



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

MODELAGEM TERMODINÂMICA APLICADA NO ESTUDO DE INCLUSÕES E LINGOTABILIDADE DE AÇOS

Graziela Cestari da S. Grando¹, Wagner Viana Bielefeldt², Rafael S. Sicorski³, Argimiro Resende Secchi⁴, Antônio Cezar Faria Vilela⁵

^{1,4}Laboratório de Simulação/LASIM-GIMSCOP - PPGEQ/UFRGS

^{2,5}Laboratório de Siderurgia/LaSid - UFRGS

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: graziela.grando@gerdau.com.br; wgner@ct.ufrgs.br; sicorski@ct.ufrgs.br; arge@enq.ufrgs.br; vilela@ufrgs.br

Resumo

O aumento da competitividade no mercado siderúrgico impulsiona a busca da produção de aços cada vez mais limpos. As inclusões presentes no aço, formadas durante o seu processo podem indesejavelmente modificar propriedades mecânicas do produto final. Desta forma, o controle da quantidade em massa, distribuição, composição química e fases formadas das inclusões é de grande importância para se obter um produto com a qualidade e as propriedades desejadas. A termodinâmica é uma importante ferramenta, amplamente utilizada, para se obter informações quanto aos equilíbrios envolvidos durante o refino do aço. Desta forma, a termodinâmica proporciona um maior conhecimento dos fenômenos envolvidos neste processo, o que resulta em um melhor suporte para a otimização do mesmo. Este trabalho mostra diferentes aplicações e abordagens da modelagem termodinâmica na indústria siderúrgica. É apresentada uma análise comparativa da estrutura e dos resultados de modelos já desenvolvidos. Também são comentadas a utilização e vantagens de modelos termodinâmicos acoplados a modelos fluidodinâmicos.

Palavras Chaves: Aços, inclusões não-metálicas, modelos e termodinâmica.

1. Introdução

A disputa entre mercados é amplificada pelo acelerado crescimento da tecnologia. A globalização e a facilidade do acesso a informações disseminam constantemente em pequenas e grandes empresas as melhores práticas adotadas no ambiente industrial. O atual cenário econômico deixa clara a necessidade das empresas se adequarem a este novo ambiente extremamente dinâmico, resultante da globalização e dos constantes avanços tecnológicos.

Os efeitos desta realidade são refletidos na alta exigência do mercado quanto à qualidade dos produtos. Na indústria metalúrgica a qualidade do produto está diretamente relacionada com as inclusões não metálicas formadas durante o seu processamento. O aço é o segundo material mais consumido, depois do concreto [1] e a presença de inclusões pode modificar indesejavelmente as suas propriedades mecânicas. Mesmo com todas as melhorias de processo hoje disponíveis é quase impossível obter um aço livre de inclusões [2]. A chave para se obter produtos cada vez mais limpos está no controle da quantidade em massa,



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

distribuição, composição química e as fases formadas das inclusões.

A modelagem termodinâmica tem sido uma importante ferramenta utilizada para ampliar o conhecimento do equilíbrio entre as fases (metal, escória e inclusões) o qual é fundamental para o projeto e controle dos resultados dos processos metalúrgicos. A otimização destes processos é possibilitada pelo desenvolvimento de modelos capazes de prever a composição química das inclusões dependente das condições de processo. Desta maneira, contribui para a obtenção de produtos de maior qualidade e processos de maior rentabilidade.

Este trabalho tem como objetivo apresentar diferentes aplicações e abordagens da modelagem termodinâmica na indústria siderúrgica. O foco será no sistema aço líquido/inclusões não-metálicas. É feita uma análise comparativa da estrutura e dos resultados de modelos já desenvolvidos. Também são comentadas a utilização e vantagens de modelos termodinâmicos acoplados a modelos fluidodinâmicos.

2. Termodinâmica computacional aplicada ao estudo do sistema aço/inclusões

Deve-se ter a compreensão que diferentes modelos termodinâmicos podem ser utilizados dependendo do sistema em estudo e de suas limitações. Nos últimos anos, existe um número maior de usuários de programas termodinâmicos. No entanto, grande parte dos usuários tem dificuldades no uso desses programas. Segundo Silva et al. [3] o problema reside no fato de que, em muitos casos, a formulação dos problemas não é feita de forma correta. Parte das dificuldades é a falta de entendimento dos conceitos termodinâmicos que envolvem os problemas de interesse. Se isso é verdade, a melhor rota para se obter a melhor utilização dos programas termodinâmicos computacionais é o foco no treinamento de usuários potenciais nas áreas de interesse.

Segundo Moraes et al. [4], modelos termodinâmicos computacionais bastante amplos têm sido empregados para avaliar os fenômenos que ocorrem, por exemplo, na interface metal líquido/escória, escória/inclusões e metal líquido/inclusões durante o refino do aço. No processo de produção do aço está envolvido um grande número de reações químicas, especialmente

em relação às interações metal/escória e metal/inclusões. Calcular o equilíbrio químico destas reações é tarefa complexa, por isto programas computacionais que resolvam tais cálculos são poderosas ferramentas. O modelamento de processos por meio de cálculos termodinâmicos torna possível tanto otimizar processos, já conhecidos, como simular novos processos e desenvolvimento de novas ligas. As seções a seguir descrevem, de forma geral, o uso de modelos termodinâmicos para aço líquido e inclusões não-metálicas, programas e banco de dados termodinâmicos.

2.1 Bancos de dados e programas termodinâmicos

Qualquer programa termodinâmico computacional deve estar provido de um banco de dados completo e consistente que tenha o máximo de informações sobre o sistema em estudo. Segundo Kowalski et al [5], os principais bancos de dados metalúrgicos acessíveis são:

- Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Austrália;
- Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT), Canadá;
- HSC, (ESM software - EUA);
- MANLABS (Cambridge, Massachusetts), EUA;
- MTDATA (National Physical Laboratory), UK;
- THERDAS (Department of Theoretical Process Metallurgy (LTH), RWTH), Aachen., Alemanha;
- ThermoCalc, Suécia.

Os pacotes comerciais de programas e bancos de dados mais utilizados, segundo Gaye et al [6] são: ThermoCalc, FactSage, MTDATA, GEMINI2 e MPE. Eles têm encontrado muitas aplicações na indústria metalúrgica, de materiais e química. Como pacote não disponível comercialmente, pode-se destacar o programa Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry (CEQCSI) que utiliza em grande parte os modelos termodinâmicos do IRSID para escórias [6]. Cabe destacar ainda que algumas universidades e institutos de pesquisa têm formado consórcios de bancos de dados termoquímicos integrados, ou Integrated Thermochemical Databases (ITD's).

O consórcio mais conhecido é o do Scientific Group Thermochemical Europe (SGTE), que é formado pelos seguintes centros [7]:



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

- Canadá** - ThermFact Group, Montreal.
- França** - Institute National Polytechnique (LTPCM), Grenoble; Association THERMODATA, Grenoble; Arcelor Research, Maizières-lès-Metz.
- Alemanha** - Department of Theoretical Process Metallurgy (LTH), RWTH, Aachen; Max Planck Institut für Metallforschung, PML, Stuttgart; GTT-Technologies, Herzogenrath; Institute for Material and Process in Energy Systems - Research Center Juelich, Juelich.
- Suécia** - Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm; ThermoCalc Software AB, Stockholm.
- Reino Unido** - National Physical Laboratory, Teddington.
- Estados Unidos** - The Spencer Group, Ithaca.

O objetivo principal da formação desses consórcios é a uniformização e unificação dos dados termodinâmicos existentes e dos estudos experimentais para a obtenção de dados ainda não disponíveis.

2.2 Modelo termodinâmico para aço líquido

O Formalismo dos Parâmetros de Interação (FPI) desenvolvido por Wagner [8], tem sido amplamente usado na metalurgia para calcular as atividades/coeficientes de atividade de elementos dissolvidos em aço líquido. Muitos experimentos têm sido conduzidos para avaliar os parâmetros de interação entre elementos metálicos, O, C, S, N, etc, em ferro líquido e são bem documentados na literatura [9-10].

No entanto, o FPI às vezes é falho em reproduzir dados experimentais, especialmente em dois casos: a) em região altamente concentrada e, b) contendo desoxidantes fortes como Al, Ca e Mg, de acordo com Kang et al [11]. Para resolver esses problemas, Bale e Pelton [12], entre outros trabalhos, desenvolveram o Formalismo de Parâmetros de Interação Unificado (FPIU) que modificou o formalismo de Wagner [8]. Além disso, para reproduzir o fenômeno de desoxidação quando desoxidantes fortes são considerados, Jung et al. [13] propuseram o uso de compostos como AlO, CaO, SiO, entre outros, em ferro líquido com o FPIU. Por essa razão, FPIU com compostos, pode ser usado para descrever as propriedades termodinâmicas para o aço líquido, de acordo com Jung et al. [13].

Wagner [8] desenvolveu o FPI utilizado para representar as propriedades termodinâmicas para soluções diluídas, posteriormente adaptado por Pelton e Bale [14] para soluções não diluídas através de uma modificação simples. Esta modificação foi justificada pelo fato de que, segundo a equação de Gibbs-Duhem, o formalismo apresentado por Wagner somente é termodinamicamente consistente se aplicado para soluções considerando diluição infinita, e inconsistente no caso de concentrações finitas. Pelton e Bale [14] apresentam a modificação para parâmetros de interação de primeira ordem e de ordem mais elevada.

Para parâmetros de interação de primeira ordem, considerando um sistema com (N+1) componentes sendo N solutos (N= 1, 2, 3,...N) e um solvente, o formalismo usual é dado por:

$$\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} = \varepsilon_{i1} X_1 + \varepsilon_{i2} X_2 + \varepsilon_{i3} X_3 + \dots + \varepsilon_{iN} X_N$$
$$[i = 1 \dots N] \quad (1)$$

onde X_i é fração molar do componente i, γ_i° é o coeficiente de atividade para diluição infinita ($X_{solv} = 1$) e ε_{ij} representa os parâmetros de interação de primeira ordem e é calculado conforme equação 2:

$$\varepsilon_i = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right)_{X_{solv}=1} \quad (2)$$

Das relações termodinâmicas tem-se que:

$$\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial n_i} = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} \quad (3)$$

Substituindo a equação 1 na equação 4 tem-se:

$$\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji} = \ln \frac{\left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} \right)}{\left(\frac{\gamma_j}{\gamma_j^\circ} \right)} \quad (4)$$

Quando se tem diluição infinita $X_{solv} = 1$

e $\frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} = \frac{\gamma_j}{\gamma_j^\circ} = 1$ logo $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$. No caso geral onde

tem-se concentrações finitas os coeficientes ε_{ij} não podem ser constantes, pois isso levaria a inconsistência termodinâmica, exceto para o caso



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

de diluição infinita. A modificação proposta para resolver o problema da inconsistência termodinâmica implica em adicionar ao formalismo já existente (equação 1) a expressão referente ao coeficiente de atividade do solvente (equação 5). O formalismo modificado está representado na equação 6.

$$\ln \gamma_{\text{solvent}} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \epsilon_{jk} X_j X_k \quad (5)$$

$$\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} = \ln \gamma_{\text{solvent}} + \epsilon_{i1} X_1 + \epsilon_{i2} X_2 + \epsilon_{i3} X_3 + \dots + \epsilon_{iN} X_N \quad (6)$$

A equação 6 pode então ser generalizada para o caso de parâmetros de interação de ordem mais elevada:

$$\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} = \ln \gamma_{\text{solvent}} + \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} X_j + \dots + \sum_{j,K=1}^N \epsilon_{ijK} X_j X_K + \sum_{j,K,l=1}^N \epsilon_{ijKl} X_j X_K X_l + \dots \quad (7)$$

E γ_{solvent} é dado por:

$$\ln \gamma_{\text{solvent}} = -\frac{1}{2} \sum_{j,K=1}^N \epsilon_{iK} X_j X_K - \frac{2}{3} \sum_{j,K,l=1}^N \epsilon_{iKl} X_j X_K X_l - \frac{3}{4} \sum_{j,K,l,m=1}^N \epsilon_{iKlm} X_j X_K X_l X_m - \dots \quad (8)$$

Em trabalho posterior, Bale e Pelton [12] se referem ao modelo modificado, citado anteriormente, como “Formalismo dos Parâmetros de Interação Unificado”. Fazem uma revisão das características do modelo apresentando um novo método independente do caminho de integração para a derivação das equações. Neste trabalho comprovam que o modelo é termodinamicamente consistente para concentrações finitas em sistemas binários, ternários e de multicomponentes.

Jung et al. [13] propõe o chamado modelo associado, onde as espécies dissolvidas M podem se encontrar não associadas (forma atômica) ou associadas na forma M^*O ou M_2^*O . O modelo considera para concentração total de M ou O dissolvidos o somatório das frações molares de cada espécie associada e não-associada. Os átomos

dissolvidos não são distribuídos de forma aleatória, pois existe uma dependência em relação às forças de atração entre eles e, por consequência, existe uma tendência de formarem determinadas moléculas associadas.

Ao considerar o sistema ternário $Fe-M-O$ onde o Fe é o solvente e M o soluto, a solução é composta por átomos não associados M e O assim como moléculas (associadas) tipo M^*O e M_2^*O em menor quantidade. Para este sistema considera o seguinte equilíbrio:

$$\underline{M} + \underline{O} = \underline{M^*O} \\ \Delta g_{\underline{M^*O}}^\circ = RT \ln K_{M^*O} = g_{M^*O}^\circ - g_M^\circ - g_O^\circ \quad (9)$$

$$2\underline{M} + \underline{O} = \underline{M_2^*O} \\ \Delta g_{\underline{M_2^*O}}^\circ = RT \ln K_{M_2^*O} = g_{M_2^*O}^\circ - g_M^\circ - g_O^\circ \quad (10)$$

onde g_i° é a energia livre de Gibbs padrão para diluição infinita.

Considerando uma mistura aleatória de todas as espécies, Jung et al. [13] chega a seguinte expressão para o cálculo da energia livre de Gibbs:

$$G = (n_{Fe} g_{Fe}^\circ + n_M g_M^\circ + n_O g_O^\circ + n_{M^*O} \Delta g_{M^*O}^\circ + n_{M_2^*O} \Delta g_{M_2^*O}^\circ) RT \sum n_i \ln X_i + RT \sum n_i \ln f_i \quad (11)$$

A equação 11 aplica-se para o caso geral, e excelentes resultados foram obtidos por Jung et al. [13] para diversos sistemas considerando

$$f_{\underline{O}} = f_{\underline{M^*O}} = f_{\underline{M_2^*O}} = 1.$$

2.3 Modelo termodinâmico para escórias

Com relação à escória, os modelos termodinâmicos tornam-se extremamente complexos. Oertel e Silva [15] relatam em seu trabalho que, embora as propriedades das soluções metálicas sejam, em geral, definidas pelo solvente e afetadas pelo soluto e o comportamento químico do solvente e do soluto, frequentemente, seja descrito por modelos simples e acessíveis para cálculos automáticos, esse não é o caso das escórias. Atualmente, existem vários modelos que são usados para descrever as propriedades termodinâmicas dos sistemas de escórias relevantes na fabricação do



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

ação. Decidir qual modelo será utilizado não é uma tarefa fácil.

Kowalski et al. [5] descrevem os seguintes modelos de soluções para óxidos: O Modelo de Células; Modelo de Solução Associada; Modelo de Sub-Rede e Modelo Quase-Químico. O banco de dados para óxidos multicomponentes do programa FactSage utiliza o modelo quase-químico.

O modelo quase-químico tem sido frequentemente utilizado para descrever o comportamento termodinâmico de sistemas binários e de multicomponentes. A teoria quase-química clássica foi desenvolvida por Guggenheim [16] e algumas modificações foram propostas por Blander e Pelton [17]. Estas modificações têm como objetivo determinar expressões de entalpia e entropia para sistemas de ordem elevada. Ao introduzir estas modificações, esses autores desenvolveram o chamado modelo quase-químico modificado, descrito a seguir.

O modelo, para uma solução binária dos compostos i e j considera a formação de dois pares do componente i - j e um para os componentes i - i e j - j de acordo com:

$$[i-i] + [j-j] = 2[i-j] \quad (12)$$

A energia livre de Gibbs molar pode ser calculada em função da entalpia molar reacional (ω_{ij}) e entropia molar reacional (η_{ij}) associadas à equação 12.

$$\Delta g = \omega_{ij} - \eta_{ij}T \quad (13)$$

Os parâmetros ω_{ij} e η_{ij} são definidos como:

$$\omega_{ij} = \frac{N^{\circ}z}{2}(\mathcal{E}_{ij} - \mathcal{E}_{ii} - \mathcal{E}_{jj}) \quad (14)$$

$$\eta_{ij} = \frac{N^{\circ}z}{2}(2\sigma_{ij} - \sigma_{ii} - \sigma_{jj}) \quad (15)$$

onde N° é o número de Avogadro, z é o número de coordenação, \mathcal{E} é a energia de interação atômica e σ é a energia de interação atômica não configuracional. Considerando a entropia reacional de natureza não configuracional, Blander e Pelton [17] assumem que esta é decorrente somente das variações energéticas vibracionais eletrônicas o que é interpretado como a primeira modificação da teoria quase-química clássica [18].

A entalpia molar e a entropia molar não configuracional são calculadas seguindo as equações 16 e 17:

$$\Delta S^{nconfig} = \left(\frac{X_{ij}}{2}\right)\eta \quad (16)$$

$$\Delta H = \left(\frac{X_{ij}}{2}\right)\omega \quad (17)$$

onde X_{ij} representa a fração molar do componente i - j .

Outra modificação proposta por Blander e Pelton [17] à teoria quase-química clássica está relacionada à composição de máxima ordem. No modelo clássico, o número de moles de pares ij é máximo quando $X_i = X_j = 1/2$. Porém, em um sistema binário, como uma escória do tipo $MO-SiO_2$, esta composição é observada próxima a $X_{MO} = 2/3$ e $X_{SiO_2} = 1/3$. A fim de tornar o modelo genérico, de forma que a composição correspondente à máxima ordem do sistema possa ser qualquer escolhida, adotam-se o uso de frações equivalentes Y_i e Y_j às frações molares X_i e X_j , respectivamente.

$$Y_i = \frac{b_i X_i}{b_i X_i + b_j X_j} \quad (18)$$

$$Y_j = \frac{b_j X_j}{b_i X_i + b_j X_j} \quad (19)$$

onde b_i e b_j são determinados analiticamente de forma que a condição de máximo ordenamento ocorra quando $Y_i = Y_j = 1/2$.

As expressões para entalpia molar de excesso e entropia são dadas então por:

$$\Delta H = (b_i X_i + b_j X_j) \left(\frac{X_{ij}}{2}\right)\omega \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^E = & -\frac{Rz}{2}(b_i X_i + b_j X_j) \left(X_{ii} \ln \frac{X_{ii}}{Y_i^2} + \right. \\ & \left. + X_{jj} \ln \frac{X_{jj}}{Y_j^2} + X_{ij} \ln \frac{X_{ij}}{2Y_i Y_j}\right) + \\ & + (b_i X_i + b_j X_j) \left(\frac{X_{ij}}{2}\right)\eta \end{aligned} \quad (21)$$

A terceira modificação inserida ao modelo quase-químico clássico se refere à representação quantitativa das propriedades termodinâmicas de



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

sistemas reais. Segundo Blander e Pelton [17] sistemas como os de escórias, com forte ordenamento local, a entalpia de mistura tem uma forte dependência da composição, o que deve ser considerado no modelo. Neste caso, isso é apresentado através de uma simples expansão polinomial em função da fração equivalente Y_2 .

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 Y_2 + \omega_2 Y_2^2 + \omega_3 Y_2^3 + \dots \quad (22)$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 Y_2 + \eta_2 Y_2^2 + \eta_3 Y_2^3 + \dots \quad (23)$$

As equações para a energia livre de Gibbs parciais molares para o sistema binário podem ser então escritas como:

$$\Delta G_i = RT \ln a_i = RT \ln X_i + \frac{b_i z RT}{2} \ln \frac{X_{ij}}{Y_{ni}^2} - \quad (24)$$

$$- b_i \left(\frac{X_{ij}}{2} \right) Y_j \frac{\partial(\omega - \eta T)}{\partial Y_j}$$

$$\Delta G_j = RT \ln a_j = \quad (25)$$
$$= RT \ln X_j + \frac{b_j z RT}{2} \ln \frac{X_{ij}}{Y_j^2} + b_j \left(\frac{X_{ij}}{2} \right) Y_i \frac{\partial(\omega - \eta T)}{\partial Y_j}$$

Para uma aproximação do método a fim de calcular as propriedades de sistemas multicomponentes, a energia livre de Gibbs total para as fases envolvidas no processo de refino, pode ser escrita de forma genérica por [19]:

$$G_T = \sum X_i^l G_i^{o,l} + RT \sum X_i^l \ln a_i^l + \quad (26)$$
$$+ \sum X_j^s G_j^{o,s} + RT \sum X_j^s \ln a_j^s$$

O modelo de células, também muito utilizado, foi proposto por Kapoor e Froberg [20] e posteriormente generalizado por Gaye e Coulombet [21] para escórias com uma quantidade qualquer de cátions e ânions. Duas são as principais diferenças deste modelo em relação ao modelo quase-químico modificado. A primeira decorre do fato de que este modelo foi proposto inicialmente para sistemas ternários do tipo $M_1O - M_2O - SiO_2$. A segunda diferença está em que a célula assimétrica pode interagir com a vizinhança além de influenciar na energia livre de Gibbs, de sua reação de formação, e da mistura, através do termo configuracional [18].

Este modelo se apresenta similar ao modelo quase-químico [22], uma vez que, considerando o composto binário AO-SiO₂ tem-se que as células A-O-A, Si-O-Si e A-O-Si seguem a seguinte lei de formação:

$$(M - O - M) + (Si - O - Si) = 2(M - O - Si) \quad (27)$$

Na solução em equilíbrio podem existir células simétricas tipo i-O-i e j-O-j ou assimétricas do tipo i-O-j e são distribuídas de forma aleatória. Células mistas são formadas através de reações quase-químicas acopladas. Como as células assimétricas podem interagir, a energia interna de mistura é dada por:

$$\Delta U^m = E_i + E_f \quad (28)$$

onde E_i é a energia associada à interação entre células e E_f a energia total provenientes das reações quase-químicas de formação das células assimétricas.

A variação da energia livre de Gibbs da mistura é calculada a partir da função de partição Γ^m .

$$\Delta G^m = \Delta G^{conf} + \Delta G^{ex,res} \quad (29)$$

$$\Gamma^m = \Omega e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-E_f}{RT}\right)} \quad (30)$$

onde Ω é o fator de degenerescência da mistura. O termo ΔG^{conf} representa a variação da energia livre de Gibbs molar configuracional, que é consequência da degenerescência, e $\Delta G^{ex,res}$ a variação da energia livre de Gibbs molar de excesso residual, consequência da energia de formação das células assimétricas e suas interações [18]. Segundo Kapoor e Froberg [20] para determinar a energia livre de Gibbs de mistura para o sistema $M_1O - M_2O - SiO_2$ se deve estimar os parâmetros energéticos característicos dos sistemas $M_1O - M_2O$, $M_1O - SiO_2$ e $M_2O - SiO_2$.

3. Estudos de casos da literatura

Quando se utiliza a termodinâmica computacional, o importante é ter em mente que ela é uma ferramenta que deve ser usada com todo o cuidado. Os programas computacionais sempre fornecem algum resultado, mas será que ele é o correto? As aproximações obtidas são coerentes para o caso em estudo? Por isso, critérios rigorosos na escolha dos dados de entrada e dos bancos de dados, tornam-se fundamentais. A escolha de um banco de dados incorreto, desatualizado, ou a falta dele, pode levar a resultados errôneos ou imprecisos. Ter algum conhecimento prévio sobre o sistema em estudo é necessário. Isso porque a análise e interpretação dos dados é a parte mais



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

importante e a que demanda mais tempo. Em se tratando dos processos de elaboração do aço, é conveniente separar os vários sistemas termodinâmicos. Isso torna mais fácil entender os diversos fenômenos envolvidos. Os casos estudados da literatura técnica são assim fundamentais, pois contribuem para a construção de uma metodologia para o estudo termodinâmico.

3.1 Avaliação termodinâmica para a formação de inclusões em aços alto carbono e em aços para mola - Holappa et al. [23]

Os autores realizaram cálculos termodinâmicos via FactSage. O objetivo foi o de prever a composição no equilíbrio de inclusões endógenas para diferentes composições de aço e verificar de que forma as mudanças na composição do aço afetam a composição das inclusões. Foram estudados um aço alto carbono e um aço para mola. Os cálculos foram realizados com os diferentes aços em equilíbrio com escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃.

A Figura 1 mostra a composição química das inclusões plotada em um diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃. Como dados de entrada foram utilizados: a composição química nominal do aço, os teores de Al e Ca (variados) e oxigênio total fixo em 30 ppm. Pode-se observar que, quanto maior o teor de Al no aço, mais a composição das inclusões tende a ir para o vértice do Al₂O₃. Adicionalmente ao sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃, MnO foi formado variando entre 3 a 9% dependendo da composição do aço e da escória.

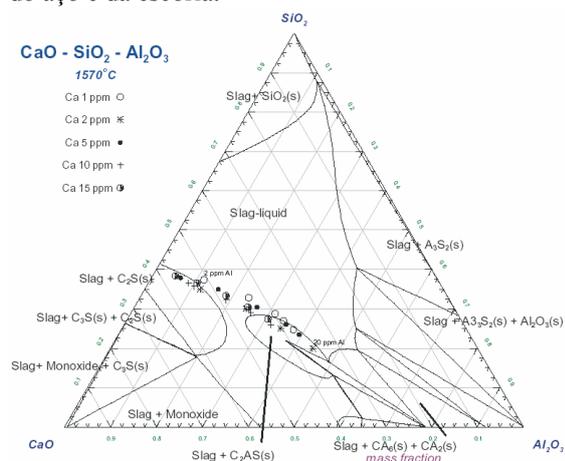


Figura 1: Composição das inclusões calculada para um aço alto carbono com vários teores de Ca. O total = 30 ppm.

Figure 1: Calculated inclusion compositions in high carbon steel with varied Ca contents. Total O = 30 ppm.

Os cálculos termodinâmicos e a simulação da formação e transformação de inclusões durante o lingotamento e solidificação dos aços estudados mostraram que é possível, sem desoxidação com Al, produzir *clean steels* com as seguintes propriedades:

- Baixo oxigênio total, ao redor ou abaixo de 20 ppm;
- Baixo Al, abaixo de 0,002%;
- Boa limpeza inclusionária, sem inclusões duras e clusters de alumina;
- Inclusões de Ca-Al-silicato facilmente deformáveis.

3.2 Arraste de escória - Ruby-Meyer et al. [24]

A escória da panela é composta principalmente por CaO, Al₂O₃, MgO e SiO₂. Quando pequenas partículas de escória são arrastadas para o aço líquido, sua composição será modificada porque inicialmente a partícula não está em equilíbrio com o aço acalmado ao Al. Essas partículas de óxidos serão reduzidas pelo Al do aço. O equilíbrio envolvendo a partícula de escória e o aço foi simulado pelos modelos termodinâmicos do programa CEQCSI. O programa CEQCSI foi desenvolvido pela atual Arcelor Research e é baseado no "IRSID Slag Model". Foram consideradas diferentes quantidades de escória, como mostra a Tabela 1.

Dos resultados obtidos, quanto menor o tamanho da partícula inicial de escória, ou seja, sua massa, maior será o teor final de Al₂O₃ na inclusão. No caso do arraste de 0.1 kg / t de escória, o modelo prevê a transformação da escória em duas fases oxidadas: espinélio e cálcio-aluminato contendo traços de SiO₂.

Tabela 1: Estimativa da mudança da composição da partícula de escória incorporada ao aço líquido acalmado ao Al na temperatura de lingotamento.
Table 1: Estimation of the change of the composition of slag particle entrapped in liquid Al-killed steel at casting temperature.

Slag quantity (kg slag / tons of liquid steel)		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)
0.5 kg / t	Liquid oxides	4	48	8	40



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

0.1 kg / t	Liquid oxides	3	55	5	37
	spinel	0	7	28	0

3.3 Inclusões sólidas em aços acalmados ao Al - Visser et al. [25]

Os autores realizaram uma análise termodinâmica em conjunto com investigações industriais para avaliar a lingotabilidade de aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) e aços baixo carbono acalmado ao Al.

O diagrama ternário do sistema CaO-Al₂O₃-MgO foi calculado via banco de dados FTOXID53 do FactSage a 1550°C, Figura 2. O objetivo foi verificar em qual composição tem-se a formação de inclusões líquidas. O diagrama permitiu verificar que uma pequena fração de MgO aumenta a região líquida do diagrama. Também se podem observar as fases em que existe fase líquida em equilíbrio com os sólidos. A fração líquida das inclusões irá determinar a formação ou não de depósitos nas válvulas do distribuidor.

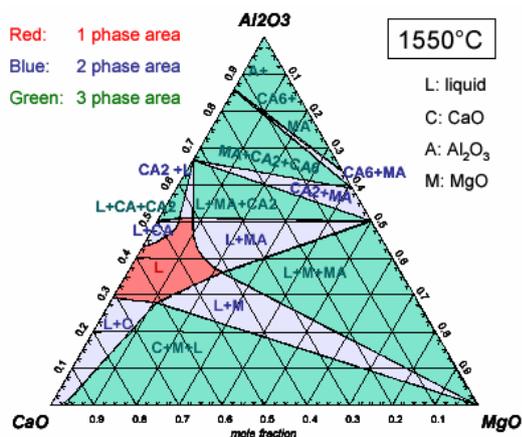


Figura 2: Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-MgO a 1550°C obtido com FactSage usando o banco de dados FTOXID53.

Figure 2: Ternary CaO-Al₂O₃-MgO phase diagram at 1550°C obtained with FactSage using the FTOXID53 database.

4. Modelos combinados

A solução numérica de modelos fluidodinâmicos é realidade para várias etapas da produção de aço (convertedores, painéis, distribuidores, moldes) [26-28]. Da mesma forma, o desenvolvimento de modelos termodinâmicos,

conforme visto anteriormente, passou por um grande salto desde o início da utilização dos computadores. Ainda, modelos combinados, isto é, modelos que utilizam as equações de escoamento e energia térmica, unidos a modelos de soluções e de dados termodinâmicos ainda estão em fase de desenvolvimento.

A quantificação da fração de gás e velocidade axial, em um modelo físico de panela, foi realizada por Castillejos e Brimacombe [29]. Posteriormente, Hsiao et al. [30] realizou o estudo da velocidade na superfície radial no aço. Além disso, a incorporação da fase escória ao modelo de agitação da panela siderúrgica através de injeção de gás inerte ficou mais complexa e foram feitos modelos trifásicos, ou seja, aço/escória/argônio [31]. Além disso, o uso do número de Weber e os dados retirados de modelos físicos, por exemplo, Xiao et al. [32] indica que o número de Weber pode ser útil para determinar o grau de dispersão da escória no banho metálico na região ou próximo da interface escória/metálico. Além disso, o efeito da viscosidade da escória na região de mistura entre escória e metal foi discutido por Jonsson [33] e demonstra que uma pequena mudança na composição da escória pode alterar drasticamente a viscosidade da escória, modificando as condições da região de mistura da interface escória/metálico. O tamanho da abertura do olho foi verificado e operadores declararam que o modelo teve uma boa concordância com o observado na planta.

Com isso, pôde-se verificar a validade do modelo incluindo a fase escória, pois se comprovou realístico, fato que pode ser verificado em publicações de outros autores [34]. Após verificar a validade do modelo incluindo a fase escória o próximo passo foi incluir as reações que acontecem na interface metal/escória. Entretanto, para inserir as reações na interface e estudar a transferência de massa entre a fase escória e a fase metal é importante incluir modelos termodinâmicos. Um modelo simples de refino de enxofre pode ser encontrado em [35] no qual foi estudado o acoplamento de modelos termodinâmicos e fluidodinâmicos para as reações na interface escória/metálico. Esse trabalho demonstrou a existência de grandes gradientes de concentração do enxofre no banho metálico durante o período no qual a dessulfuração foi mais intensa e uma razoável concordância com dados de planta foi observada. A taxa de refino do enxofre depende da velocidade com que as regiões de elevadas concentrações de enxofre são transportadas para a



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

região interfacial e da rapidez com que as regiões de baixas concentrações de enxofre são afastadas da região interfacial.

Além disso, a criação de modelos combinados que inclui desgaseificação a vácuo possibilitou o estudo do refino de gases em aços. O estudo do refino de hidrogênio dissolvido no banho metálico pode ser encontrado em Sicorski et al. [36]. Esse estudo foi feito acoplando as reações termodinâmicas para o refino de hidrogênio de modo similar ao refino do enxofre em aços [35].

Observa-se, portanto, que a vantagem da utilização de modelos combinados reside no fato de ser possível prever a existência de possíveis gradientes de concentração de elementos químicos, assim como as taxas com que o processo se desenvolve.

5. Considerações finais

A demanda por aços mais limpos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Em consequência disto, as indústrias do aço buscam, através da melhoria dos seus processos, produtos de maior qualidade, isto é, aços com um grau de impurezas (inclusões) o mais reduzido possível.

Para auxiliar na resolução desta problemática, a termodinâmica computacional é uma ferramenta amplamente utilizada que vem apresentando bons resultados. Porém, existem muitas opções de pacotes comerciais disponíveis e é necessário que se estabeleçam critérios para sua escolha.

Com relação aos modelos termodinâmicos para descrever o comportamento de aço líquido e escória, o equacionamento mostra-se bastante complexo. Seria muito difícil realizar esses cálculos sem o auxílio de programas computacionais.

Os exemplos de aplicação de programas termodinâmicos ao processo de elaboração de aços mostram o grande potencial de aplicação dessa ferramenta.

O acoplamento de modelos termodinâmicos a modelos fluidodinâmicos é uma tendência cada vez maior. No entanto, encontra-se ainda em estágio de desenvolvimento e consolidação.

6. Referências

[1] CHAKRABORTY, A. et al; Conceptual Design of Metallurgical Processes Base from

Thermodynamic and Economic Insights. Chemical Engineering Processing, nº 43, p.625-640, 2004.

[2] SHI, G. et al; Investigation of Nonmetallic Inclusion in High-Speed Steels. Materials Characterization, 38, p. 19-nº 23, 1997.

[3] SILVA, A. C. et al; Applications of Computational Thermodynamics - The Extension from Phase Equilibrium to Phase Transformations and Other Properties. Calphad, nº 31, p. 53-74, 2007.

[4] MORAES, C. A. M. et al; Thermodynamics Analysis of Metal-Slag and Metal-Inclusions in Steelmaking – Use of Computational Thermodynamics Modelling and its Combination with Fluid Flow Modelling. 57th Annual Congress of ABM - International, São Paulo, Brasil, p. 348-358, 2002.

[5] KOWALSKI, M.; SPENCER, P. J.; E NEUSCHÜTZ, D.; Phase Diagrams, in Slag Atlas. Verlag Stahleisen GmbH, 2^a edição, Düsseldorf, 1995.

[6] GAYE H.; Computational Thermodynamics as a Tool for Clean Steel Making: Some New Developments and a Few Older Ones. International Conference on Clean Steel 7, Balatonfüred, Hungary, 2007.

[7] SGTE - Scientific Group Thermodata Europe <http://www.sgte.org/> acesso em 26/07/2007.

[8] WAGNER, C; Thermodynamic of Alloys. Addison-Wesley Press Inc., Cambridge Mass., 1952.

[9] SIGWORTH, G. K.; ELLIOTT, J. F.; The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. Metal Science, vol. 8, p. 298-310, 1974.

[10] Steelmaking Data Sourcebook. 19th Committee on Steelmaking of the Japan Society for the Promotion of Science. Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

[11] KANG, YOUN-BAE; LEE, HAE-GEON; Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations. ISIJ International, vol. 44, nº 6, p. 1006-1015, 2004.

[12] BALE, C. W.; PELTON, A. D.; The Unified Interaction Parameter Formalism: Thermodynamic Consistency and Applications. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 24B, p. 807-816, 1993.

[13] JUNG, IN-HO; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D.; A Thermodynamic Model for Desoxidation Equilibria in Steel. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 35B, p. 493-507, 2004.



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

23, 24 e 25 de outubro de 2007

- [14] PELTON, A. D.; BALE, C. W.; A Modified Interaction Parameter Formalism for Non-Dilute Solutions. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 17A, p. 1211-1215, 1986.
- [15] OERTEL, L. C.; SILVA, A. C.; Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. Calphad, vol. 23, p. 379-391, 1999.
- [16] GUGENHEIM, E. A. Mixtures. London: Oxford University Press, 1952.
- [17] BLANDER, M.; PELTON, A. D.: Thermodynamic Analysis of Ordered Liquid Solutions by a Modified Quasichemical Approach-Application to Silicate Slags. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 17B, p. 805-815, 1986
- [18] SIQUEIRA, R. N.C: Modelagem Termodinâmica de Escórias Contendo TiO₂: Modelo Quasi-Químico Modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye. Dissertação Mestrado, PUC/Rio de Janeiro, 2005.
- [19] CARREÑO-GALINDO, V. et al. Thermodynamic Analysis of Steel Deoxidation Process During Tapping and Refining Operations. Steel Research, n. 71, v. 4, p. 107-114, 2000.
- [20] KAPOOR, M. L.; FROHBERG, M. G. Theoretical Treatment of Activities in Silicate Melts. Proceedings of a Congress on Chemical Metallurgy of Iron and Steel, London, p. 17-12, 1971.
- [21] GAYE, H.; COULOMBET, D. Report, Commission European Community, CECA – 7210-CF/301, 1984.
- [22] PELTON, A. D. Solution Models. In: Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy. N. Sano et al. Editors. 1997, Academic Press: San Diego, CA. p. 87-116.
- [23] HOLAPPA, L. et al; Thermodynamic Evaluation for Inclusion Formation in High Carbon and Spring Steels. International Conference on Clean Steel 7, Balatonfüred, Hungary, 2007.
- [24] RUBY-MEYER, F. et al; Improvement of Inclusion Cleanness in Bearing Steel and Ca-Treated Steel. International Conference on Clean Steel 7, Balatonfüred, Hungary, 2007.
- [25] VISSER, H. H. et al; Solid Inclusions in Calcium Treated Aluminium-Killed Steel. International Conference on Clean Steel 7, Balatonfüred, Hungary, 2007.
- [26] SICORSKI, R. S. et al; Numerical Analysis of the Transient Fluid Flow Phenomena and Mixing in a Gas-Stirred Ladle. 15° Conferencia de Acería, San Nicolás, Argentina, Noviembre, 2005.
- [27] DAOUD I. L. A.; et al.; Numerical Simulation of Fluid Flow and Non-Metallic Inclusions Behaviour in Continuous Casting Tundish. 15° Conferencia de Acería, San Nicolás, Argentina, Noviembre, 2005.
- [28] TRINDADE, L. et al.; Numerical Model of Electromagnetic Stirring for Continuous Casting Billets. IEEE Transactions on Magnetics, V. 38, nº 6, November, p. 3658-3660, 2002.
- [29] CASTILLEJOS, A. H.; BRIMACOMBE, Measurement of Physical Characteristics of Bubbles in Gas-Liquid Plumes. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 18B, p. 659, 1987.
- [30] HSIAO, T. C., LEHNER, T.; KJELLBERG, B. Fluid-Flow in Ladles - Experimental Results Scand. Journal of Metallurgical, vol. 9, p. 108, 1980.
- [31] JONSSON, L.; JÖNSSON, P. G.; Modeling of Fluid Flow Conditions around the Slag/Metals Interface in a Gas-stirred Ladle ISIJ International., vol. 36, 1127, 1996.
- [32] XIAO, Z.; PENG, Y.; LIU, C. Chin. Journal of Materials Science Technical, vol. 3, p.187 1987.
- [33] JÖNSSON, P. G. et al; Viscosities of LF Slags and Their Impact on Ladle Refining. ISIJ International, vol. 37, p. 484, 1997.
- [34] ANDERSSON, M. A. T. et al; A Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace. ISIJ International.
- [35] JONSSON, L. et al; A New Approach to Model Sulphur Refining in a Gas-stirred Ladle – A Coupled CFD and Thermodynamic Model. ISIJ International., Vol. 38, p. 260, 1998.
- [36] SICORSKI, R. et al; Spaaq – Uma Ferramenta de Apoio no Controle e Otimização do Processo de Refino Secundário. XXXVIII Seminário de Aciaria - Internacional, Belo Horizonte/MG - Brasil, 2007.