

Inclusões não-metálicas e a termodinâmica computacional

A termodinâmica computacional é uma ferramenta muito importante para a previsão e o controle da composição química e fração volumétrica de inclusões não-metálicas

André Luiz V. da Costa e Silva
andrecs@ibqn.com.br

Professor da Escola de Engenharia Industrial
Metalúrgica de Volta Redonda–EEMVR
Universidade Federal Fluminense–UFF
Diretor Técnico do Instituto Brasileiro
da Qualidade Nuclear–IBQN

ABSTRACT *Non-metallic inclusions are formed close to equilibrium in steelmaking. Computational thermodynamics is a powerful tool in adjusting process variables to tailor these inclusions to achieve desirable properties as well as in predicting the formation and changes occurring to these particles.*

Durante décadas, inclusões não-metálicas em aços foram vistas como decorrentes de dois problemas quase independentes: o primeiro, associado à interação mecânica e fluidodinâmica do aço com escória, refratários e outros materiais (inclusões exógenas), e o segundo, um "mal menor" associado à remoção de solução de elementos que seriam muito mais negativos às propriedades dos aços se precipitados de outra forma ou mantidos em solução, tais como oxigênio e enxofre (inclusões endógenas).^[1]

Dois fatos importantes alteraram esse cenário: a dramática melhoria nas técnicas para o controle das inclusões destacou a importância das inclusões endógenas restantes, e a demanda dos usuários por aços cada vez melhores aumentou a consciência sobre a importância das inclusões sobre as propriedades do aço. A elevada temperatura em que se passam os processos de refino e lingotamento dos aços indica que os métodos termodinâmicos podem ter aplicação quase direta aos problemas de aciaria, em vista da cinética acelerada.

Entretanto, a aplicação da termodinâmica à previsão e ao controle de inclusões não-metálicas foi, durante longo tempo, limitada pela complexidade dos cálculos necessários e pela carência de dados confiáveis para a realização de tais cálculos, como discutido a seguir. Os processos de aciaria envolvem sistemas muito

complexos, multicomponentes e, em geral, duas ou mais fases. Esses processos não são facilmente tratáveis pelos métodos simplificados de cálculo termodinâmico desenvolvidos antes da década de 1970. Nos problemas relacionados à gênese e ao controle de inclusões não-metálicas, esses métodos foram (e são) efetivos na previsão de apenas alguns equilíbrios relevantes para a gênese de inclusões, especialmente as desoxidações simples. As duas dificuldades que limitam a aplicação desses métodos simplificados e recomendam a busca por uma técnica alternativa são: (a) a dificuldade da descrição do comportamento termodinâmico das espécies dissolvidas em escórias ou nas inclusões não-metálicas e (b) as consideráveis interações entre solutos no aço, especialmente quando o efeito de elementos como cálcio e magnésio dissolvidos no aço são importantes.

TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL^[2]

O conceito termodinâmico fundamental para a aplicação da termodinâmica computacional é a percepção de que em um sistema multicomponente, multifásico, em temperatura e pressão constantes, as fases presentes, suas composições e quantidades se ajustarão de forma a atingir um mínimo para o valor da energia livre de Gibbs do sistema (**figura 1**).

Assim, existem duas questões importantes na termodinâmica computacional:

- a) como descrever a energia livre de Gibbs de cada fase possível, em função da temperatura, pressão e composição química; e
- b) como calcular a combinação de fases, suas composições e quantidades que resultarão em um mínimo da energia livre de Gibbs do sistema.

FIGURA 1

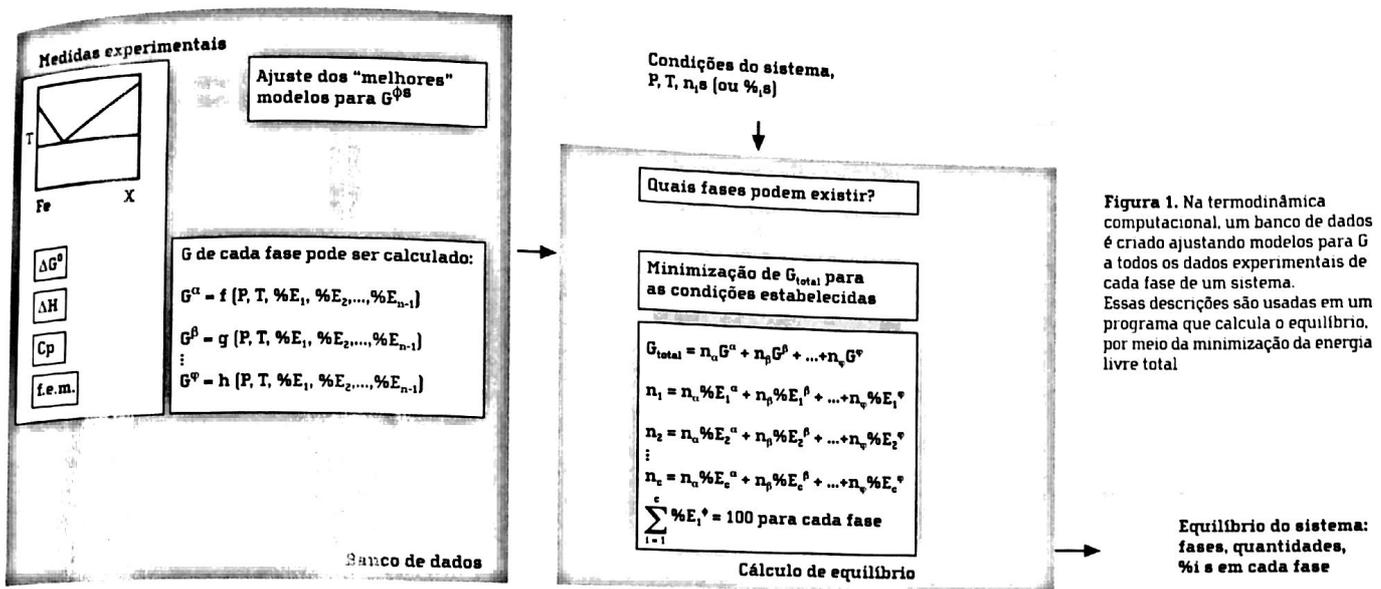


Figura 1. Na termodinâmica computacional, um banco de dados é criado ajustando modelos para G a todos os dados experimentais de cada fase de um sistema. Essas descrições são usadas em um programa que calcula o equilíbrio, por meio da minimização da energia livre total.

A segunda questão é um problema matemático e não de termodinâmica e sua compreensão não é crítica para o emprego da técnica.

A primeira questão envolve a escolha dos modelos matemáticos que descrevam de forma satisfatória o comportamento das soluções reais e o ajuste dos coeficientes dos modelos às medidas experimentais. Ajustados os coeficientes de determinado modelo à determinada fase, a informação é armazenada (em geral como descrição da energia livre de Gibbs das fases, em função da composição química, temperatura e pressão), em "bancos de dados" termodinâmicos.

Se as inclusões se precipitarem em equilíbrio com o aço, é possível calcular a composição do aço que conduzirá a precipitação das inclusões selecionadas, na temperatura desejada. O ajuste da composição do aço, entretanto, não depende apenas de adições a serem realizadas. O teor de alumínio requerido do aço, por exemplo, pode ser tão baixo que uma escória precise ser projetada, para uso no forno panela, de forma a garantir que o aço tenha essa composição. A figura 2 apresenta um exemplo do efeito de algumas variáveis importantes da escória sobre a composição do aço, no projeto de uma escória para um processo.^[4]

CONTROLANDO A FORMAÇÃO DE ÓXIDOS

ADEQUADOS AO PRODUTO:

Aços para cordoalha de pneus e aços para molas são alguns produtos que, nas últimas décadas, se beneficiaram da engenharia de inclusões (por exemplo^[3]). A termodinâmica computacional pode ser uma ferramenta muito útil no processo de engenharia de inclusões.

Um objetivo, nesses aços, é evitar a formação de inclusões de baixa deformabilidade (alto ponto de fusão). Identificados os óxidos com baixo ponto de fusão, pode-se estabelecer como objetivo a precipitação de inclusões com tais composições (figura 2).

FORMANDO INCLUSÕES LÍQUIDAS

A formação de inclusões líquidas durante o processamento do aço é, freqüentemente, um importante objetivo metalúrgico, tanto para favorecer o coalescimento e a remoção dessas inclusões como para evitar o entupimento de válvulas no lingotamento. Sob este último aspecto, o potencial do tratamento do aço com cálcio foi reconhecido há várias décadas (por exemplo^[5]), em função da formação de compostos de baixo ponto de fusão no sistema $CaO-Al_2O_3$ (figura 3a). O ajuste da composição química do aço de modo a garantir a formação desses compostos é complexo, especialmente em vista do número de variáveis

...

FIGURA 2

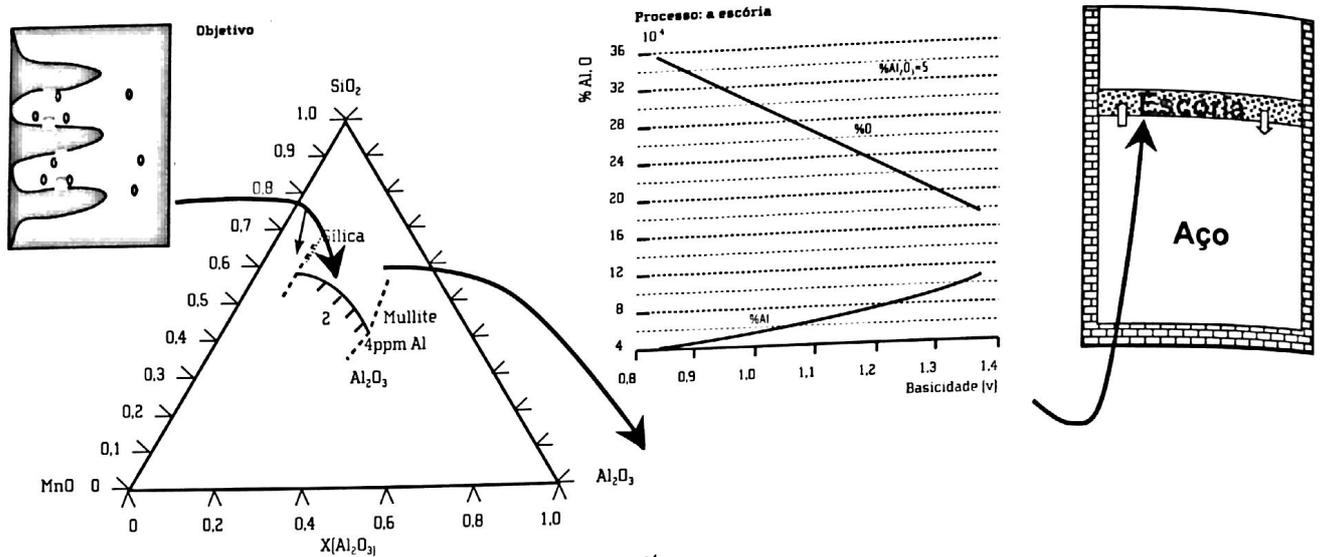
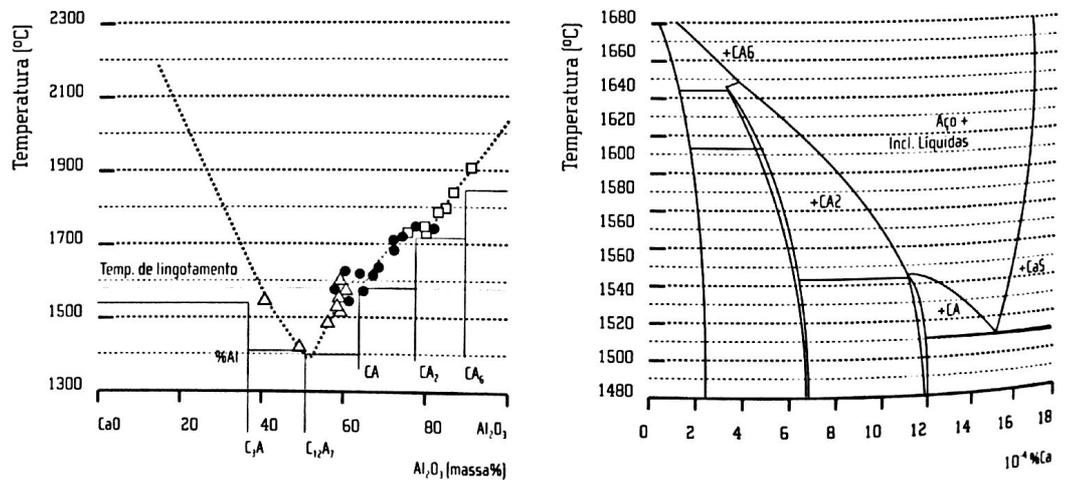


Figura 2. Exemplo de projeto de inclusões: um aço para molas deve ter inclusões de baixo ponto de fusão no sistema MnO-Al₂O₃-SiO₂. A composição determinada limita os teores de alumínio drasticamente. A escória [no sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂] capaz de produzir essa composição é então calculada

FIGURA 3

Figura 3. (a) Diagrama CaO-Al₂O₃ indicando as regiões em que existem misturas líquidas de óxidos e os resultados de lingotamento. (b) Fases presentes em equilíbrio com um aço contendo 0,02%Al, 0,02%S e 20ppm O, em função do teor de cálcio e da temperatura

Entupimento da válvula □
Estável ●
Erosão da válvula △



relevantes. Por meio da termodinâmica computacional é possível avaliar as condições em que inclusões líquidas são formadas para um determinado aço e avaliar o efeito das diversas variáveis sobre a "janela" de lingotabilidade (figura 3b). [4]

AJUSTANDO A COMPOSIÇÃO E A QUANTIDADE DE INCLUSÕES

Em aços de elevada limpeza, o teor de oxigênio total é muito próximo do valor em equilíbrio termodinâmico na temperatura de refino. Além da necessidade de prever o teor de oxigênio nessas condições, é importante avaliar a possibilidade de precipitação de inclusões indesejáveis, contendo MgO. Como o magnésio se dissolve no aço como resultado do equilíbrio metal-escória, é possível prever o efeito da composição da escória sobre a composição do aço líquido e controlar o teor de magnésio, evitando a formação dessas inclusões. A figura 4 apresenta um exemplo de resultados desse tipo de cálculo, mostrando o efeito do teor de MgO da escória de forno

panela sobre os teores de elementos relevantes para a formação de inclusões, assim como os resultados de composição química medidos e calculados. [2]

Embora não seja capaz de prever a distribuição final e o tamanho das inclusões não-metálicas, a termodinâmica computacional é uma ferramenta muito importante para a previsão e o controle da composição química e fração volumétrica dessas inclusões.

Com essa ferramenta, ações de engenharia de inclusões se tornam possíveis, permitindo que o processamento do aço seja ajustado para produzir as inclusões desejadas (ou menos indesejáveis). A evolução dos modelos de difusão acoplados à termodinâmica computacional permite antever a capacidade de (a) estimar a distribuição final no produto fundido, por meio de modelamento da segregação e precipitação na solidificação e (b) avaliar as transformações que as inclusões sofrerão durante o processamento, especialmente a "cristalização" no interior das inclusões.

REFERÊNCIAS

[1] COSTA E SILVA, A., *Refino dos Aços—Avanços e Perspectivas*, in *Aços. Perspectivas para os próximos 10 anos*. I. Bott, R.P.R. and P.R. Editors. 2002: RECOPE, Rio de Janeiro. p. 55-68.

[2] COSTA E SILVA, A. *Aplicações da termodinâmica computacional a aciaria*, in XXXVI Seminário de Fusão Refino e Solidificação dos Metais-Internacional, 2005. Vitória, ES, Brazil: ABM São Paulo Brazil.

[3] OSHIRO, T., T. IKEDA, H. MATSUYAMA, S. OKUSHIMA, Y. OKI, and N. IBARAKI, *Verbesserung der Dauerhaltbarkeit von Ventiltfederdraht*. Stahl und Eisen, 1989. 10(21): p. 1011-1015.

[4] OERTEL, L. AND A. COSTA e SILVA, *Application of thermodynamic modeling to slag-metal equilibria in steelmaking*. CALPHAD, 2000. 23(3-4): p. 379-391.

[5] PELLICANI, F., F. VILLETTE, and J. DUBOIS. *The production of clean, isotropic steel by means of calcium treatment with the Affival cored-wired*, in ScanInject 4. 1986. Lulea, Sweden: MEFOS, Lulea, Sweden.

FIGURA 4

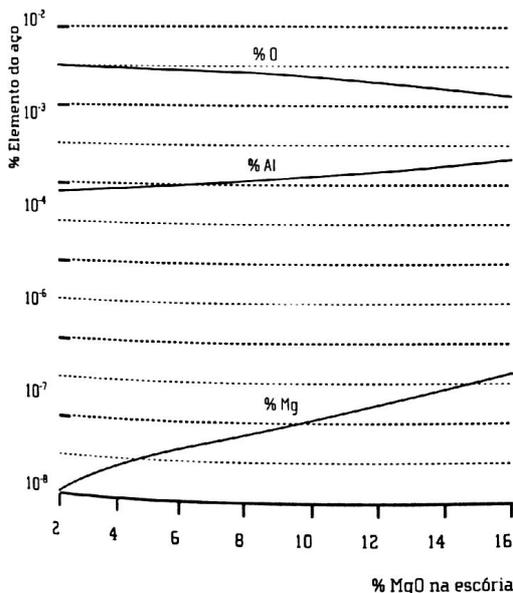


Figura 4. (a) A composição da escória define os teores de Al, O e Mg no aço (efeito do MgO indicado, apenas)

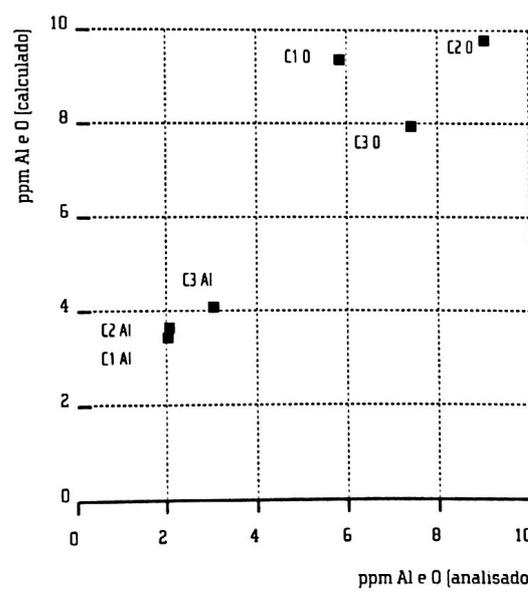


Figura 4. (b) Os resultados calculados e medidos apresentam boa correspondência, para um aço produzido industrialmente