

ANÁLISE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL DA PRODUÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL – FUNDAMENTOS¹

Nestor Cezar Heck²
Antônio Cezar Faria Vilela³

Resumo

Este trabalho, realizado com o auxílio da termodinâmica computacional, dá início a um estudo sistemático, que trata dos fundamentos dos processos de fabricação dos aços inoxidáveis, com a finalidade de compreender e, assim, melhorar o controle operacional e o rendimento de alguns insumos desses processos – especialmente do cromo. A termodinâmica computacional é uma ferramenta apropriada para esse estudo, pois é capaz de fornecer informações fundamentais sobre fases e concentração de seus constituintes, em um dado sistema, a uma certa temperatura e pressão. Na prática, contudo, estes prognósticos ainda dependem de uma cinética micro ou macroscópica favorável para serem verdadeiros. São ressaltadas, nesse trabalho, algumas características interessantes, sobre as quais a tecnologia de produção dos aços inoxidáveis está embasada, relacionadas com o equilíbrio termodinâmico em sistemas simples envolvendo os elementos Fe, O, Cr, C, Ni, Si e Ca.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Aço inoxidável; Aciaria elétrica

¹ Contribuição técnica apresentada no 60º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, 25 a 28 de julho de 2005

² Dr.-Ing, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm, professor do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS

³ Dr.-Ing, Laboratório de Siderurgia, LASID, professor do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS

INTRODUÇÃO

Esse trabalho se insere dentro de um projeto mais amplo, que tem por objetivo fundamental a otimização do processo de produção de aço inoxidável em forno elétrico a arco / forno panela / VOD. Trata-se, basicamente, da busca de aperfeiçoamentos nas operações levadas a termo durante a produção, que incluem a redução da perda de insumos valiosos para o processo – principalmente do cromo – pelo incremento do seu rendimento em algumas etapas da produção e pelo seu reaproveitamento por reciclagem em outras.

Este estudo se justifica pela importância, em qualquer projeto, da análise das questões básicas, que são aquelas sobre as quais a tecnologia se fundamenta. O modelamento termodinâmico, por meio da ferramenta computacional, tem se revelado uma técnica muito interessante para a análise de questões dessa natureza.

MODELAMENTO TERMODINÂMICO

O modelamento termodinâmico de fenômenos e processos é uma ferramenta conveniente, capaz de fornecer uma *previsão* minuciosa sobre um dado sistema, num *caso limite* – qual seja, aquele que se estabelece quando inexitem quaisquer resistências de ordem cinética a dificultar ou impedir a marcha de reações e processos físico-químicos durante uma determinada etapa de um processo de produção.

Embora fundamentalmente abstrata, ou virtual, essa situação, pode vir a servir como um guia para o acompanhamento e a compreensão de fenômenos como, por exemplo, daqueles que se desenvolvem durante a produção dos aços inoxidáveis.

Sob o ponto-de-vista da termodinâmica, um banho de ferro líquido à 1600°C não está em equilíbrio com uma atmosfera onde a fugacidade do oxigênio é 0,21 atm e, de fato, ele só existe porque a cinética da sua oxidação – dificultada fisicamente pela sua grande massa e por barreiras, como a escória – é lenta. Para a termodinâmica, contudo, não existem empecilhos dessa ordem e, tal sistema inicial, resultaria numa grande massa de óxido – simplificadamente, esse é o principal problema que se enfrenta nesse tipo de simulação. Para superar essa dificuldade, e poder modelar com a ferramenta termodinâmica, portanto, é preciso abstrair essa realidade e substituí-la por um *modelo* que – ao mesmo tempo – tenha a capacidade de se manter fiel à situação (mantenha um bom grau de *similaridade* com o processo) e que viabilize a simulação tornando-a exequível.

Dentro dessa ótica, opta-se por trabalhar com uma atmosfera ‘virtual’, tipicamente redutora, criada e mantida pela massa de elementos metálicos reduzidos que formam o ‘banho’ metálico. Como várias outras, essa é uma solução de compromisso, justificável frente às dificuldades que inviabilizariam a abordagem a partir de um outro enfoque.

METODOLOGIA

a) Sistemas termodinâmicos

Foram empregados sistemas termodinâmicos simples envolvendo os elementos Fe, O, Cr, C, Ni, Si e Ca.

O primeiro sistema nessa simulação, Fe-O-Cr, apresenta o equilíbrio fundamental dos óxidos de Cr com o banho de ferro. A partir dele, aumenta-se

gradativamente a complexidade da simulação para que seja possível a observação de fenômenos fundamentais, similares aos encontrados numa usina de produção de aços inoxidáveis.

As condições dos cálculos foram, basicamente: temperatura 1600 °C e pressão 1 atm ou menores.

b) Aplicativo e dados termodinâmicos

O aplicativo utilizado neste trabalho denomina-se FactSage 5.2 (descrito na literatura em Bale et al.⁽¹⁾).

Os seguintes bancos de dados permitiram a realização da simulação:

- (i) SOLN-FeLQ, 'ferro líquido' ou *banho*, contendo dados para 29 elementos dissolvidos, na maioria oriundos de uma compilação recente (2001);
- (ii) FACT-SLAGA (2001), *escória*, contendo dados de 15 espécies – óxidos, na maioria;
- (iii) FactSage 5.00 (2001) dados de *compostos puros* sólidos, líquidos e gasosos – no presente caso, 290, que também participam da escória e da atmosfera.

O modelamento da fase 'ferro líquido' contempla o uso dos *associados* M*O, recentemente desenvolvidos por Jung, Deckerov e Pelton.⁽²⁾ Esses autores sugerem que, dessa forma, é possível representar adequadamente – melhor do que no modelo clássico de Wagner – a forte interação que se verifica entre o oxigênio dissolvido e alguns solutos presentes no aço líquido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Fe-O-Cr

O equilíbrio termodinâmico entre o cromo o oxigênio e o ferro apresenta a maior relevância, pois representa o conhecimento básico para o controle do teor de *chromo* no aço inoxidável.

Aplicando-se a esse sistema a Regra das Fases de Gibbs:

$$F + V = C + 2$$

(número de *graus de liberdade*, V , que devemos satisfazer se o número de fases, F , está definido – ou vice-versa –, considerando-se um determinado *número de componentes*, C , no sistema) será *três* o número máximo de fases presentes – obtido somando-se ao número de componentes do sistema (Fe, Cr e O) o número 2, e subtraindo-se desse resultado o número de graus de liberdade (V); escolhidos aqui foram: a temperatura e a pressão.

Para a temperatura de 1600 °C e pressões muito baixas, os resultados mostram que, além da atmosfera (constituída deliberadamente apenas por O_2) e do banho (solução de ferro líquido contendo dissolvidos \underline{Cr} e \underline{O}), a terceira fase presente no sistema é um óxido *sólido*: Cr_2O_3 .

O teor de \underline{O} no banho varia de forma aproximadamente quadrática em função do logaritmo da pressão total – ou seja, da pressão de oxigênio, Figura 1. Nela pode-se ver, também, que, a medida que a pressão do sistema aumenta, começa a ocorrer simultaneamente a oxidação do ferro e a terceira fase se modifica e passa a ser o óxido *sólido* $FeO \cdot Cr_2O_3$ (cromita).

Apenas para o caso onde o equilíbrio se dá entre as *quatro* fases citadas, resta somente *um* grau de liberdade. Assim, fixando-se somente a temperatura (1600 °C), a pressão de oxigênio estará definida: $5,74E-11$ [atm].

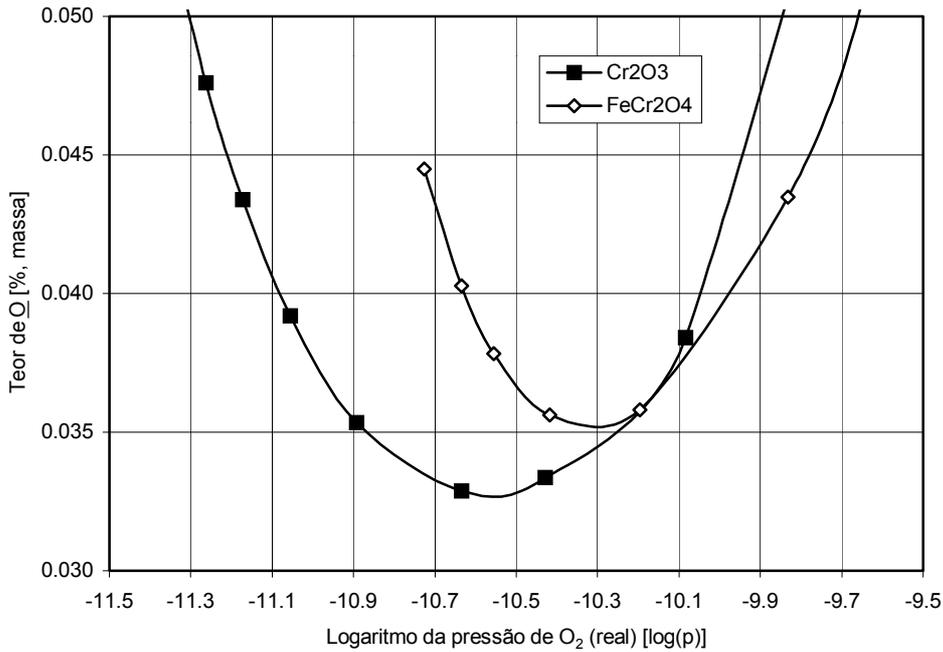


Figura 1. Teor de oxigênio dissolvido em função da pressão do sistema (p_{O_2}), no sistema Fe-Cr-O à 1600 °C; resultados calculados com o FactSage

A relação entre as concentrações de \underline{Cr} e \underline{O} , contudo, apresenta interesse tecnológico muito maior do que a relação do \underline{O} com a pressão – tendo-se em vista a sua importância para o controle do teor de cromo dissolvido. Para a faixa de cromo mais relevante nesse estudo – aços inoxidáveis com teor desse elemento por volta de 20% – podemos representar o sistema com o seguinte equilíbrio:



A Figura 2 mostra o resultado dos cálculos para esse e, também, para o caso do equilíbrio com a fase $FeO \cdot Cr_2O_3$ – para o caso do equilíbrio entre as *quatro* fases citadas, as concentrações de \underline{Cr} e \underline{O} são fixas: 3,7% e 0,035%, respectivamente.

A verificação da boa consistência dos dados termodinâmicos empregados, em relação a esse sistema, pôde ser feita com base numa comparação com um trabalho realizado por autores japoneses,⁽³⁾ que mostra uma compilação de dados experimentais de mais de uma dezena de pesquisadores de vários países.

Concordando com aqueles dados experimentais, o 19º Comitê 'Produção de Aço' da Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência, SJPC, *apud* Itoh, Nagasaka e Hino³ recomendou a adoção dos seguintes valores para esse equilíbrio (que diz ocorrer no sistema a partir de ~3 % em massa de Cr no banho):

$$\log K_1 = \frac{-44040}{T} + 19,42$$

$$e_O^{Cr} = \frac{-380}{T} + 0,151 \quad r_O^{Cr} = \frac{-10,72}{T} - 4,87E - 3.$$

Aqui, K_1 é a constante de equilíbrio, e e r denotam parâmetros de interação O-Cr de primeira e segunda ordem, respectivamente e T é a temperatura, em Kelvin.

Com base nos seus experimentos, contudo, aqueles autores confirmam que o sistema Cr-O-Fe, para teores elevados de Cr, está em equilíbrio com a fase sólida Cr_2O_3 , mas sugerem uma modificação nos parâmetros de equilíbrio no sistema:

$$\log K_1 = \frac{-36200}{T} + 16,1$$

$$e_o^{Cr} = \frac{-123}{T} + 0,034$$

– o que desloca a curva de ajuste para cima, com valores de 0,01 a 0,03% maiores que os da SJPC. Além disso, eles afirmam, em outro trabalho mais recente,⁽⁴⁾ que o teor de cromo dissolvido no banho que limita, no equilíbrio, a fronteira entre os dois óxidos sólidos em equilíbrio (para a temperatura de 1600 °C), é algo maior, de ~7% em massa.

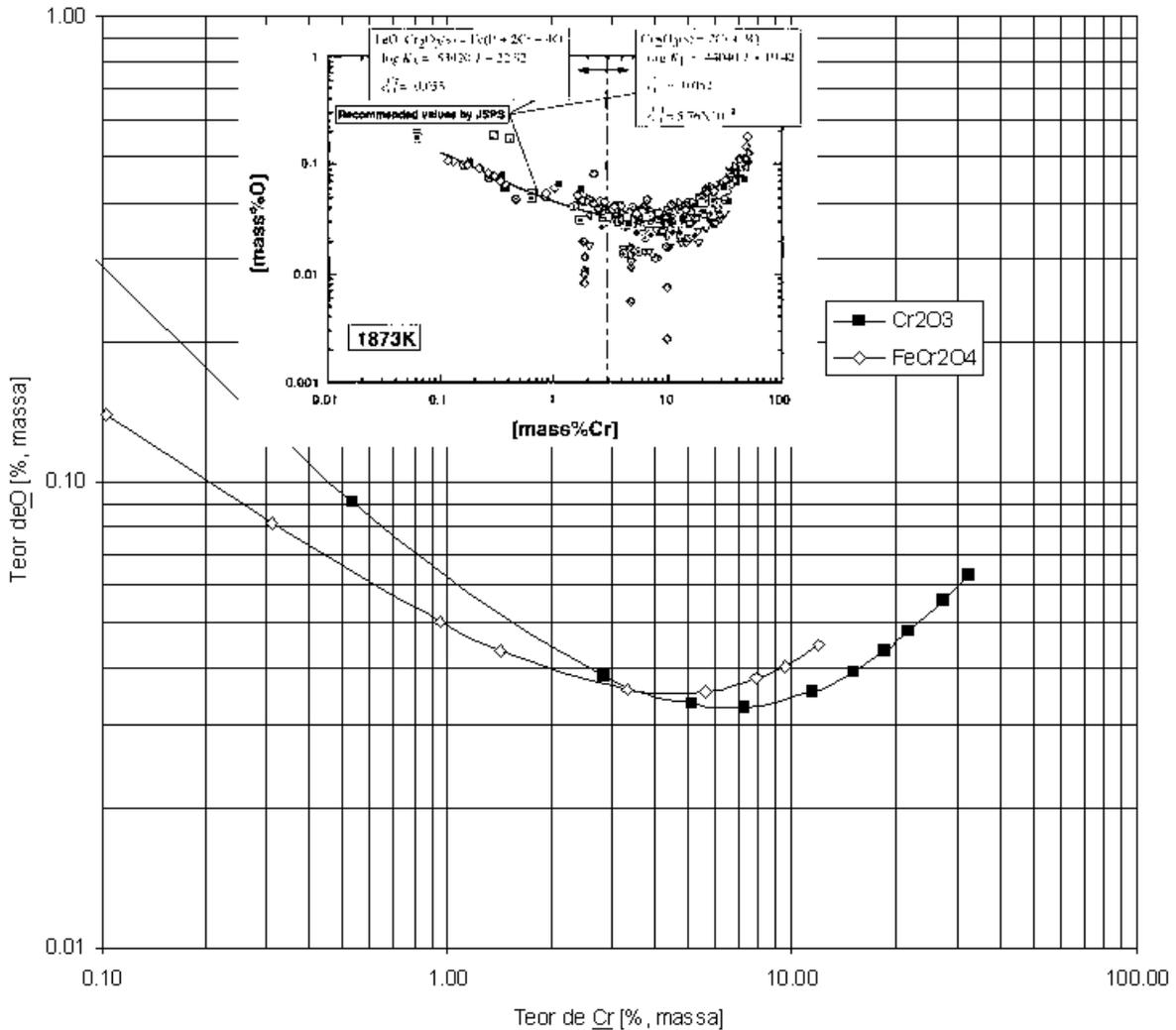


Figura 2. Teor de oxigênio em função do teor de cromo, no banho, no sistema Fe-Cr-O à 1600 ° C; resultados calculados com o FactSage; no detalhe, compilação de dados experimentais de mais de uma dezena de pesquisadores.⁽³⁾

b) Fe-O-Cr-C

A importância do estudo desse sistema reside no fato do teor do elemento *carbono* ser um dos fatores mais importantes 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 a produção, uma solução pode ser a redução do seu teor durante a produção dessa classe de materiais. Contudo, ela não pode ser feita pelo refino oxidante em condições normais porque a afinidade do oxigênio pelo cromo dissolvido também é elevada. À indústria coube desenvolver,

com base na termodinâmica, um método capaz de produzir ligas de aço inoxidável de alto teor de cromo e, simultaneamente, baixo teor de carbono.

Como tanto o carbono quanto o cromo competem pelo oxigênio, pode-se usar (entre outras) a seguinte reação estequiométrica para representar o equilíbrio:



Pode-se representar o que denominaremos aqui de ‘grau de oxidação’ do sistema fazendo-se uso do quociente entre as pressões de equilíbrio do CO_2 e do CO ; para isso lança-se mão da expressão da constante de equilíbrio, K , da Equação (2), que resulta em:

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{h_{\text{Cr}}^2 \cdot p_{\text{CO}}^5}{h_{\text{C}}^4 \cdot a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{1}{K} . \quad (3)$$

Em presença de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ e para uma temperatura fixa, pode-se notar que há uma dependência do quociente CO_2/CO com a pressão do sistema; assim, fixando-se a também a pressão total (o terceiro e último grau de liberdade) pode-se verificar que há uma proporcionalidade entre os quocientes CO_2/CO e $h_{\text{Cr}}^2/h_{\text{C}}^4$. Tomando-se a atividade do Cr como constante ($\sim 0,2$), vê-se que há uma tendência de queda na concentração do carbono, a medida que o quociente CO_2/CO aumenta.

c) Fe-O-Cr-C-Ni

As relações citadas no sistema anterior serão visualizadas para um sistema mais completo, contendo também Ni – elemento muito importante na composição dos aços inoxidáveis austeníticos. A *composição* escolhida, aqui, para o sistema (necessária para preencher o último grau de liberdade) foi tal que, sem a presença de carbono, os seguintes valores são encontrados no equilíbrio: 18 % $\underline{\text{Cr}}$, 8 % $\underline{\text{Ni}}$.

Os resultados mostram que, em função do quociente CO_2/CO , os teores de $\underline{\text{Cr}}$ e $\underline{\text{C}}$ que se estabelecem diminuem com o aumento do ‘grau de oxidação’ do sistema – conforme já era esperado. Digna de nota, contudo é a forte dependência do teor de $\underline{\text{C}}$ com a *pressão* do sistema – fato que confirma o amplo uso, pelas usinas produtoras de aços inoxidáveis, de reatores do tipo Vacuum Oxygen Decarburization VOD e, também, Argon Oxygen Decarburization, AOD. A inter-relação entre os teores de $\underline{\text{C}}$ e de $\underline{\text{Cr}}$ no equilíbrio, para as pressões no sistema de: 1, 0,1 e 0,01 atmosferas, pode ser vista na Figura 3. Torna-se evidente que, uma diminuição significativa do teor de carbono com a manutenção de teores elevados de cromo só é possível sob pressões significativamente baixas. Resta salientar, também, a natureza preponderantemente redutora da atmosfera, para que esses valores sejam alcançados. O teor de $\underline{\text{Ni}}$ permanece estável ao longo das simulações, oscilando entre 7,7 e 8,9 %.

d) Fe-O-Cr-C-Ni-Si-Ca

A análise desse sistema ficará concentrada apenas na pressão de 1 atmosfera e na temperatura de 1600 °C – ou seja, nas condições que antecedem ao emprego do VOD.

Os resultados mostram fatos já conhecidos da indústria: em relação ao oxigênio do sistema, nas condições normais, o Cr_2O_3 está presente no equilíbrio – tanto mais quanto maior for a disponibilidade do oxigênio, consumindo o cromo, Figura 4. Com a adição de silício (agente redutor do Cr_2O_3) ao banho – 15 kg por tonelada de metal, neste cálculo – a quantia de Cr recuperado situa-se por volta de

5 kg / t; na presença de cal, contudo, a quantia de Cr recuperado pode chegar a 20 kg por tonelada!

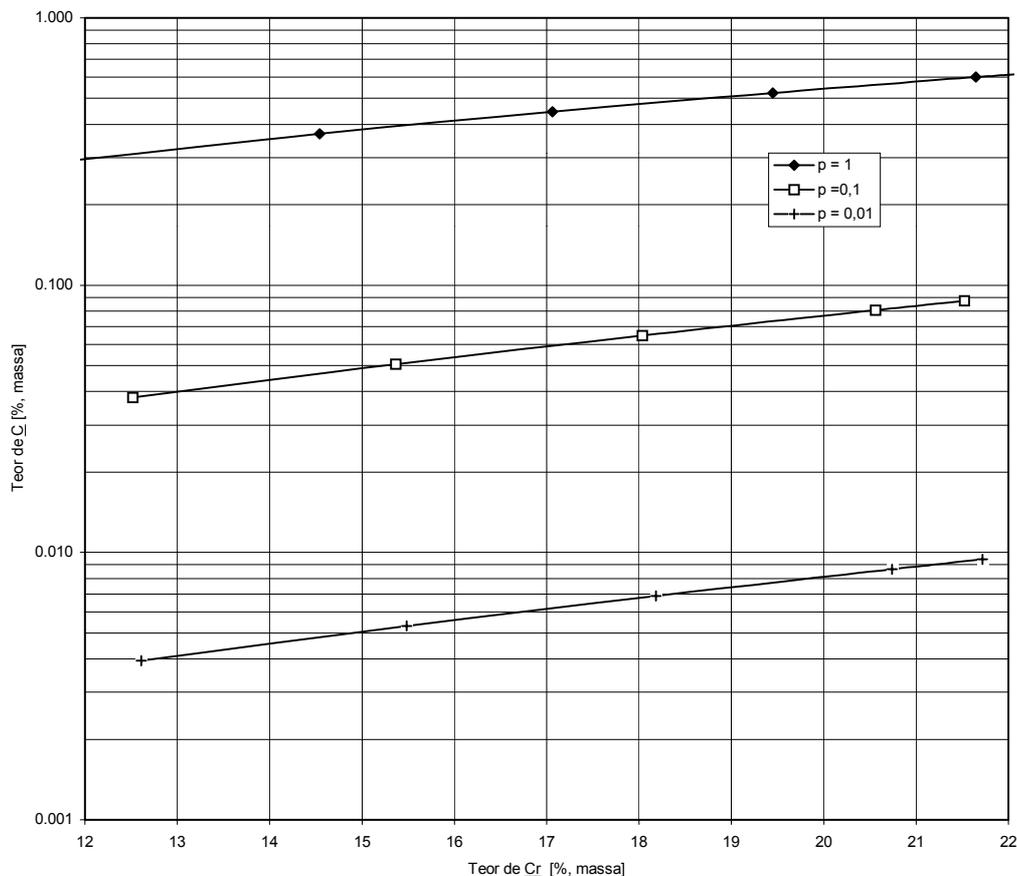


Figura 3. Teor de C em função do teor de Cr, no sistema Fe-Cr-O-C-Ni à 1600 °C, para algumas pressões (em atmosferas); resultados calculados com o FactSage.

Pelo modelo utilizado, vê-se que a CaO é consumida na formação da única fase presente na escória, em baixa quantia de oxigênio, a $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha$ (sólida), Figura 5. No sistema CaO-SiO₂, contudo, a formação de uma fase ‘escória líquida’ a 1600 °C é apenas uma questão de acerto de composição – no entorno da proporção 1:1 molar o sistema apresenta unicamente a fase líquida.

À medida que o ‘grau de oxidação’ do sistema aumenta, no entanto, reaparece a fase sólida Cr₂O₃. É digno de nota que todo o cromo contido na escória concentra-se nessa fase; caso ele estivesse contido na fase líquida, a cinética da sua reversão ao banho – havendo condições termodinâmicas para isso – certamente seria facilitada. Esse não seria, contudo, o caso de um sistema simples como o estudado. Para ele, com a combinação da proporção correta de CaO – 10 kg de CaO, por exemplo – com um certo ‘grau de oxidação’ pode-se chegar a um ponto onde há apenas uma fase líquida em equilíbrio com o banho – ou seja, onde todo o cromo permanece na fase metálica.

Em função da cobertura (física) do banho, para os sistemas simples estudados, a quantia ideal de CaO a ser usada depende da massa de Si que dá uma fase líquida – próxima à proporção 1:1 molar no sistema CaO-SiO₂.

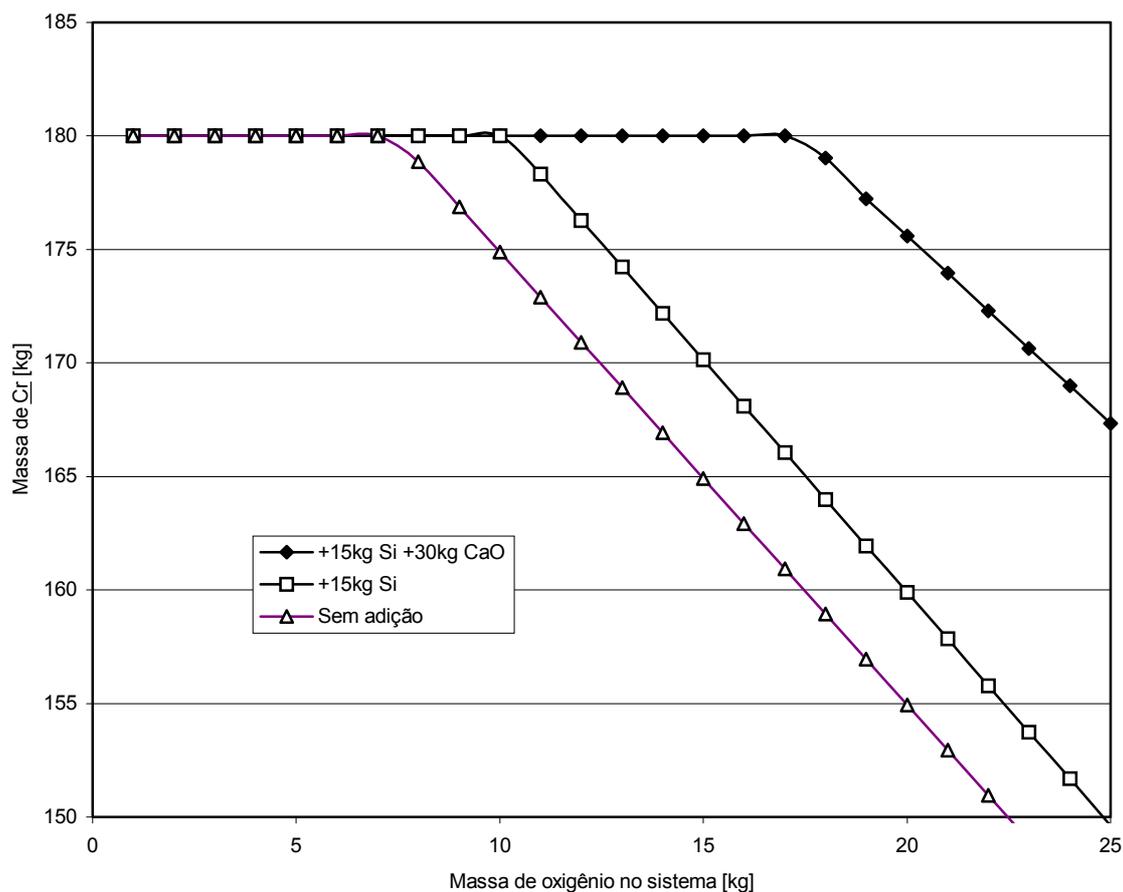


Figura 4. Massa de \underline{Cr} [kg/t] em função da massa de oxigênio, sistema Fe-Cr-O-C-Ni-Si-Ca à 1600 °C, pressão: 1 atm; resultados calculados com o FactSage.

CONCLUSÕES

Com base nesse estudo preliminar, que explorou apenas aspectos fundamentais sobre os quais está embasada a tecnologia, pode-se concluir que:

Para os sistemas aqui abordados, o cromo, na escória, apresentou-se sempre no estado *sólido*, constituindo a fase Cr_2O_3 .

Os valores calculados para o teor de \underline{O} no sistema Fe-O-Cr são algo *inferiores* aos sugeridos por Itoh, Nagasaka e Hino⁽³⁾ (a diferença é de ~0,004% próximo ao teor de 20% de \underline{Cr}), porém são *maiores* que os apresentados pela Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência, SJPC, (diferença de ~0,007% no teor de 20% de \underline{Cr}), – o que sugere que os dados usados pelo programa são razoáveis. O mesmo acontece com o teor de \underline{Cr} limite entre os dois óxidos sólidos em equilíbrio: ~3% para a SJPC, 3,7% deste trabalho e ~7% valor sugerido pelos autores japoneses já citados.

Foi possível, também, abordar – ainda que de uma forma simplificada – alguns aspectos quantitativos fundamentais importantes da produção do aço inoxidável envolvendo a recuperação de cromo da escória. Esses resultados estimulam a condução de estudos mais profundos, para que situações mais complexas também possam ser simuladas e posteriormente validadas.

É importante salientar que, embora os fenômenos fossem conhecidos e os sistemas simples, para a *quantificação* dos equilíbrios citados já foram necessários modelos e dados sofisticados para se levar em conta a concentração dos diferentes

constituintes nas fases de composição variável.

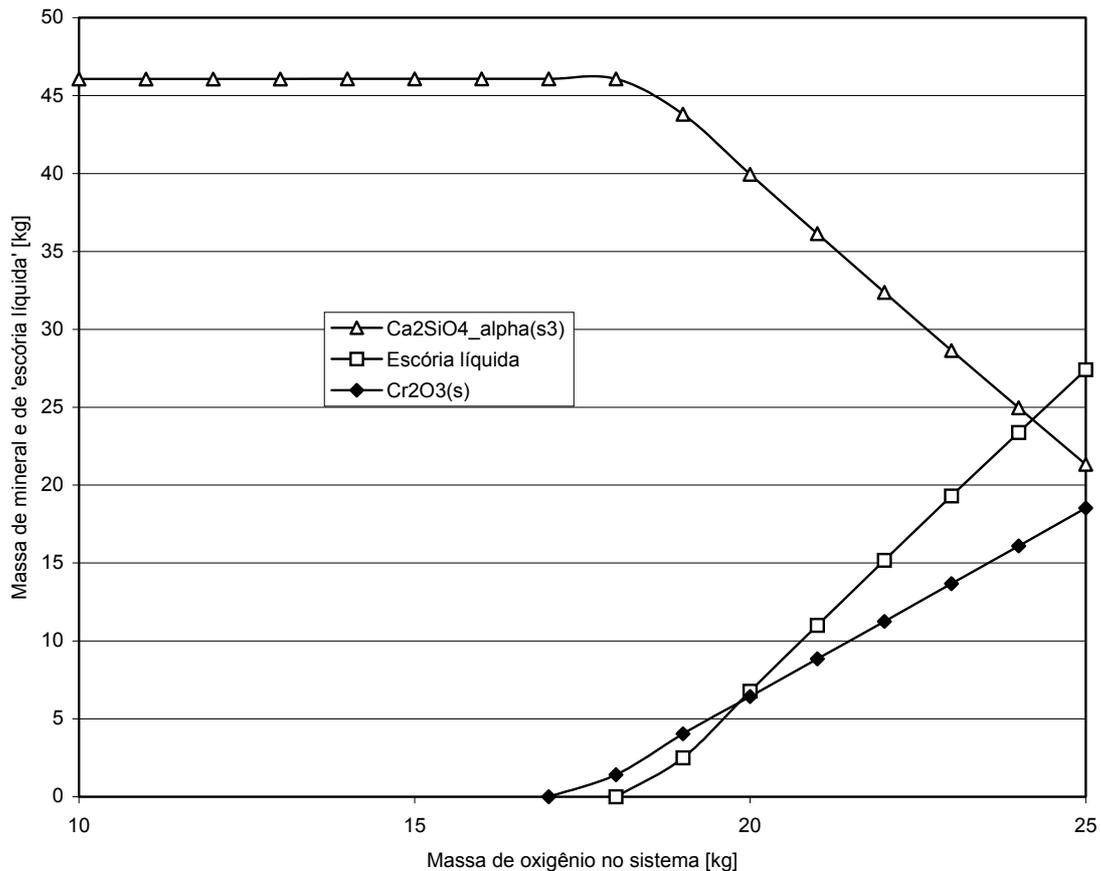


Figura 5. Massa de escória [kg/t] em função da massa de oxigênio, sistema Fe-Cr-O-C-Ni-Si-Ca à 1600°C, pressão: 1 atm; resultados calculados com o FactSage.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 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, July 2002.
- 2 JUNG, I-H.; DECTEROV, S.A.; PELTON, A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, n.3, p.493-507, June 2004.
- 3 ITOH, T.; NAGASAKA, T.; HINO, M. Equilibrium between dissolved chromium and oxygen in liquid high chromium alloyed steel saturated with pure Cr₂O₃. **ISIJ International**, v. 40, n.11, p. 1051-1058, 2000.
- 4 KIMOTO, M.; ITOH, T.; NAGASAKA, T.; HINO, M. Thermodynamics of oxygen in liquid Fe-Cr alloy saturated with FeO·Cr₂O₃ solid solution. **ISIJ International**, v. 42, n.1, p. 23-32, 2002.

COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS ANALYSIS OF THE STAINLESS STEEL PRODUCTION - FUNDAMENTALS¹

Nestor Cezar Heck²
Antônio Cezar Faria Vilela³

ABSTRACT

This work, done with the help of computational thermodynamics starts a systematic study on the fundamental aspects of the stainless steel production processes. It is aimed at the understanding and therefore tries to contribute for the improvement of operating controls and the yield of some alloying elements like chromium.

Computational thermodynamics is a proper tool for this study due to its capability to give forth fundamental information regarding phases and concentration of phase constituents in a given system under certain temperature and pressure.

These prognoses however still need favorable micro and macro kinetics to become true. Some interesting features related to the fundamental equilibrium aspects of simple systems, over which the technology is based, related to Fe, O, Cr, C, Ni, Si and Ca are highlighted.

Key-words: comput. thermodynamics, stainless steel, electric steelmaking

¹ Technical contribution presented at 60th Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, Brazil, July 25-28th, 2005

² Dr.-Ing, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm, prof. DEMET and PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil

³ Dr.-Ing, Laboratório de Siderurgia, LASID, prof. DEMET and PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil