

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE INCLUSÕES EM AÇOS - SISTEMA Fe-Al-O

G. C. S. Grando¹; W. V. Bielefeldt²; A. R. Secchi³; A. C. F. Vilela⁴

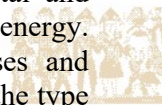
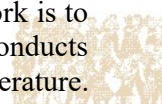
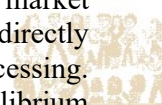
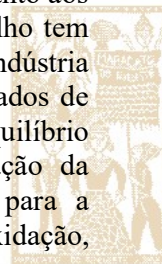
^{1,3}Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Eng. Luiz Englert s/n – CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (51)3323-5576, E-mails: graziela.grando@gerdau.com.br e arge@enq.ufrgs.br
^{2,4}Centro de Tecnologia – Laboratório de Siderurgia – Universidade Federal do Rio Grande
do Sul
Porto Alegre – RS – Brasil, E-mails: wagner@ct.ufrgs.br e vilela@ufrgs.br

RESUMO – O aumento da competitividade no mercado siderúrgico impulsiona a busca da produção de aços mais limpos. A limpeza do aço está diretamente relacionada com o tipo, tamanho e distribuição das inclusões formadas durante o processo metalúrgico. Desta forma, estudos termodinâmicos, proporcionam um maior conhecimento quanto aos equilíbrios envolvidos durante o refino do aço e dos seus fenômenos. Este trabalho tem como primeiro objetivo, apresentar aplicações da modelagem termodinâmica na indústria siderúrgica e também realizar uma análise comparativa da estrutura e dos resultados de alguns modelos encontrados na literatura. O segundo objetivo é determinar o equilíbrio termodinâmico metal-desoxidante do sistema Fe-O-Al, baseado na minimização da energia de livre de Gibbs. O conhecimento deste equilíbrio é importante para a otimização de processos e tratamentos da metalurgia secundária tais como desoxidação, controle da morfologia e do tipo de inclusões.

PALAVRAS-CHAVE: Inclusões; modelo; termodinâmica e desoxidação.

ABSTRACT – The increase of the competitiveness in the iron and steel market stimulates the search for clean steel production. The cleanliness of the steel is directly related to the type, size, and distribution of inclusions formed during the steel processing. In this way, the thermodynamic studies provide more knowledge about the equilibrium involved during the steel refining and its phenomena. The first purpose of this work is to show applications of thermodynamic modeling in steelmaking industry and also conducts a comparative analysis of the structure and the results of some models in the literature. The second aim is to determine the thermodynamic equilibrium between metal and deoxidizer from the system Fe-O-Al, based on the minimization of Gibbs energy. Knowledge of this equilibrium is important for the optimization of processes and treatment of secondary metallurgy such as deoxidation, morphology control, and the type of inclusions.

Keywords: Inclusions, modeling, thermodynamic and deoxidation.



1. INTRODUÇÃO

A disputa entre mercados é amplificada pelo acelerado crescimento da tecnologia. O atual cenário econômico deixa clara a necessidade das empresas se adequarem a este novo ambiente extremamente dinâmico.

Os efeitos desta realidade são refletidos na alta exigência do mercado quanto à qualidade dos produtos, que no caso do aço, depende principalmente do tipo e quantidade de inclusões. Mesmo com todos recursos hoje disponíveis, é quase impossível obter um aço livre de inclusões (Shi et al., 1997), a solução está no controle da sua quantidade, distribuição e composição.

A modelagem termodinâmica é uma importante ferramenta para o controle dos processos metalúrgicos e amplamente utilizada afim de se obter produtos de qualidade e processos mais rentáveis.

O primeiro objetivo deste trabalho é apresentar algumas aplicações e abordagens da modelagem termodinâmica na indústria siderúrgica, bem como uma análise comparativa de modelos encontrados na literatura. O segundo objetivo é determinar o equilíbrio do sistema Fe-O-Al. O estudo deste sistema visa um maior entendimento do comportamento e formação de inclusões de alumina (Al_2O_3). Este óxido está frequentemente presente no aço e é o principal responsável por problemas de processo como o entupimento das válvulas do lingotamento contínuo (*clogging*).

O melhor controle, estabilidade, um conhecimento mais aprofundado do processo de fabricação do aço, dos seus fenômenos e também a utilização de ferramentas adequadas e efetivas, sem dúvida, serão determinantes para “fazer a diferença” dentro de um mercado

altamente competitivo no qual a indústria siderúrgica está inserida. O aço é o segundo material mais consumido, depois do concreto (Chakraborty et al., 2004), fato que demonstra a grande importância do presente estudo.

2. TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Diferentes modelos termodinâmicos podem ser utilizados dependendo do sistema em estudo e de suas limitações. Grande parte dos usuários tem dificuldades no uso desses programas. Segundo Silva et al. (2007), o problema reside no fato de que, em muitos casos, a formulação dos problemas não é feita de forma correta muitas vezes por falta de entendimento dos conceitos termodinâmicos que envolvem os problemas de interesse.

2.1 Banco 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. (1995), 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;



e) MTDATA (National Physical Laboratory), UK;

f) THERDAS (Department of Theoretical Process Metallurgy (LTH), RWTH), Aachen., Alemanha;

g) ThermoCalc, Suécia.

Os pacotes comerciais de programas e bancos de dados mais utilizados, segundo Gaye et al. (2007) 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 (Gaye, 2007). 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 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 (1952), representado na Equação 1, tem sido amplamente utilizado 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 (Sigworth e Elliott, 1974).

$$\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} = \varepsilon_{i1}X_1 + \varepsilon_{i2}X_2 + \varepsilon_{i3}X_3 + \dots + \varepsilon_{iN}X_N$$

$$[i = 1 \dots N] \quad (1)$$

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.

No entanto, de acordo com Kang *et al.*, (2004), 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.

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.

Bale e Pelton (1993), desenvolveram o Formalismo de Parâmetros de Interação Unificado (FPIU) que propõe uma modificação, Equação 2, do formalismo de Wagner (1952) para parâmetros de interação de primeira ordem e de ordem mais elevada, afim de viabilizar seu uso em regiões de altas concentrações.

$$\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\circ} = \ln \gamma_{solvente} + \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}X_j + \sum_{j,K=1}^N \varepsilon_{ijk}X_jX_K + \dots \quad (2)$$

Para o caso de reproduzir os fenômenos de desoxidação quando desoxidantes fortes são considerados, Jung et al., (2004) propuseram o uso de compostos como AlO, CaO, SiO, entre outros, em ferro líquido com o FPIU. Desta forma, o FPIU com compostos pode ser usado para descrever as propriedades termodinâmicas para o aço líquido.

Jung et al. (2004) desenvolveram o chamado modelo associado, baseando-se no equilíbrio onde espécies dissolvidas podem ser encontradas na forma não associadas “M” (atômica) ou associadas na forma M*O ou M₂*O. O modelo considera para concentração total de M ou O dissolvidos o somatório das frações molares de cada espécie associada e não-associada.

O Modelo Associado de Jung et al., (2004), foi implementado neste trabalho, e será comentado, para determinar o equilíbrio do sistema ternário Fe-O-Al, onde o Fe é o solvente e o Al o soluto.

O Modelo considera que os elementos do sistema podem ser encontrados na solução da forma não associada, Al e O, como também na forma associada, Al*O e Al₂*O. Os equilíbrios entre estas espécies estão representados pelas Equações 3 e 4:

$$Al + O = Al * O$$

$$\Delta g_{Al*O}^{\circ} = RT * Ln(K_{Al*O}) = g_{Al*O}^{\circ} - g_{Al}^{\circ} - g_{O}^{\circ} \quad (3)$$

$$2Al + O = Al_2 * O$$

$$\Delta g_{Al_2*O}^{\circ} = RT * Ln(K_{Al_2*O}) = g_{Al_2*O}^{\circ} - 2g_{Al}^{\circ} - g_{O}^{\circ} \quad (4)$$

onde g_i° é a energia livre de Gibbs padrão na diluição infinita, K a contante de equilíbrio, R a contante dos gases e T a temperatura. Sendo n_i o número total de moles para o elemento i e n_i o número de moles do elemento i dissolvido na solução temos o balanço de massa representado pelas Equações 5 e 6.

$$n_{Al} = n_{Al} + n_{Al*O} + 2n_{Al_2*O} \quad (5)$$

$$n_O = n_O + n_{Al*O} + n_{Al_2*O} \quad (6)$$

Para o ferro temos que o n_{Fe} é o mesmo dissolvido na solução.

A energia total G para este sistema assumindo uma mistura qualquer de todas as espécies é dada pela Equação 7:

$$G = (n_{Fe} g_{Fe}^{\circ} + n_{Al} g_{Al}^{\circ} + n_O g_O^{\circ} + n_{Al*O} g_{Al*O}^{\circ} + n_{Al_2*O} g_{Al_2*O}^{\circ}) +$$

$$RT(n_{Fe} \ln X_{Fe} + n_{Al} \ln X_{Al} + n_O \ln X_O + n_{Al*O} \ln X_{Al*O} -$$

$$+ n_{Al_2*O} \ln X_{Al_2*O}) + RT(n_{Fe} \ln f_{Fe} + n_{Al} \ln f_{Al} +$$

$$n_O \ln f_O + n_{Al*O} \ln f_{Al*O} + n_{Al_2*O} \ln f_{Al_2*O}) \quad (7)$$

onde X_i é a fração molar para o componente i e f_i o coeficiente de atividade.

No trabalho de Jung et al., (2004) a aproximação do valor dos coeficientes de atividade f_O , f_{AlO} e f_{Al_2O} para o valor unitário apresentou valores satisfatórios. Os parâmetros de interação até segunda ordem foram considerados uma vez que os de mais elevada ordem não interferem de forma significativa nos resultados.

O modelo já contempla as modificações propostas por Bale e Pelton (1993), e considerando o equilíbrio demonstrado na Equação 8, a variação da formação de Al₂O₃ em função da temperatura, pode ser observada na Figura 1.



O equilíbrio foi determinado através da minimização da energia livre de Gibbs, sendo a Equação 7, a função objetivo. O modelo foi comparado com outros presentes na literatura para a observação de que resultados satisfatórios foram obtidos, inclusive em regiões de concentração mais elevada de Al.

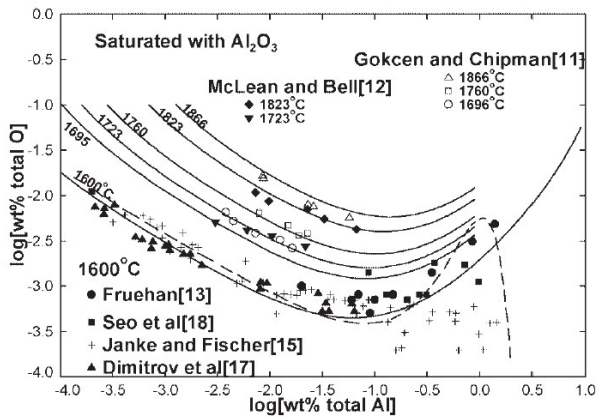


Figura 1- Oxigênio total e Al total dissolvidos em solução de Fe em equilíbrio com Al_2O_3 (Jung et al., 2004).

3. ESTUDOS DE CASOS DA LITERATURA

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 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. (2007) 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 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$.

A Figura 2 mostra a composição química das inclusões plotada em um diagrama ternário $CaO-SiO_2-Al_2O_3$. 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 Al_2O_3 . Adicionalmente ao sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, MnO foi formado variando entre 3 a 9% dependendo da composição do aço e da escória.

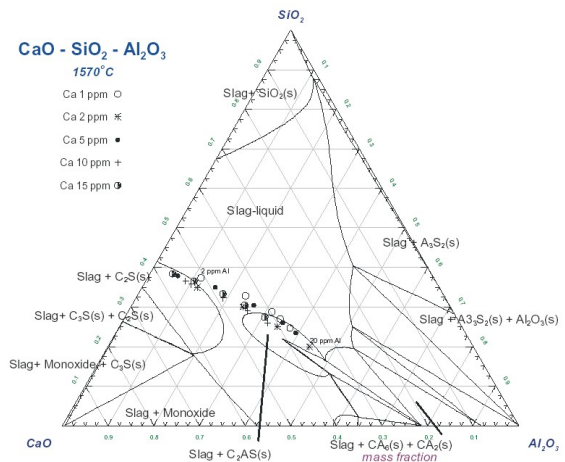


Figura 2 - Composição das inclusões para aço alto C. O total = 30 ppm (Holappa et al., 2007).

Os resultados mostraram que é possível, sem desoxidação com Al, produzir aços limpos com as seguintes propriedades:

- Baixo oxigênio total, ao redor ou abaixo de 20 ppm;
- Baixo Al, abaixo de 0,002%;

- c. Boa limpeza inclusionária, sem inclusões duras e *clusters* de alumina;
- d. Inclusões de Ca-Al-silicato facilmente deformáveis.

3.2 Inclusões sólidas em aços acalmados ao Al

Visser et al. (2007) 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 3. 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.

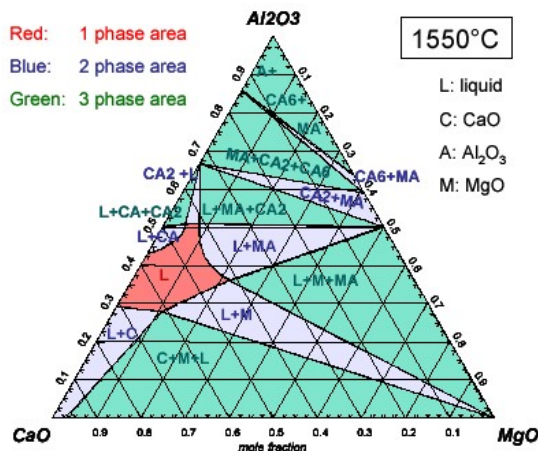


Figura 3 - Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-MgO (Visser et al., 2007).

4. EQUILIBRIO DO SISTEMA Fe-O-Al

O conhecimento do sistema Fe-O-Al possui um importante papel na metalurgia. O Al é frequentemente utilizado no processo como desoxidante devido à forte interação existente entre o Al e o oxigênio. Bouchard (1994) estudou com profundidade este sistema desenvolvendo modelos para estes elementos, na sua forma simples e associada, a fim de determinar parâmetros de interação.

A alumina (Al₂O₃) é uma inclusão comumente formada durante o processo. Esta inclusão é uma das principais causas de problemas do processo como o *clogging* e alteração nas propriedades do produto final. Controlar a formação deste tipo de inclusão é fundamental para a obtenção de um produto de qualidade.

No presente estudo, o sistema Fe-Al-O foi avaliado variando as composições de Al de zero até 1% e fixando o teor de oxigênio para as temperaturas de 1600°C e 1647°C..

Os dados utilizados referentes à energia livre de Gibbs assim como o coeficiente de atividade para o oxigênio foram consultados no banco de dados FACT53 do software Factsage.

O equilíbrio foi determinado pela minimização da energia livre de Gibbs utilizando a Equação 8 (Jung et al., 2004) .

5. RESULTADOS

O resultado obtido pelo modelo está representado na Figura 4 para o sistema de desoxidação Fe-Al-O em equilíbrio com Al₂O₃ nas temperaturas de 1600°C e 1647°C.

Observando as curvas obtidas percebe-se a mesma tendência dos resultados encontrado por

Jung et al. (2004), Figura 1. O mesmo modelo pode ser empregado para outros desoxidantes como Cr, Ca, Mn, Mg, Si, etc, bem como ampliado para sistema de multicomponentes apresentando resultados também satisfatórios. Deve-se salientar que a grande vantagem do modelo é prever, através de um modelo simples, os óxidos (inclusões) que irão se formar com maior probabilidade no aço líquido.

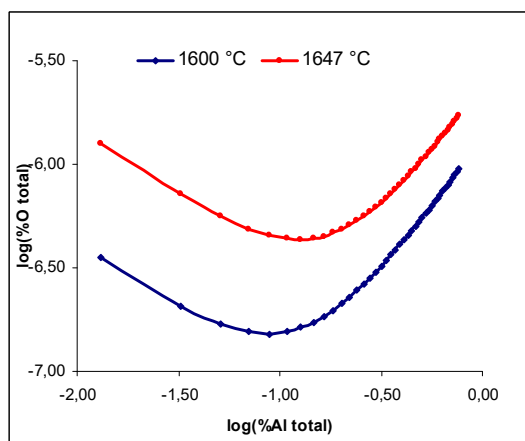


Figura 4 – Equilíbrio de Oxigênio total e Alumínio total dissolvidos com Al_2O_3 em solução de Fe.

6. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos pode-se observar que existe uma interação muito forte entre o Al e o O. Desta forma, a maior parte do Al presente na solução é encontrado de forma associada, isto é, moléculas de óxidos. Dos óxidos encontrados o Al_2O_3 é, sem dúvida, o que merece maior atenção, pois representa uma inclusão sólida bastante prejudicial ao produto final do processo metalúrgico.

O modelo apresentado pode, de forma considerável, auxiliar o estudo da formação destas inclusões e gerar informações importantes para a otimização do processo de fabricação de aço.

7. AGRADECIMENTOS

Wagner Viana Bielefeldt agradece ao CNPq pelo financiamento de sua bolsa de doutorado.

8. BIBLIOGRAFIA

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.

BOUCHARD, D; BALE, C.W: Thermochemical Properties of Iron-Rich Liquid Solutions Containing Oxygen and Aluminum. *J Phase Equilibria*, 1995, vol. 27B pp. 810-28

CHAKRABORTY, A.; PURKARTHOFER, K. A.; E LINNINGER, A.A Conceptual Design of Metallurgical Processes Base from Thermodynamic and Economic Insights. *Chemical Engineering Processing*, n° 43, p.625-640, 2004.

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.

HOLAPPA, L. et al; Thermodynamic Evaluation for Inclusion Formation in High Carbon and Spring Steels. *International Conference on Clean Steel 7*, Balatonfüred, Hungary, 2007.

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.

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.

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

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

SHI, G.; ZHOU, S.; DING, P. Investigation of Nonmetallic Inclusion in High-Speed Steels. Materials Characterization, 38, p. 19-nº 23, 1997.

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

SILVA, A. C.; AGREN, J; MORA, T. C; DJUROVIC, D.; ACEBO, T. G.; LEE, B. J; LIU, Z. K; MIODOWNIK, P.; E SEIFERT, H. J. Applications of Computational Thermodynamics - The Extension from Phase Equilibrium to Phase Transformations and Other Properties. Calphad, no 31, p. 53-74, 2007.

VISSER, H. H. et al; Solid Inclusions in Calcium Treated Aluminium-Killed Steel. International Conference on Clean Steel 7, Balatonfüred, Hungary, 2007.

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