os multiplicadores de Lagrange, μ_i , um para cada espécie química ou elemento, e λ^φ , um para cada fase, formando a seguinte função:

$$F = \sum_{\varphi} n^\varphi G_m^\varphi + \sum_i \mu_i (n_i - \sum_{\varphi} n^\varphi x_i^\varphi) + \sum_{\varphi} \lambda^\varphi (\sum_i x_i^\varphi - 1) \quad (42)$$

Esta nova função F é idêntica a G^T , pois os segundo e terceiro termos do lado direito da equação (42) são iguais a zero. Contudo, as derivadas parciais de F e G^T com relação à n_i e x_i são diferentes porque a função F incorpora a restrição de conservação da matéria. Deve-se procurar o mínimo da nova função com relação às variáveis n^φ e x_i^φ .

Assim, obtemos dois tipos de equações:

$$\frac{\partial F}{\partial n^\varphi} = G_m^\varphi - \sum_i \mu_i x_i^\varphi \quad (43)$$

e

$$\frac{\partial F}{\partial x_i^\varphi} = n^\varphi \frac{\partial G_m^\varphi}{\partial x_i^\varphi} - \mu_i n^\varphi + \lambda^\varphi \quad (44)$$

No equilíbrio a composição do sistema é constante, então:

$$\frac{\partial F}{\partial n^\varphi} = 0 \quad (45)$$

e

$$\frac{\partial F}{\partial x_i^\varphi} = 0 \quad (46)$$

Então:

$$G_m^\varphi - \sum_i \mu_i x_i^\varphi = 0 \quad (47)$$

e

$$n^\varphi \frac{\partial G_m^\varphi}{\partial x_i^\varphi} - \mu_i n^\varphi + \lambda^\varphi = 0 \quad (48)$$

Na clássica contribuição do Professor Meijering (Apud M. Hillert, 1981), com o modelo de soluções regulares para cálculos de diagramas de fases, foi utilizado o critério de que, no estado de equilíbrio químico, o potencial químico para cada componente do sistema deve ter o mesmo valor em todas as fases. As equações podem ser obtidas representando-se a propriedade energia livre de Gibbs do sistema por:

$$G^T = \sum_{\varphi} G^{\varphi} \quad (49)$$

Conhecendo-se a quantidade total de cada elemento no sistema, n_i , a restrição para a conservação da matéria no sistema pode ser representada por:

$$n_i = \sum_{\varphi} n_i^{\varphi} \quad (50)$$

O objetivo é minimizar a energia livre total, G^T , do sistema, representado pela expressão (49) sob as condições auxiliares representadas pela equação (50). O problema é resolvido introduzindo-se os multiplicadores de Lagrange, μ_i , um para cada espécie química ou elemento, formando-se uma nova função:

$$F = \sum_{\varphi} G^{\varphi} + \sum_i \mu_i (n_i - \sum_{\varphi} n_i^{\varphi}) \quad (51)$$

No equilíbrio, resulta:

$$\frac{\partial F}{\partial n_i^{\varphi}} = \frac{\partial G^{\varphi}}{\partial n_i^{\varphi}} - \mu_i = G_i^{\varphi} - \mu_i \quad (52)$$

A equação (52) mostra que a energia livre de Gibbs parcial do componente i deve ter o mesmo valor em todas as fases.

Os procedimentos acima resultaram em expressões que permitem formar sistemas de equações cuja solução vai informar a composição de menor energia livre para sistemas

contendo diversas fases. Na aplicação das equações, após atribuirmos valores iniciais para as variáveis nas várias fases, podemos dividir os cálculos do estado de equilíbrio em dois passos: inicialmente calculamos os valores dos potenciais químicos do sistema usando a equação (47) e no segundo passo calculamos valores otimizados para a composição das fases individualmente usando a equação (48). Este segundo passo pode ser realizado para cada fase individualmente. O cálculo deve ser repetido até que tenha convergido o suficiente. Quando calculados novos valores dos potenciais químicos, μ_i , em uma iteração, usamos os valores da composição, x_i^{ϕ} , da iteração anterior.

Com a solução dos sistemas de equações, e a solução que procuramos é aquela que irá minimizar a propriedade energia livre de Gibbs do sistema, definiremos a composição do sistema no estado de equilíbrio químico, que deverá reproduzir o resultado de cada processo se os dados termoquímicos, os parâmetros de energia e os modelos utilizados forem adequados.

2.5 SOLUÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS DE EQUAÇÕES

Na solução numérica de sistemas de equações lineares, se o número de incógnitas, n , é igual ao número de equações, m , é possível encontrar um (único) conjunto de valores para as n variáveis que satisfaz a todas as equações (*implicit function theorem*). Se uma ou mais equações forem uma combinação linear de outras, é possível encontrar duas ou mais soluções. Para um sistema de equações não lineares poderá não existir uma solução que satisfaça a todas as equações ou ter mais de uma solução, conjuntos de soluções ou famílias de conjuntos soluções.

No método CALPHAD cada função do conjunto de equações com possibilidade de representar a composição do sistema em estudo no estado de equilíbrio está associada a um constituinte de uma fase ou a uma fase do sistema, e contém uma ou mais variáveis independentes. A solução do sistema de equações, ou a resposta que desejamos obter, entre todas as possibilidades, é o grupo de valores para as variáveis que irá minimizar a propriedade energia livre de Gibbs do sistema. Este tipo de resposta somente pode ser encontrado com

métodos iterativos de cálculo numérico, como os métodos de Newton-Raphson, Brown ou Brent (J. Ortega, 1970).

A técnica mais geral e eficiente para encontrar a raiz ou o mínimo de uma função não linear é o método de Newton-Raphson, e é um dos mais utilizados porque converge rapidamente. Algebricamente, o método deriva da expansão de uma função na série de Taylor nas vizinhanças de um ponto. A representação geométrica é demonstrada através da Figura 4. Para uma aproximação x_i é traçada uma tangente ao ponto $(x_i, f(x_i))$. O ponto em que esta reta corta o eixo x será a nova aproximação x_{i+1} . Repetindo-se este procedimento podemos nos aproximar do valor da raiz da função.

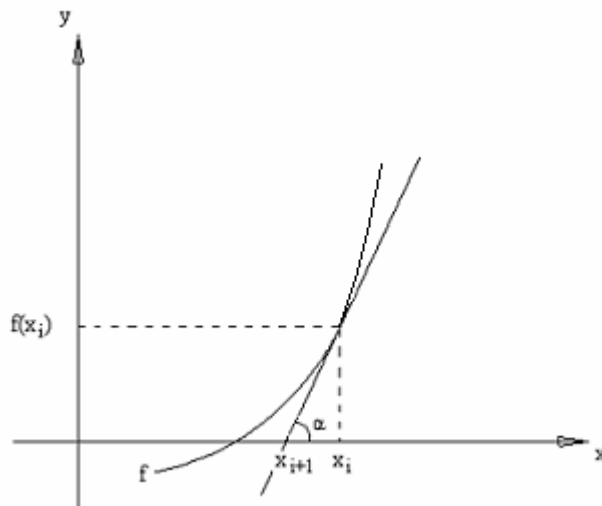


Figura 4- Representação geométrica do método de Newton-Raphson.

Assim:

$$\operatorname{tg}(\alpha) = f(x_i)/(x_i - x_{i+1}) = f'(x_i) \quad (53)$$

$$(x_i - x_{i+1}) = f(x_i)/f'(x_i) \quad (54)$$

$$x_{i+1} = x_i - f(x_i)/f'(x_i) \quad (55)$$

Resulta, a função de iteração do método:

$$F(x) = x - f(x)/f'(x) \tag{56}$$

Podemos representar um sistema de equações, com $m = n$, por:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases} \tag{57}$$

A expansão de cada uma destas funções f pela série de Taylor (Sheid, 1991) de n variáveis, com erro de truncamento igual a

$$(\partial^2 f / \partial x_1^2)(\Delta x_1)^2 / 2 + (\partial^2 f / \partial x_2^2)(\Delta x_2)^2 / 2 + \dots$$

é:

$$f_1(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n + \Delta x_n) \approx f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) + (\partial f_1 / \partial x_1)\Delta x_1 + (\partial f_1 / \partial x_2)\Delta x_2 + \dots + (\partial f_1 / \partial x_n)\Delta x_n$$

$$f_2(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n + \Delta x_n) \approx f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) + (\partial f_2 / \partial x_1)\Delta x_1 + (\partial f_2 / \partial x_2)\Delta x_2 + \dots + (\partial f_2 / \partial x_n)\Delta x_n$$

$$f_n(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n + \Delta x_n) \approx f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) + (\partial f_n / \partial x_1)\Delta x_1 + (\partial f_n / \partial x_2)\Delta x_2 + \dots + (\partial f_n / \partial x_n)\Delta x_n \tag{58}$$

De forma iterativa, se $(x_i + \Delta x_i)$ é uma nova aproximação para x_i teríamos a convergência obtida quando $\Delta x_i \rightarrow 0$, ou seja, quando $|\Delta x_i| \leq \varepsilon$, onde ε é a tolerância, ou precisão desejada; neste caso $(x_i + \Delta x_i), \forall i, i = 1, \dots, n$, seriam raízes de cada f_i com precisão ε , ou seja, $f_i(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n + \Delta x_n) = 0, \forall i, i = 1, \dots, n$. Assim, o sistema (58) toma a seguinte forma:

$$(\partial f_1 / \partial x_1) \Delta x_1 + (\partial f_1 / \partial x_2) \Delta x_2 + \dots + (\partial f_1 / \partial x_n) \Delta x_n = -f_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$(\partial f_2 / \partial x_1) \Delta x_1 + (\partial f_2 / \partial x_2) \Delta x_2 + \dots + (\partial f_2 / \partial x_n) \Delta x_n = -f_2(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\dots$$

$$(\partial f_n / \partial x_1) \Delta x_1 + (\partial f_n / \partial x_2) \Delta x_2 + \dots + (\partial f_n / \partial x_n) \Delta x_n = -f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (59)$$

Usando a notação matricial

$$\begin{pmatrix} \partial f_1 / \partial x_1 & \dots & \partial f_1 / \partial x_n \\ \partial f_2 / \partial x_1 & \dots & \partial f_2 / \partial x_n \\ \dots & \dots & \dots \\ \partial f_n / \partial x_1 & \dots & \partial f_n / \partial x_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \dots \\ \Delta x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{pmatrix} \quad (60)$$

O sistema de equações (60) pode ser representado através da notação matricial, $A \cdot x - b = 0$, onde:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}, \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix} \quad e \quad b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (61)$$

O método de solução considerado como uma das melhores alternativas para encontrar as raízes do conjunto de equações (60) utiliza o método de eliminação de Gauss-Jordan, onde a solução do sistema de equações é obtida através de um conjunto de procedimentos que permite transformar a matriz A na matriz A' , onde o sobrescrito significa que os valores “a” e “b” não possuem mais seus valores originais, pois foram modificados através de operações de álgebra matricial que não alteram os resultados do sistema de equações e possibilitam sua solução.

$$A' = \begin{pmatrix} a'_{11} & a'_{12} & a'_{13} & \dots & a'_{1n} \\ 0 & a'_{22} & a'_{23} & \dots & a'_{2n} \\ 0 & 0 & a'_{33} & \dots & a'_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a'_{nn} \end{pmatrix}, \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix} \quad e \quad b' = \begin{pmatrix} b'_1 \\ b'_2 \\ b'_3 \\ \dots \\ b'_n \end{pmatrix} \quad (62)$$

2.6 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

A nitretação, assim como a nitrocarburação e carbonitretação, estão entre aqueles processos termoquímicos mais utilizados para obter-se maior dureza e aumentar a resistência ao desgaste de aços. Estes tratamentos termoquímicos podem ser realizados a partir da difusão dos elementos nitrogênio e/ou carbono como resultado de processos de dissociação química sob condições adequadas, onde os fenômenos inicialmente envolvidos são o de adsorção e de absorção na superfície e pela massa metálica destes elementos, respectivamente, e dependem da natureza do gás, do tipo de metal e da temperatura e pressão do processo (Mijiritski, 1973). Nos processos industriais de nitretação gasosa a fonte de nitrogênio é a amônia. Para a carbonitretação ou nitrocarburação a fonte de carbono e nitrogênio é formada por uma mistura contendo os gases amônia e hidrocarbonetos.

2.6.1 NITRETAÇÃO

Na nitretação de aços e suas variantes, relações entre propriedades termodinâmicas e as estruturas produzidas nas camadas do substrato metálico podem ser obtidas a partir de representações matemáticas da variação da expressão para a propriedade energia livre de Gibbs para um sistema de composição fixa, derivadas da equação $dG = VdP - SdT$.

Supondo-se um comportamento ideal para gases em processos com temperatura constante podemos escrever:

$$G_i - G_i^0 = RT \ln(P/P^0) \quad (63)$$

Fazendo $a = P/P^0$, esta expressão, por unidade de volume molar da espécie química, é a expressão do potencial químico, normalmente representada na forma:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(a) \quad (64)$$

Considerando-se que na nitretação gasosa e suas variantes, a difusão de nitrogênio no substrato pode ser concebida a partir de equações para a conservação da matéria, a dissolução do nitrogênio no ferro pode ser representada pela equação:



Se a amônia é a fonte do nitrogênio no processo de nitretação gasosa do ferro ou aços, a dissociação pode ser representada através desta relação:



ou



Durante estes processos, ocorrendo transferência de matéria entre as fases, com base em equações para a difusão dos elementos no substrato, é razoável supor que, na interface gás/metálico, a transferência de matéria entre as fases ocorra sob condições de equilíbrio químico (equilíbrio local), isto é, as concentrações na interface obedecem às exigências do equilíbrio termodinâmico (U.R. Kattner, 1997).

Então, podemos escrever:

$$\mu_{[N]} = (1/2)\mu_{N_{2(g)}} \quad (68)$$

e

$$\mu_{[N]}^0 = (1/2)\mu_{N_2}^0 \quad (69)$$

e

$$a_{[N]} = P_{N_{2(g)}}^{(1/2)} \quad (70)$$

A partir da reação estequiométrica:

$$\left(\frac{1}{2}\right)N_{2(g)} = NH_3 - \left(\frac{3}{2}\right)H_{2(g)} , \quad (71)$$

podemos escrever:

$$\left(\frac{1}{2}\right)\mu_{N_2} = \mu_{NH_3} - \left(\frac{3}{2}\right)\mu_{H_2} . \quad (72)$$

Utilizando-se a Equação (63), (65) e (66), considerando-se $p^0 = 1 \text{ atm}$, resulta:

$$\left(\frac{1}{2}\right)\mu_{N_2} = \mu_{NH_3}^0 + RT \ln(p_{NH_3(g)}) - \left(\frac{3}{2}\right)[\mu_{H_2}^0 + RT \ln(p_{H_2(g)})] \quad (73)$$

ou

$$\left(\frac{1}{2}\right)\mu_{N_2} = \mu_{NH_3}^0 - \left(\frac{3}{2}\right)\mu_{H_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}\right) \quad (74)$$

ou

$$\mu_{[N]} = \mu_{NH_3}^0 - \left(\frac{3}{2}\right)\mu_{H_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}\right) \quad (75)$$

A relação $\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}$ é denominada de *potencial de nitreção* da atmosfera .

No equilíbrio, numa determinada temperatura, é constante a relação entre as pressões parciais dos componentes da equação química (66). Então:

$$K = \frac{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}}{p_{NH_3}} \quad (76)$$

ou

$$p_{N_2}^{1/2} = \left(K \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \right) . \quad (77)$$

A manipulação em temperaturas adequadas destas relações irá fornecer parâmetros operacionais para os processos. Os mais importantes são a temperatura e o denominado por *potencial de nitreção* da atmosfera. Considerando-se que as (diferentes) fases que podem

resultar presentes no substrato metálico dependem do teor de nitrogênio na liga metálica, o tempo é uma variável a ser considerada no planejamento dos processos.

Assim, podemos definir a pressão da espécie nitrogênio gasoso na atmosfera do forno, p_{N_2} , em função do potencial de nitretação pela equação:

$$p_{N_2}^{1/2} = K(r_N)$$

onde

$$r_N = p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2} \quad (78)$$

E, então, podemos obter a *atividade* do elemento dissolvido no substrato:

$$a_{[N]} = K(r_N) \quad (79)$$

E, também, estabelecer experimentalmente as relações entre a *atividade* do elemento dissolvido e as fases, como fez Lehrer (Apud Maldzinski, 1986), para o sistema Fe-N, em diversos processos.

Na nitretação gasosa e suas variantes, se a amônia é a fonte de nitrogênio no processo, ocorrendo a dissociação da amônia, forma-se uma atmosfera contendo também nitrogênio e hidrogênio (Liliental e Larson, 2000) e ocorrerá a diminuição do potencial químico do nitrogênio na fase gasosa do sistema.

O nitrogênio dissolvido no substrato metálico dá origem a uma camada nitretada de cobertura comumente denominada por *camada branca* ou *camada de compostos* (Figura 5). Abaixo da camada de cobertura, o nitrogênio dissolvido no metal, em teores mais baixos, dá origem à denominada *camada de difusão* e também responde pela dureza do aço nitretado. Nesta região, durezas mais elevadas podem ser obtidas se o aço contiver elementos tais como Cr, Mo, Mn e Al, que formam nitretos estáveis nas temperaturas de nitretação. Nos aços ao carbono, com poucos elementos de liga, a camada de compostos é a responsável pela dureza

superficial. Em qualquer processo, além do grau de dissociação da amônia, a espessura da camada nitretada também é função das variáveis tempo e temperatura. (Chiaverini, 1998).

A camada de compostos, normalmente, é formada por dois tipos de nitretos de ferro: $Fe_{2-3}N$ e Fe_4N , denominados, respectivamente, de ϵ e γ' . ϵ é um nitreto de ferro com teor de nitrogênio superior a 8,0% em peso, com rede cristalina HC (frágil); o γ' é outro nitreto de ferro com teor de nitrogênio entre 5,9% e 6,5% em peso, e rede cristalina CFC (dúctil).

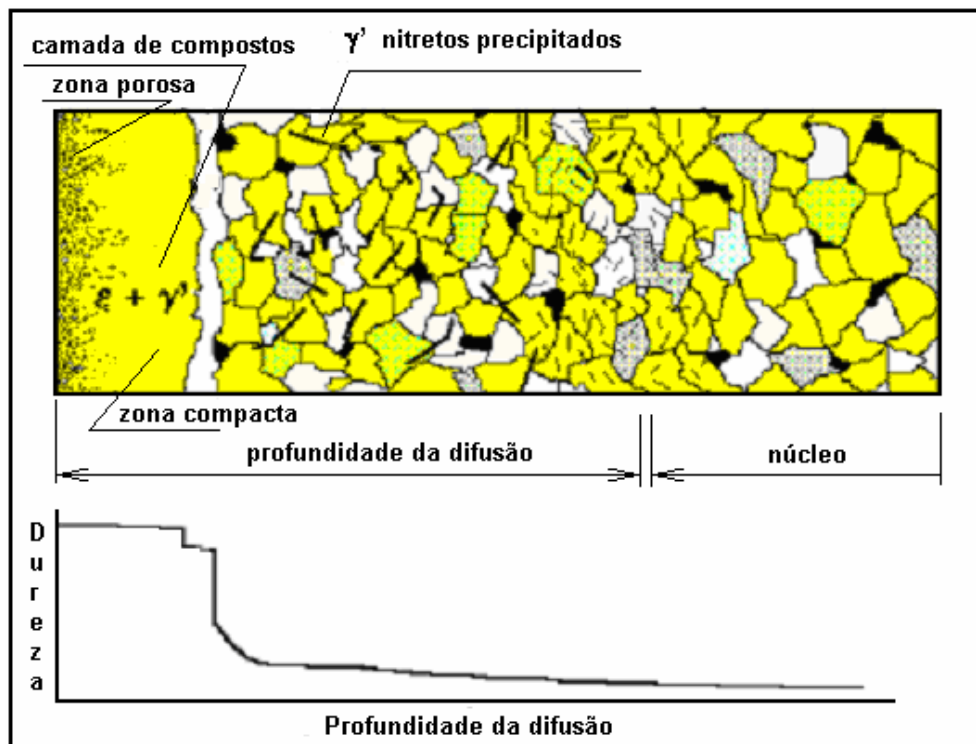


Figura 5 – Gradiente de dureza de um aço carbonado nitretado (Fonte: Liliental; Tymowski; Tarfa, 2001)

A Figura 6 ilustra os campos estáveis para as fases do sistema Fe-N em função da temperatura e composição. A fase α , de estrutura CCC, dissolve no máximo 0,073%, em peso, de nitrogênio na temperatura de 550°C. Acima deste valor o nitrogênio em excesso se reorganiza de tal forma a estabelecer uma nova fase no aço chamada γ' , formando o campo bifásico $\alpha + \gamma'$.

No teor de nitrogênio entre 5,5% a 5,9% a fase estável é a γ' (Fe_4N). Acima deste valor esta fase satura e o nitrogênio em excesso se reorganiza numa estrutura hexagonal

compacta, a fase ε , formando, novamente, um campo bifásico ($\gamma'+\varepsilon$) até, aproximadamente, 7,4% de nitrogênio dissolvido. Um campo monofásico, ε (Fe_{2-3}N), se estabelece acima deste valor. Outras fases de menor importância industrial são conhecidas. Um resumo das fases pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Fases do Sistema Fe-N

Fase	Composição nominal	Faixa de composição, conc. N [% , mol]	Rede cristalina
α	-	< 0,4	CCC
α'	-	2,8 - 9,5	CCC - tetragonal deformada
α''	Fe_{16}N_2	$\approx 11,1$	CCC - tetragonal deformada
γ	-	< 10,6	CFC
γ'	Fe_4N	≈ 20	CFC
ε	Fe_3N , $\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$, Fe_2N	18,0 - 33,0	HC
ζ	Fe_2N	$\approx 33,3$	HC - ortorrômbica deformada
γ''	FeN	≈ 40	CFC
γ'''	FeN	47 - 50	CFC

CCC = Cúbica de corpo centrado

CFC = Cúbica de face centrada

HC = Hexagonal compacta

(Fonte: Leineweber, 1999)

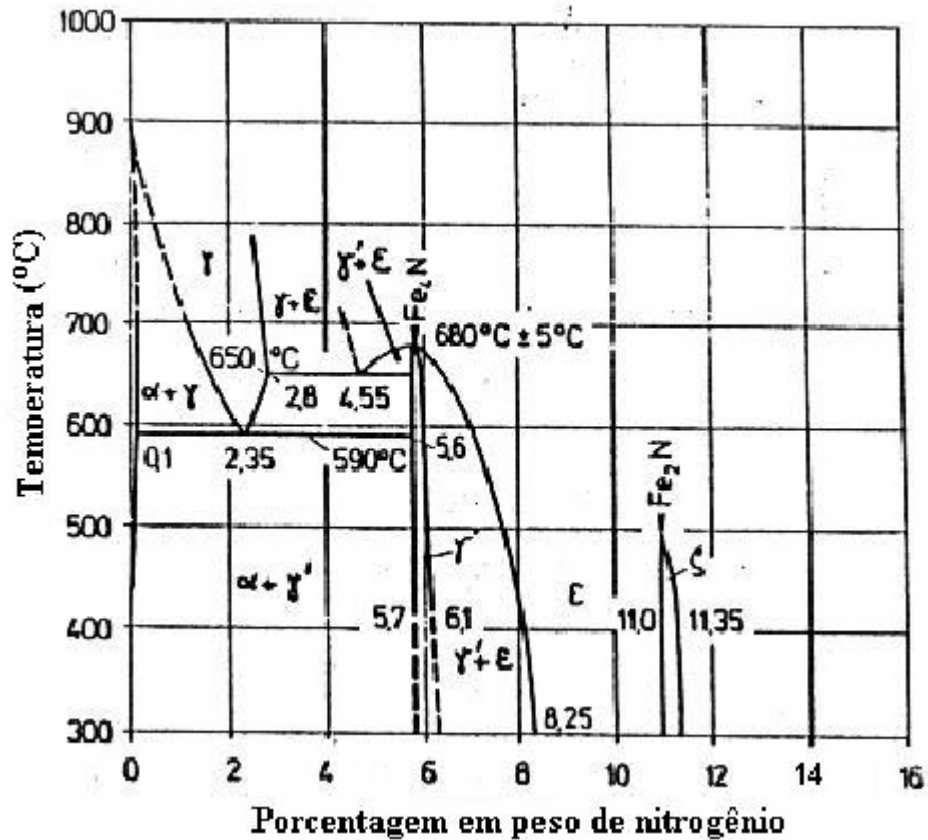


Figura 6 – Diagrama de equilíbrio de fases, sistema Fe-N.
(Fonte: Chatterjee-Fischer,1986)

Em 1930 Lehrer publicou em Zeitschrift für Elektrochemie, vol. 36, n. 6, p. 383-392, o resultado de seus estudos sobre o equilíbrio de fases do sistema Fe-N em uma atmosfera composta de amônia e hidrogênio gasoso. O principal resultado, sob a forma gráfica, é conhecido como o “diagrama de Lehrer” (Fig. 7) e mostra os campos de fases condensadas em equilíbrio com a fase gasosa em faixas de temperaturas e atividades do nitrogênio dissolvido.

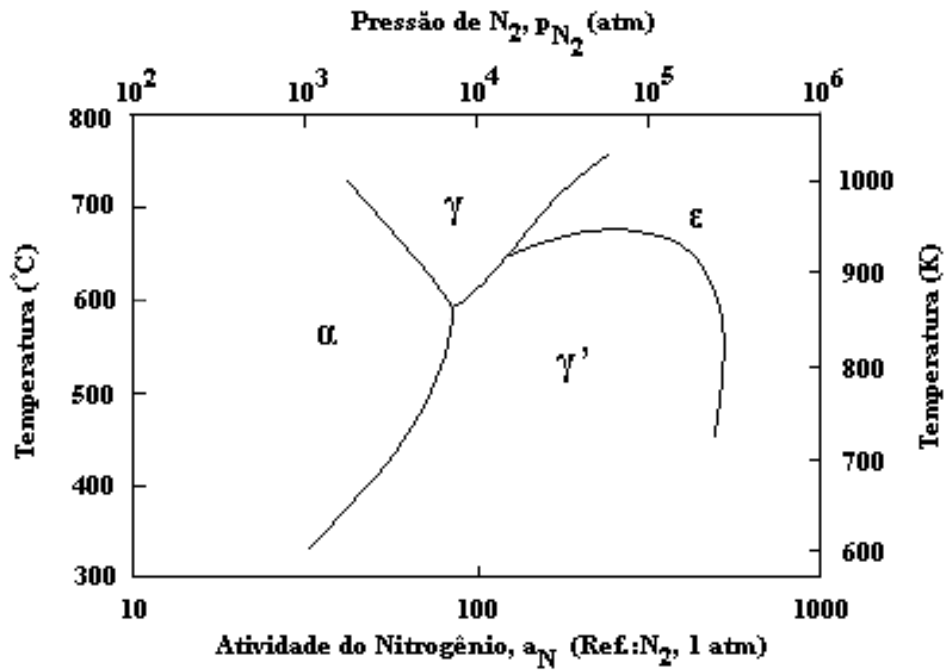


Figura 7 - Diagrama de Lehrer (Fonte: Mittemeijer, 1996).

2.6.2 CEMENTAÇÃO

Considerando-se, do mesmo modo que para a nitretação, que o potencial químico é uma variável de estado, produzindo-se atmosferas com valores elevados para o potencial químico do carbono e em temperaturas entre 705°C e 900°C, geradas de modo semelhante a nitretação - a partir da amônia -, da atmosfera do forno poderão se transferir átomos de carbono para o metal. A reação cementante pode ser representada por:



A difusão do elemento no substrato representado pela equação de conservação das massas:

$$C_{\text{GRA}} = [C] \quad (81)$$

Então, a reação cementante pode ser representada por:



Utilizando-se a expressão para a constante de equilíbrio, a *atividade* para a reação cementante é:

$$a_{\text{C}_{\text{GRA}}} = K(p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}) \quad (83)$$

A relação $(p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2})$ é denominada de *potencial de cementação* (r_c) da atmosfera .

Resulta:

$$a_{\text{C}_{\text{GRA}}} = K(r_c) \quad (84)$$

Durante os processos, ocorrendo transferência de matéria entre as fases, com base em equações para a difusão dos elementos no substrato, é razoável supor que, na interface gás/metálico, a transferência de matéria entre as fases ocorra sob condições de equilíbrio químico. Então, podemos escrever:

$$\mu_{\text{C}_{\text{GRA}}} = \mu_{\text{C}} \quad (85)$$

e

$$\mu_{\text{C}_{\text{GRA}}}^0 = \mu_{\text{C}}^0 \quad (86)$$

Resulta:

$$a_{\text{C}_{\text{GRA}}} = a_{\text{C}} \quad (87)$$

Na Figura 8, pode-se observar os resultados das relações com a utilização das equações apresentadas, onde o estado de referência para o carbono dissolvido é o da grafita ($\mu_{\text{C}_{\text{GRA}}}^0 = \mu_{\text{C}}^0$).

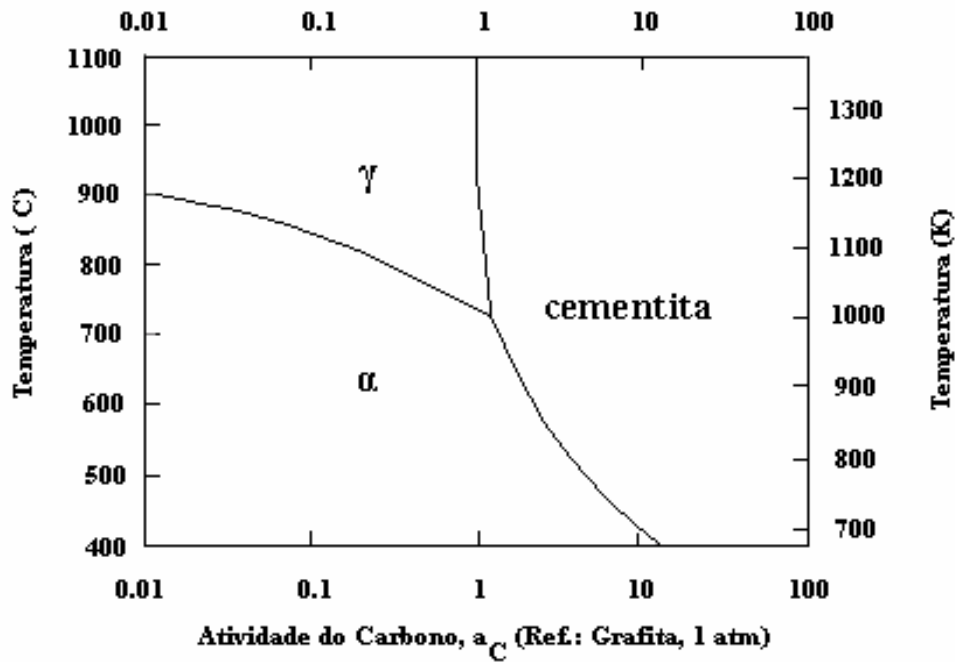


Figura 8 - Diagrama de fases do sistema Fe-C (Fonte: Mittemeijer, 1996).

Tabela 2 – Fases do Sistema Fe-C

Fase	Composição nominal	Faixa de composição, conc. C [% , peso]	Rede cristalina
α (ferrita)	-	< 0,08	CCC
γ (austenita)	-	até 2%	CFC
ϵ	Fe	-	HC
Cementita	Fe_3C	6,67	Romboédrica

CCC = Cúbica de corpo centrado
 CFC = Cúbica de faces centradas
 HC = hexagonal compacta

2.6.3 NITROCARBURAÇÃO

Quando são utilizadas misturas gasosas ricas em carbono e nitrogênio e temperaturas próximas à 570°C, na faixa ferrítica, os elementos carbono e nitrogênio difundem-se no metal no processo denominado nitrocarburação, e pode ser aplicado em diversos aços (aços carbono, aços inoxidáveis, aços ferramenta e de baixa liga). De acordo com Bell (1991)

forma-se uma camada composta das fases ϵ e γ' , cementita e vários carbonetos e nitretos. Esta técnica, devido à presença de nitretos e carbonitretos de ferro, permite obter boas propriedades de resistência ao desgaste e à fadiga (Chiaverini, 1998).

De acordo com Lampman (1991), as camadas de carbonitretos ϵ , produzidas na nitrocarburação, são finas e têm uma tendência reduzida ao lascamento, se comparadas com a camada branca formada durante a nitretação convencional. Neste processo, a variável temperatura é o fator decisivo quanto à profundidade de camada, que cresce com a temperatura até um valor máximo em 580°C. Ainda de acordo com Lampman (1991), a camada é fina, em baixas temperaturas, devido à baixa taxa de difusão do nitrogênio. Em temperaturas superiores a 580°C, a espessura é pequena devido ao decréscimo do potencial de nitretação (r_N).

2.6.4 CARBONITRETAÇÃO

O principal objetivo da carbonitretação é conferir ao aço uma camada dura e resistente ao desgaste. A espessura desta camada pode variar de 0,07 - 0,7 mm. Uma vantagem importante é que, para aços ao carbono ou aço baixa liga, uma camada carbonitretada possui uma melhor temperabilidade do que uma camada cementada, de modo que, fazendo uma carbonitretação e têmpera subsequente, pode-se obter mais facilmente uma camada dura e resistente ao atrito. Adicionalmente, a resistência ao amolecimento de uma camada carbonitretada é bem maior do que a da cementada. Em temperaturas menores que 705°C produzem-se camadas superficiais ricas em nitrogênio e frágeis, com núcleo de baixa dureza, o que torna o processo nestas temperaturas inconveniente para a maior parte das aplicações.

Os aços mais comumente carbonitretados são aqueles em que se encontra dificuldade para obter dureza via cementação e têmpera. Ou seja, aços com baixo teor de carbono. Aços sinterizados também podem ser carbonitretados.

3. O ESTUDO

No presente estudo se demonstra o desenvolvimento de uma ferramenta CALPHAD para cálculos de propriedades de sistemas termoquímicos complexos e de uma aplicação desta ferramenta na área de tratamentos termoquímicos de superfície de metais (desenvolvimento de sistema para automação e controle termodinâmico dos processos de nitretação gasosa e suas variantes).

3.1. METODOLOGIA

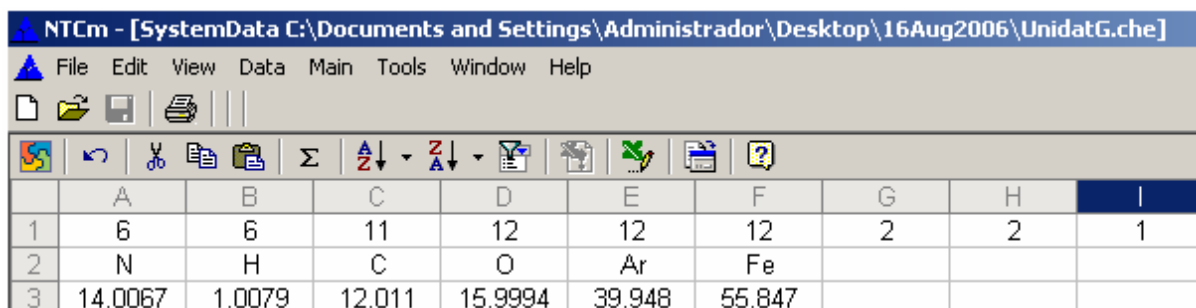
O projeto de estudo se desenvolveu a partir da análise e avaliação das representações analíticas que poderiam ser utilizadas para descrever sistemas termoquímicos tais como processos gasosos de nitretação, cementação, carbonitretação e nitrocarburação, e da consideração de que muitos dos coeficientes e parcelas que constituem aqueles conjuntos podem ser manipulados independentemente para produzir os dados utilizados nos cálculos.

Assim, a aplicação foi desenvolvida em módulos que interagem através de chamadas de procedimentos e funções. As tarefas de programação foram realizadas passo a passo, na linguagem Visual Basic, em quatro (04) módulos: *cálculo de propriedades termodinâmicas*, *cálculo de propriedades de reações estequiométricas*, *cálculo de propriedades no estado de equilíbrio* e *controle termodinâmico de processos*. Cada módulo pode ler e processar um conjunto de dados do mesmo ou de outro arquivo de dados.

Na fase de projeto, a realização de testes e as verificações das estruturas mais adequadas para o desenvolvimento de cada módulo foram procedidas com ferramentas que disponibilizam seqüências de comandos e instruções agrupadas em comando único (macros de planilhas eletrônicas). Na fase de programação, o desenvolvimento das funções e procedimentos e o desenho do sistema (projeto modular, organização funcional e funcionalidades extras), inclusive testes e verificações, foram realizados concomitantemente ao desenvolvimento digital.

3.2 A FERRAMENTA CALPHAD

Inicialmente definimos uma estrutura para o armazenamento de todos os dados (coeficientes de interação entre elementos nas fases, propriedades de referência para os constituintes do sistema, temperaturas de validade dos dados, etc.) dos constituintes de cada uma das fases que podem resultar nos sistemas (Figura 9). Após o desenvolvimento de um método para o cálculo do equilíbrio químico procedeu-se à elaboração do conjunto de programas, disponibilizados através das interfaces mostradas nas Figuras 10 e 11, para cálculo de propriedades termodinâmicas dos constituintes de cada fase (Figura 12), cálculo de propriedades termodinâmicas de reações estequiométricas (Figura 13) e processamento das matrizes (dinâmicas) que representam uma composição de cada sistema termoquímico (Figura 14).



The screenshot shows the NTCm software interface. The title bar reads "NTCm - [SystemData C:\Documents and Settings\Administrador\Desktop\16Aug2006\UnidatG.che]". The menu bar includes File, Edit, View, Data, Main, Tools, Window, and Help. The toolbar contains various icons for file operations and calculations. The main window displays a table with the following data:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	6	6	11	12	12	12	2	2	1
2	N	H	C	O	Ar	Fe			
3	14.0067	1.0079	12.011	15.9994	39.948	55.847			

Figura 9 – Estrutura parcial do arquivo de dados.

No estudo, para fases estequiométricas e constituintes da fase gasosa e de fases condensadas, os dados da energia de Gibbs foram obtidos a partir das equações do calor específico de cada constituinte do sistema e emprego de um estado de referência para o elemento (SER) ou constituinte. Isto permitiu cálculos de todas as propriedades termodinâmicas de qualquer uma destas fases (valores integrais ou parciais do calor específico, entalpia, entropia, energia de Gibbs ou volume), nas faixas de temperaturas de validade dos dados. Para o cálculo da energia de Gibbs do sistema termoquímico no estado de equilíbrio as representações matemáticas que descrevem a energia de Gibbs de cada fase foram associadas a um esquema de solução do problema.

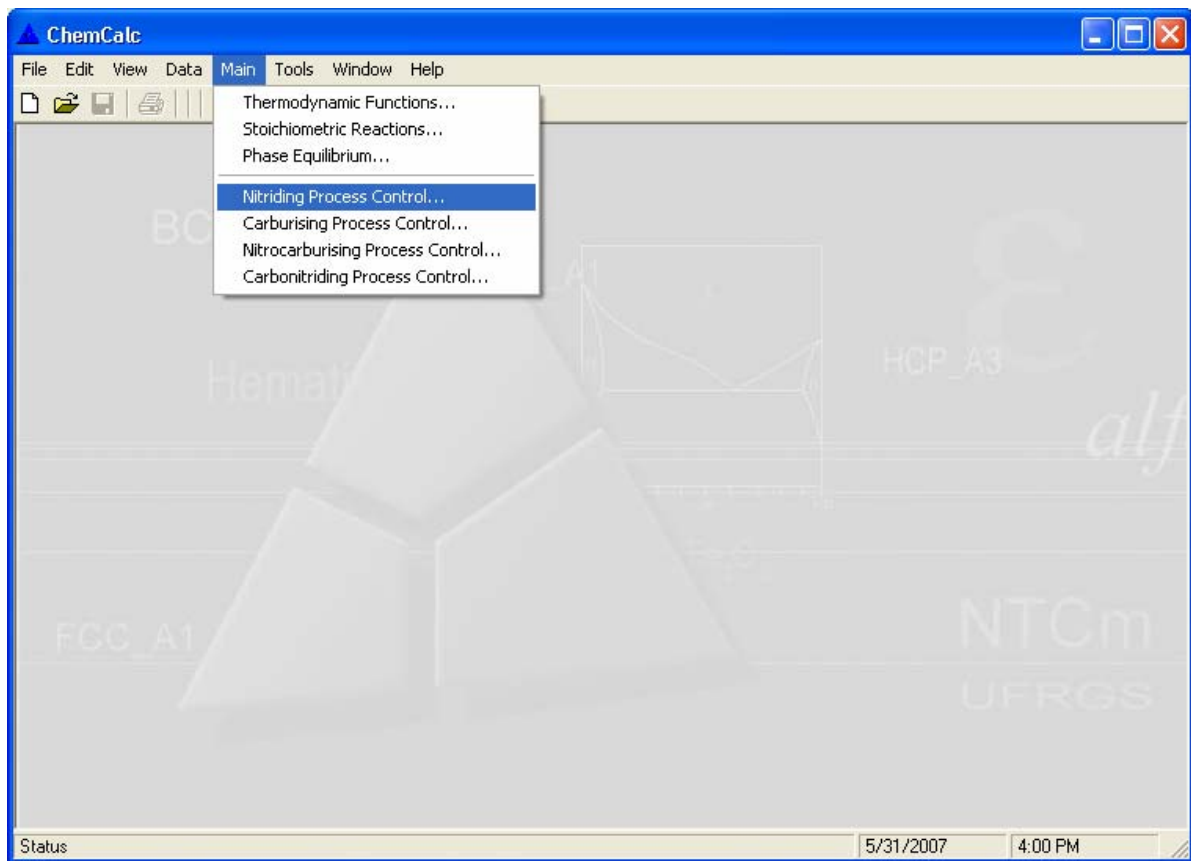


Figura 10 – Interface de interação com a ferramenta CALPHAD (Objeto Padrão Microsoft Visual Basic 6.0)

Como característica do estudo, priorizando a simplificação das tarefas de desenvolvimento, foram inseridos no módulo de *cálculo do equilíbrio de fases* todos os procedimentos e funções de processamento do modelo que foi associado ao conjunto de dados disponibilizado para o desenvolvimento da ferramenta. Outra característica refere-se às dimensões das matrizes que podem ser processadas, que estão limitadas apenas pelas dimensões de cada conjunto de dados, sem quaisquer restrições para o número de componentes, constituintes ou fases, assim como não existem impedimentos para a incorporação de outros modelos, no mesmo módulo de cálculo ou em um módulo específico para os modelos que a ferramenta poderá processar.

É importante referir, preliminarmente ao desencadeamento da seqüência de ações de desenvolvimento da ferramenta, considerando-se que o objeto é a solução de sistemas termoquímicos onde fases podem apresentar comportamento não-ideal, e propriedades magnéticas, a tarefa principal foi desenvolver as representações analíticas para descrever a

não-idealidade das fases soluções sólidas, sob a circunstância de que estes mesmos dados, quando processados por ferramentas já reconhecidas, permitem representar satisfatoriamente o sistema Fe-N-C, e os melhores resultados foram obtidos quando os dados disponibilizados foram associados a modelos com expressões analíticas para a descrição das fases.

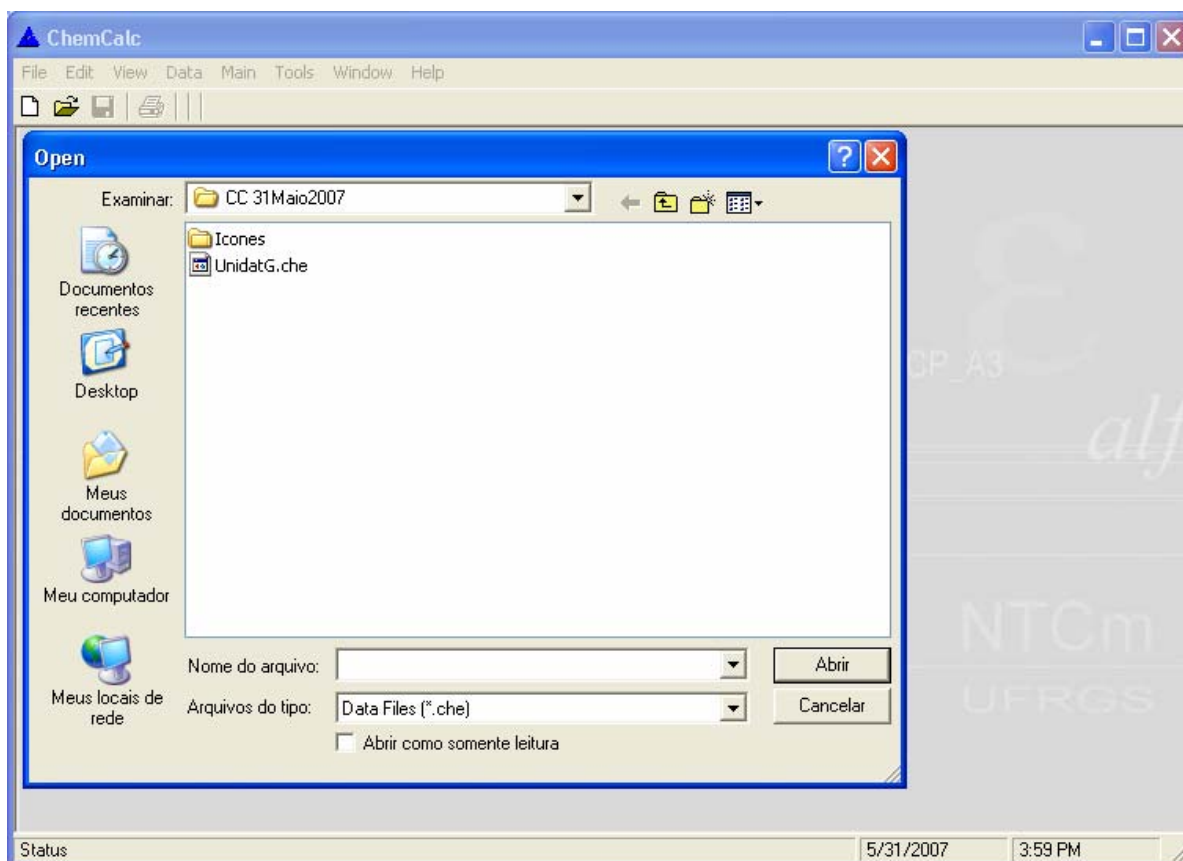


Figura 11 – Interface de interação com arquivos de dados (Objeto Padrão Microsoft Visual Basic 6.0)

Em conformidade com a metodologia CALPHAD, um requisito essencial para a maior aproximação entre resultados de cálculos e o objeto do modelamento é a consistência do conjunto de dados termodinâmicos. Também é necessária uma correta definição dos conjuntos de constituintes de cada uma das fases que podem se formar de modo estável ou metaestável nos processos que serão simulados. Ao focalizarmos um sistema em particular, no presente caso o sistema Fe-N-C e os processos de nitretação gasosa e suas variantes, outro requisito é que os modelos sejam compatíveis com a estrutura cristalina que as fases podem

apresentar nas temperaturas e pressões em que os processos são realizados, e, ainda, consistentes com todo o conjunto de dados.

Nesta metodologia, procedimentos para otimização de dados (métodos dos mínimos quadrados, método Bayesian, entre outros) são normalmente necessários e devem ser realizados até que o conjunto de dados possibilite reproduzir corretamente as funções termodinâmicas para cada um dos constituintes de todo o sistema. Do mesmo modo, termos e coeficientes dos polinômios utilizados para descrever as fases também devem ser objetos de procedimentos de otimização, até que permitam reproduzir corretamente as fases já obtidas experimentalmente em cada um dos processos que serão simulados.

No caso das fases normalmente presentes no sistema ternário Fe-C-N, nesta metodologia, estes procedimentos devem ser realizados até que os polinômios possibilitem descrever corretamente as fases para os sistemas binários Fe-N e Fe-C.

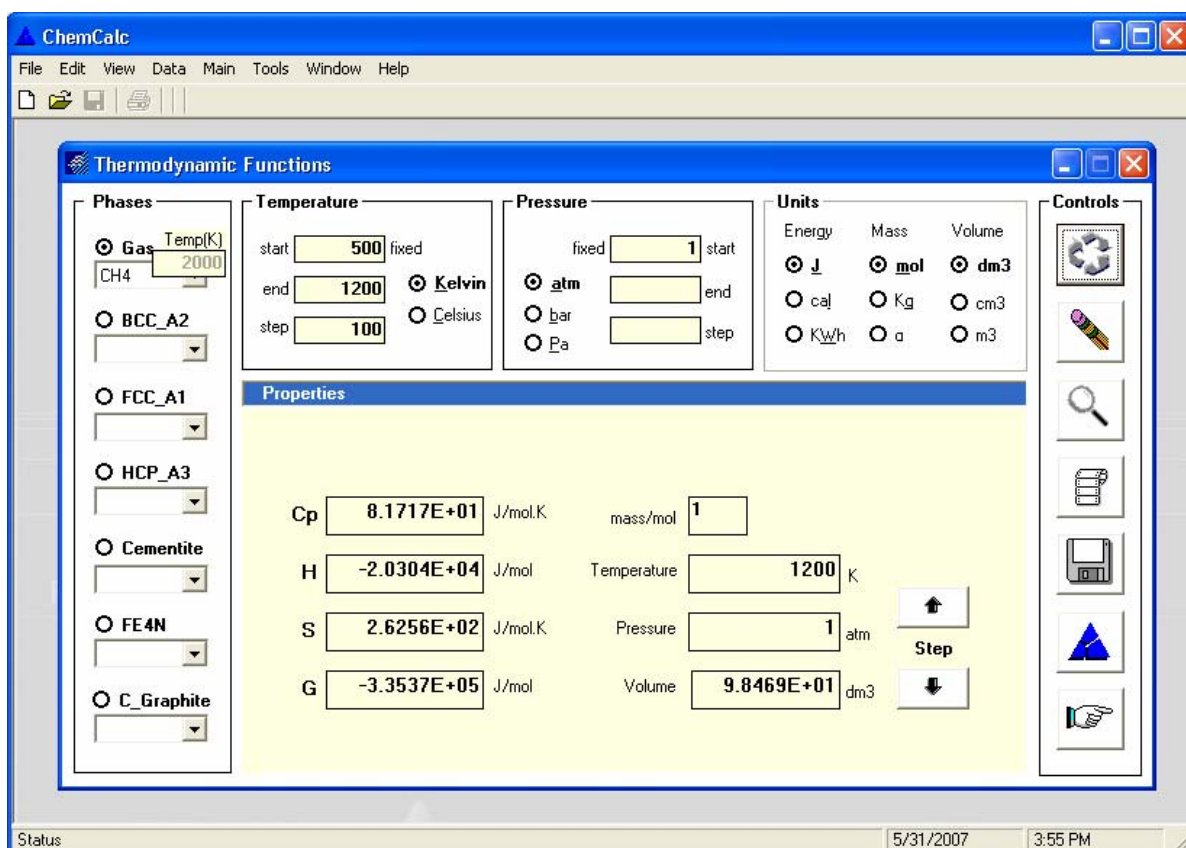


Figura 12 – Interface para cálculo de propriedades termoquímicas

Após a adequada reprodução destes sistemas deve-se proceder a novas otimizações, até que as fases do sistema ternário Fe-C-N sejam corretamente reproduzidas. Se novos elementos forem adicionados ao sistema então novos conjuntos de procedimentos devem ser realizados.

Neste estudo, a otimização dos polinômios utilizados para descrever as fases do sistema Fe-C-N foi obtida com base na representação polinomial proposta por Redlich e Kister (Apud M. Hillert, 1981).

No armazenamento do conjunto de dados a ser processado pelo sistema lógico, na primeira linha do arquivo de dados termoquímicos foram registrados cinco conjuntos iniciais de informações: (i) seção de dados gerais, (ii) seção de dados para fases misturas, (iii) seção de dados para fases soluções sólidas, (iv) seção de dados para fases condensadas estequiométricas e (v) seção de informações (Figura 9).

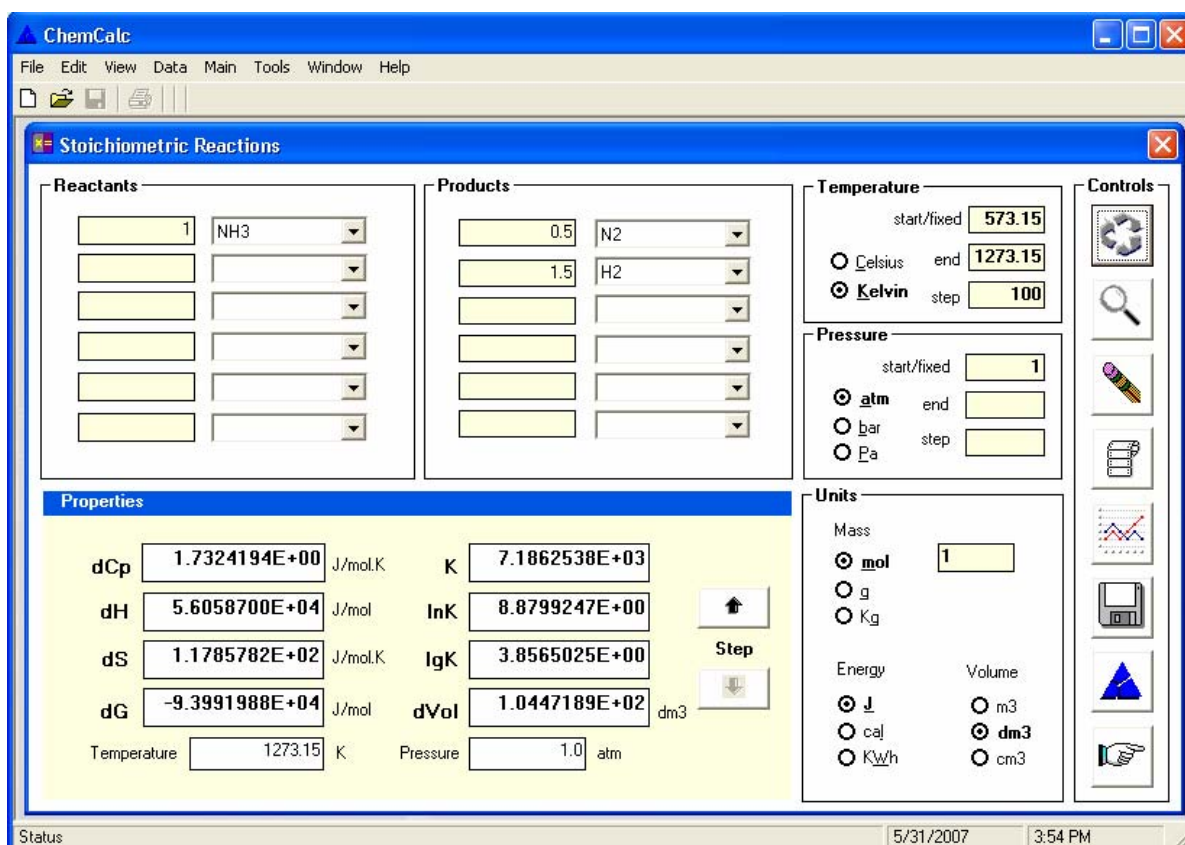


Figura 13 – Interface para cálculo de reações estequiométricas

Na seção de dados gerais (i) do arquivo de dados, no endereço pertencente à primeira coluna e primeira linha foi armazenado o número de elementos químicos (componentes) que compõe o arquivo de dados. Nesta mesma linha, na célula da segunda coluna, foi armazenado o número de fases misturas ou soluções. Na célula da terceira coluna desta primeira linha foi armazenado o número de espécies químicas presentes no arquivo de dados que poderiam constituir a fase gasosa dos sistemas termoquímicos, seção (ii). Nas células da quarta, quinta, sexta, sétima e oitava colunas, da primeira linha do arquivo de dados, foram armazenados os números de constituintes que poderiam ser utilizados para descrever as propriedades de cada fase solução sólida, seção (iii). Na nona coluna da primeira linha do arquivo de dados, seção (iv), foi armazenada o número de fases estequiométricas presentes no arquivo. A seção de informações (v), do arquivo de dados, contém dados de referência e outros não utilizados no modelamento, mas que caracterizam e/ou especificam o conjunto dos dados que formam o arquivo (Figura 9). Todas as demais informações foram armazenadas considerando as características da metodologia de desenvolvimento do projeto de estudo.

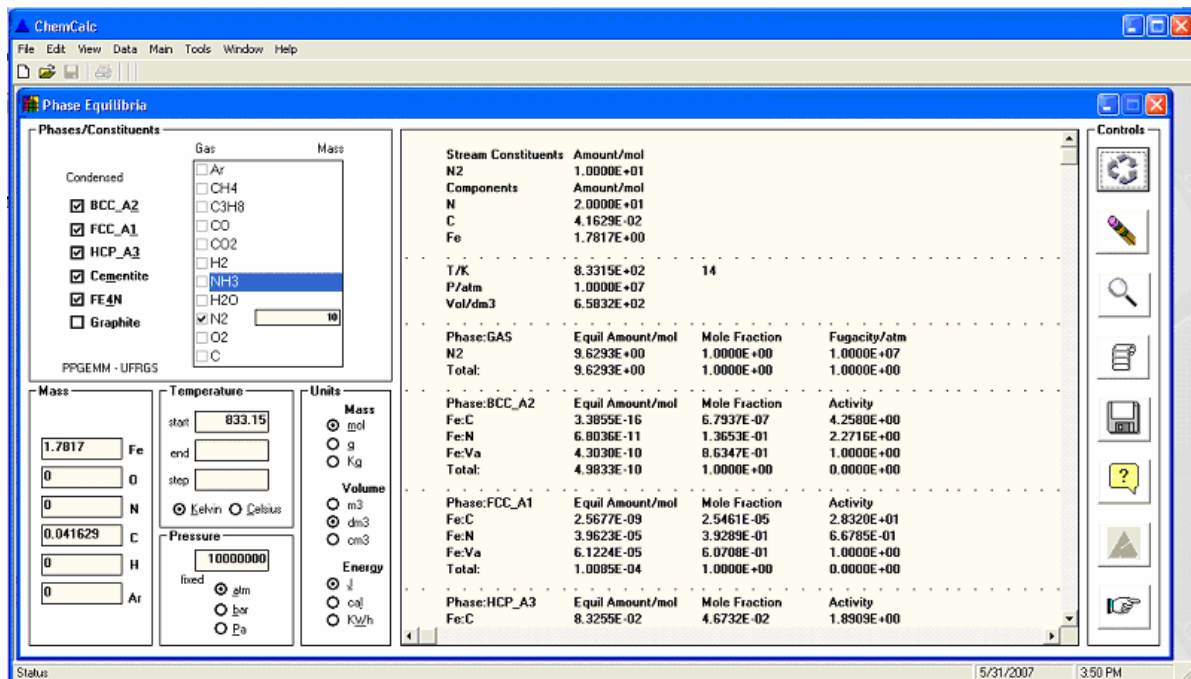


Figura 14 – Interface para cálculo de equilíbrio de fases

3.3 CONTROLE INTELIGENTE DE PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Neste estudo, a ferramenta CALPHAD foi aplicada ao controle automatizado e inteligente de técnicas termoquímicas de tratamento de superfície baseadas nos elementos nitrogênio, carbono e nitrogênio mais carbono. O desenvolvimento da aplicação foi estruturado em três unidades lógicas (Figura 16): unidade de cálculo, que irá produzir as informações que serão utilizadas no planejamento e controle dos processos; outra unidade, a de comunicação com o processo, com diversas funções, incorporando as características de cada processo termoquímico, irá possibilitar a interação da unidade de cálculo com uma terceira unidade, denominada no estudo de unidade de controle. Esta terceira unidade fará as leituras dos sensores, alimentando com informações a unidade de comunicação, executando comandos vindos dessa unidade e agindo - por meio de atuadores - sobre as unidades físicas do sistema de processamento industrial (fontes de energia, válvulas, sensores, etc.). A unidade de cálculo teve como base a ferramenta CALPHAD.

3.3.1 O MÉTODO DE CONTROLE

Na indústria, tradicionalmente, os processos de nitretação gasosa e suas variantes são controlados através de quantificações da taxa de matéria introduzida no forno (vazão), medições do grau de dissociação da amônia e/ou outros gases e avaliação dos resultados produzidos em faixas de temperaturas do processo, onde a dissociação da amônia é um parâmetro *sem controle direto*.

A Figura 15 mostra o esquema lógico do modo padrão de controle destes processos, cujas principais características residem no controle do tempo de residência dos gases (vazão), grau de dissociação da amônia e utilização de parâmetros experimentais.

A aplicação desenvolvida neste estudo faz uso da termodinâmica computacional e de sistemas auxiliares, Figura 16, para o controle e geração da composição ideal para a atmosfera de cada processo e, também, de modo a excluir a dependência do tempo de residência dos gases para atingir o grau de dissociação desejado para a amônia no sistema.

A base científica do método é a que indica que todo processo irreversível ocorrendo a T e P constantes prossegue de tal maneira que causa um decréscimo da propriedade energia de Gibbs do sistema, já reconhecido nos processos termoquímicos de tratamento de superfície de nitretação gasosa e suas variantes. Nestes processos determinadas composições das fases podem dar origem a forças que provocam a transferência de constituintes da fase gasosa para o substrato metálico e, independentemente de restrições de ordem cinética, as propriedades das fases do sistema tendem a se modificar até que seja atingida uma condição de equilíbrio termoquímico.

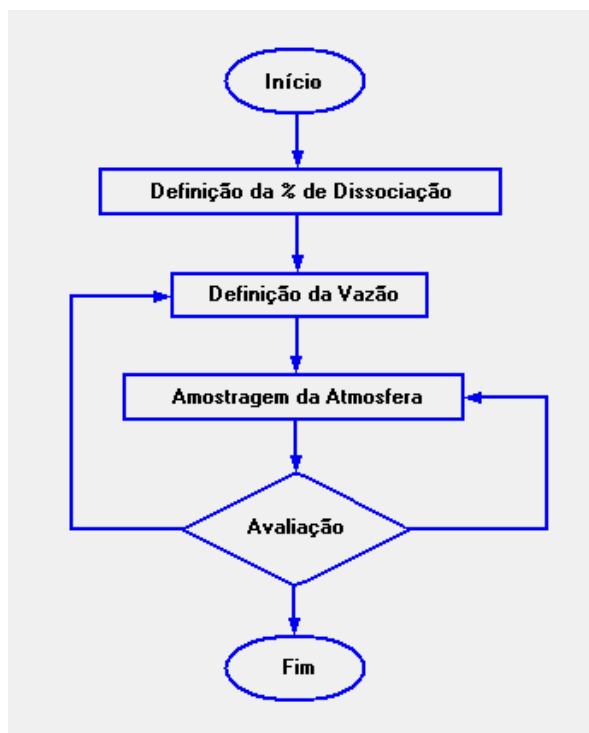


Figura 15 – Nitretação Gasosa: esquema de controle

Assim, para constituir a atmosfera ideal para um destes processos termoquímicos, associamos a uma composição inicial um grupo específico de espécies químicas e supomos apenas a possibilidade de alteração nas proporções destes constituintes da atmosfera do reator. E, para cada proporção diferente associamos um único estado de mínima energia livre, onde cada um dos constituintes só pode ter um (único) valor para o seu potencial químico, para uma mesma temperatura e pressão. Durante o processamento industrial, as diferentes proporções entre os constituintes da atmosfera do reator são representadas através dos

potenciais químicos daquelas composições do sistema no estado de equilíbrio, em cálculos realizados nas temperaturas do processo.

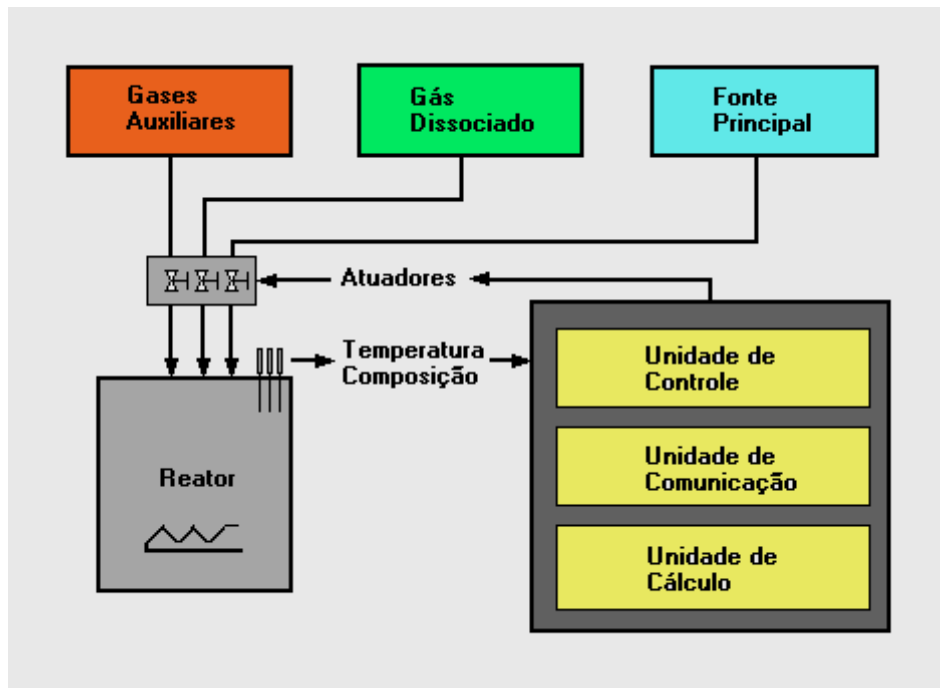


Fig. 16 – Diagrama de blocos simplificado
Controle Automatizado de processos com base no N e N + C

Considerando-se que os resultados das transformações são dependentes das proporções entre os constituintes da fase gasosa, o estabelecimento de composições de referência faz parte da lógica de controle. Portanto, para o controle, em um sistema aberto, adicionamos ao módulo de comunicação os *(i)* fatores de processo, *(ii)* potenciais químicos dos constituintes das composições de referência e *(iii)* os valores dos potenciais químicos para cada diferente composição da atmosfera do forno. O controle é obtido realizando-se cálculos sistemáticos do equilíbrio termoquímico com base em dados de composição das atmosferas nas diversas etapas do processamento industrial, em intervalos de tempo inicialmente pré-estabelecidos. Através do módulo de comunicação, são corrigidas as amplitudes das diferenças entre propriedades no equilíbrio da fase gasosa e as metas estabelecidas para a composição da atmosfera. A verificação das velocidades das transformações durante os processos permitirá conhecer e estabelecer os ajustes ideais de modo automático.

Deste modo, a eficácia do sistema de controle estará associada ao modelamento matemático de fenômenos físico-químicos observados somente na fase gasosa dos processos e independe do grau de precisão dos resultados obtidos com os modelos utilizados para descrever a composição das fases soluções sólidas que integram o sistema, considerando-se que, em processos isotérmicos, é da composição da fase gasosa de cada processo que dependem os resultados produzidos no substrato. E, o modelamento das soluções sólidas com base no modelo de sub-redes, que é muito adequado para métodos computacionalmente intensivos, independentemente destas fases apresentarem ou não estruturas cristalinas ordenadas, não incorpora restrições à aplicação desenvolvida no estudo. Porém, a melhor descrição das fases do sistema deverá ocorrer a partir da análise dos resultados dos processos, que irá demonstrar a necessidade de procedimentos de otimização para melhor descrever todas as fases do sistema. Do mesmo modo, o modelamento da fase gasosa com o modelo ideal é uma opção incapaz de afetar a propriedade (lógica) do método de controle, embora, como qualquer modelo que venha a ser utilizado, incorpore um grau de incerteza entre os resultados das previsões e a real composição da atmosfera do processo. Considerando-se que uma menor diferença entre os resultados dos cálculos e o que vai realmente ocorrer é essencial para a otimização do planejamento da produção industrial, independentemente do modelo a ser utilizado, os dados, coeficientes e parâmetros de processo devem sempre ser ajustados para descrever com maior precisão a composição das fases.

Assim, com os desenvolvimentos de todos os procedimentos para manipulações de dados e cálculos agrupados em módulos, inexistente qualquer impedimento para que novas aplicações sejam desenvolvidas a partir deste mesmo estudo, apenas a exigência do conhecimento das condições mais adequadas para a obtenção de uma determinada fase na superfície do substrato e a composição ideal da atmosfera do reator para cada processo - informações que devem ser fornecidas pelo operador ao sistema de controle dos processos.

Esta aplicação da ferramenta CALPHAD se consolida em um *software* cuja principal propriedade é a possibilidade do operador do sistema poder interagir com uma unidade de cálculos científicos para definir condições de processo (*set-points*), explorando situações (simulação) e/ou utilizando informações da experiência industrial.

3.3.2 CONTROLE DE PROCESSOS DE NITRETAÇÃO GASOSA E SUAS VARIANTES

O controle efetivo destes processos é realizado em um módulo específico, neste estudo denominado de *módulo de comunicação*, que incorpora todos os procedimentos e funções dos módulos desenvolvidos na ferramenta CALPHAD. O novo conjunto de procedimentos utiliza o mesmo arquivo de dados termoquímicos, dados provindos do módulo de controle (composição atual, temperatura, etc.) e dados que particularizam cada processo (volume do sistema, parâmetros de processo, composição de referência, etc.).

Neste módulo resultam disponíveis os controles que permitem a definição da composição de referência, temperatura de referência, leitura das temperaturas do sistema (ambiente e temperatura atual), estabelecimento do tempo de duração das etapas do processo (aquecimento, processamento e resfriamento), determinação do número de verificações da composição da atmosfera do reator durante o processo, definição da equação de ajuste do número de verificações e troca de gases, que possibilitam estabelecer um controle automatizado e inteligente de todo o processo. Uma representação sucinta da seqüência de instruções em pseudocódigo que permite a automação do controle da Etapa de Processo pode ser a que segue:

Início

Ler (Tempo_Total_Processo)

Ler (Número_Verificações)

Ler (Temperatura_Processo)

Ler (Composição_Referência)

Intervalo_Tempo = Tempo_Total_Processo / Número_Verificações

Hora_Inicial = Hora()

Hora_Final = Hora_Inicial + Tempo_Total_Processo

Faça Enquanto Hora_Final >= Hora()

Para Verif = 1 até Número_Verificações Faça

Se Tempo_decorrido = Intervalo_Tempo Então

Se Etapa = “Etapa do Processo” Então

Ler (Composição_Atual)

Intervalo_Tempo = 0

```

Se Composição_Atual >= Composição_Referência + X Então
    Inserir_Composição_Referência
    Ajustar_Temperatura_Sistema
    Número_Verificações = Número_Verificações + Y
    Calcular_Intervalo_Tempo
Senão Se Composição_Atual <= Composição_Referência - X Então
    Número_Verificações = Número_Verificações - Y
    Ajustar_Temperatura_Sistema
    Calcular_Intervalo_Tempo
Senão Calcular_Intervalo_Tempo
Fim Se
Fim Se
Fim Se
Fim Para
Fim Enquanto
Fim.

```

Nesta representação do algoritmo, X é um valor de referência que estabelece os limites admitidos na alteração da composição da atmosfera do processo e Y é uma função para incremento ou diminuição do intervalo de tempo entre os procedimentos de análise comparativa da composição da atmosfera do sistema no estado de equilíbrio químico.

As Figuras 17 e 18 apresentam as interfaces do módulo de comunicação utilizadas para planejamento e controle dos processos de nitretação gasosa, onde a fonte principal é a amônia (NH_3). As variantes deste processo requerem módulos próprios e desenvolvimento de código complementar.

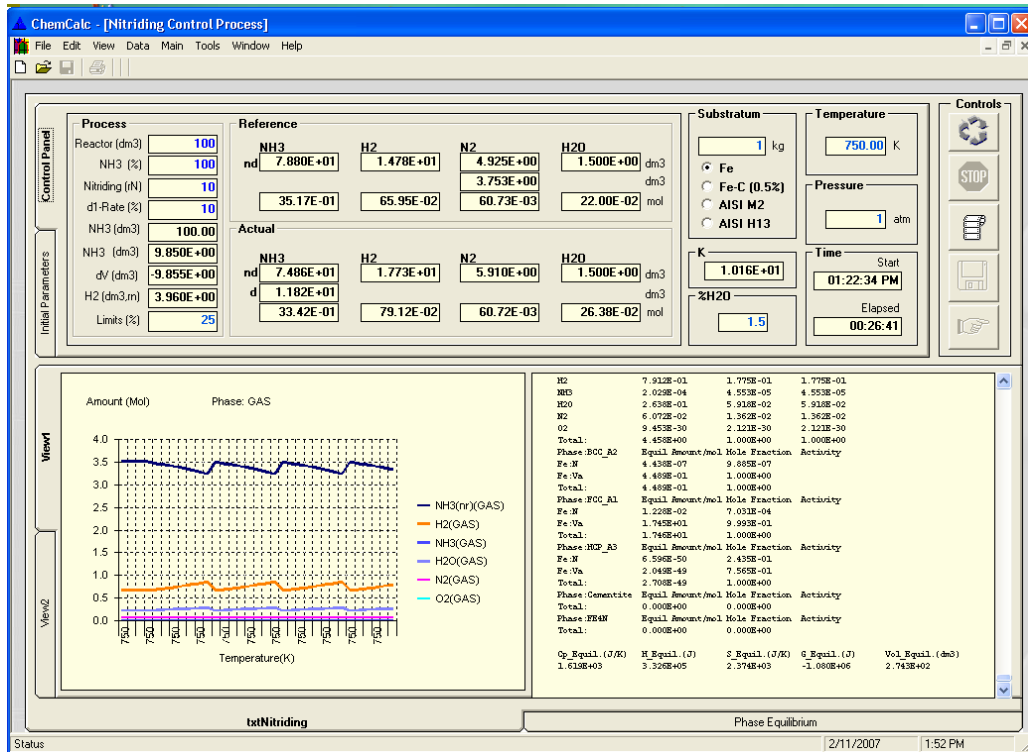


Figura 17 – Interface de comunicação 1.

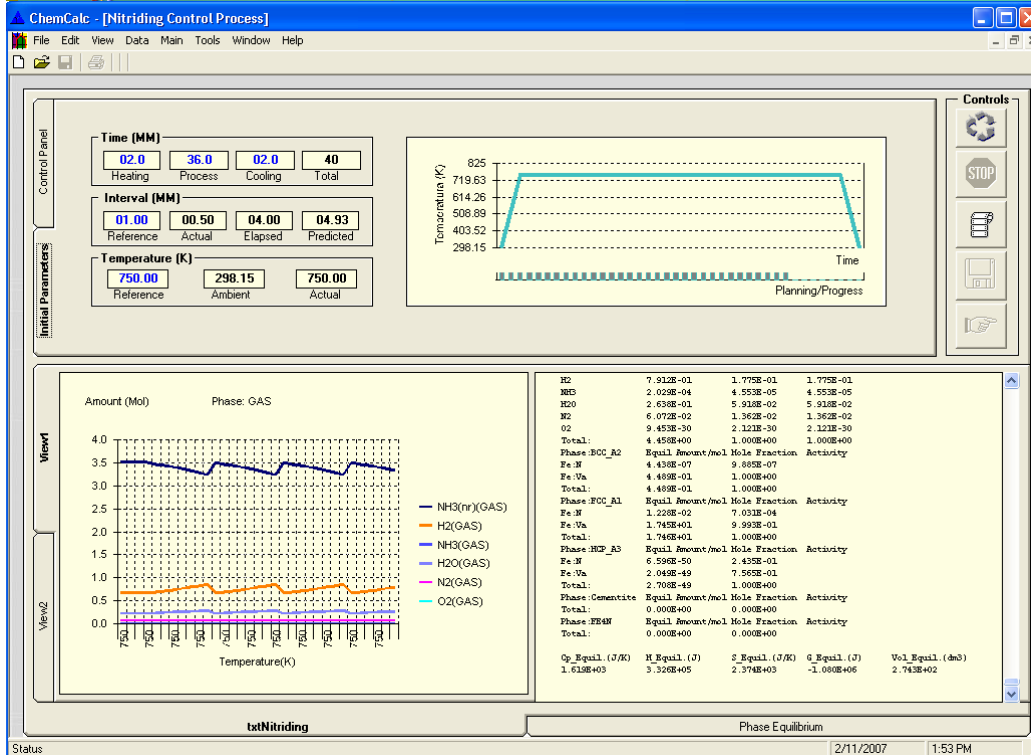


Figura 18 – Interface de comunicação 2.

4. ANÁLISE E AVALIAÇÃO

4.1 Ferramenta CALPHAD

Alguns dos sistemas mais conhecidos tiveram origem na ferramenta desenvolvida por G. Erikson (SOLGASMIX, 1975) onde o recurso de maior interesse era o cálculo do equilíbrio de sistemas multifásicos e a descrição de soluções com comportamento não ideal. No Brasil, as ferramentas mais utilizadas para a simulação de processos na área da metalurgia e de materiais são ChemSage, mais recentemente FactSage, e ThermoCalc. Nestas ferramentas as aplicações de maior interesse são o cálculo de diagramas de fases e a determinação do estado de equilíbrio termoquímico.

Estes sistemas, assim como os seus similares, incorporam diversos recursos e todos apresentam, com variados graus de sofisticação, recursos de pós-processamento de dados. No entanto, a aplicação que trouxe maior interesse à comunidade científica foi, e ainda é, o cálculo do equilíbrio termoquímico, a partir do qual outras aplicações e recursos auxiliares se desenvolveram e complementam estas ferramentas.

Naturalmente, um projeto de estudo com o objetivo de desenvolvimento de sistemas tão complexos (as mais modernas ferramentas para o estudo de fenômenos e processos na área da ciência e engenharia dos materiais), exige uma quantidade de tempo que extrapola o estabelecido para uma tese de doutoramento e, principalmente, recursos adicionais.

Para evoluir ao nível de desenvolvimento daqueles sistemas é necessário progredir em etapas e o presente caso se insere na etapa inicial, onde o objetivo principal está no desenvolvimento de um conjunto de procedimentos e funções para realizar o cálculo do equilíbrio termoquímico de sistemas multifásicos. Assim, por exemplo, a capacidade de processamento de dados com base em apenas um modelo, limitação relacionada às características do conjunto de dados utilizado no desenvolvimento do estudo, e as limitações dos recursos de pós-processamento de dados, como, por exemplo, a ausência de recurso para a otimização de dados, que pode ser desenvolvido com base na mesma estrutura desenvolvida para a solução dos sistemas termoquímicos, são admissíveis e estão associadas ao atual estágio de desenvolvimento deste projeto.

No entanto, para considerar-se como adequadamente concluída esta etapa inicial do estudo, são necessárias a análise e avaliação de resultados de cálculos realizados com a ferramenta. Assim, para que estes procedimentos se desenvolvam com objetividade e permitam, também, um reconhecimento do nível de desenvolvimento do projeto de estudo, podemos utilizar o método comparativo de resultados produzidos em simulações de processos idênticos e processando um conjunto de dados que possibilite representar sistemas termoquímicos já bem conhecidos. Noutras condições, por exemplo, se for utilizado um conjunto de dados sem nenhuma relação com processos já conhecidos, estes procedimentos deveriam ser aplicados a todas as equações e aos resultados produzidos nos inúmeros procedimentos de cálculo que são efetuados em cada módulo do programa, o que inviabilizaria a realização de uma avaliação objetiva do estudo realizado e poderia levar à discussão da metodologia utilizada no desenvolvimento deste projeto – situação que colide com a necessidade de proteção do trabalho realizado.

Nas condições propostas, para concluir sobre a adequação de todos os procedimentos envolvendo o cálculo do equilíbrio termoquímico e, também, para reconhecer a adequação do modelo que foi utilizado para o processamento daquele conjunto de dados, seria suficiente comparar os resultados obtidos neste estudo com os resultados obtidos com qualquer uma das ferramentas já mencionadas. Neste caso, processando o mesmo arquivo de dados e simulando processos idênticos, será demonstrado que foi desenvolvida uma ferramenta para cálculo de equilíbrio termoquímico e um modelo para descrever fases soluções sólidas que produzem os mesmos resultados que ferramentas já reconhecidas internacionalmente. Também, pode-se inferir, estará demonstrada a capacidade para o desenvolvimento de novos modelos que esta mesma ferramenta poderá processar. O conjunto de dados a ser processado pelos sistemas procede do conjunto de laboratórios que formam o consórcio europeu denominado SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), e reproduz adequadamente os campos de estabilidade das fases dos sistemas Fe-N e Fe-C em processos usuais da indústria (Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8). A ferramenta disponível para a produção de resultados de referência nos procedimentos de análise e avaliação, nos diversos processos simulados, é o ChemSage v4.1. Considerando-se os recursos de pós-processamento dos resultados dos cálculos realizados com a ferramenta desenvolvida no estudo, as seguintes demonstrações serão realizadas (Figuras 19 a 40):

a) Cálculo de propriedades de fases e constituintes (Anexo 1, Anexo 2)

1. Nitrogênio gasoso (Fig. 19, Fig. 20):

T = 300°C a 1000°C, P = 1 atm.

2. FCC_A1 (Fig. 21, Fig. 22, Fig. 23, Fig. 24, Fig. 25, Fig. 26):

T = 300°C a 1000°C, P = 1 atm.

b) Cálculo de propriedades de reações estequiométricas (Anexo 3, Anexo 4)

1. Reação: $\text{NH}_3 = \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ (Fig. 27, Fig. 28);

T = 300°C a 1000°C, P = 1 atm.

c) Cálculos de equilíbrio de sistemas monofásicos (Anexo 5, Anexo 6)

1. Sistema N-H (Fig 29, Fig. 30):

Composição: NH₃/G/M 1;

Sistema: Gas (NH₃, H₂, N₂);

T = 560°C, P = 1 a 1E+6 atm.

d) Cálculos de equilíbrio de sistemas multifásicos (Anexo 7, Anexo 8)

1. Sistema C-O (Fig. 31, Fig. 32):

Composição: C_Gra M 10, O₂/G/M 1;

Sistema: Gas (CO, CO₂, O₂), C_Gra;

T = 400°C a 1000°C, P = 1 atm.

2. Sistema Fe-C (Fig. 33, Fig. 34, Fig. 35, Fig. 36):

Composição: Fe M 1,7817, C_Gra M 0,041629;

Sistema: Fe₃C, BCC_A2 M, FCC_A1;

T = 560°C e 850°C, P = 1 atm.

3. Sistema Fe-N (Fig. 37, Fig. 38):

Composição: Fe M 1.7817, N₂/G/M 10

Sistema: Gas (H₂, N₂, NH₃), BCC_A2, FCC_A1, HCP_A3, Cementite, FE4N;

T = 560°C, P = 1E+5

4. Sistema Fe-N-C (Fig. 39, Fig. 40):

Composição: Fe M 1,7817, N₂/G/M 10, C_GRA M 0,041629;

Sistema: Gas (H₂, N₂, NH₃), BCC_A2, FCC_A1, HCP_A3, Cementite, FE4N;

T = 560°C, P = 1E+7

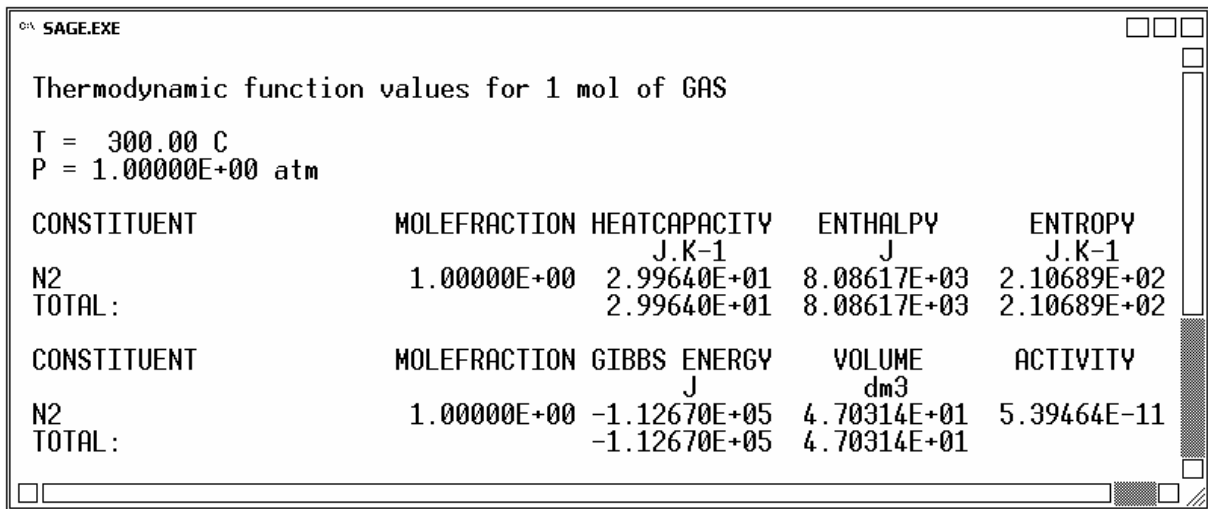


Figura 19 - Janela de resultados do módulo Thermodynamic Functions, ChemSage4.1

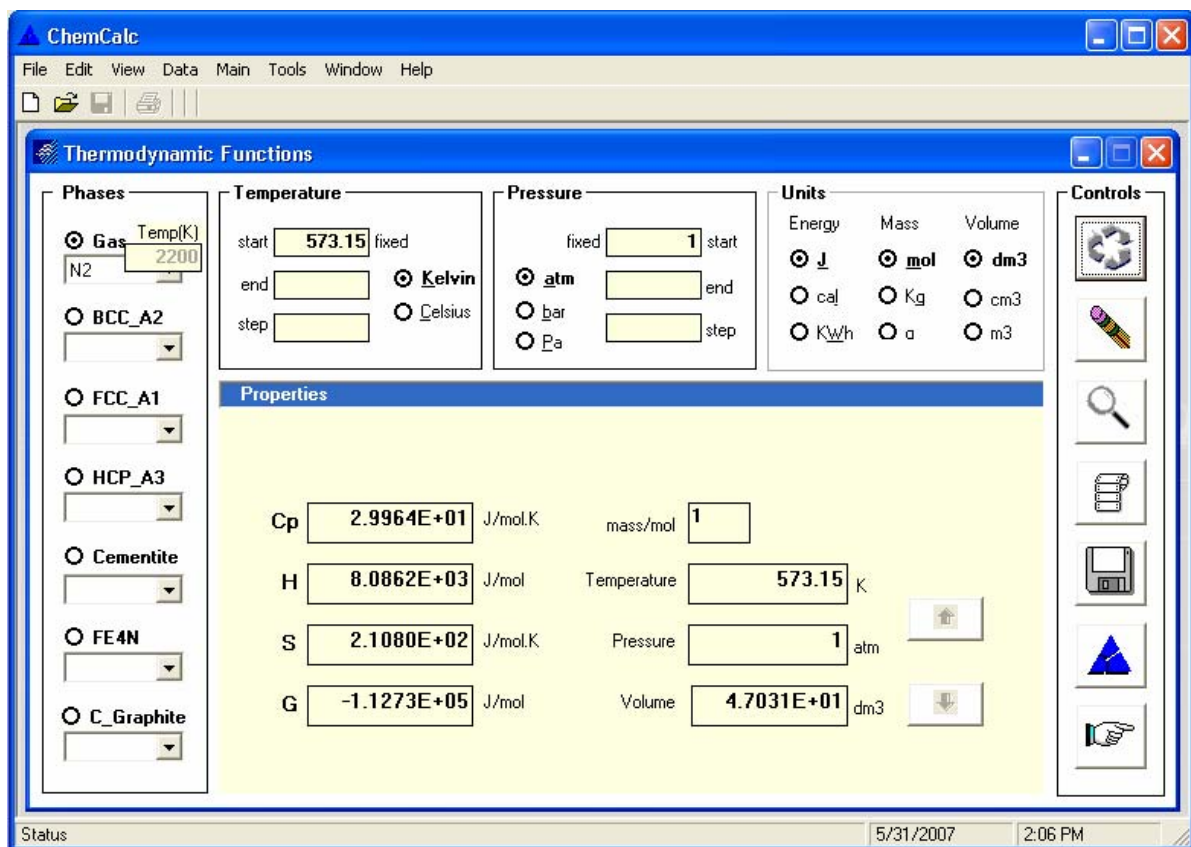


Figura 20 – Janela do módulo Thermodynamic Function, ChemCalc v1.0

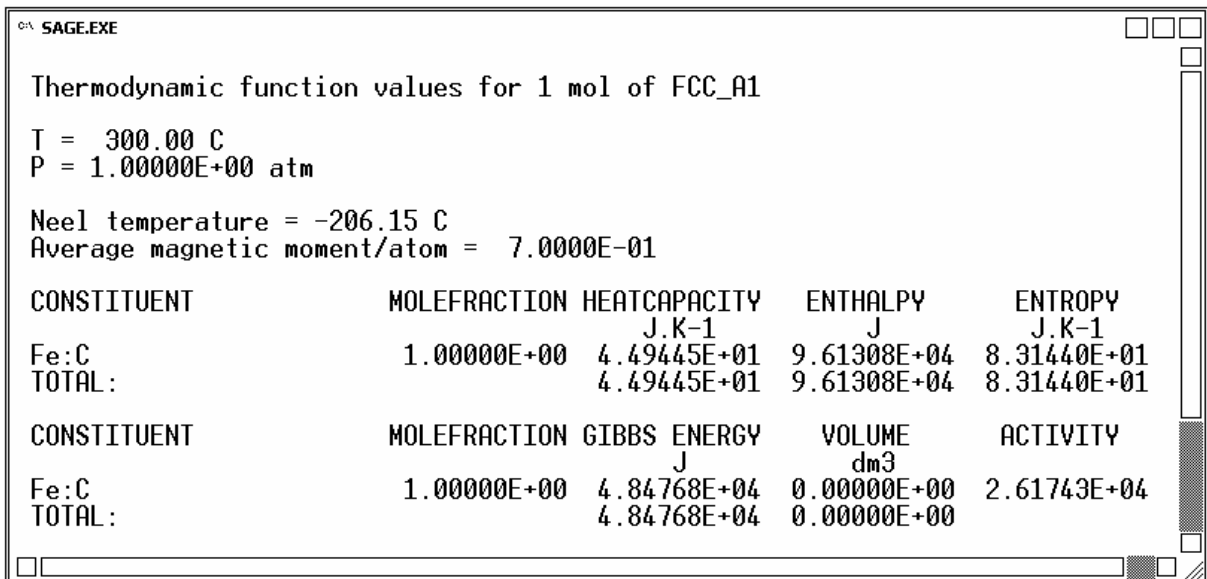


Figura 21- Janela de resultados do módulo Thermodynamic Functions, ChemSage v4.1

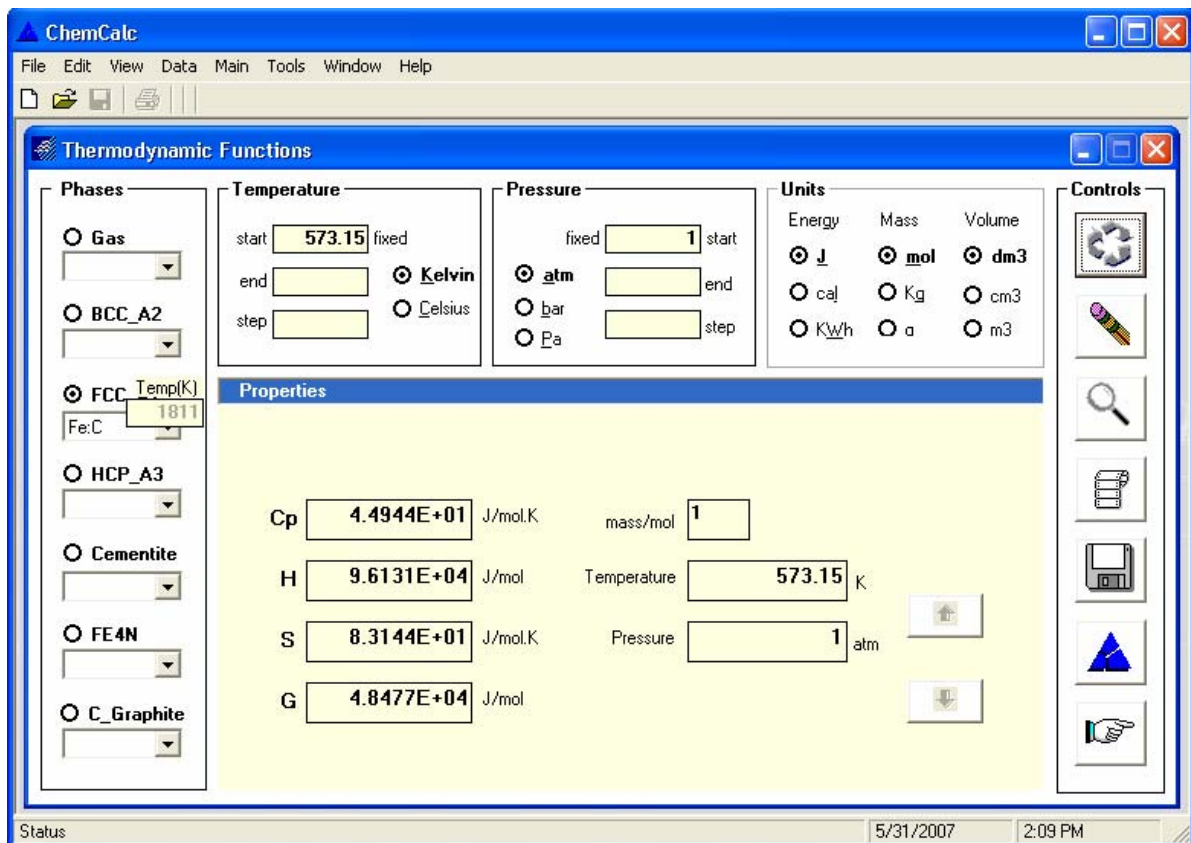


Figura 22 – Janela do módulo Thermodynamic Function, ChemCalc v1.0

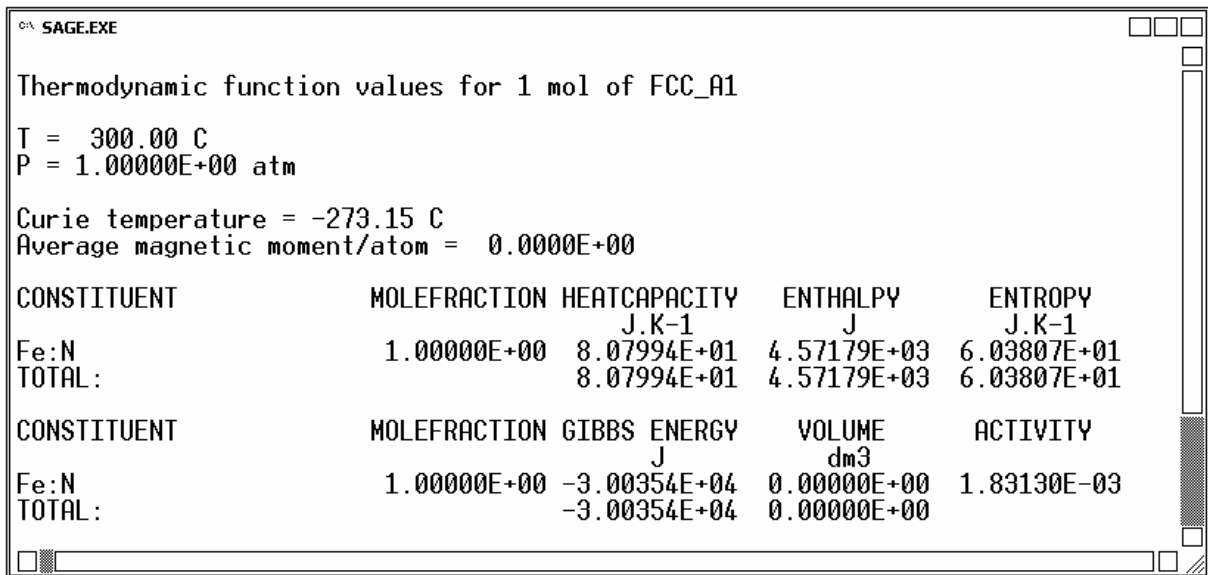


Figura 23 – Janela de resultados do Módulo Thermodynamic Functions, ChemSage v4.1

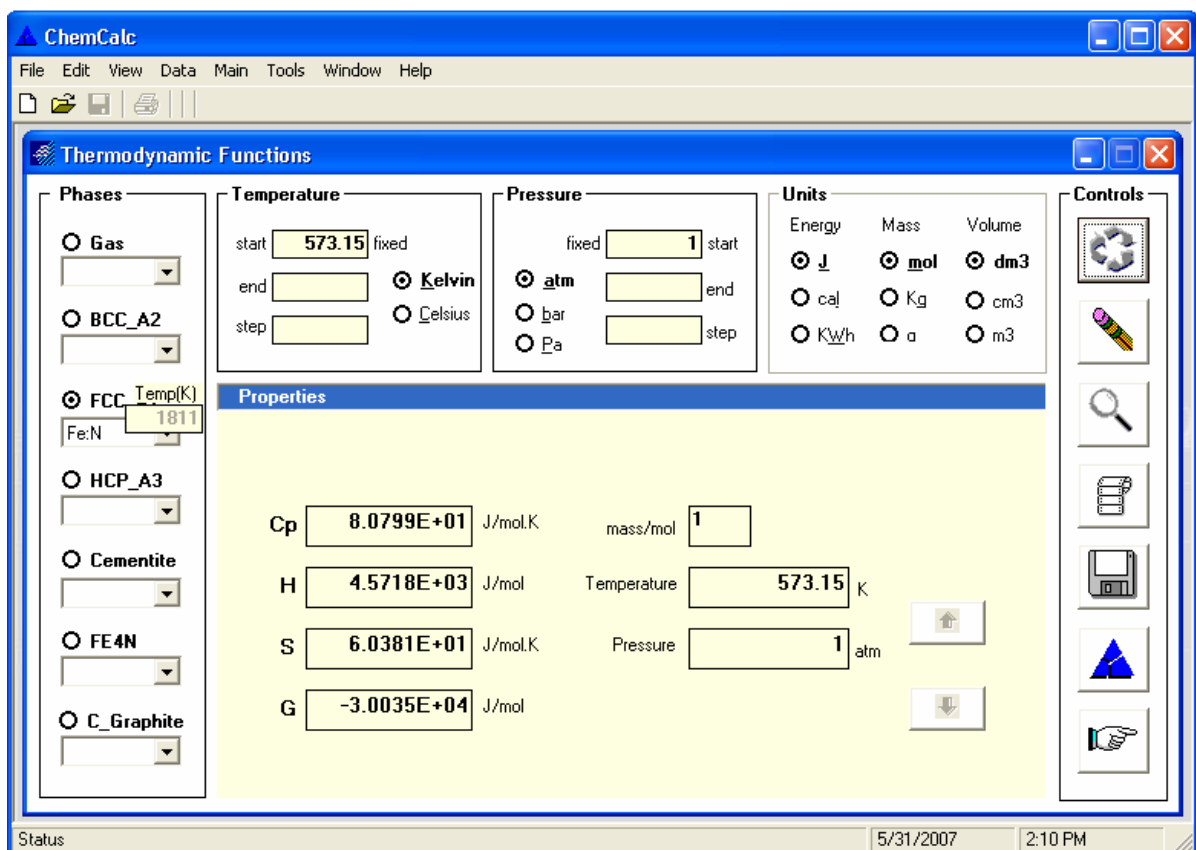


Figura 24 – Janela do Módulo Thermodynamic Functions, ChemCalc v1.0

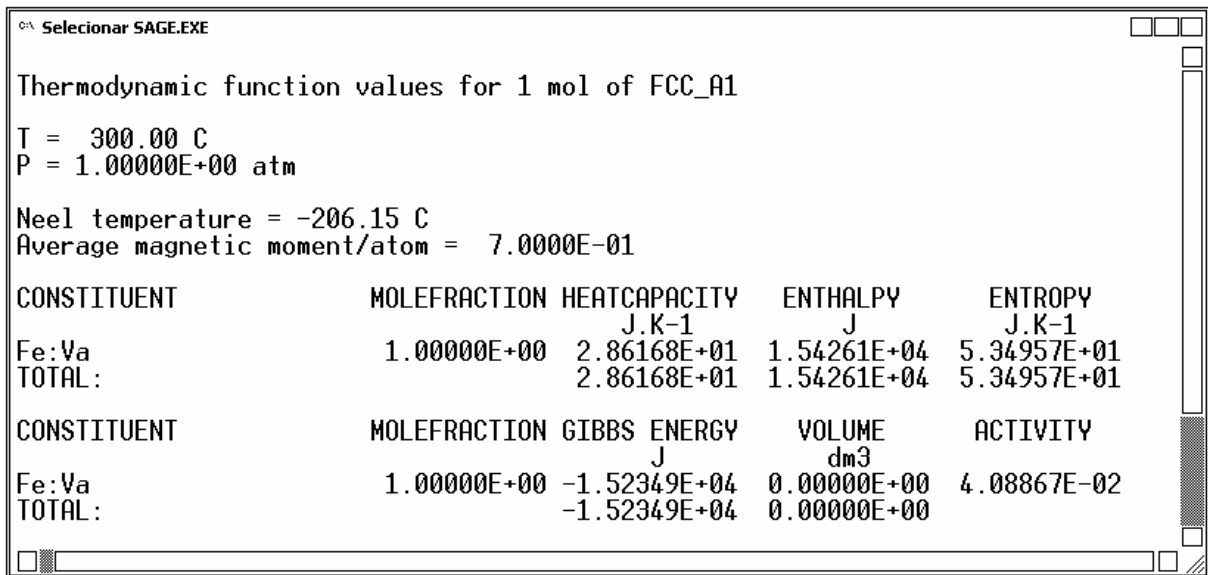


Figura 25 - Janela de resultados do Módulo Thermodynamic Functions, ChemSage v4.1

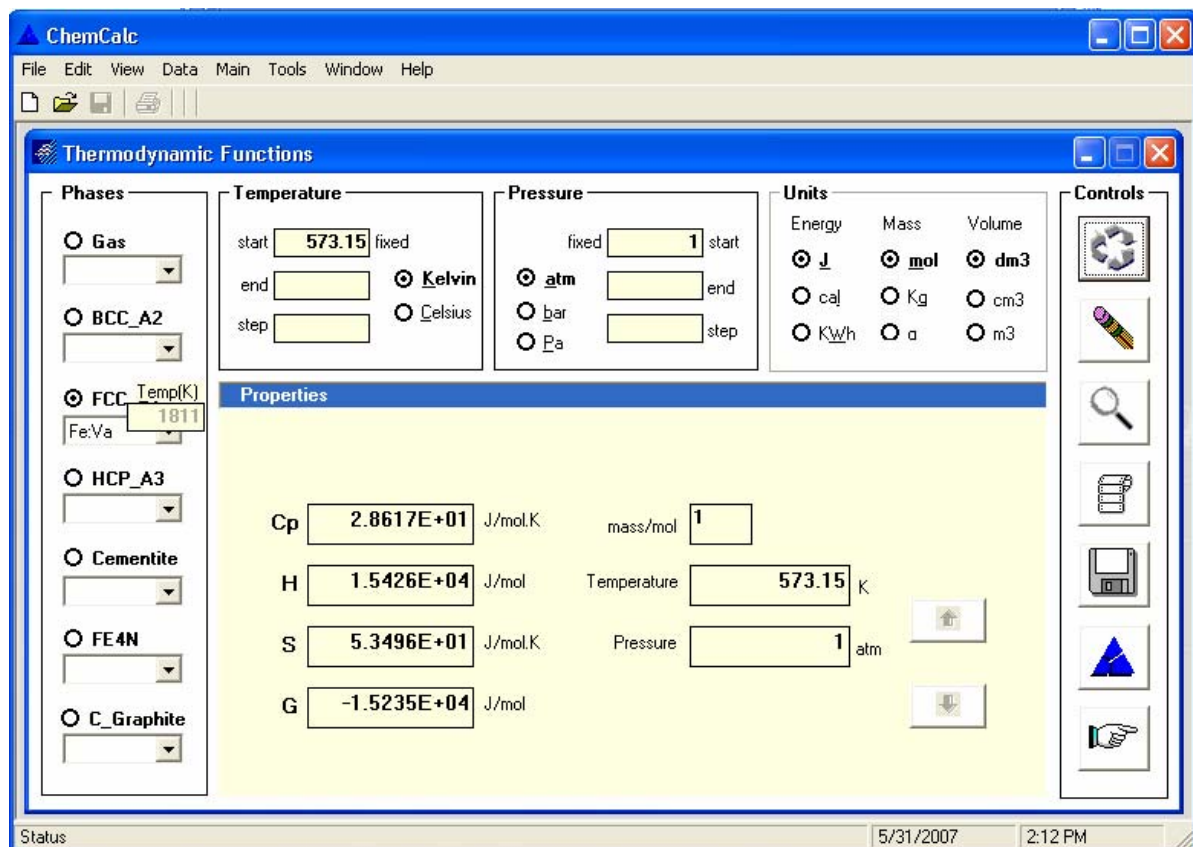


Figura 26 – Janela do Módulo Thermodynamic Functions, ChemCalc v1.0

Selecionar SAGE.EXE

P = 1.00000E+00 atm

Reactants:
1 NH3/GAS/
Products:
0.5 N2/GAS/ + 1.5 H2/GAS/

T/C	dCp/J.K-1	dH/J	dS/J.K-1	dG/J	dV/dm
300.00	1.46249E+01	5.10384E+04	1.11338E+02	-1.27750E+04	4.70314E+0
400.00	1.19783E+01	5.23663E+04	1.13479E+02	-2.40222E+04	5.52372E+0
500.00	9.62891E+00	5.34440E+04	1.14976E+02	-3.54494E+04	6.34430E+0
526.85	9.05406E+00	5.36948E+04	1.15295E+02	-3.85409E+04	6.56463E+0
526.85	9.05404E+00	5.36948E+04	1.15295E+02	-3.85409E+04	6.56463E+0
600.00	7.59544E+00	5.43029E+04	1.16023E+02	-4.70025E+04	7.16488E+0

Figura 27 - Janela de resultados do Módulo Stoichiometric Reactions, ChemSage v4.1

ChemCalc

File Edit View Data Main Tools Window Help

Stoichiometric Reactions

Reactants

1 NH3

Products

0.5 N2
1.5 H2

Temperature

start/fixed 573.15
 Celsius end 1273.15
 Kelvin step 100

Pressure

start/fixed 1
 atm end
 bar step
 Pa

Properties

dCp 1.4624929E+01 J/mol.K K 1.4792437E+01
dH 5.1038406E+04 J/mol lnK 2.6941160E+00
dS 1.1144741E+02 J/mol.K lgK 1.1700398E+00
dG -1.2837680E+04 J/mol dVol 47.0314 dm3

Temperature 573.15 K Pressure 1.0 atm

Units

Mass
 mol 1
 g
 Kg

Energy
 J
 cal
 Kw/h

Volume
 m3
 dm3
 cm3

Status 5/31/2007 2:17 PM

Figura 28 – Janela do Módulo Stoichiometric Reactions, ChemCalc v1.0

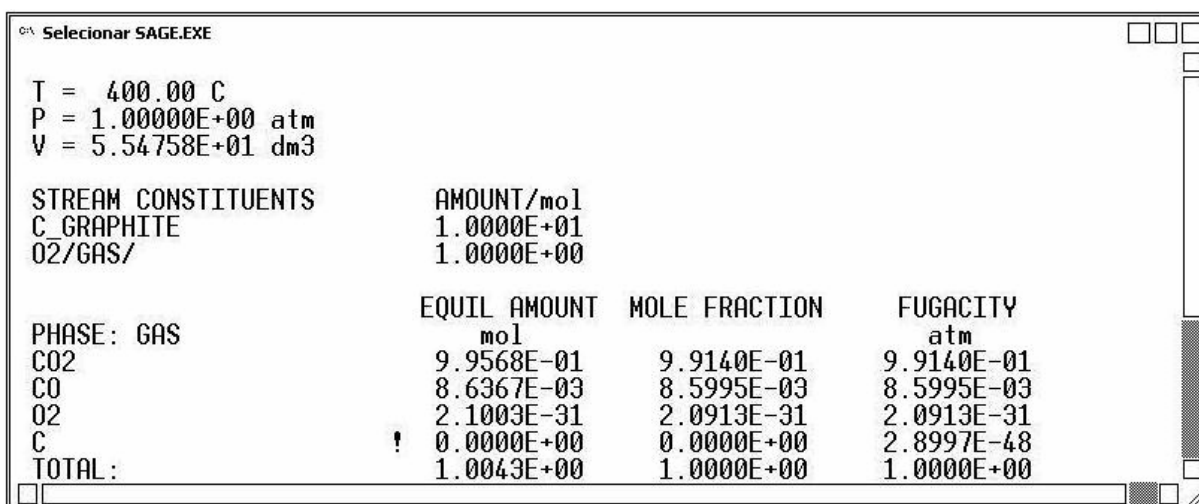


Figura 31 - Janela de resultados do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1

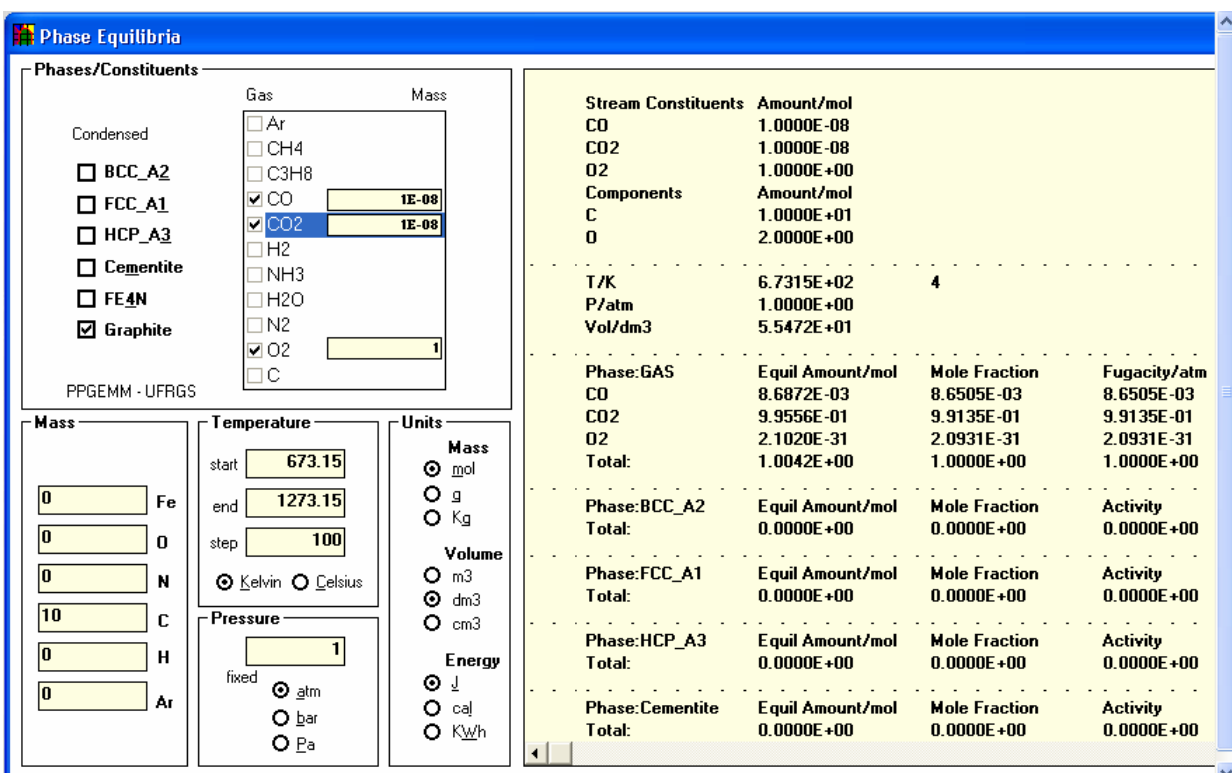


Figura 32 – Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0

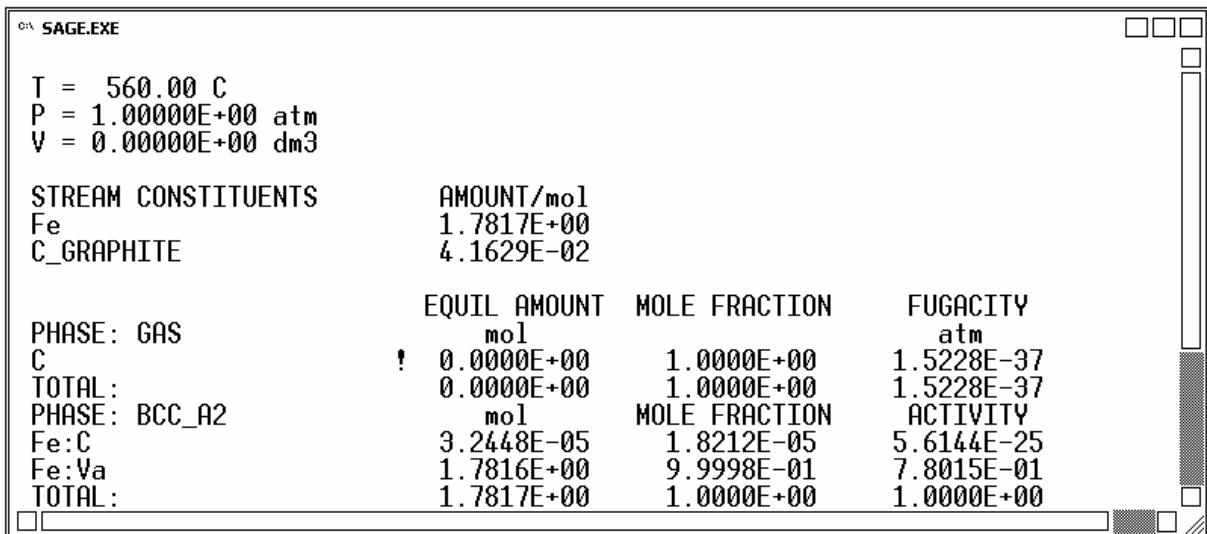


Figura 33 - Janela de resultados do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1

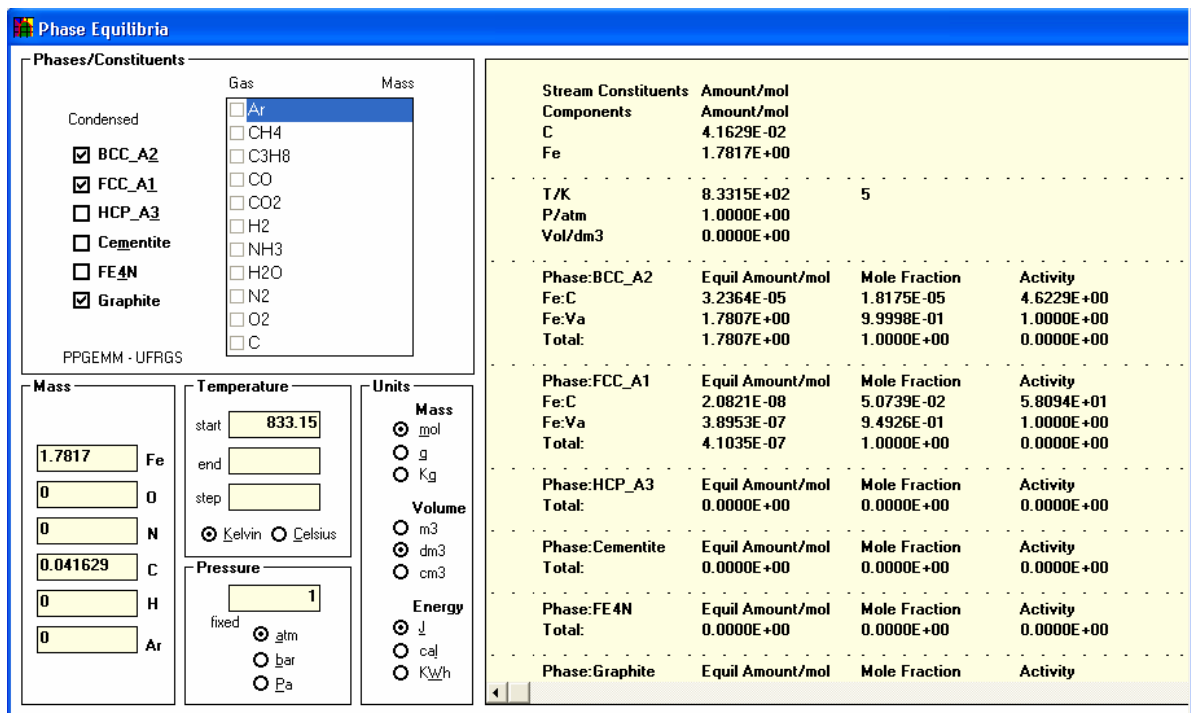


Figura 34 – Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0

SAGE.EXE

T = 850.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 0.00000E+00 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Fe	1.7817E+00
C_GRAPHITE	4.1629E-02

PHASE: GAS	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
C	! 0.0000E+00	1.0000E+00	2.7076E-26
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.7076E-26

PHASE: BCC_A2	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:C	0.0000E+00	3.9673E-04	7.0570E-21
Fe:Va	0.0000E+00	9.9960E-01	9.3126E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	9.8281E-01

Figura 35 - Janela de resultados do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1

Phase Equilibria

Phases/Constituents

Gas: Ar, CH4, C3H8, CO, CO2, H2, NH3, H2O, N2, O2, C

Mass: BCC_A2, FCC_A1, HCP_A3, Cementite, FE4N, Graphite

PPGEMM - UFRGS

Mass: Fe (1.7817), O (0), N (0), C (0.041629), H (0), Ar (0)

Temperature: start (1123.15), end, step, Kelvin, Celsius

Pressure: fixed (1), atm, bar, Pa

Units: Mass (mol, g, Kg), Volume (m3, dm3, cm3), Energy (J, cal, KWh)

Stream Constituents	Amount/mol
Components	Amount/mol
C	4.1629E-02
Fe	1.7817E+00

T/K	1.1232E+03	4
P/atm	1.0000E+00	
Vol/dm3	0.0000E+00	

Phase: BCC_A2	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Fe:C	3.4956E-08	2.2229E-03	6.1071E+00
Fe:Va	1.5691E-05	9.9778E-01	1.0000E+00
Total:	1.5726E-05	1.0000E+00	0.0000E+00

Phase: FCC_A1	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Fe:C	4.1608E-02	2.3366E-02	1.7304E+02
Fe:Va	1.7391E+00	9.7663E-01	1.0000E+00
Total:	1.7807E+00	1.0000E+00	0.0000E+00

Phase: HCP_A3	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00

Phase: Cementite	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00

Phase: FE4N	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00

Phase: Graphite	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00

Figura 36 - Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0

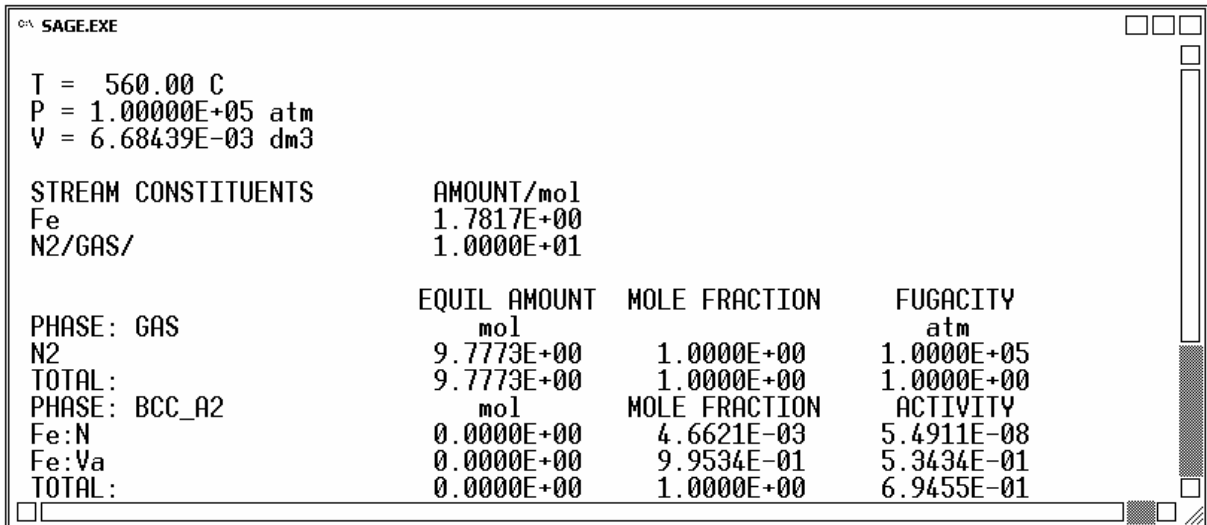


Figura 37 - Janela de resultados do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1

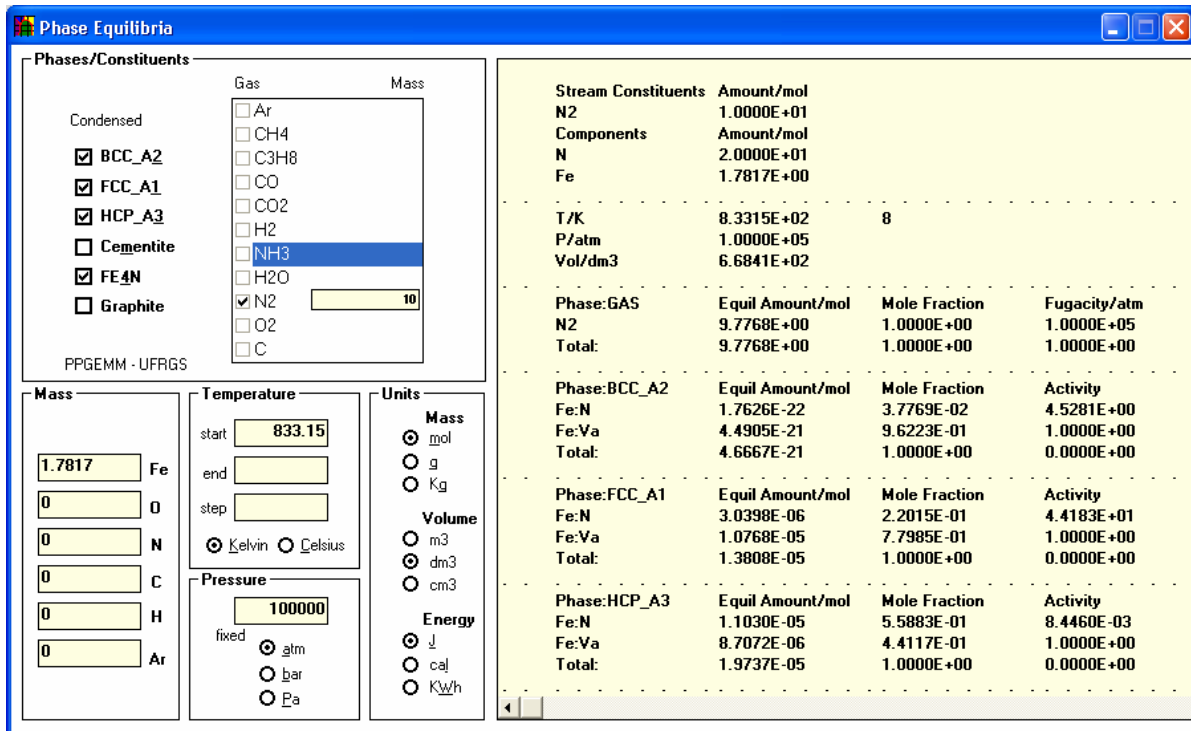


Figura 38 – Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0

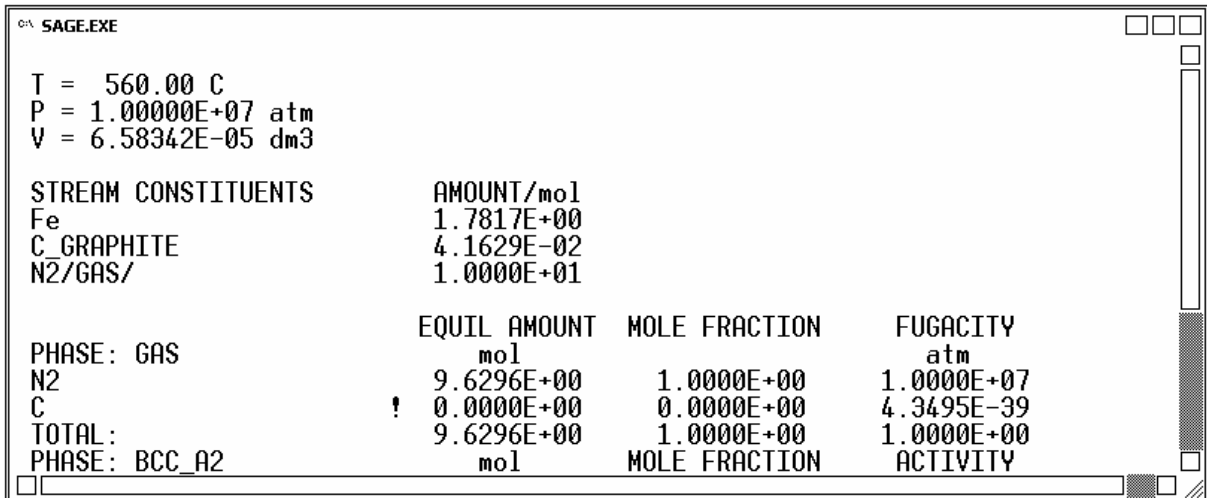


Figura 39 - Janela de resultados do módulo Phase Equilibrium, ChemSage v4.1

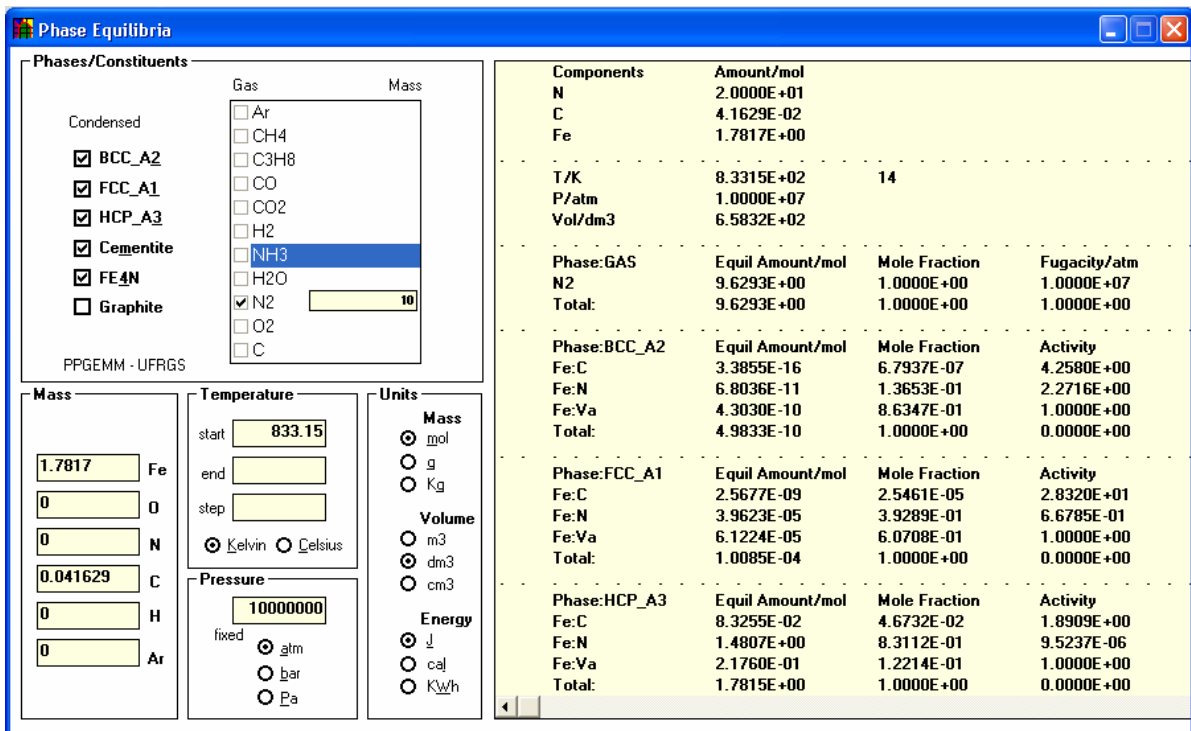


Figura 40 - Janela do módulo Phase Equilibrium, ChemCalc v1.0

4.2 Aplicação da Ferramenta CALPHAD

O desenvolvimento da aplicação teve como base uma adaptação da ferramenta CALPHAD à lógica de controle daqueles processos. A demonstração da eficácia do sistema de controle dos processos de nitretação gasosa e suas variantes, proposto neste estudo, requer uma etapa de implantação para que sejam possíveis as análises e avaliações desta aplicação da ferramenta CALPHAD, que só poderá ser desenvolvida em outro estudo. Assim, diante das circunstâncias de desenvolvimento, cabe a proposta de análise e avaliação desta aplicação em um trabalho futuro.

5. CONCLUSÕES

Considerando-se o estado da arte relacionado às ferramentas termodinâmicas computacionais e as aplicações na metalurgia, especialmente a área de tratamentos termoquímicos superficiais, e o exposto no presente trabalho, cabe referir que o estudo desenvolvido preenche uma lacuna na área da ciência e engenharia dos materiais, no nosso país, em decorrência da inexistência, até a presente data, de ferramentas similares com desenvolvimento conduzido por pesquisadores nacionais.

Com base nas análises e avaliações dos resultados produzidos nos diversos cálculos realizados com a ferramenta desenvolvida neste estudo, pode-se concluir:

a) A partir de um conjunto consistente de dados termoquímicos e um modelo implementado neste estudo (modelo de sub-redes), foi possível descrever adequadamente as propriedades de estado de todas as fases (fase gasosa, compostos condensados estequiométricos e as fases soluções sólidas) normalmente presentes nos sistemas Fe-C e Fe-N;

b) Utilizando-se de procedimentos de cálculo numérico, programação e computação de dados e os fundamentos da termodinâmica, foi desenvolvida uma ferramenta CALPHAD, também denominada pela comunidade científica como Gibbs Energy Minimizer (minimizador da energia de Gibbs), consolidada em um software para cálculos de equilíbrio de sistemas multifásicos, aqui nominado de ChemCalc, com os recursos e funcionalidades compatíveis com o atual estágio de desenvolvimento da ferramenta;

c) Verificou-se inexistir qualquer impedimento para que a ferramenta desenvolvida possa incorporar outros modelos para descrever sistemas termoquímicos complexos ou para que sejam desenvolvidas funcionalidades de pós-processamento de resultados adicionais;

d) Pode-se concluir que, a proposta de aplicação da ferramenta CALPHAD, o sistema para controle dos processos termoquímicos de tratamento de superfície de nitretação gasosa e suas variantes, se aplicada na indústria, certamente terá reflexos positivos na competitividade da produção industrial, em função das vantagens inerentes à automação de processos inteligentes.

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de ferramentas para otimização de conjuntos de dados termoquímicos;
- Desenvolvimento de modelos para a descrição de fases com constituintes iônicos;
- Acoplamento com modelos que descrevem fenômenos relacionados com a cinética de processos metalúrgicos.

ANEXO 1

CÁLCULO DE PROPIEDADES DE FASES E CONSTITUINTES

Ferramenta: ChemSage v4.1

Arquivo texto de resultados

1. Cálculo de propriedades do nitrogênio gasoso

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 300.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	2.99640E+01	8.08617E+03	2.10689E+02
TOTAL:		2.99640E+01	8.08617E+03	2.10689E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-1.12670E+05	4.70314E+01	5.39464E-11
TOTAL:		-1.12670E+05	4.70314E+01	

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 400.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	3.05552E+01	1.11113E+04	2.15552E+02
TOTAL:		3.05552E+01	1.11113E+04	2.15552E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-1.33988E+05	5.52372E+01	4.01027E-11
TOTAL:		-1.33988E+05	5.52372E+01	

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 500.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	3.12343E+01	1.42001E+04	2.19829E+02
TOTAL:		3.12343E+01	1.42001E+04	2.19829E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-1.55761E+05	6.34430E+01	2.99867E-11
TOTAL:		-1.55761E+05	6.34430E+01	

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 600.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	3.19541E+01	1.73601E+04	2.23672E+02
TOTAL:		3.19541E+01	1.73601E+04	2.23672E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-1.77939E+05	7.16488E+01	2.26660E-11
TOTAL:		-1.77939E+05	7.16488E+01	

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 700.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	3.25763E+01	2.05874E+04	2.27171E+02
TOTAL:		3.25763E+01	2.05874E+04	2.27171E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-2.00484E+05	7.98546E+01	1.73432E-11
TOTAL:		-2.00484E+05	7.98546E+01	

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 800.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	3.31170E+01	2.38726E+04	2.30384E+02
TOTAL:		3.31170E+01	2.38726E+04	2.30384E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-2.23364E+05	8.80604E+01	1.34349E-11
TOTAL:		-2.23364E+05	8.80604E+01	

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 900.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	3.35945E+01	2.72087E+04	2.33356E+02
TOTAL:		3.35945E+01	2.72087E+04	2.33356E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-2.46553E+05	9.62661E+01	1.05315E-11
TOTAL:		-2.46553E+05	9.62661E+01	

Thermodynamic function values for 1 mol of GAS

T = 1000.00 C

P = 1.00000E+00 atm

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
N2	1.00000E+00	3.40205E+01	3.05898E+04	2.36121E+02
TOTAL:		3.40205E+01	3.05898E+04	2.36121E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
N2	1.00000E+00	-2.70028E+05	1.04472E+02	8.34831E-12
TOTAL:		-2.70028E+05	1.04472E+02	

2. Cálculo de propriedades da fase FCC_A1

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 300.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	4.49445E+01	9.61308E+04	8.31440E+01
TOTAL:		4.49445E+01	9.61308E+04	8.31440E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	4.84768E+04	0.00000E+00	2.61743E+04
TOTAL:		4.84768E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 400.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	4.76647E+01	1.00766E+05	9.05924E+01
TOTAL:		4.76647E+01	1.00766E+05	9.05924E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	3.97837E+04	0.00000E+00	1.22188E+03
TOTAL:		3.97837E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 500.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
 Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	4.99117E+01	1.05648E+05	9.73507E+01
TOTAL:		4.99117E+01	1.05648E+05	9.73507E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	3.03813E+04	0.00000E+00	1.12858E+02
TOTAL:		3.03813E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 600.00 C
 P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
 Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	5.18294E+01	1.10737E+05	1.03539E+02
TOTAL:		5.18294E+01	1.10737E+05	1.03539E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	2.03325E+04	0.00000E+00	1.64560E+01
TOTAL:		2.03325E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 700.00 C
 P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
 Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	5.35165E+01	1.16006E+05	1.09250E+02
TOTAL:		5.35165E+01	1.16006E+05	1.09250E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	9.68943E+03	0.00000E+00	3.31188E+00
TOTAL:		9.68943E+03	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 800.00 C
 P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	5.50398E+01	1.21435E+05	1.14559E+02
TOTAL:		5.50398E+01	1.21435E+05	1.14559E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	-1.50413E+03	0.00000E+00	8.44870E-01
TOTAL:		-1.50413E+03	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 900.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	5.64451E+01	1.27010E+05	1.19525E+02
TOTAL:		5.64451E+01	1.27010E+05	1.19525E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	-1.32110E+04	0.00000E+00	2.58103E-01
TOTAL:		-1.32110E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 1000.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:C	1.00000E+00	5.77640E+01	1.32721E+05	1.24196E+02
TOTAL:		5.77640E+01	1.32721E+05	1.24196E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:C	1.00000E+00	-2.53994E+04	0.00000E+00	9.07702E-02
TOTAL:		-2.53994E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 300.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C

Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:N	1.00000E+00	8.07994E+01	4.57179E+03	6.03807E+01
TOTAL:		8.07994E+01	4.57179E+03	6.03807E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-3.00354E+04	0.00000E+00	1.83130E-03
TOTAL:		-3.00354E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 400.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:N	1.00000E+00	8.21497E+01	1.27195E+04	7.34810E+01
TOTAL:		8.21497E+01	1.27195E+04	7.34810E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-3.67442E+04	0.00000E+00	1.40870E-03
TOTAL:		-3.67442E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 500.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:N	1.00000E+00	8.34794E+01	2.10011E+04	8.49492E+01
TOTAL:		8.34794E+01	2.10011E+04	8.49492E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-4.46775E+04	0.00000E+00	9.58587E-04
TOTAL:		-4.46775E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 600.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY	ENTHALPY	ENTROPY
-------------	--------------	--------------	----------	---------

		J.K-1	J	J.K-1
Fe:N	1.00000E+00	8.48003E+01	2.94151E+04	9.51820E+01
TOTAL:		8.48003E+01	2.94151E+04	9.51820E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-5.36930E+04	0.00000E+00	6.13749E-04
TOTAL:		-5.36930E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 700.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:N	1.00000E+00	8.61216E+01	3.79611E+04	1.04447E+02
TOTAL:		8.61216E+01	3.79611E+04	1.04447E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-6.36817E+04	0.00000E+00	3.81873E-04
TOTAL:		-6.36817E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 800.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:N	1.00000E+00	8.74070E+01	4.66380E+04	1.12934E+02
TOTAL:		8.74070E+01	4.66380E+04	1.12934E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-7.45566E+04	0.00000E+00	2.35026E-04
TOTAL:		-7.45566E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 900.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
-------------	--------------	-----------------------	---------------	------------------

Fe:N	1.00000E+00	8.86371E+01	5.54406E+04	1.20775E+02
TOTAL:		8.86371E+01	5.54406E+04	1.20775E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-8.62469E+04	0.00000E+00	1.44525E-04
TOTAL:		-8.62469E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 1000.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:N	1.00000E+00	8.98296E+01	6.43642E+04	1.28074E+02
TOTAL:		8.98296E+01	6.43642E+04	1.28074E+02

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:N	1.00000E+00	-9.86936E+04	0.00000E+00	8.93130E-05
TOTAL:		-9.86936E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 300.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:Va	1.00000E+00	2.86168E+01	1.54261E+04	5.34957E+01
TOTAL:		2.86168E+01	1.54261E+04	5.34957E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-1.52349E+04	0.00000E+00	4.08867E-02
TOTAL:		-1.52349E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 400.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
-------------	--------------	-----------------------	---------------	------------------

Fe:Va	1.00000E+00	2.95419E+01	1.83345E+04	5.81710E+01
TOTAL:		2.95419E+01	1.83345E+04	5.81710E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-2.08233E+04	0.00000E+00	2.42219E-02
TOTAL:		-2.08233E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 500.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:Va	1.00000E+00	3.04271E+01	2.13332E+04	6.23229E+01
TOTAL:		3.04271E+01	2.13332E+04	6.23229E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-2.68518E+04	0.00000E+00	1.53433E-02
TOTAL:		-2.68518E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 600.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:Va	1.00000E+00	3.12927E+01	2.44193E+04	6.60756E+01
TOTAL:		3.12927E+01	2.44193E+04	6.60756E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-3.32746E+04	0.00000E+00	1.02201E-02
TOTAL:		-3.32746E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 700.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
-------------	--------------	-----------------------	---------------	------------------

Fe:Va	1.00000E+00	3.21490E+01	2.75914E+04	6.95143E+01
TOTAL:		3.21490E+01	2.75914E+04	6.95143E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-4.00564E+04	0.00000E+00	7.07931E-03
TOTAL:		-4.00564E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 800.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:Va	1.00000E+00	3.30019E+01	3.08490E+04	7.27000E+01
TOTAL:		3.30019E+01	3.08490E+04	7.27000E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-4.71691E+04	0.00000E+00	5.05993E-03
TOTAL:		-4.71691E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 900.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
Fe:Va	1.00000E+00	3.38548E+01	3.41918E+04	7.56777E+01
TOTAL:		3.38548E+01	3.41918E+04	7.56777E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-5.45895E+04	0.00000E+00	3.71070E-03
TOTAL:		-5.45895E+04	0.00000E+00	

Thermodynamic function values for 1 mol of FCC_A1

T = 1000.00 C
P = 1.00000E+00 atm

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	HEATCAPACITY J.K-1	ENTHALPY J	ENTROPY J.K-1
-------------	--------------	-----------------------	---------------	------------------

Fe:Va	1.00000E+00	3.47097E+01	3.76200E+04	7.84816E+01
TOTAL:		3.47097E+01	3.76200E+04	7.84816E+01

CONSTITUENT	MOLEFRACTION	GIBBS ENERGY J	VOLUME dm3	ACTIVITY
Fe:Va	1.00000E+00	-6.22988E+04	0.00000E+00	2.78020E-03
TOTAL:		-6.22988E+04	0.00000E+00	

ANEXO 2

CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE FASES E CONSTITUINTES

Ferramenta: ChemCalc v1.0

Tabela de resultados

1. Resultados dos cálculos de propriedades do nitrogênio gasoso

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1										
2	Thermodynamic Functions:									
3	Species:N2/GAS	Temperature	Specific Heat	Enthalpy	Entropy	Gibbs Energy	Volume	Pressure		
4	Mass:1mol	K	J/mol.K	J/mol	J/mol.K	J/mol	dm3	atm		
5										
6		573.15	3.00E+01	8.09E+03	2.11E+02	-1.13E+05	4.70E+01	1		
7		673.15	3.06E+01	1.11E+04	2.16E+02	-1.34E+05	5.52E+01	1		
8		773.15	3.12E+01	1.42E+04	2.20E+02	-1.56E+05	6.34E+01	1		
9		873.15	3.20E+01	1.74E+04	2.24E+02	-1.78E+05	7.16E+01	1		
10		973.15	3.26E+01	2.06E+04	2.27E+02	-2.01E+05	7.99E+01	1		
11		1073.15	3.31E+01	2.39E+04	2.30E+02	-2.23E+05	8.81E+01	1		
12		1173.15	3.36E+01	2.72E+04	2.33E+02	-2.47E+05	9.63E+01	1		
13		1273.15	3.40E+01	3.06E+04	2.36E+02	-2.70E+05	1.04E+02	1		
14										
15										
16										
17										
18										
19										
20										
21										

2. Resultados dos cálculos de propriedades da fase FCC_A1

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2	Thermodynamic Functions:							
3	Constituent: Fe,C/FCC_A1 Temperature							
4	Mass: 1mol	K	Specific Heat J/mol.K	Enthalpy J/mol	Entropy J/mol.K	Gibbs Energy J/mol	Volume dm3	Pressure atm
5								
6								
7		573.15	4.49E+01	9.61E+04	8.31E+01	4.85E+04	0.00E+00	1
8		673.15	4.77E+01	1.01E+05	9.06E+01	3.98E+04	0.00E+00	1
9		773.15	4.99E+01	1.06E+05	9.74E+01	3.04E+04	0.00E+00	1
10		873.15	5.18E+01	1.11E+05	1.04E+02	2.03E+04	0.00E+00	1
11		973.15	5.35E+01	1.16E+05	1.09E+02	9.68E+03	0.00E+00	1
12		1073.15	5.50E+01	1.21E+05	1.15E+02	-1.50E+03	0.00E+00	1
13		1173.15	5.64E+01	1.27E+05	1.20E+02	-1.32E+04	0.00E+00	1
14		1273.15	5.78E+01	1.33E+05	1.24E+02	-2.54E+04	0.00E+00	1
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								

ChemCalc - [Table 3]

File Edit View Data Main Tools Window Help

Thermodynamic Functions:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	Constituent: Fe	Temperature	Specific Heat	Enthalpy	Entropy	Gibbs Energy	Volume	Pressure	
	Mass: 1 mol	K	J/mol.K	J/mol	J/mol.K	J/mol	dm3	atm	
7		573.15	8.08E+01	4.57E+03	6.04E+01	-3.00E+04	0.00E+00		1
8		673.15	8.22E+01	1.27E+04	7.35E+01	-3.67E+04	0.00E+00		1
9		773.15	8.35E+01	2.10E+04	8.49E+01	-4.47E+04	0.00E+00		1
10		873.15	8.48E+01	2.94E+04	9.52E+01	-5.37E+04	0.00E+00		1
11		973.15	8.61E+01	3.80E+04	1.04E+02	-6.37E+04	0.00E+00		1
12		1073.15	8.74E+01	4.68E+04	1.13E+02	-7.46E+04	0.00E+00		1
13		1173.15	8.86E+01	5.54E+04	1.21E+02	-8.62E+04	0.00E+00		1
14		1273.15	8.98E+01	6.44E+04	1.28E+02	-9.87E+04	0.00E+00		1
15									
16									
17									
18									
19									
20									
21									

Folhet

Status 6/19/2007 2:26 PM

ANEXO 3

CÁLCULO DE PROPIEDADES DE REAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS

Ferramenta: ChemSage v4.1

Arquivo texto de resultados

1. Resultados dos cálculos de propriedades da reação $\text{NH}_3 = 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$

P = 1.00000E+00 atm

Reactants:

1 NH3/GAS/

Products:

0.5 N2/GAS/ + 1.5 H2/GAS/

T/C	dCp/J.K-1	dH/J	dS/J.K-1	dG/J	dV/dm3
300.00	1.46249E+01	5.10384E+04	1.11338E+02	-1.27750E+04	4.70314E+01
400.00	1.19783E+01	5.23663E+04	1.13479E+02	-2.40222E+04	5.52372E+01
500.00	9.62891E+00	5.34440E+04	1.14976E+02	-3.54494E+04	6.34430E+01
600.00	7.59544E+00	5.43029E+04	1.16023E+02	-4.70025E+04	7.16488E+01
700.00	5.83035E+00	5.49719E+04	1.16750E+02	-5.86434E+04	7.98546E+01
800.00	4.26516E+00	5.54753E+04	1.17244E+02	-7.03447E+04	8.80604E+01
900.00	2.86895E+00	5.58308E+04	1.17561E+02	-8.20863E+04	9.62661E+01
1000.00	1.73242E+00	5.60587E+04	1.17748E+02	-9.38526E+04	1.04472E+02

T/C	K	lg K	ln K
300.00	1.45959E+01	1.16423E+00	2.68074E+00
400.00	7.31162E+01	1.86401E+00	4.29205E+00
500.00	2.48274E+02	2.39493E+00	5.51453E+00
600.00	6.48287E+02	2.81177E+00	6.47433E+00
700.00	1.40492E+03	3.14765E+00	7.24774E+00
800.00	2.65388E+03	3.42388E+00	7.88378E+00
900.00	4.51656E+03	3.65481E+00	8.41551E+00
1000.00	7.08725E+03	3.85048E+00	8.86605E+00

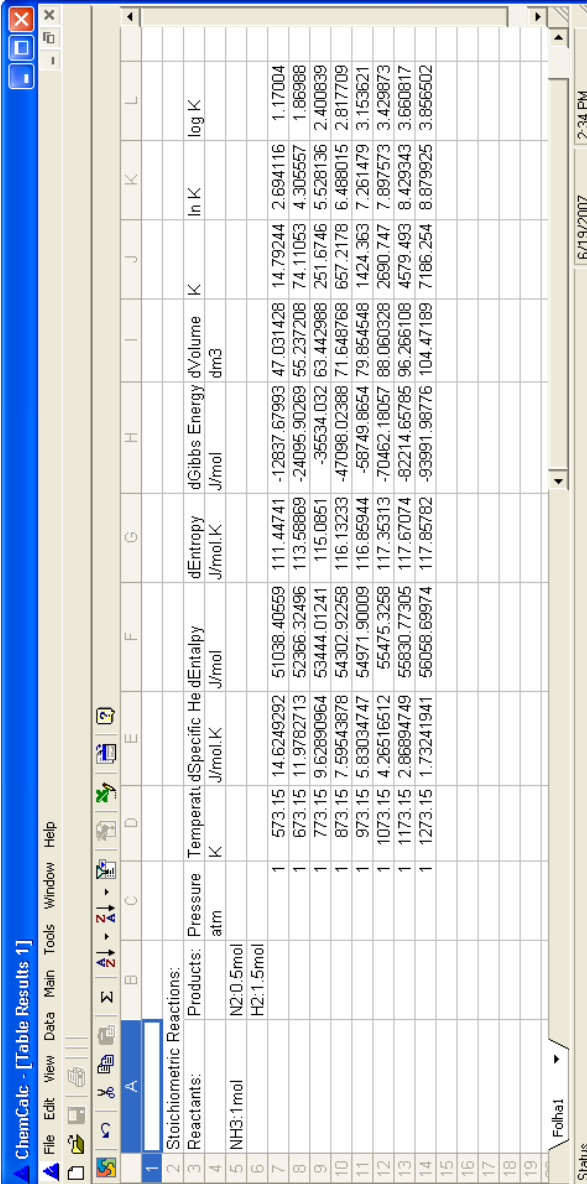
ANEXO 4

CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE REAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS

Ferramenta: ChemCalc v1.0

Tabela de resultados

1. Cálculo de propriedades da reação $\text{NH}_3 = \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2	Stoichiometric Reactions:											
3	Reactants:		Pressure	Temperature	dSpecific He	dEntropy	dGibbs Energy	dVolume	ln K	log K		
4			atm	K	J/mol.K	J/mol.K	J/mol	dm3	K			
5	NH3: 1mol											
6												
7				1	573.15	14.6249292	51038.40559	111.44741	-12837.67993	47.031428	14.79244	2.694116
8				1	673.15	11.9782713	52366.32496	113.56869	-24095.90269	55.237208	74.11053	4.305557
9				1	773.15	9.62890964	53444.01241	115.0851	-35534.032	63.442988	251.6746	5.528136
10				1	873.15	7.59543878	54302.92258	116.13233	-47098.02388	71.648768	657.2178	6.488015
11				1	973.15	5.83034747	54971.90009	116.86944	-58749.8654	79.854548	1424.363	7.261479
12				1	1073.15	4.26516512	55475.32568	117.35313	-70462.18057	88.060328	2690.747	7.897573
13				1	1173.15	2.86894749	56830.77305	117.67074	-82214.65785	96.266108	4579.493	8.429343
14				1	1273.15	1.73241941	58058.69974	117.85782	-93991.98776	104.47189	7186.254	8.879925
15												3.866502
16												
17												
18												
19												
	Folha 1											
	Status											
	16/19/2007 2:34 PM											

ANEXO 5

CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE SISTEMAS MONOFÁSICOS

Ferramenta: ChemSage v.4.1

Arquivo texto de Resultados

1. Sistema N - H

T = 560.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 1.36635E+02 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol			
NH3/GAS/	1.0000E+00			
PHASE: GAS	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY	
	mol		atm	
H2	1.4979E+00	7.4946E-01	7.4946E-01	
N2	4.9928E-01	2.4982E-01	2.4982E-01	
NH3	1.4302E-03	7.1561E-04	7.1561E-04	
TOTAL:	1.9986E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3

6.03841E+01	3.14958E+04	3.61323E+02	-2.69540E+05	1.36635E+02

Mole fraction of the system components:

	GAS
H	7.5000E-01
N	2.5000E-01

T = 560.00 C
P = 1.00000E+03 atm
V = 1.03135E-01 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol			
NH3/GAS/	1.0000E+00			
PHASE: GAS	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY	
	mol		atm	
H2	7.6283E-01	5.0567E-01	5.0567E+02	
NH3	4.9144E-01	3.2577E-01	3.2577E+02	
N2	2.5428E-01	1.6856E-01	1.6856E+02	
TOTAL:	1.5086E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3

5.62794E+01	5.04306E+03	2.21247E+02	-1.79289E+05	1.03135E-01

Mole fraction of the system components:

GAS

H 7.5000E-01
 N 2.5000E-01

T = 560.00 C
 P = 1.00000E+06 atm
 V = 6.96432E-05 dm3

STREAM CONSTITUENTS AMOUNT/mol
 NH3/GAS/ 1.0000E+00

PHASE: GAS	EQUIL AMOUNT mol	MOLE FRACTION	FUGACITY atm
NH3	9.8133E-01	9.6334E-01	9.6334E+05
H2	2.8012E-02	2.7498E-02	2.7498E+04
N2	9.3372E-03	9.1660E-03	9.1660E+03
TOTAL:	1.0187E+00	1.0000E+00	1.0000E+00

Cp_EQUIL J.K-1	H_EQUIL J	S_EQUIL J.K-1	G_EQUIL J	V_EQUIL dm3
5.21759E+01	-2.14025E+04	1.23056E+02	-1.23926E+05	6.96432E-05

Mole fraction of the system components:

GAS
 H 7.5000E-01
 N 2.5000E-01

ANEXO 6

CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE SISTEMAS MONOFÁSICOS

Ferramenta: ChemCalc v.1.0

Tabela de resultados

1. Sistema N-H

Stream	
Constituents	Amount/mol
H2	1.00E-07
NH3	1.00E+00
N2	1.00E-07
Components	Amount/mol
N	1
H	3

T/K	833.15	3
P/atm	1	
Vol/dm3	136.64	

	Equil		
Phase:GAS	Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
H2	1.50E+00	7.49E-01	7.49E-01
NH3	1.41E-03	7.06E-04	7.06E-04
N2	4.99E-01	2.50E-01	2.50E-01
Total:	2.00E+00	1.00E+00	1.00E+00

	Equil	
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

	Equil	
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

	Equil	
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

	Equil	
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

	Equil	
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

	Equil	
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
6.04E+01	3.15E+04	3.52E+02	-2.70E+05	1.37E+02

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
H	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream	Amount/mol
Constituents	
H2	1.00E-07
NH3	1.00E+00
N2	1.00E-07
Components	Amount/mol
N	1
H	3

T/K	833.15	3
P/atm	1000	
Vol/dm3	103.3	

Phase:GAS	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
H2	7.67E-01	5.07E-01	5.07E-01
NH3	4.89E-01	3.24E-01	3.24E-01
N2	2.56E-01	1.69E-01	1.69E-01
Total:	1.51E+00	1.00E+00	1.00E+00

Phase:BCC_A2	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:FCC_A1	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:HCP_A3	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:Cementite	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:FE4N	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:Graphite	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
5.63E+01	5.18E+03	2.09E+02	-1.79E+05	1.03E-01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
H	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream	Amount/mol
Constituents	
H2	1.00E-07
NH3	1.00E+00
N2	1.00E-07
Components	Amount/mol
N	1
H	3

T/K	833.15	3
P/atm	1000000	
Vol/dm3	69.65	

Phase:GAS	Equil Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
H2	2.82E-02	2.77E-02	2.77E-02
NH3	9.81E-01	9.63E-01	9.63E-01
N2	9.40E-03	9.23E-03	9.23E-03
Total:	1.02E+00	1.00E+00	1.00E+00

Phase:BCC_A2	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:FCC_A1	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:HCP_A3	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:Cementite	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:FE4N	Equil Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Phase:Graphite	Equil Amount/mol	Mole Fraction
----------------	------------------	---------------

Total: 0.00E+00 0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
5.22E+01	-2.14E+04	1.22E+02	-1.24E+05	6.97E-05

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
H	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

ANEXO 7

CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS

Ferramenta: ChemSage v.4.1

Arquivo texto de resultados

1. Sistema C-O

T = 400.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 5.54758E+01 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
C_GRAPHITE	1.0000E+01
O2/GAS/	1.0000E+00

PHASE: GAS	EQUIL AMOUNT mol	MOLE FRACTION	FUGACITY atm
CO2	9.9568E-01	9.9140E-01	9.9140E-01
CO	8.6367E-03	8.5995E-03	8.5995E-03
O2	2.1003E-31	2.0913E-31	2.0913E-31
C	! 0.0000E+00	0.0000E+00	2.8997E-48
TOTAL:	1.0043E+00	1.0000E+00	1.0000E+00

PHASE: BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	2.8315E-02	5.3191E-23
O:Va	! 0.0000E+00	9.7169E-01	2.1497E-18
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.3431E-18

PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	2.0461E-04	4.3994E-22
O:Va	! 0.0000E+00	9.9980E-01	2.1497E-18
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.1501E-18

C_GRAPHITE	mol	ACTIVITY
C_GRAPHITE	8.9957E+00	1.0000E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3
2.12057E+02	-3.29307E+05	3.98802E+02	-5.97760E+05	5.54758E+01

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

O	1.0000E+00

C	2.8315E-02
Va	9.7169E-01

Magnetic properties for BCC_A2:

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

O	1.0000E+00

C	2.0461E-04
Va	9.9980E-01

Magnetic properties for FCC_A1:
 Curie temperature = -273.15 C
 Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	GAS	BCC_A2	FCC_A1
C	3.3429E-01	7.8294E-02	2.0457E-04
O	6.6571E-01	9.2171E-01	9.9980E-01

5 constituents marked with '!' are dormant

Data on 2 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their valid temperature range

T = 500.00 C
 P = 1.00000E+00 atm
 V = 6.54616E+01 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
C_GRAPHITE	1.0000E+01
O2/GAS/	1.0000E+00

PHASE:	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
GAS	mol		atm
CO2	9.6818E-01	9.3833E-01	9.3833E-01
CO	6.3634E-02	6.1672E-02	6.1672E-02
O2	1.8387E-27	1.7820E-27	1.7820E-27
C	! 0.0000E+00	0.0000E+00	4.8095E-41
TOTAL:	1.0318E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	1.8729E-02	2.7598E-21
O:Va	! 0.0000E+00	9.8127E-01	3.9691E-16
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	4.2008E-16
FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	7.6273E-05	3.0276E-20
O:Va	! 0.0000E+00	9.9992E-01	3.9691E-16
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	3.9695E-16
C_GRAPHITE	mol		ACTIVITY
C_GRAPHITE	8.9682E+00		1.0000E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3
2.26103E+02	-3.02614E+05	4.35629E+02	-6.39421E+05	6.54616E+01

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

O	1.0000E+00

C	1.8729E-02
Va	9.8127E-01

Magnetic properties for BCC_A2:
 Curie temperature = -273.15 C
 Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

O	1.0000E+00

C 7.6273E-05
 Va 9.9992E-01

Magnetic properties for FCC_A1:
 Curie temperature = -273.15 C
 Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	GAS	BCC_A2	FCC_A1
C	3.4033E-01	5.3198E-02	7.6267E-05
O	6.5967E-01	9.4680E-01	9.9992E-01

5 constituents marked with '!' are dormant

Data on 2 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their valid temperature range

T = 600.00 C
 P = 1.00000E+00 atm
 V = 8.21092E+01 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
C_GRAPHITE	1.0000E+01
O2/GAS/	1.0000E+00

PHASE: GAS	EQUIL AMOUNT mol	MOLE FRACTION	FUGACITY atm
CO2	8.5400E-01	7.4521E-01	7.4521E-01
CO	2.9199E-01	2.5479E-01	2.5479E-01
O2	1.8205E-24	1.5886E-24	1.5886E-24
C	! 0.0000E+00	0.0000E+00	1.7749E-35
TOTAL:	1.1460E+00	1.0000E+00	1.0000E+00

PHASE: BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	1.3001E-02	4.6218E-20
O:Va	! 0.0000E+00	9.8700E-01	2.0225E-14
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.1034E-14

PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	3.3409E-05	6.7571E-19
O:Va	! 0.0000E+00	9.9997E-01	2.0225E-14
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.0225E-14

	mol	ACTIVITY
C_GRAPHITE	8.8540E+00	1.0000E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3
2.36241E+02	-2.59815E+05	4.87385E+02	-6.85375E+05	8.21092E+01

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

O	1.0000E+00

C	1.3001E-02
Va	9.8700E-01

Magnetic properties for BCC_A2:
 Curie temperature = -273.15 C
 Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:
 O 1.0000E+00

 C 3.3409E-05
 Va 9.9997E-01

Magnetic properties for FCC_A1:
 Curie temperature = -273.15 C
 Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	GAS	BCC_A2	FCC_A1
C	3.6427E-01	3.7537E-02	3.3408E-05
O	6.3573E-01	9.6246E-01	9.9997E-01

5 constituents marked with '!' are dormant

Data on 2 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their valid temperature range

T = 700.00 C
 P = 1.00000E+00 atm
 V = 1.15352E+02 dm3

STREAM CONSTITUENTS AMOUNT/mol
 C_GRAPHITE 1.0000E+01
 O2/GAS/ 1.0000E+00

PHASE:		EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
GAS		mol		atm
CO		8.8906E-01	6.1547E-01	6.1547E-01
CO2		5.5547E-01	3.8453E-01	3.8453E-01
O2		3.1479E-22	2.1792E-22	2.1792E-22
C	!	0.0000E+00	0.0000E+00	4.7018E-31
TOTAL:		1.4445E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
BCC_A2		mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T	0.0000E+00	9.3635E-03	3.0585E-19
O:Va	!	0.0000E+00	9.9064E-01	3.6219E-13
TOTAL:		0.0000E+00	1.0000E+00	3.7256E-13
FCC_A1		mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T	0.0000E+00	1.6439E-05	5.9541E-18
O:Va	!	0.0000E+00	9.9998E-01	3.6219E-13
TOTAL:		0.0000E+00	1.0000E+00	3.6220E-13
C_GRAPHITE		mol		ACTIVITY
		8.5555E+00		1.0000E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3

2.42225E+02	-1.84719E+05	5.68466E+02	-7.37922E+05	1.15352E+02

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:
 O 1.0000E+00

 C 9.3635E-03
 Va 9.9064E-01

Magnetic properties for BCC_A2:

Curie temperature = -273.15 C
 Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:
 O 1.0000E+00

 C 1.6439E-05
 Va 9.9998E-01

Magnetic properties for FCC_A1:
 Curie temperature = -273.15 C
 Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:
 GAS BCC_A2 FCC_A1
 C 4.1937E-01 2.7323E-02 1.6439E-05
 O 5.8063E-01 9.7268E-01 9.9998E-01

5 constituents marked with '!' are dormant

Data on 2 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their
 valid
 temperature range

T = 800.00 C
 P = 1.00000E+00 atm
 V = 1.58332E+02 dm3

STREAM CONSTITUENTS AMOUNT/mol
 C_GRAPHITE 1.0000E+01
 O2/GAS/ 1.0000E+00

	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
PHASE: GAS	mol		atm
CO	1.5960E+00	8.8765E-01	8.8765E-01
CO2	2.0201E-01	1.1235E-01	1.1235E-01
O2	1.0777E-20	5.9940E-21	5.9940E-21
C	! 0.0000E+00	0.0000E+00	1.8653E-27
TOTAL:	1.7980E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	6.9455E-03	9.1774E-19
O:Va	! 0.0000E+00	9.9305E-01	2.6825E-12
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.7391E-12
PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	8.8319E-06	2.3691E-17
O:Va	! 0.0000E+00	9.9999E-01	2.6825E-12
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.6825E-12
	mol		ACTIVITY
C_GRAPHITE	8.2020E+00		1.0000E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J

2.45517E+02	-1.00080E+05	6.51444E+02	-7.99178E+05
			1.58332E+02

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:
 O 1.0000E+00

 C 6.9455E-03

Va 9.9305E-01

Magnetic properties for BCC_A2:
Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

O 1.0000E+00

C 8.8319E-06
Va 9.9999E-01

Magnetic properties for FCC_A1:
Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	GAS	BCC_A2	FCC_A1
C	4.7341E-01	2.0411E-02	8.8319E-06
O	5.2659E-01	9.7959E-01	9.9999E-01

5 constituents marked with '!' are dormant

Data on 2 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their valid temperature range

T = 900.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 1.87513E+02 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
C_GRAPHITE	1.0000E+01
O2/GAS/	1.0000E+00

PHASE:	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY	
GAS	mol		atm	
CO	1.8957E+00	9.7323E-01	9.7323E-01	
CO2	5.2138E-02	2.6767E-02	2.6767E-02	
O2	1.2089E-19	6.2065E-20	6.2065E-20	
C	! 0.0000E+00	0.0000E+00	1.7999E-24	
TOTAL:	1.9479E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	
BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY	
O:C	!T 0.0000E+00	5.2760E-03	1.7155E-18	
O:Va	! 0.0000E+00	9.9472E-01	1.1497E-11	
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	1.1681E-11	
FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY	
O:C	!T 0.0000E+00	5.0773E-06	5.8374E-17	
O:Va	! 0.0000E+00	9.9999E-01	1.1497E-11	
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	1.1497E-11	
C_GRAPHITE	mol		ACTIVITY	
C_GRAPHITE	8.0521E+00		1.0000E+00	

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3

2.49373E+02	-4.99370E+04	6.96328E+02	-8.66834E+05	1.87513E+02

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

```

O              1.0000E+00
-----
C              5.2760E-03
Va            9.9472E-01

```

Magnetic properties for BCC_A2:
Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

```

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:
O              1.0000E+00
-----
C              5.0773E-06
Va            9.9999E-01

```

Magnetic properties for FCC_A1:
Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

```

Mole fraction of the system components:
          GAS          BCC_A2          FCC_A1
C          4.9340E-01          1.5581E-02          5.0773E-06
O          5.0660E-01          9.8442E-01          9.9999E-01

```

5 constituents marked with '!' are dormant

Data on 2 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their
valid
temperature range

T = 1000.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 2.07454E+02 dm3

```

STREAM CONSTITUENTS          AMOUNT/mol
C_GRAPHITE                   1.0000E+01
O2/GAS/                       1.0000E+00

```

PHASE:	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
GAS	mol		atm
CO	1.9715E+00	9.9282E-01	9.9282E-01
CO2	1.4257E-02	7.1799E-03	7.1799E-03
O2	7.9573E-19	4.0072E-19	4.0072E-19
C	! 0.0000E+00	0.0000E+00	5.8924E-22
TOTAL:	1.9857E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	4.0887E-03	2.5739E-18
O:Va	! 0.0000E+00	9.9591E-01	3.7197E-11
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	3.7657E-11
PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
O:C	!T 0.0000E+00	3.0822E-06	1.1465E-16
O:Va	! 0.0000E+00	1.0000E+00	3.7197E-11
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	3.7197E-11
	mol		ACTIVITY
C_GRAPHITE	8.0143E+00		1.0000E+00

```

*****
Cp_EQUIL          H_EQUIL          S_EQUIL          G_EQUIL          V_EQUIL
  J.K-1              J              J.K-1              J              dm3
*****

```

2.53492E+02 -1.84105E+04 7.22164E+02 -9.37834E+05 2.07454E+02

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

O	1.0000E+00

C	4.0887E-03
Va	9.9591E-01

Magnetic properties for BCC_A2:

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

O	1.0000E+00

C	3.0822E-06
Va	1.0000E+00

Magnetic properties for FCC_A1:

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	GAS	BCC_A2	FCC_A1
C	4.9821E-01	1.2117E-02	3.0822E-06
O	5.0179E-01	9.8788E-01	1.0000E+00

5 constituents marked with '!' are dormant

Data on 2 constituents marked with 'T' are extrapolated outside their valid temperature range

2. Sistema Fe-C

T = 560.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 0.00000E+00 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Fe	1.7817E+00
C_GRAPHITE	4.1629E-02

	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
PHASE: GAS	mol		atm
C	! 0.0000E+00	1.0000E+00	1.5228E-37
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	1.5228E-37
PHASE: BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:C	3.2448E-05	1.8212E-05	5.6144E-25
Fe:Va	1.7816E+00	9.9998E-01	7.8015E-01
TOTAL:	1.7817E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:C	0.0000E+00	1.2649E-02	8.2470E-05
Fe:Va	0.0000E+00	9.8735E-01	8.4603E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	8.5755E-01
PHASE: CEMENTITE	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe3C	0.0000E+00	1.0000E+00	4.1419E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	4.1419E-01
PHASE: FE4N	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY

```

Fe4C          !  0.0000E+00      1.0000E+00      1.2963E-02
TOTAL:        0.0000E+00      1.0000E+00      1.2963E-02
PHASE: HCP_A3      mol      MOLE FRACTION      ACTIVITY
Fe:C          !  0.0000E+00      8.8820E-04      1.7082E-03
Fe:Va        !  0.0000E+00      9.9911E-01      6.9656E-01
TOTAL:        0.0000E+00      1.0000E+00      6.9687E-01
              mol      ACTIVITY
C_GRAPHITE     4.1531E-02      1.0000E+00
*****
Cp_EQUIL      H_EQUIL      S_EQUIL      G_EQUIL      V_EQUIL
  J.K-1        J          J.K-1        J          dm3
*****
  7.36629E+01  3.04831E+04  1.05075E+02  -5.70604E+04  0.00000E+00

```

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

```

Fe          1.0000E+00
-----
C           1.8212E-05
Va          9.9998E-01

```

Magnetic properties for BCC_A2:

Curie temperature = 769.85 C
Average magnetic moment/atom = 2.2200E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

```

Fe          1.0000E+00
-----
C           1.2649E-02
Va          9.8735E-01

```

Magnetic properties for FCC_A1:

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

Mole fraction of the sublattice constituents in HCP_A3:

```

Fe          1.0000E+00
-----
C           8.8820E-04
Va          9.9911E-01

```

Magnetic properties for HCP_A3:

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	BCC_A2	FCC_A1	CEMENTITE	FE4N	HCP_A3
C	5.4633E-05	1.2491E-02	2.5000E-01	2.0000E-01	4.4390E-04
Fe	9.9995E-01	9.8751E-01	7.5000E-01	8.0000E-01	9.9956E-01

4 constituents marked with '!' are dormant

T = 850.00 C
P = 1.00000E+00 atm
V = 0.00000E+00 dm3

```

STREAM CONSTITUENTS      AMOUNT/mol
Fe                        1.7817E+00
C_GRAPHITE                4.1629E-02

```

	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY	
PHASE: GAS	mol		atm	
C	! 0.0000E+00	1.0000E+00	2.7076E-26	
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.7076E-26	
PHASE: BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY	
Fe:C	0.0000E+00	3.9673E-04	7.0570E-21	
Fe:Va	0.0000E+00	9.9960E-01	9.3126E-01	
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	9.8281E-01	
PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY	
Fe:C	4.1629E-02	2.3365E-02	6.7705E-04	
Fe:Va	1.7400E+00	9.7663E-01	9.7466E-01	
TOTAL:	1.7817E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	
PHASE: CEMENTITE	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY	
Fe3C	0.0000E+00	1.0000E+00	4.0446E-01	
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	4.0446E-01	
PHASE: FE4N	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY	
Fe4C	! 0.0000E+00	1.0000E+00	2.5077E-02	
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	2.5077E-02	
PHASE: HCP_A3	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY	
Fe:C	! 0.0000E+00	5.7414E-03	8.9525E-03	
Fe:Va	! 0.0000E+00	9.9426E-01	7.3809E-01	
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	7.4026E-01	
C_GRAPHITE	mol		ACTIVITY	
	0.0000E+00		4.0092E-01	

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3

6.04869E+01	6.03286E+04	1.35648E+02	-9.20243E+04	0.00000E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

Fe	1.0000E+00

C	3.9673E-04
Va	9.9960E-01

Magnetic properties for BCC_A2:

Curie temperature = 769.85 C
Average magnetic moment/atom = 2.2200E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

Fe	1.0000E+00

C	2.3365E-02
Va	9.7663E-01

Magnetic properties for FCC_A1:

Neel temperature = -206.15 C
Average magnetic moment/atom = 7.0000E-01

Mole fraction of the sublattice constituents in HCP_A3:

Fe	1.0000E+00

C	5.7414E-03
Va	9.9426E-01

Magnetic properties for HCP_A3:

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	BCC_A2	FCC_A1	CEMENTITE	FE4N	HCP_A3
C	1.1888E-03	2.2832E-02	2.5000E-01	2.0000E-01	2.8625E-03
Fe	9.9881E-01	9.7717E-01	7.5000E-01	8.0000E-01	9.9714E-01

4 constituents marked with '!' are dormant

3. Sistema Fe-N

T = 560.00 C
P = 1.00000E+05 atm
V = 6.68439E-03 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Fe	1.7817E+00
N2/GAS/	1.0000E+01

PHASE:	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
GAS	mol		atm
N2	9.7773E+00	1.0000E+00	1.0000E+05
TOTAL:	9.7773E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:N	0.0000E+00	4.6621E-03	5.4911E-08
Fe:Va	0.0000E+00	9.9534E-01	5.3434E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	6.9455E-01
FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:N	0.0000E+00	1.9961E-01	1.4961E-02
Fe:Va	0.0000E+00	8.0039E-01	5.7946E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	8.4148E-01
CEMENTITE	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe3N	0.0000E+00	1.0000E+00	1.1844E-03
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	1.1844E-03
FE4N	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe4N	4.4543E-01	1.0000E+00	1.0000E+00
TOTAL:	4.4543E-01	1.0000E+00	1.0000E+00
HCP_A3	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:N	0.0000E+00	5.6499E-01	5.5875E-01
Fe:Va	0.0000E+00	4.3501E-01	4.7709E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	9.1666E-01

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	dm3
3.71739E+02	1.86597E+05	1.36908E+03	-9.54055E+05	6.68439E-03

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

Fe	1.0000E+00

N	4.6621E-03
Va	9.9534E-01

Magnetic properties for BCC_A2:

Curie temperature = 769.85 C
Average magnetic moment/atom = 2.2200E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

Fe	1.0000E+00

N	1.9961E-01

Va 8.0039E-01

Magnetic properties for FCC_A1:
Neel temperature = -219.52 C
Average magnetic moment/atom = 5.6027E-01

Mole fraction of the sublattice constituents in HCP_A3:
Fe 1.0000E+00

N 5.6499E-01
Va 4.3501E-01

Magnetic properties for HCP_A3:
Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	BCC_A2	FCC_A1	CEMENTITE	FE4N	HCP_A3
N	1.3793E-02	1.6639E-01	2.5000E-01	2.0000E-01	2.2027E-01
Fe	9.8621E-01	8.3361E-01	7.5000E-01	8.0000E-01	7.7973E-01

4. Sistema Fe-N-C

T = 560.00 C
P = 1.00000E+05 atm
V = 6.66385E-03 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Fe	1.7817E+00
C_GRAPHITE	4.1629E-02
N2/GAS/	1.0000E+01

PHASE:	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
GAS	mol		atm
N2	9.7473E+00	1.0000E+00	1.0000E+05
C	! 0.0000E+00	0.0000E+00	8.4186E-38
TOTAL:	9.7473E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: BCC_A2	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:C	0.0000E+00	9.6731E-06	6.4949E-26
Fe:N	0.0000E+00	4.6617E-03	5.4889E-08
Fe:Va	0.0000E+00	9.9533E-01	5.3413E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	6.9430E-01
PHASE: FCC_A1	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:C	0.0000E+00	1.6768E-03	3.1215E-05
Fe:N	0.0000E+00	1.9865E-01	1.4955E-02
Fe:Va	0.0000E+00	7.9968E-01	5.7923E-01
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	8.4257E-01
PHASE: CEMENTITE	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe3C	0.0000E+00	9.8416E-01	7.3486E-02
Fe3N	0.0000E+00	1.5843E-02	1.1830E-03
TOTAL:	0.0000E+00	1.0000E+00	7.4669E-02
PHASE: FE4N	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe4C	4.3064E-04	1.5746E-03	1.5746E-03
Fe4N	2.7305E-01	9.9843E-01	9.9843E-01
TOTAL:	2.7349E-01	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: HCP_A3	mol	MOLE FRACTION	ACTIVITY
Fe:C	8.2397E-02	1.1980E-01	8.6958E-04
Fe:N	4.6488E-01	6.7593E-01	5.5853E-01


```

Fe:Va                1.4048E-01    2.0426E-01    4.7690E-01
TOTAL:               6.8776E-01    1.0000E+00    1.0000E+00
                    mol          ACTIVITY
C_GRAPHITE          ! 0.0000E+00    5.5284E-01
*****
Cp_EQUIL            H_EQUIL            S_EQUIL            G_EQUIL            V_EQUIL
  J.K-1              J              J.K-1              J              dm3
*****
3.72594E+02    1.88385E+05    1.37189E+03    -9.54601E+05    6.66385E-03

```

Mole fraction of the sublattice constituents in BCC_A2:

```

Fe                1.0000E+00
-----
C                 9.6731E-06
N                 4.6617E-03
Va                9.9533E-01

```

Magnetic properties for BCC_A2:

Curie temperature = 769.85 C
Average magnetic moment/atom = 2.2200E+00

Mole fraction of the sublattice constituents in FCC_A1:

```

Fe                1.0000E+00
-----
C                 1.6768E-03
N                 1.9865E-01
Va                7.9968E-01

```

Magnetic properties for FCC_A1:

Neel temperature = -219.46 C
Average magnetic moment/atom = 5.6095E-01

Mole fraction of the sublattice constituents in HCP_A3:

```

Fe                1.0000E+00
-----
C                 1.1980E-01
N                 6.7593E-01
Va                2.0426E-01

```

Magnetic properties for HCP_A3:

Curie temperature = -273.15 C
Average magnetic moment/atom = 0.0000E+00

Mole fraction of the system components:

	BCC_A2	FCC_A1	CEMENTITE	FE4N	HCP_A3
C	2.8618E-05	1.3969E-03	2.4604E-01	3.1493E-04	4.2853E-02
N	1.3792E-02	1.6549E-01	3.9607E-03	1.9969E-01	2.4177E-01
Fe	9.8618E-01	8.3311E-01	7.5000E-01	8.0000E-01	7.1537E-01

2 constituents marked with '!' are dormant

ANEXO 8

CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS

Ferramenta: ChemCalc v.1.0

Tabela de resultados

1. Sistema C-O

Stream	
Constituents	Amount/mol
CO	1.00E-09
CO2	1.00E-09
O2	1.00E+00
Components	Amount/mol
C	1.00E+01
O	2.00E+00

T/K	6.73E+02	4
P/atm	1.00E+00	
Vol/dm3	5.55E+01	

	Equil		
Phase:GAS	Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
CO	8.69E-03	8.65E-03	8.65E-03
CO2	9.96E-01	9.91E-01	9.91E-01
O2	2.10E-31	2.09E-31	2.09E-31
Total:	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00

	Equil		
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
C_GRA	8.99E+00	1.00E+00	1.00E+00

Total: 8.99E+00 8.99E+00 0.00E+00

Cp_Equil.(J/K) H_Equil.(J) S_Equil.(J/K) G_Equil.(J) Vol_Equil.(dm3)
 2.12E+02 -3.29E+05 3.98E+02 -5.98E+05 5.55E+01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	1.00E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.00E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream	Amount/mol
Constituents	
CO	1.00E-09
CO2	1.00E-09
O2	1.00E+00
Components	
C	1.00E+01
O	2.00E+00

T/K 7.73E+02 4
 P/atm 1.00E+00
 Vol/dm3 6.55E+01

Phase:GAS	Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
CO	6.40E-02	6.20E-02	6.20E-02
CO2	9.68E-01	9.38E-01	9.38E-01
O2	1.84E-27	1.78E-27	1.78E-27
Total:	1.03E+00	1.00E+00	1.00E+00

Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Phase:Graphite	Equil	Mole Fraction	Activity
----------------	-------	---------------	----------

	Amount/mol		
C_GRA	8.97E+00	1.00E+00	1.00E+00
Total:	8.97E+00	8.97E+00	0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
2.26E+02	-3.03E+05	4.34E+02	-6.39E+05	6.55E+01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	1.03E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.97E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream	
Constituents	Amount/mol
CO	1.00E-09
CO2	1.00E-09
O2	1.00E+00
Components	Amount/mol
C	1.00E+01
O	2.00E+00

T/K	8.73E+02	4
P/atm	1.00E+00	
Vol/dm3	8.22E+01	

	Equil		
Phase:GAS	Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
CO	2.94E-01	2.56E-01	2.56E-01
CO2	8.53E-01	7.44E-01	7.44E-01
O2	1.82E-24	1.59E-24	1.59E-24
Total:	1.15E+00	1.00E+00	1.00E+00

	Equil		
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil		
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction	Activity

Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:Graphite Amount/mol Mole Fraction Activity
 C_GRA 8.85E+00 1.00E+00 1.00E+00
 Total: 8.85E+00 8.85E+00 0.00E+00

Cp_Equil.(J/K) H_Equil.(J) S_Equil.(J/K) G_Equil.(J) Vol_Equil.(dm3)
 2.36E+02 -2.60E+05 4.82E+02 -6.85E+05 8.22E+01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	1.15E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.85E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream
 Constituents Amount/mol
 CO 1.00E-09
 CO2 1.00E-09
 O2 1.00E+00
 Components Amount/mol
 C 1.00E+01
 O 2.00E+00

T/K 9.73E+02 4
 P/atm 1.00E+00
 Vol/dm3 1.16E+02

Equil
 Phase:GAS Amount/mol Mole Fraction Fugacity/atm
 CO 8.94E-01 6.18E-01 6.18E-01
 CO2 5.53E-01 3.82E-01 3.82E-01
 O2 3.14E-22 2.17E-22 2.17E-22
 Total: 1.45E+00 1.00E+00 1.00E+00

Equil
 Phase:BCC_A2 Amount/mol Mole Fraction Activity
 Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:FCC_A1 Amount/mol Mole Fraction Activity
 Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:HCP_A3 Amount/mol Mole Fraction Activity
 Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:Cementite Amount/mol Mole Fraction Activity
 Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil			
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Equil			
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
C_GRA	8.55E+00	1.00E+00	1.00E+00
Total:	8.55E+00	8.55E+00	0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
2.42E+02	-1.84E+05	5.61E+02	-7.38E+05	1.16E+02

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	1.45E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.55E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream	Amount/mol
Constituents	
CO	1.00E-09
CO2	1.00E-09
O2	1.00E+00
Components	Amount/mol
C	1.00E+01
O	2.00E+00

T/K	1.07E+03	4
P/atm	1.00E+00	
Vol/dm3	1.58E+02	

Equil			
Phase:GAS	Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
CO	1.60E+00	8.89E-01	8.89E-01
CO2	2.00E-01	1.11E-01	1.11E-01
O2	1.07E-20	5.94E-21	5.94E-21
Total:	1.80E+00	1.00E+00	1.00E+00

Equil			
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Equil			
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Equil			
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Equil			
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

	Equil			
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction	Activity	
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

	Equil			
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity	
C_GRA	8.20E+00	1.00E+00	1.00E+00	
Total:	8.20E+00	8.20E+00	0.00E+00	

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
2.45E+02	-9.97E+04	6.47E+02	-7.99E+05	1.58E+02

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	1.80E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.20E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream	
Constituents	Amount/mol
CO	1.00E-09
CO2	1.00E-09
O2	1.00E+00
Components	Amount/mol
C	1.00E+01
O	2.00E+00

T/K	1.17E+03	4
P/atm	1.00E+00	
Vol/dm3	1.88E+02	

	Equil			
Phase:GAS	Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm	
CO	1.90E+00	9.74E-01	9.74E-01	
CO2	5.15E-02	2.64E-02	2.64E-02	
O2	1.20E-19	6.13E-20	6.13E-20	
Total:	1.95E+00	1.00E+00	1.00E+00	

	Equil			
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction	Activity	
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

	Equil			
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction	Activity	
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

	Equil			
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction	Activity	
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

	Equil			
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity	

Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
Phase:FE4N Amount/mol Mole Fraction Activity
Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
Phase:Graphite Amount/mol Mole Fraction Activity
C_GRA 8.05E+00 1.00E+00 1.00E+00
Total: 8.05E+00 8.05E+00 0.00E+00

Cp_Equil.(J/K) H_Equil.(J) S_Equil.(J/K) G_Equil.(J) Vol_Equil.(dm3)
2.49E+02 -4.98E+04 6.95E+02 -8.67E+05 1.88E+02

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	1.95E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.05E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream
Constituents Amount/mol
CO 1.00E-09
CO2 1.00E-09
O2 1.00E+00
Components Amount/mol
C 1.00E+01
O 2.00E+00

T/K 1.27E+03 4
P/atm 1.00E+00
Vol/dm3 2.07E+02

Equil
Phase:GAS Amount/mol Mole Fraction Fugacity/atm
CO 1.97E+00 9.93E-01 9.93E-01
CO2 1.41E-02 7.08E-03 7.08E-03
O2 7.86E-19 3.96E-19 3.96E-19
Total: 1.99E+00 1.00E+00 1.00E+00

Equil
Phase:BCC_A2 Amount/mol Mole Fraction Activity
Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
Phase:FCC_A1 Amount/mol Mole Fraction Activity
Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil
Phase:HCP_A3 Amount/mol Mole Fraction Activity
Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Equil			
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Equil			
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
Total:	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Equil			
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction	Activity
C_GRA	8.01E+00	1.00E+00	1.00E+00
Total:	8.01E+00	8.01E+00	0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
2.53E+02	-1.84E+04	7.22E+02	-9.38E+05	2.07E+02

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
C	1.99E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.01E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

2. Sistema Fe-C

Stream	
Constituents	Amount/mol
Components	Amount/mol
C	4.16E-02
Fe	1.78E+00

T/K	833.15	6
P/atm	1	
Vol/dm3	0	

Equil		
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction
Fe:C	3.24E-05	1.82E-05
Fe:Va	1.78E+00	1.00E+00
Total:	1.78E+00	1.00E+00

Equil		
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction
Fe:C	8.97E-25	5.07E-02
Fe:Va	1.68E-23	9.49E-01
Total:	1.77E-23	1.00E+00

Equil		
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

	Equil	
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction
Fe3C	5.21E-35	1.00E+00
Total:	5.21E-35	1.00E+00

	Equil	
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

	Equil	
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction
C_GRA	4.15E-02	1.00E+00
Total:	4.15E-02	1.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
7.37E+01	3.05E+04	1.05E+02	-5.71E+04	0.00E+00

Mole fraction of	Fe	C	N	Va
BCC_A2	1.00E+00	1.82E-05	0.00E+00	1.00E+00
FCC_A1	1.00E+00	5.07E-02	0.00E+00	9.49E-01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	1.00E+00	9.92E-24	0.00E+00	8.77E-35	0.00E+00	0.00E+00
C	0.00E+00	2.34E-03	2.16E-23	0.00E+00	1.25E-33	0.00E+00	9.98E-01
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Stream	
Constituents	Amount/mol
Components	Amount/mol
C	4.16E-02
Fe	1.78E+00

T/K	1123.15	5
P/atm	1	
Vol/dm3	0	

	Equil	
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction
Fe:C	3.17E-21	2.22E-03
Fe:Va	1.42E-18	9.98E-01
Total:	1.42E-18	1.00E+00

	Equil	
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction
Fe:C	4.16E-02	2.34E-02
Fe:Va	1.74E+00	9.77E-01
Total:	1.78E+00	1.00E+00

	Equil	
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Equil		
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction
Fe3C	2.84E-37	1.00E+00
Total:	2.84E-37	1.00E+00

Equil		
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Equil		
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
6.05E+01	6.17E+04	1.34E+02	-9.20E+04	0.00E+00

Mole fraction of	Fe	C	N	Va
BCC_A2	1.00E+00	2.22E-03	0.00E+00	9.98E-01
FCC_A1	1.00E+00	2.34E-02	0.00E+00	9.77E-01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	7.99E-19	1.00E+00	0.00E+00	4.77E-37	0.00E+00	0.00E+00
C	0.00E+00	2.28E-19	1.00E+00	0.00E+00	6.81E-36	0.00E+00	0.00E+00
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
O	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

3. Sistema Fe-N

Stream	
Constituents	Amount/mol
N2	1.00E+01
Components	
Components	Amount/mol
N	2.00E+01
Fe	1.78E+00

T/K	833.15	8
P/atm	100000	
Vol/dm3	668.44	

Equil			
Phase:GAS	Amount/mol	Mole Fraction	Fugacity/atm
N2	9.78E+00	1.00E+00	1.00E+00
Total:	9.78E+00	1.00E+00	1.00E+00

Equil		
Phase:BCC_A2	Amount/mol	Mole Fraction
Fe:N	6.81E-32	3.78E-02
Fe:Va	1.74E-30	9.62E-01
Total:	1.80E-30	1.00E+00

Equil		
Phase:FCC_A1	Amount/mol	Mole Fraction
Fe:N	1.62E-08	2.20E-01
Fe:Va	5.75E-08	7.80E-01
Total:	7.38E-08	1.00E+00

Equil		
Phase:HCP_A3	Amount/mol	Mole Fraction
Fe:N	3.89E-04	5.36E-01
Fe:Va	3.37E-04	4.64E-01
Total:	7.26E-04	1.00E+00

Equil		
Phase:Cementite	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Equil		
Phase:FE4N	Amount/mol	Mole Fraction
Fe4N	4.45E-01	1.00E+00
Total:	4.45E-01	1.00E+00

Equil		
Phase:Graphite	Amount/mol	Mole Fraction
Total:	0.00E+00	0.00E+00

Cp_Equil.(J/K)	H_Equil.(J)	S_Equil.(J/K)	G_Equil.(J)	Vol_Equil.(dm3)
3.72E+02	1.87E+05	1.37E+03	-9.55E+05	6.68E-03

Mole fraction of	Fe	C	N	Va
BCC_A2	1.00E+00	0.00E+00	3.78E-02	9.62E-01
FCC_A1	1.00E+00	0.00E+00	2.20E-01	7.80E-01
HCP_A3	1.00E+00	0.00E+00	5.36E-01	4.64E-01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	1.01E-30	4.14E-08	4.07E-04	0.00E+00	1.00E+00	0.00E+00
C	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	9.78E-01	1.02E-32	8.12E-10	9.73E-06	0.00E+00	2.23E-02	0.00E+00
O	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

4. Sistema Fe-N-C

Stream	
Constituents	Amount/mol
N2	1.00E+01
Components	Amount/mol
N	2.00E+01
C	4.16E-02
Fe	1.78E+00
T/K	8.33E+02 14

P/atm 1.00E+05
 Vol/dm3 6.68E+02

Equil
 Phase:GAS Amount/mol Mole Fraction Fugacity/atm
 N2 9.77E+00 1.00E+00 1.00E+00
 Total: 9.77E+00 1.00E+00 1.00E+00

Equil
 Phase:BCC_A2 Amount/mol Mole Fraction Activity
 Fe:C 9.13E-18 1.28E-04 4.52E+00
 Fe:N 2.83E-15 3.96E-02 3.59E+00
 Fe:Va 6.87E-14 9.60E-01 1.00E+00
 Total: 7.15E-14 1.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:FCC_A1 Amount/mol Mole Fraction Activity
 Fe:C 2.03E-07 3.97E-03 4.27E+01
 Fe:N 1.13E-05 2.20E-01 3.88E+00
 Fe:Va 3.97E-05 7.76E-01 1.00E+00
 Total: 5.11E-05 1.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:HCP_A3 Amount/mol Mole Fraction Activity
 Fe:C 4.48E-02 1.51E-01 8.58E-01
 Fe:N 2.07E-01 6.95E-01 5.07E-05
 Fe:Va 4.59E-02 1.54E-01 1.00E+00
 Total: 2.97E-01 1.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:Cementite Amount/mol Mole Fraction Activity
 Fe3C 9.43E-14 7.36E-01 Not Calculated
 Fe3N 3.39E-14 2.64E-01 Not Calculated
 Total: 1.28E-13 1.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:FE4N Amount/mol Mole Fraction Activity
 Fe4C 1.93E-02 5.19E-02 Not Calculated
 Fe4N 3.52E-01 9.48E-01 Not Calculated
 Total: 3.71E-01 1.00E+00 0.00E+00

Equil
 Phase:Graphite Amount/mol Mole Fraction Activity
 Total: 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

Cp_Equil.(J/K) H_Equil.(J) S_Equil.(J/K) G_Equil.(J) Vol_Equil.(dm3)
 3.73E+02 1.91E+05 1.37E+03 -9.56E+05 6.68E-03

Mole fraction of Fe C N Va
 BCC_A2 1.00E+00 1.28E-04 3.96E-02 9.60E-01
 FCC_A1 1.00E+00 3.97E-03 2.20E-01 7.76E-01
 HCP_A3 1.00E+00 1.51E-01 6.95E-01 1.54E-01

Mole fraction of	Gas	BCC_A2	FCC_A1	HCP_A3	Cementite	FE4N	C_GRA
Fe	0.00E+00	4.02E-14	2.87E-05	1.67E-01	2.16E-13	8.33E-01	0.00E+00
C	0.00E+00	6.58E-16	4.88E-06	5.38E-01	2.27E-12	4.62E-01	0.00E+00
H	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
N	9.77E-01	4.25E-16	5.63E-07	5.17E-03	1.69E-15	1.76E-02	0.00E+00
O	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACTON, F. S. Numerical Methods That Work. Washington: Mathematical Association of America, 1990.

ANSARA, I.; SUNDMAN, B. Calculation of the magnetic contribution for intermetallic compounds : Calphad, v. 24, nr. 2, p. 181-182, 2000.

ANSARA, I.; SUNDMAN, B.; WILLEMIN, P. Thermodynamic modeling of ordered phases in the Ni---Al system : Acta Metallurgica, v. 36, nr. 4, p. 977-982, 1988.

ANDERSSON, J. O.; GUILLERMET, A. F.; HILLERT, M.; JANSSON, B.; SUNDMAN, B. A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers: Acta Metallurgica, v. 34, nr. 3, p. 437-445, 1986.

BALE, C. W. ; CHARTRAND, P. ; DEGTEROV, S. A. ; ERIKSSON, G. ; HACK, K. ; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J. ; PELTON, A. D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases: Calphad, v. 26, nr. 2, p. 189-228, 2002.

BARIN; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer Verlag, 1977.

BRUTTI, S.; BENCIVENNI, L.; BARBAROSSA, V.; SAU, S.; MARIA G. Gas phase dissociation of H₂SO₄: A computational study: Chemical Thermodynamics, v. 38, nr. 11, p. 1292-1300, 2006.

B. SUNDMAN. User Aspects of Phase Diagrams. London: Ed. F.H. Hayes, Institute of Metals, p. 130-139, 1991.

B. SUNDMAN, Thermo-Calc Newsletter, Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology, nr. 18, 1995.

CAMPBELL, C. E.; BOETTINGER, W. J.; KATTNER, U. R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys: Acta Materialia, v. 50, nr. 4, p. 775-792, 2002.

CARNAHAN, B.; LUTHER, H. A.; WILKES, J. O. Applied Numerical Methods. New York: Wiley, 1969.

CHEN, E. B.; WANG, S. J.; DONG, Y. C.; WU, B. G; ZHOU, Y. Thermodynamic Properties of Fe-C-N and Fe-C-B-N Melts: Iron and Steel Research, International, v. 14, nr. 1, p. 21-24, 2007.

COSTA E SILVA, A. An overview of the use of CALPHAD methods in steelmaking: Mining and Metallurgy, v. B(1), nr. 35, p. 85-112, 1999.

COSTA E SILVA, A. Representação de dados termodinâmicos de soluções em siderurgia. CONGRESSO ANUAL DA ABM. 1996. Porto Alegre: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, SP.

- COSTA E SILVA, A.; ÅGREN, J.; CLAVAGUERA-MORA, M. T.; DJUROVIC, D.; GOMEZ-ACEBO, T.; LEE, B. J.; LIU, Z. K.; MIODOWNIK, P.; SEIFERT, H. J. Applications of computational thermodynamics - the extension from phase equilibrium to phase transformations and other properties: Calphad, v. 31, nr.1, p. 53-74, 2007.
- DAHLQUIST, G; BJORCK, A. Numerical Methods. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
- DARKEN, LAWRENCE S. Physical Chemistry of Metals. New York: McGraw-Hill, 1953.
- DEMIDOVICH, B. P.; MARON, I. A.: Cálculo Numérico Fundamental. Madrid: Ed. Paraninfo, 1977. Trad. Miguel Molinas Calvo, 1977.
- DINSDALE, A.T.; GREER A.L. Thermodynamic modelling of growth-restriction effects in aluminium alloys: Acta Materialia, v. 53, nr. 5, p. 1323-1334, 2005.
- DINSDALE, A. T. SGTE data for pure elements: Calphad, v. 15, nr. 4, p. 317-425, 1991.
- ENGSTROM, A.; MORRAL, J. E.; AOGREN J. Computer simulations of Ni-Cr-Al multiphase diffusion couples: Acta Materialia, v. 45, nr. 3, p. 1189 -1199, 1997.
- ERIKSSON, G.; HACK, K. ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria: Metallurgical Transaction B, nr. 21, p. 1013-1023, 1990.

FORSYTHE, G. E.; MOLER, C.B. Computer Solution of Linear Algebraic Systems. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967.

FANG, Z.; ZHANG, Q. A new model for predicting thermodynamic properties of ternary metallic solution from binary components: Chemical Thermodynamics, v. 38, nr. 8, p. 1079-1083, 2006.

FAST, J. D. Interaction of Metals and Gases - Thermodynamics and Phase Relations. Eindhoven: Philips Technical Library, Vol. 1, 1965.

FETZER, R. S; ANDERSSON, D.; CHEVALIER, P.Y.; ELENO, L.; FABRICHNAYA, O.; KATTNER, U.R.; SUNDMAN, B.; WANG, C.; WATSON, C.; ZABDYR, L. et al. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion: Calphad, v. 31, nr.1, p. 38-52, 2007.

FORSYTHE, G. E.; MOLER, C. B. Computer Solution of Linear Algebraic Systems. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967.

GASKELL, D. R. Introduction to Metallurgical Thermodynamics. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1973.

GHERIBI, A. E.; ROGEZ, J.; MATHIEU, J. C. Magnetic contribution to the Gibbs energy of elements versus temperature and pressure: Physics and Chemistry of Solids, v. 67, nr. 8, p. 1719-1723, 2006.

GILL, P. E.; MURRAY, W.; WRIGHT, M. H. Numerical Linear Algebra and Optimization. Redwood City: Addison -Wesley, 1991.

GOLUB G. H.; VAN LOAN, C. F. Matrix Computations. Baltimore: Johns Hopkins, University Press, 1989.

GRESSMANN, T.; NIKOLUSSI, M.; LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E.J.;
HOFFMANN, F. Formation of massive cementite layers on iron by ferritic carburising in the additional presence of ammonia: Scripta Materialia, v. 55, nr. 8, p. 723-726, 2006.

GTT ChemSage Handbook (version 4.0.1). GTT Technologies, Herzogenrath, Germany, 1998.

HACK, K. The SGTE casebook: Thermodynamics at work: Materials Characterization, v. 37, nr. 4, p. 237-238, 1996.

HALLSTEDT, B.; DUPIN, N.; HILLERT, M.; HÖGLUND, L.; LUKAS, H. L.; CHUSTER, J. C., SOLAK, N. Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion: Calphad, v. 31, nr. 1, p. 28-37, 2007.

HENRICI, P. Applied and Computational Complex Analysis. New York: Wiley, 1974.

- HILLERT, M. Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams: Physica, v. 103B, p. 31-40, 1981.
- HILLERT, M. Partial Gibbs Energies from Redlich-Kister polynomials: Thermochemica Acta, v. 129, p. 71-75, 1988.
- HILLERT, M. The compound energy formalism: Alloys and Compounds, v. 3, nr. 20, p.161-176, 2001.
- HILLERT, M.; ÅGREN J. Extremum principles for irreversible processes: Acta Materialia, v. 54, nr. 8, p. 2063-2066, 2006.
- HOUSEHOLDER, A.S. The Numerical Treatment of a Single Nonlinear Equation. New York, McGraw-Hill, 1970.
- ISAACSON, E.; KELLER, H. B. Analysis of Numerical Methods. New York: Wiley, 1968.
- JOHNSON, L. W.; RIESS, R. D. Numerical Analysis. Massachusetts: Addison-Wesley, Reading, 1982.
- KAPTAY, G. A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases: Calphad, v. 28, nr. 2, p.115-124, 2004.

- KISELEV, S. B.; ELY, J. F. A new analytical formulation for the generalized corresponding states model for thermodynamic and surface properties in pure fluids: Chemical Engineering Science, v. 61, nr. 15, p. 5107-5113, 2006.
- KLOUČEK, P.; REYNOLDS, D. R. On the modeling and computations of nonlinear thermodynamics in SMA wires: Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, v. 196, nr. 1-3, p. 180-191, 2006.
- KÖNIGSBERGER, E.; ERIKSSON, G.; OATES, W. A. Optimisation of the thermodynamic properties of the Ti-H and Zr-H systems: Journal of Alloys and Compounds, v. 299, nr. 1-2, p. 148-152, 2000.
- KANG, Y. B.; KIM, H. S.; ZHANG, J.; GEON LEE, H. Practical application of thermodynamics to inclusions engineering in steel: Physics and Chemistry of Solids, v. 66, nr. 2-4, p. 219-225, 2005.
- KATTNER, U. R.; BOETTINGER, W. J. Thermodynamic calculation of the ternary Ti--Al--Nb system: Materials Science and Engineering A, v. 152, nr. 1-2, p. 9-17, 1992.
- KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C.B.; SPENCER, P.J. Materials Thermochemistry. Oxford: Pergamon Press. 1993.
- KUSOFFSKY, A.; DUPIN, N.; SUNDMAN, B. On the compound energy formalism applied to fcc ordering: Calphad, v. 25, nr. 4, p. 549-565, 2001.
- LIN, P. L.; PELTON, A. D.; BALE, C. W.; THOMPSON, W. T. An interactive computer program for calculating ternary phase diagrams: Calphad, v. 4, nr. 1, p. 47-60, 1980.

- MALDZINSKI L.; PRZYLECKI Z.; KUNZE L. Equilibrium Between NH₃/H₂ and Nitrogen in Phase of Iron-Nitrogen System: Steel Research, v. 12, p. 645-649, 1986.
- MATOVIC, M.; VAN MILTENBURG, J. C.; OONK, H. A. J.; LOS, J. H. Kinetic approach to the determination of the phase diagram of a solid solution: Calphad, v. 30, nr. 2, p. 209-215, 2006.
- MITTEMEIJER, E. J.; Slicke, J.T. Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburizing atmospheres: Surface Engineering, v. 12, nr.2, p.152-162, 1996.
- MIJIRITSKI, A.V. Structure of Surfaces and Bulk Phases Formed During Gas-Metal Interactions. Moscow: Univ. Groningen, 1973.
- ORTEGA, J.; RHEINBOLDT, W. Iterative Solution of Nonlinear Equations in Several Variables. New York : Academic Press, 1970.
- OSTROWSKI, A. M. Iterative solution of linear systems of functional equations: Mathematical Analysis and Applications, v. 2, nr. 3, p. 351-369, 1961.
- PELTON, A. D.; BALE, C. W. Computational techniques for the treatment of thermodynamic data in multicomponent systems and the calculation of phase equilibria: Calphad, v. 1, nr. 3, p. 253-273, 1977.
- PREDEL, B.: Phase Equilibria: crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. Berlin: Madelung, Landolt-Börnstein, Springer, 1991.

- QUESTED, T.E.; DINSDALE, A.T.; GREER, A.L. Thermodynamic modelling of growth-restriction effects in aluminium alloys: Acta Materialia, v. 53, nr. 5, p. 1323-1334, 2005.
- RAO, Y. K. A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria: Metallurgical Transaction B, v. 21B, p.1013-1023, 1990.
- RALSTON, A.; RABINOWITZ, P.: A First Course in Numerical Analysis. New York: McGraw-Hill, 1978.
- RICE, J. R. Numerical Methods Software and Analysis. USA: McGraw-Hill Book Company, 1983.
- ROY, D.; BHATTACHARYA, R. Prediction of unknown terms of a sequence and its application to some physical problems: Annals of Physics, v. 321, nr. 6, p. 1483-1523, 2006.
- ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metallurgy. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1974.
- SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P.; DINSDALE, A. T. Metastable lattice stabilities for the elements: Calphad, v. 12, nr. 4, p. 351-374, 1988.

SCHAFFERNAK, B. C.; CERJAK, H. H. Design of improved heat resistant materials by use of computational thermodynamics: Calphad, v. 25, nr. 2, p. 241-251, 2001.

SCHEID, F. Análise Numérica. Portugal: McGraw-Hill, 1991.

SCHMID-FETZER, R.; ANDERSSON, D. ; CHEVALIER, P.Y.; ELENO, L.;
FABRICHNAYA, O. ; KATTNER, U.R.; SUNDMAN, B.; WANG, C. ; WATSON,
A.; ZABDYR, L. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion: Calphad, v. 31, nr.1, p. 38-52, 2007.

SCHMID-FETZER, R.; ANDERSSON, D.; CHEVALIER, P.Y.; ELENO, L.;
FABRICHNAYA, O.; KATTNER, U.R.; SUNDMAN, B.; WANG, C.; WATSON, A.;
ZABDYR, L. ET AL. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion: Calphad, v. 31, nr. 1, p. 38-52, 2007.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. New York: McGraw-Hill Companies Inc., 1996.

SOMERS, M. A. J. ; KOOI, B. J.; MALDZINSKI, L. ; MITTEMEIJER, E. J. ; VAN DER HORST, A. A.; VAN DER KRAAN, A. M.; VAN DER PERS, N. M.
Thermodynamics and long-range order of interstitials in an h.c.p. lattice: Nitrogen in ϵ - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$:Acta Materialia, v. 45, nr. 5, p. 2013-2025, 1997.

STOER, J.; BULIRSCH, R. Introduction to Numerical Analysis. New York: Springer-Verlag, 1980.

- SUNDMAN, B.; JANSSON, B. e ANDERSSON, J.O. 1985. The Thermo-Calc databank system: CALPHAD, v. 9: p. 153-190, 1985.
- TAYLOR, J. R.; DINSDALE, A. T.; HILLERT, M.; SELLEBY, M. A Critical Assessment of Tnermodynamic and Phase Diagram Data for the Al-O System : Calphad, v. 16, nr. 2, p. 173-179, 1992.
- THOMPSON, W. T.; PELTON, A. D.; BALE, C. W. Extension to solgasmix for interactive calculations with the F*A*C*T thermodynamic database: Calphad, v. 7, nr. 2, p. 113-123, 1983.
- WANG, Y.; CURTAROLO, S.; JIANG, C.; ARROYAVE, R.; WANG, T.; CEDER, G.; CHEN, L. Q.; LIU, Z. K. Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability : Calphad, v. 28, nr. 1, p. 79-90, 2004.
- WARN, J. R. W.; PETERS, A. P. H. Concise Chemical Thermodynamics. London: Chapman & Hall, , 1996.
- WESTLAKE, J. R. A Handbook of Numerical Matrix Inversion and Solution of Linear Equations. New York: Wiley, 1968.
- WILKINSON, J. H. The Algebraic Eigenvalue Problem. New York : Oxford University Press, 1965.
- WILKINSON, J. H.; REINSCH, C. Handbook for Automatic Computation. New York: Springer-Verlag, 1971.