

Aplicação da ferramenta termodinâmica computacional na simulação da produção de aço inoxidável

Nestor Cezar Heck

Dr. -Ing., Núcleo de Termodinâmica Computacional, NTCm, professor do DEMET e PPGEM, UFRGS.
E-mail: heck@ufrgs.br

Antônio Cezar Faria Vilela

Dr. -Ing., Laboratório de Siderurgia, LASID, professor do DEMET e PPGEM, UFRGS.
E-mail: vilela@vortex.ufrgs.br

Aline Lima da Silva

Graduanda em Engenharia Metalúrgica, DEMET, UFRGS.
E-mail: als14br2000@yahoo.com.br

Resumo

Esse trabalho, realizado com a aplicação da termodinâmica computacional, trata dos fundamentos da produção de aços inoxidáveis na aciaria. A compreensão dos equilíbrios termodinâmicos, que se estabelecem durante o processo, contribui para a melhoria do controle operacional e do rendimento do Cr, um insumo comparativamente caro. A metodologia consistiu em utilizar os bancos de dados e a rotina de minimização da Energia de Gibbs do software *FactSage*, para calcular os equilíbrios envolvendo os sistemas Fe-Cr-O e Fe-Cr-O-C-Ni. Os valores calculados para o teor de Q em equilíbrio com o Cr são próximos aos resultados obtidos com base em equações e dados da literatura. Em relação ao teor de Cr limite, no qual o óxido sólido em equilíbrio muda de $FeO \cdot Cr_2O_3$ para Cr_2O_3 , os resultados desse trabalho aproximam-se dos valores estabelecidos na literatura, mas mostram discrepância em relação a trabalhos recentes.

Ressaltam-se, além disso, alguns aspectos sobre os quais se embasa a tecnologia - o efeito do vácuo e da temperatura, durante a operação de refino.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional, *FactSage*, equilíbrios termodinâmicos, aço inoxidável, aciaria.

Abstract

This work, done with the application of computational thermodynamics, deals with the fundamental aspects of the stainless steel production in the steelmaking. The understanding of the thermodynamics equilibria that occur during the process contribute for the improvement of operating controls and the yield of chromium - a comparatively expensive material. The methodology consisted to use the databases and the Gibbs Energy minimization routine of the FactSage software to calculate equilibria involving the systems Fe-Cr-O and Fe-Cr-O-C-Ni. The calculated values for the Q content in equilibrium with Cr are in good accord with the obtained results using equations and data from literature. About the critical Cr concentration, at which the equilibrium oxide changes from $FeO \cdot Cr_2O_3$ to Cr_2O_3 , the results from this work are in good agreement with that values well known from literature, but show discrepancy when compared with recent works.

Moreover, some aspects over which the technology is based are highlighted - the vacuum and temperature effects during refining process.

Keywords: *Computational thermodynamics, FactSage, thermodynamics equilibrium, stainless steel, steelmaking.*

1. Introdução

Durante as operações de refino dos aços inoxidáveis, a perda do Cr do metal para a escória, por oxidação, acontece, facilmente, devido à natureza menos nobre desse elemento. Uma vez que o Cr é um insumo, relativamente, caro para a aciaria, é muito importante melhorar o controle operacional e o rendimento desse metal. Sem dúvida, o conhecimento de dados termodinâmicos a respeito de equilíbrios envolvendo sistemas pertinentes tem desempenhado um papel fundamental nesse aspecto, embora ainda persistam incertezas na literatura a respeito de determinados valores.

A termodinâmica computacional é uma ferramenta apropriada para aprofundar o controle do Cr durante a produção, pois é capaz de fornecer informações básicas sobre soluções e concentração de seus constituintes, em um dado sistema complexo (multicomponente e multifásico), a uma certa temperatura e pressão. É preciso, contudo, validar os resultados obtidos, mediante o emprego de um software capaz de realizar previsões em áreas distintas, com aqueles que se obtêm através de equações e dados termodinâmicos da literatura, específicos para um dado sistema. Somente dessa maneira, é possível ganhar a confiança necessária para aceitar resultados de simulações envolvendo sistemas mais complexos.

Além disso, deve-se ter consciência de que, na prática, todos prognósticos termodinâmicos ainda dependem de uma cinética micro ou macroscópica favorável para serem verdadeiros.

Esse trabalho faz parte de um estudo sistemático que, partindo de sistemas simples, como o Fe-Cr-O e Fe-Cr-O-C-Ni, pode contemplar sistemas complexos, mais próximos à realidade da prática operacional.

2. Metodologia

2.1 Modelamento termodinâmico

Quando se tenta modelar um processo metalúrgico genérico, a premissa

de que se estabeleça um equilíbrio termodinâmico global entre todas as fases não é necessariamente verdadeira. Da mesma forma, o resultado da determinação de um equilíbrio global não reproduzirá a situação real. Uma idéia alternativa é a determinação de equilíbrios locais para o entendimento do sistema como um todo. Escolheu-se essa aproximação para a presente abordagem. A condição menos oxidante, na qual apenas a fase $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ está presente no equilíbrio, por exemplo, se restringe a apenas alguns dos locais dos reatores empregados, enquanto que a presença do espinélio, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, é própria de outros, sob condições muito mais oxidantes.

O presente modelamento restringiu-se ao cálculo do equilíbrio nos sistemas Fe-Cr-O e Fe-Cr-O-C-Ni.

2.2 Aplicativo e dados termodinâmicos

O aplicativo utilizado nesse trabalho denomina-se *FactSage 5.3.1* (descrito na literatura em BALE et al., 2002).

Os seguintes bancos de dados permitiram a realização da simulação:

- (i) *FactSage 5.00* soluções (2001), contendo dados de fases soluções.
- (ii) *FactSage 5.00* compostos (2001) dados de 4429 *compostos puros* sólidos, líquidos, gasosos e iônicos.

2.3 Soluções e constituintes

A Tabela 1 mostra as fases do tipo *mistura* (solução) e seus *constituintes* que, efetivamente, tomaram parte nos cálculos de equilíbrio termodinâmico do sistema (o aplicativo pode dispor, simultaneamente, de até quarenta fases deste tipo, em um único cálculo de equilíbrio).

As fases do tipo *composto* estavam disponíveis em um número muito maior, da ordem de centenas.

Salienta-se que a fase “ferro líquido” (FeLQ) contempla o conceito moderno de *associados* M^*O e M_2^*O (JUNG et al., 2004). Seus autores sugerem que, dessa forma, é possível representar adequadamente - melhor do que

Tabela 1 - Fases do tipo mistura (solução) e seus constituintes (cuja massa são calculadas pelo aplicativo) de importância neste estudo.

EF*	Denominação no FACT	Constituintes
L	FeLQ	Fe, Cr, Ni, C, O, CrO, Cr_2O
L	SlagD	FeO, Fe_2O_3 , CrO, Cr_2O_3
S	CORU	Cr_2O_3 , Fe_2O_3
S	MONOA	FeO, NiO
S	FeSP	FeCr_2O_4 , Fe_3O_4
S	MeO	FeO, Fe_2O_3 , NiO
S	SPIN	$\text{Fe}_3\text{O}_4[2-]$, $\text{Fe}_3\text{O}_4[1-]$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4[1+]$, Fe_3O_4 , $\text{FeO}_4[6-]$, $\text{FeO}_4[5-]$, $\text{Ni}_3\text{O}_4[2-]$, $\text{NiO}_4[6-]$, NiFe_2O_4 , $\text{FeNi}_2\text{O}_4[1-]$, $\text{FeNi}_2\text{O}_4[2-]$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4[2-]$
L	FeS	Fe, FeO
G	gas_real	CO_2 , CO, O_2

*Estado físico; S = sólido, L = líquido, G = gás.

no modelo clássico de Wagner - a forte interação que se verifica entre o oxigênio dissolvido e alguns solutos presentes no ferro líquido.

Também as fases Cr_2O_3 e $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ estão representadas nos dados termodinâmicos como soluções sólidas, CORU e FeSP, respectivamente, e não como compostos.

3. Resultados e discussão

3.1. Sistema Fe-Cr-O

O equilíbrio termodinâmico entre o ferro, o cromo e o oxigênio apresenta uma importância fundamental, pois condensa o conhecimento básico para o controle do teor de *chromo* no aço inoxidável.

Para a temperatura de 1600°C e pressões muito baixas, os resultados das simulações mostram que, além da atmosfera (constituída deliberadamente apenas por O_2) e do banho (solução de ferro líquido contendo dissolvidos Cr e O), a terceira fase (prevista pela Regra das Fases de Gibbs) presente no sistema é um óxido *sólido*: Cr_2O_3 . Para pressões mais elevadas de O_2 , a terceira fase se modifica e a mais estável entre as possíveis passa a ser o espinélio $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$.

A Figura 1 mostra o teor de oxigênio em função do teor de cromo no banho, em equilíbrio, calculados para as temperaturas 1600 e 1650°C - no caso em que o único óxido em equilíbrio é o Cr_2O_3 (s).

Percebe-se que o teor de oxigênio é bastante sensível a uma variação de 50°C . Pelo fato de haver um mínimo, podem existir dois teores de Cr para um único teor de oxigênio. Esse aparente paradoxo se resolve, lembrando ao leitor que, na verdade, o diagrama reflete uma outra situação, na qual para cada $p\text{O}_2$ tem-se um par singular de Cr e de O .

A verificação da boa consistência dos dados termodinâmicos empregados, em relação a esse sistema, pôde ser constatada com base numa comparação com trabalhos experimentais da literatura, adotando-se, como referência, a temperatura de 1600°C . (Figura 2)

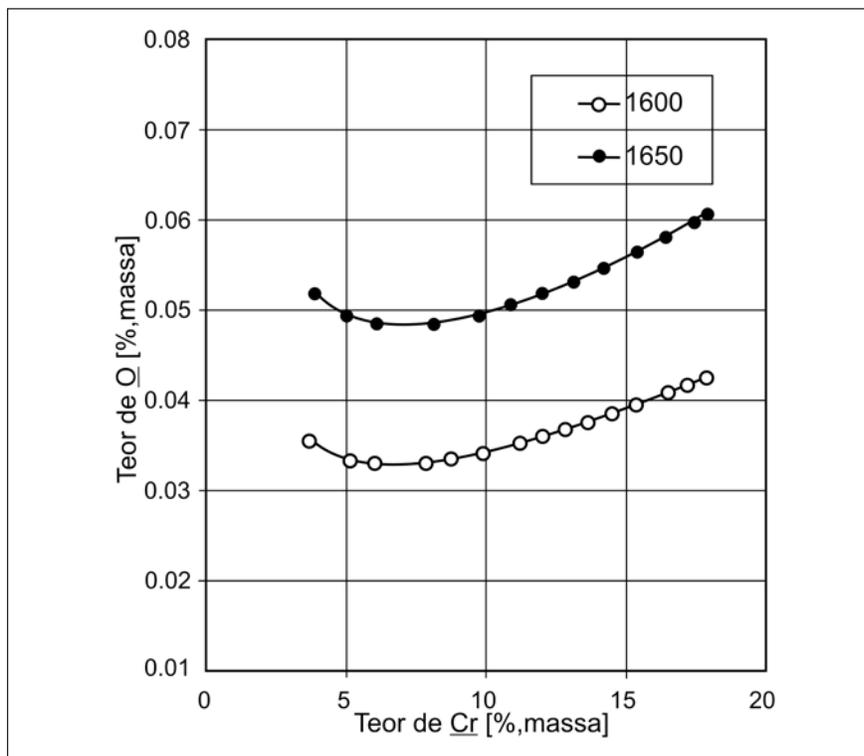


Figura 1 - Teor de oxigênio e de cromo, no banho, em equilíbrio com Cr_2O_3 (s) no sistema Fe-Cr-O, à 1600 e 1650°C ; resultados obtidos com o *FactSage*.

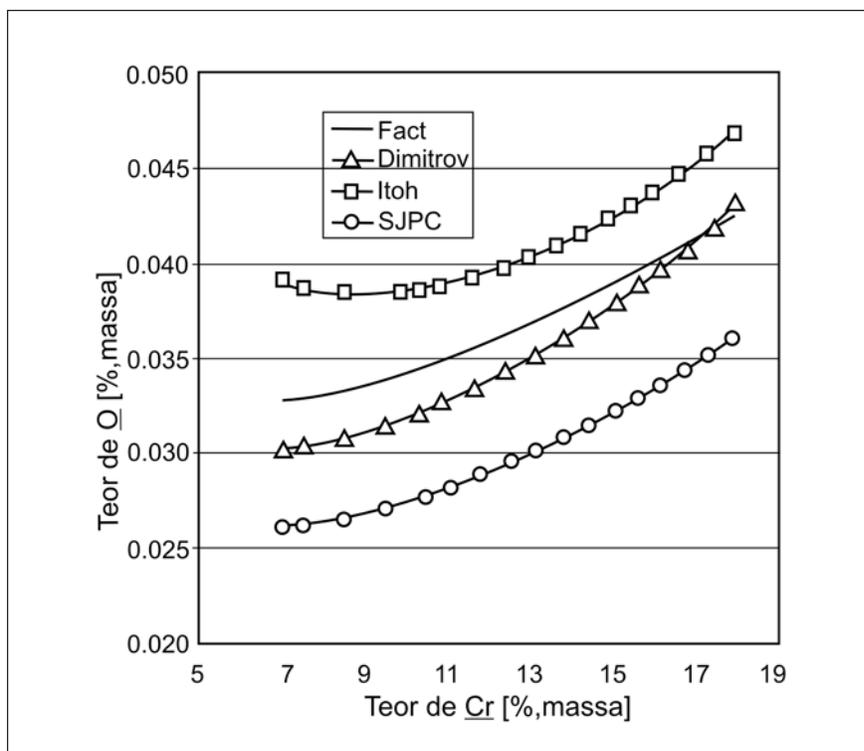


Figura 2 - Teor de oxigênio em função do teor de cromo, em equilíbrio com Cr_2O_3 (s), no banho, no sistema Fe-Cr-O, a 1600°C ; resultados calculados com base em equações e dados da literatura (ver referências no texto); a linha sem símbolos mostra resultados calculados com o *FactSage* e repetem aqueles da Figura 1.

Para elementos dissolvidos no aço líquido, é muito utilizado o *Steelmaking Data Sourcebook* (apud ITOH et al., 2000), revisado pelo 19º Comitê de Fabricação do Aço da Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência (SJPC).

Dimitrov et al. (1995) realizaram estudos no sistema Fe-Cr-O e obtiveram uma curva de ajuste, baseada em equações e parâmetros de interação, que permite determinar o teor de \underline{O} em equilíbrio com \underline{Cr} . Com referência ao modelo adotado pela (SJPC), seus resultados mostram valores superiores, algo na faixa de ~0,005% em massa.

Outros autores japoneses, entre eles Itoh (ITOH, et al., 2000), além de experimentos próprios, realizaram uma ampla compilação, revisando dados experimentais de mais de uma dezena de pesquisadores de vários países, e sugeriram, inclusive, uma reformulação dos dados termodinâmicos adotados pela SJPC. Essa correção proposta desloca a curva de ajuste da SJPC para cima, com valores de 0,01 até 0,03% maiores.

Para a mesma situação, os dados termodinâmicos utilizados com o aplicativo *FactSage* produzem resultados que são intermediários entre os dois extre-

mos (SJPC e Itoh et al.), mais próximos daqueles de Dimitrov et al.

As equações de diferentes referências da literatura (Tabela 2), envolvendo a constante de equilíbrio e os parâmetros de interação, foram utilizadas na Equação (1) para a verificação da consistência dos dados utilizados com o aplicativo *FactSage*.

Os seguintes valores (em parte da SJPC e de Lupis, apud ITOH et al., 2000)

$$e_{Cr}^O = 3,25 e_{O}^{Cr} - 0,01 \quad e_{O}^O = \frac{-1750}{T} + 0,76$$

foram usados no desenvolvimento da equação (1).

A relação entre o valor da constante de equilíbrio da reação

$Cr_2O_3 = 2\underline{Cr} + 3\underline{O}$, as atividades henrianas dos solutos cromo e oxigênio e os coeficientes de interação é a seguinte:

$$\log K = 2\log(\% \underline{Cr}) + e_{O}^{Cr} (3\% \underline{Cr} + 6,5\% \underline{O}) + \left(\frac{-5250}{T} + 2,26 \right) \% \underline{O} + 3 r_{O}^{Cr} (\% \underline{Cr})^2 + 3\log(\% \underline{O}) + 2 r_{Cr}^O (\% \underline{O})^2 - \log(a_{Cr_2O_3}) \quad (1)$$

Aqui, K é a constante de equilíbrio, e_j^i e r_j^i denotam parâmetros de interação O-Cr de primeira e segunda ordem, respectivamente, os quais afetam o coeficientes de atividade do soluto j na presença de i , e T é a temperatura, em Kelvin. Assumiu-se, nos três casos, $a_{Cr_2O_3}$ igual a 1.

Conforme mencionado anteriormente, para pressões muito baixas de O_2 , o óxido sólido em equilíbrio no sistema é o Cr_2O_3 . Para pressões mais elevadas, passa a ser o espinélio $FeO \cdot Cr_2O_3$. No ponto onde as quatro fases (Cr_2O_3 , $FeO \cdot Cr_2O_3$, banho e atmosfera) podem estar em equilíbrio, resta ao sistema somente *um* grau de liberdade; assim, uma vez fixada a temperatura (no caso, 1600 ou 1650°C), as concentrações de \underline{Cr} e \underline{O} estarão definidas.

Tabela 2 - Equações e valores dos diferentes parâmetros, para o sistema Fe-Cr-O, provindos da literatura.

Referência	$\log K_{Cr-O}^*$	e_j^i	r_j^i
Dimitrov et al.	$\frac{-43856}{T} + 19,55$	$e_{O}^{Cr} = \frac{-412,67}{T} + 0,17176$ $e_{Cr}^O = \frac{-1341,4}{T} + 0,54857$ $e_{Cr}^{Cr} = \frac{-9,776}{T} + 0,00455$	$r_{O}^{Cr} = \frac{6,8364}{T} - 0,003238$ $r_{Cr}^O = \frac{102,357}{T} - 0,04665$
SJPC	$\frac{-44040}{T} + 19,42$	$e_{O}^{Cr} = \frac{-380}{T} + 0,151$	$r_{O}^{Cr} = \frac{10,2}{T} - 4,87 E - 3$
Itoh et al.	$\frac{-36200}{T} + 16,1$	$e_{O}^{Cr} = \frac{-123}{T} + 0,034$	-

*K para a reação $Cr_2O_3 = 2\underline{Cr} + 3\underline{O}$

O teor de cromo crítico, no qual o óxido sólido em equilíbrio com o banho muda de $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ para Cr_2O_3 , é determinado, utilizando-se o banco de dados do *FactSage*, como 3,7 e 3,9%, em massa, para 1600 e 1650°C, respectivamente.

A SJPC adota um valor de ~3% Cr para 1600°C.

Itoh et al., utilizando dados experimentais, para o termo de excesso da equação da energia de Gibbs, provindos de Andersson (*apud* ITOH et al., 2000), determinaram o valor de 3,85% Cr para 1600°C e 4,39% Cr para 1650°C.

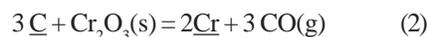
Itoh e outros pesquisadores japoneses, em trabalhos recentes (ITOH et al., 2000 e KIMOTO et al., 2002), sugerem um valor mais elevado, de ~7% em massa para as duas temperaturas.

3.2 Sistema Fe-Cr-O-C-Ni

Uma das razões a que se deve o estudo desse sistema, contendo adicionalmente $\underline{\text{C}}$ e $\underline{\text{Ni}}$, diz respeito ao fato de que o teor do elemento carbono é um dos fatores críticos na produção do aço inoxidável austenítico, pois valores elevados levam à formação de carbonetos do tipo Me_{23}C_6 contendo cromo - o que reduz a resistência do aço à corrosão. Como é muito difícil evitar a contaminação pelo carbono, durante o processo de produção, uma solução pode ser a redução do seu teor na aciaria. Contudo, ela não pode ser feita pelo refino oxidante em condições normais, porque a afinidade do oxigênio pelo cromo dissolvido também é elevada. Pela equação (2) - obtida através da combinação da reação de descarburização com a da oxidação do cromo -, percebe-se que o equilíbrio será deslocado em favor da descarburização e proteção do cromo pelo abaixamento da pressão parcial de CO. À indústria, então, coube desenvolver, com base na termodinâmica, métodos capazes de produzir ligas de aço inoxidável de alto teor de cromo e, simultaneamente, baixo teor de carbono. Dessa forma, processos do tipo AOD (Argon Oxygen Decarburization) e VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) são utilizados. O pro-

cesso AOD baseia-se na injeção simultânea de argônio e oxigênio. O emprego do argônio tem, como objetivo, reduzir a pressão parcial do CO resultante da reação carbono-oxigênio. No caso do processo VOD, têm-se, basicamente, um tanque de vácuo, sistemas de ejetores de vapor para sucção, e panela, que possui na sua parte inferior, um plug poroso, através do qual se injeta argônio para a exposição adequada do banho. A seqüência no VOD pode ser realizada em 3 etapas: pré-vácuo, sopro de O_2 , através de uma lança especial, e vácuo pleno. Pelo abaixamento da pressão é, portanto, possível limitar a oxidação do cromo. No 1º Encontro Nacional de Tecnologia de Aços Inoxidáveis, em 1974, no RJ, apresentou-se que, no processo VOD, a oxidação do cromo seria baixa, de, aproximadamente, 1%. É oportuno, também, lembrar ao leitor uma definição adequada para o controle de $\underline{\text{Cr}}$ e $\underline{\text{C}}$ nas práticas de AOD e VOD: *o carbono crítico*. Trata-se do teor mínimo de carbono abaixo do qual o cromo passa a ser oxidado para determinadas condições de temperatura e p_{CO} .

O estudo do sistema Fe-Cr-O-C-Ni deve-se, também, à importância do Ni - elemento que participa com parcela importante da composição dos aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, dados termodinâmicos da literatura encontrados na obra de Vicente Falconi Campos (Campos, 1985) mostram que o Ni é um elemento que aumenta o valor do coeficiente de atividade henriana do carbono, o que acaba favorecendo a descarburização.



Considerando um sistema inicial com 18%Cr, 8%Ni e 1%C, submetido a condições de oxidação crescentes, foram obtidos os valores correspondentes ao carbono crítico para diferentes pressões totais do sistema - 1, 0,1 e 0,01 atmosferas, na temperatura de 1600°C. Na Figura 3a, percebe-se, claramente, o efeito da pressão sobre o carbono crítico. Os valores calculados foram de 0,48, 0,067 e 0,007%, em massa, para as pressões de 1, 0,1 e 0,01 atm, respectivamente. Esses valores evidenciam um fato já

esperado - diminuição do carbono crítico com o abaixamento da pressão total. Conforme mencionado anteriormente, a temperatura, também, influencia o teor mínimo de carbono abaixo do qual o cromo passa a ser oxidado. Na Figura 3b, para $p_{\text{CO}} = 1$ atm, os valores calculados para o carbono crítico foram de 0,49 e 0,36%, em massa, para 1600 e 1650°C, respectivamente. Esse fato significa que a descarburização é favorecida e o cromo protegido pelo aumento da temperatura - o que já está bem definido na literatura e pôde ser reproduzido via *FactSage*.

Durante as simulações, os valores encontrados para o carbono crítico corresponderam ao início do surgimento da fase $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. No que diz respeito ao $\underline{\text{Ni}}$, esse constituinte permaneceu estável ao longo das simulações, ~8 %.

É importante ressaltar que, conforme apreciado nas Figuras 3a e 3b, o software reproduz a influência do abaixamento da pressão e do aumento da temperatura - ambos favoráveis à descarburização e proteção do cromo. O que ainda persiste é a incerteza a respeito dos valores. Como se mostrou no sistema Fe-Cr-O, há, na literatura, diferentes modelos - baseados em diferentes métodos experimentais - para o equilíbrio entre Cr e O com $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. Isto, como consequência, traz diferentes valores de carbono crítico, que seriam obtidos ao combinar a reação de descarburização com a oxidação do cromo. O emprego do banco de dados do software *FactSage* e da rotina de minimização da energia de Gibbs apresenta-se, então, como mais uma possibilidade de cálculo para o controle de $\underline{\text{C}}$ e $\underline{\text{Cr}}$.

4. Conclusões

Os valores calculados, via *FactSage*, para o teor de $\underline{\text{O}}$ em equilíbrio com o $\underline{\text{Cr}}$, no sistema Fe-O-Cr, são inferiores aos sugeridos pelos autores japoneses Itoh et al. (a diferença é de ~0,004% a ~0,007%), porém são maiores que os apresentados pela Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência, SJPC, (diferença de ~0,006%) e muito próximos

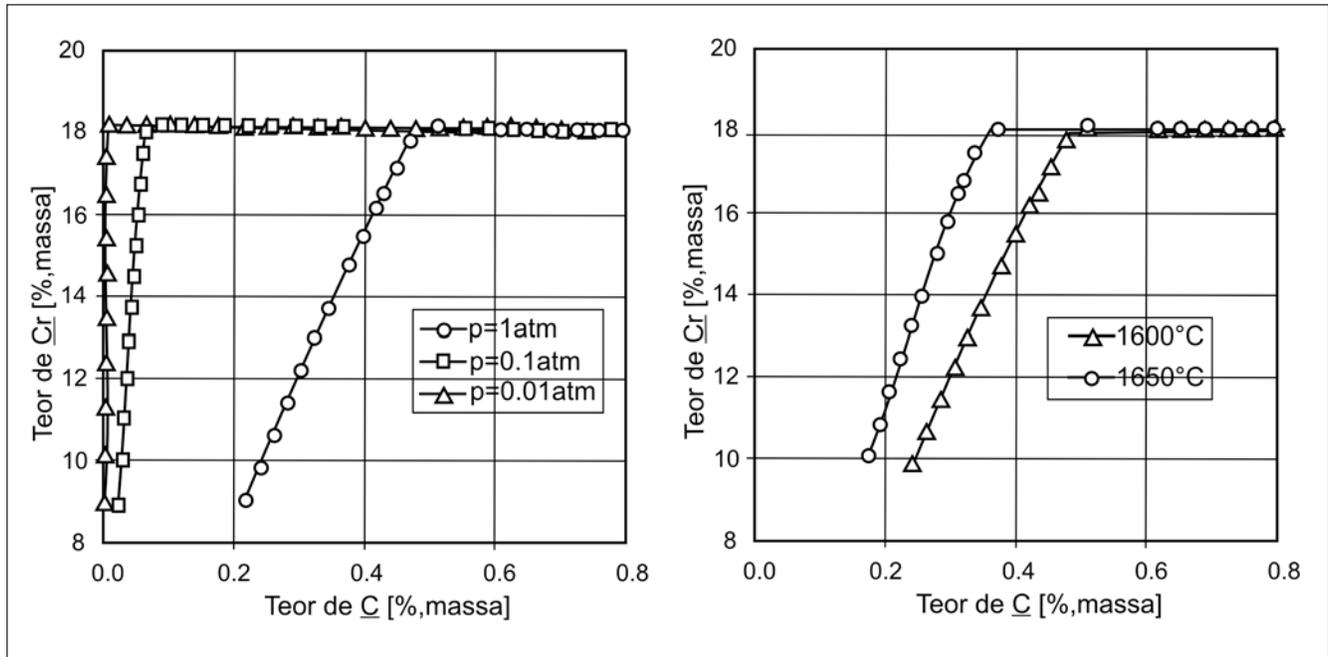


Figura 3 - Teor de cromo em função do teor de carbono no banho, no sistema Fe-Cr-O-C-Ni, calculado via FactSage, para um teor nominal de 8% de Ni. (a) determinação do carbono crítico, a 1600°C, para diferentes valores de pressão total, variando de 1 a 0,01 atm. (b) determinação do carbono crítico, a 1600 e 1650°C, pressão total de 1 atm.

quando comparados com os valores de Dimitrov et al. (diferença de ~ 0,0018 a ~0,003%) - o que sugere que os dados usados pelo programa são razoáveis.

Em relação ao teor de C_r limite, no qual o óxido sólido, em equilíbrio, muda de $FeO \cdot Cr_2O_3$ para Cr_2O_3 , os valores obtidos nesse trabalho - 3,7 e 3,9%, para 1600 e 1650°C, respectivamente - são muito próximos aos valores estabelecidos na literatura (SJPC e Andersson). No entanto, quando esses valores são comparados com trabalhos recentes, que propõem ~7% para esse teor, percebe-se uma diferença significativa.

Com base nesse estudo preliminar, que explorou sistemas mais simples, como Fe-Cr-O e Fe-Cr-O-C-Ni, conclui-se que foi possível abordar, por meio da simulação, ainda que de uma forma sim-

plificada, alguns aspectos quantitativos fundamentais, importantes no controle do cromo na produção do aço inoxidável; esses resultados estimulam que sejam simuladas e validadas situações mais complexas para que, posteriormente, sejam conduzidas simulações de sistemas mais próximos à realidade da aciaria.

5. Referências bibliográficas

BALE, C.W., CHARTRAND, P., DECTEROV, S.A., ERIKSSON, G., HACK, K., BEN MAHFOUD, R., MELANÇON, J., PELTON, A.D., PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, v. 26, n. 2, p.189-228, junho, 2002
 CAMPOS, V. F. *Tecnologia de fabricação do aço líquido*. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. v. 1: Fundamentos.

DIMITROV, S., WENZ, H., KOCH, K., JANKE, D. Control of the chromium-oxygen reaction in pure iron melts. *Steel Research*, v. 1. 66, n. 2, p. 39-44, 1995.
 ITOH, T., NAGASAKA, T., HINO, M. Equilibrium between dissolved chromium and oxygen in liquid high chromium alloyed steel saturated with pure Cr_2O_3 . *ISIJ International*, v. 1. 40, n.11, p. 1051-1058, 2000.
 JUNG, I-H., DECTEROV, S.A., PELTON, A. D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 35B, p.493, junho, 2004.
 KIMOTO, M., ITOH, T., NAGASAKA, T., HINO, M. Thermodynamics of oxygen in liquid Fe-Cr alloy saturated with $FeO \cdot Cr_2O_3$ solid solution. *ISIJ International*, v. 42, n. 1, p. 23-32, 2002.

Artigo recebido em 30/07/2006 e aprovado em 05/10/2006.



Rem - Revista Escola de Minas
 71 anos divulgando CIÊNCIA.
