

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NA SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO ELÉTRICO A ARCO¹

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. Ressalta-se, nesse trabalho, algumas características interessantes, sobre as quais se embasa a tecnologia, relacionadas com o equilíbrio termodinâmico em sistemas simples envolvendo os elementos Fe, O, Cr, C e Ni.

Palavras-chave: termodinâmica computacional, aço inoxidável, aciaria elétrica

¹ Contribuição técnica apresentada no XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais - Internacional, ABM, 16 a 18 de maio de 2005, Vitória, ES

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 se fundamenta a tecnologia. 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 e Ni.

O primeiro sistema nessa simulação, Fe-O, representa a primeira ‘escória’ em contato 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, C.W., CHARTRAND, P., et al., 2002/).

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 In-Ho Jung /JUNG, DECTEROV, PELTON, 2004/. 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

A regra das fases de Gibbs:

$$F + V = C + 2$$

nos dá o número máximo de fases presentes num sistema ou, por outro lado, o número de *graus de liberdade* (V) que devemos satisfazer se o número de fases está definido. Considerando que o *número de componentes* (C) do sistema é *dois* (Fe e O), e que *três* fases podem estar presentes (fase 'aço líquido', fase gasosa e fase 'óxido'), então o valor da *variância* do sistema é igual à *unidade*. Assim, escolhendo-se para a temperatura do sistema o valor de 1600°C, fica definida automaticamente a sua única pressão de equilíbrio e o teor de \underline{O} .

Os resultados encontrados foram os seguintes, pressão: 5,58E-9 [atm] – que é igual à pressão do O_2 se ele for o único constituinte da fase gasosa – e teor de \underline{O} no banho: 0,225 %. Como é sabido, sendo a pressão do oxigênio na atmosfera muito superior a esse valor, o ferro líquido se oxidará em contato com o ar. FeO *líquido* foi a fase 'óxido' determinada pelo aplicativo – bem de acordo com o que se admite na prática – como a mais estável para as condições escolhidas.

b) Fe-O-Cr

Embora o sistema Fe-O seja academicamente interessante, o conhecimento termodinâmico sobre o equilíbrio entre o cromo e o oxigênio dissolvidos no ferro é de maior relevância, pois se constitui no conhecimento básico para o controle do teor de *cromo* no aço inoxidável.

Aplicando-se a esse sistema a regra das fases de Gibbs, 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 $\underline{\text{Cr}}$ e $\underline{\text{O}}$), a terceira fase presente no sistema é um óxido *sólido*: Cr_2O_3 .

O teor de $\underline{\text{O}}$ no banho é significativamente menor que o valor limite observado no sistema Fe-O, e varia de forma aproximadamente quadrática em função do logaritmo da pressão total – ou seja, da pressão de oxigênio, Figura 1.

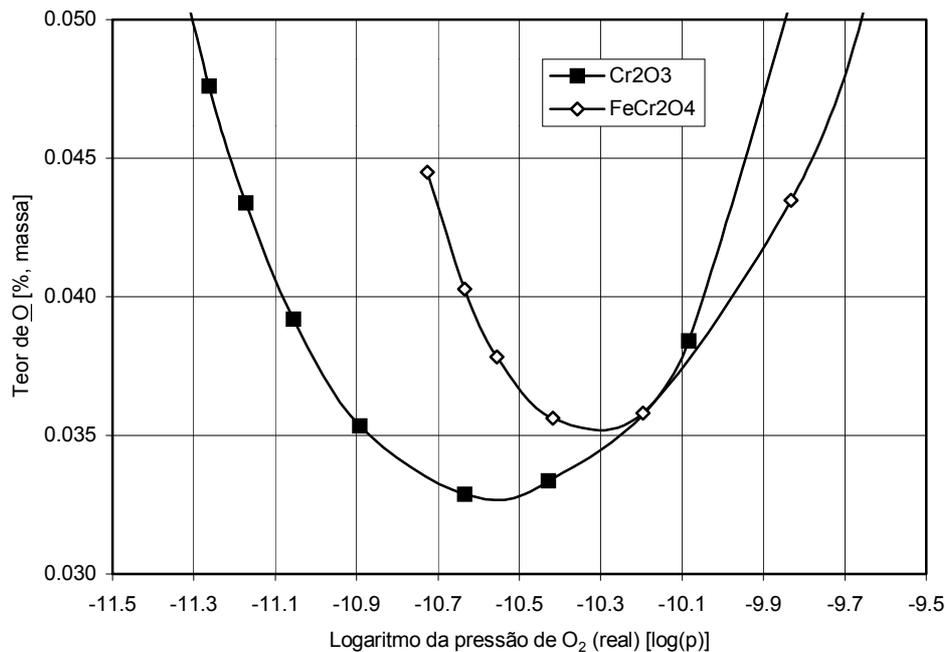


Figura 1. Teor de oxigênio dissolvido em função da pressão do sistema (p_{O_2}), no sistema Fe-Cr-O à 1600°C ; resultados calculados com o FactSage

Vemos também, nessa Figura, 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* $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (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: $5,74\text{E}-11$ [atm] .

A relação entre as concentrações de $\underline{\text{Cr}}$ e $\underline{\text{O}}$ apresenta interesse tecnológico maior do que a relação do $\underline{\text{O}}$ com a pressão, tendo em vista a sua importância para o controle do cromo dissolvido. Para a faixa de cromo mais relevante nesse estudo – que é a dos 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 $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ – para o caso do equilíbrio entre as *quatro* fases citadas, as concentrações de $\underline{\text{Cr}}$ e $\underline{\text{O}}$ 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 (ITOH, NAGASAKA e HINO, 2000), que mostra uma compilação de dados experimentais de mais de uma dezena de

pesquisadores de vários países.

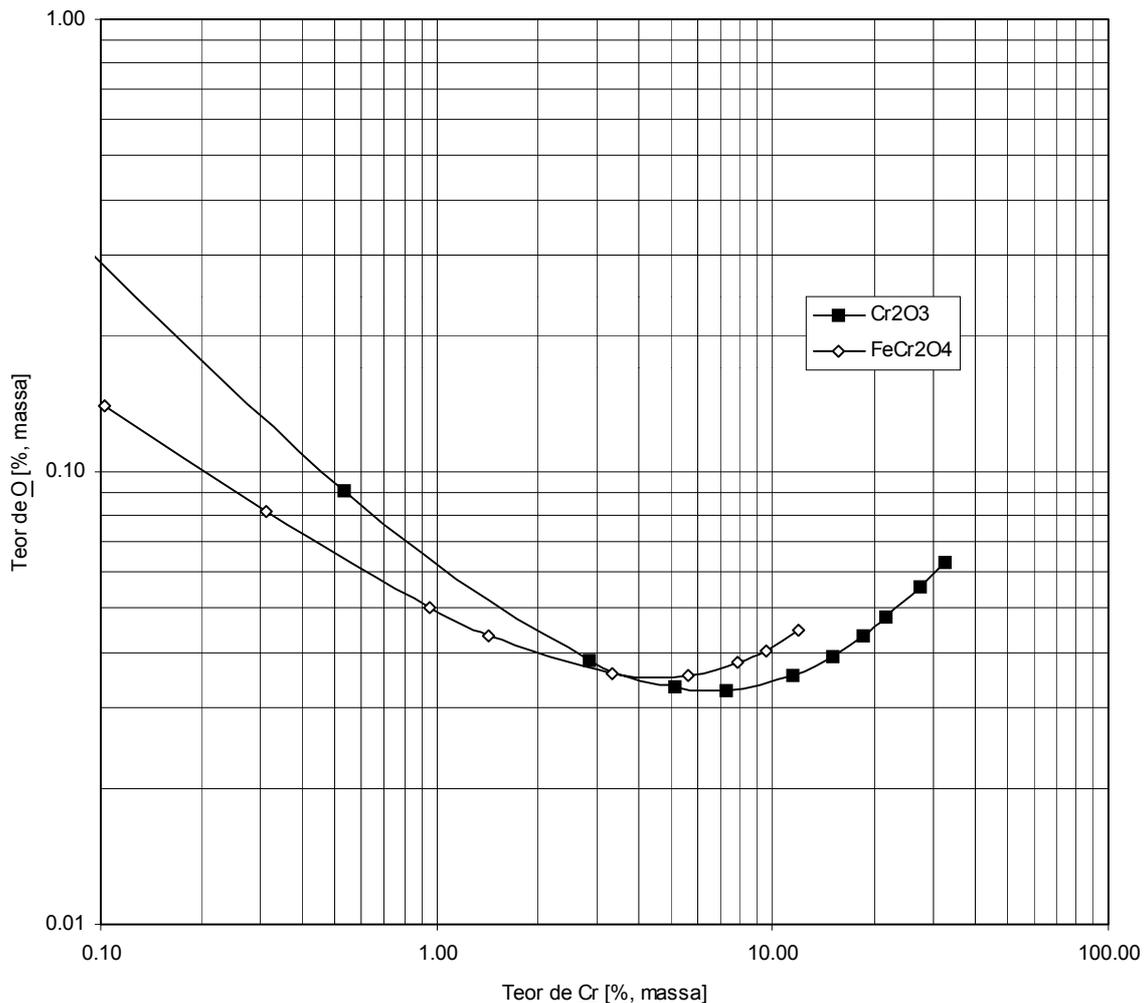


Figura 2. Teor de oxigênio em função do teor de cromo, no banho, no sistema Fe-Cr-O à 1600°C; resultados calculados com o FactSage

Concordando com aqueles dados experimentais, o 19º Comitê 'Produção de Aço' da Sociedade Japonesa para a Promoção da Ciência, SJPC, *Apud* (ITOH, NAGASAKA e HINO, 2000) 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 (KIMOTO, M., ITOH, T., NAGASAKA, T., HINO, 2002), 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.

c) 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:

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{h_{Cr}^2 \cdot p_{CO}^5}{h_C^4 \cdot a_{Cr_2O_3}} \cdot \frac{1}{K} \quad (3)$$

Em presença de $Cr_2O_3(s)$ 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_{Cr}^2 / h_C^4 . Tomando-se a atividade do Cr como constante (~0,2), vê-se que há uma tendência de queda na concentração do carbono, a medida que o quociente CO_2/CO aumenta.

d) 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) é tal que, sem a presença de carbono, os seguintes valores são encontrados no equilíbrio: 18,0% \underline{Cr} , 8,27% \underline{Ni} e 0,04% \underline{O} .

Em função do quociente CO_2/CO , os teores de \underline{Cr} e \underline{C} que se estabelecem diminuem com o aumento do ‘grau de oxidação’ do sistema – conforme já era esperado, Figuras 3 e 4, respectivamente. Digna de nota, contudo é a forte dependência do teor de \underline{C} com a pressão do sistema – fato que confirma o amplo uso, pelas usinas produtoras de aços inoxidáveis, de reatores do tipo VOD e,

também, AOD.

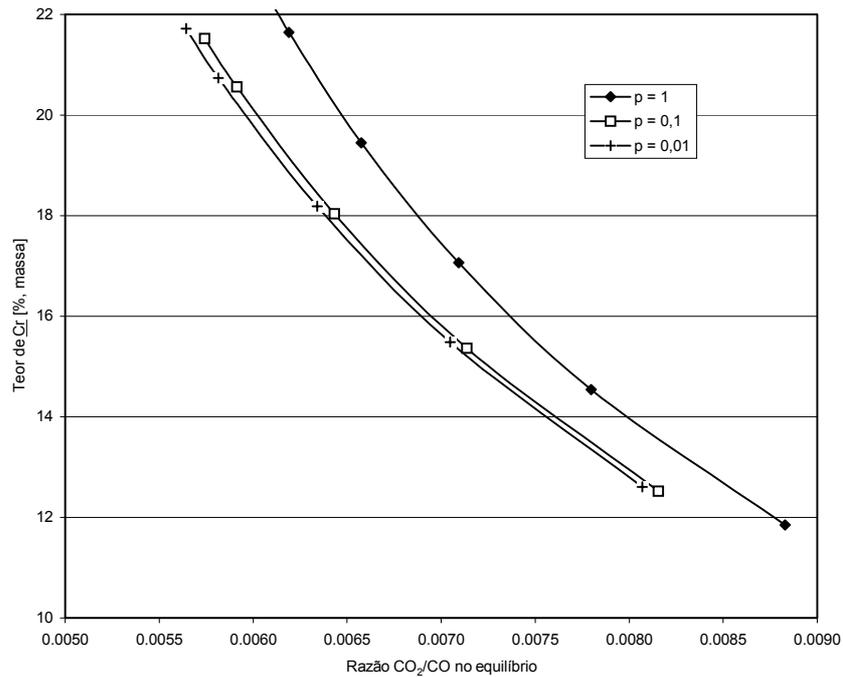


Figura 3. Teor de Cr em função do quociente p_{CO_2}/p_{CO} , no sistema Fe-Cr-O-C-Ni à 1600°C, para algumas pressões; resultados calculados com o FactSage

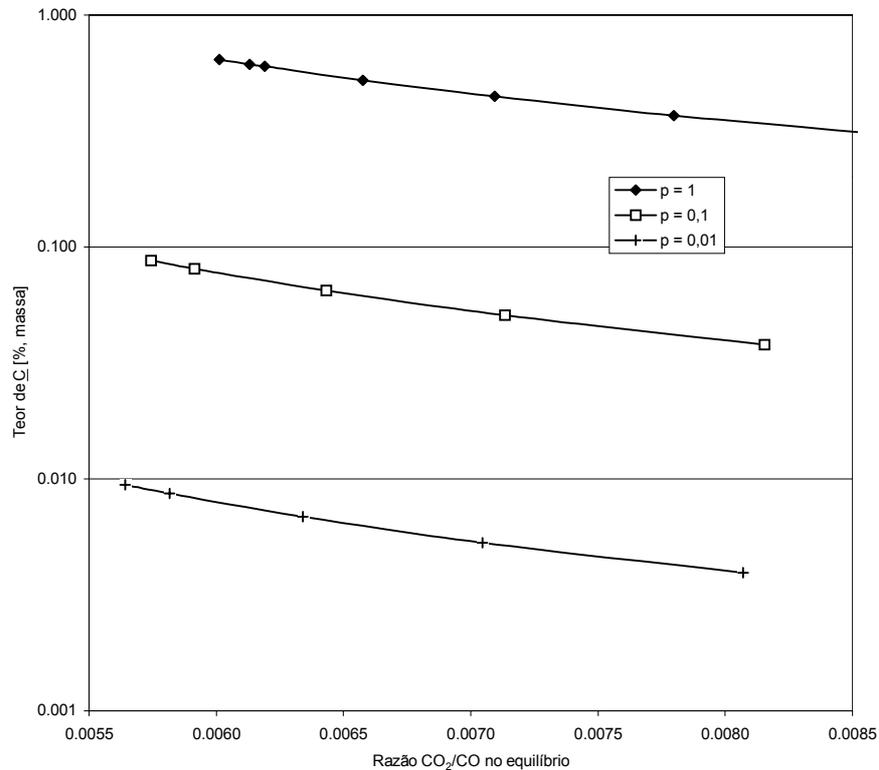


Figura 4. Teor de C em função do quociente p_{CO_2}/p_{CO} , no sistema Fe-Cr-O-C-Ni à 1600°C, para algumas pressões; resultados calculados com o FactSage

Resta salientar, também, a natureza preponderantemente redutora da atmosfera, para que esses valores sejam alcançados.

A Figura 5 interrelaciona os teores de Cr e de C já vistos, para as pressões no

sistema de: 1, 0,1 e 0,01 atmosferas.

Aqui 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, conforme comentado.

O teor de Ni permanece estável nessas simulações, oscilando entre 7,7 e 8,9 %.

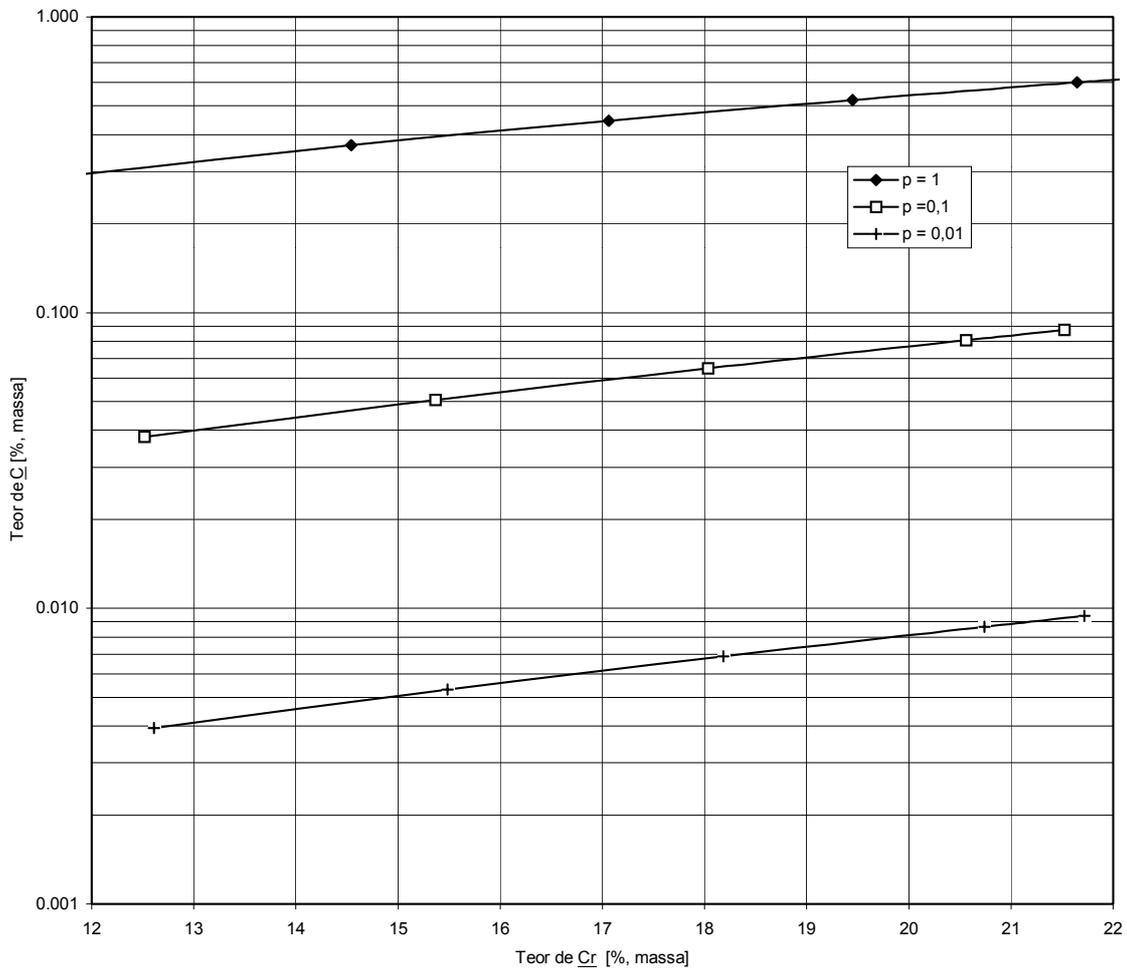


Figura 5. Teor de C em função do teor de Cr, no sistema Fe-Cr-O-C-Ni à 1600°C, para algumas pressões (em atmosferas); resultados calculados com o FactSage

CONCLUSÕES

Com base nesse estudo preliminar, que explorou apenas aspectos fundamentais sobre os quais está embasada a tecnologia, pode-se concluir que afora a escória inicial *líquida* – que se estabeleceu apenas sobre o banho de ferro puro –, em presença dos solutos aqui abordados, todas as fases ‘óxido’ apresentaram-se no estado *sólido*, nas (baixas) pressões de oxigênio estudadas.

Os valores calculados para o teor de O no sistema Fe-O-Cr são algo *inferiores* aos sugeridos por ITOH,T., NAGASAKA,T., HINO,M. (a diferença é de ~0,004% próximo ao teor de 20% de 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 Cr), – o que sugere que os dados usados pelo programa são razoáveis. O mesmo acontece com o teor de 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, por meio da simulação, abordar – ainda que de uma forma simplificada – alguns aspectos quantitativos fundamentais, importantes da produção do aço inoxidável; esses resultados, portanto, 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.

REFERÊNCIAS

- 1 BALE,C.W., CHARTRAND,P., DEGTEROV,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, Jun. 2002.
- 2 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.
- 3 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, Jun. 2004.
- 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.

APPLICATION OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS IN THE SIMULATION OF THE PRODUCTION OF STAINLESS STEEL BY MEANS OF EAF

*Nestor Cezar Heck
Antônio Cezar Faria Vilela*

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 and Ni are highlighted.

Key-words: computational thermodynamics, stainless steel, electric steelmaking