

APLICAÇÃO DO MÉTODO DOS GRADIENTES REDUZIDOS GENERALIZADOS (GRG) NA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS DO SISTEMA Fe-Cr-O-C¹

Aline Lima da Silva²
Nestor Cezar Heck³

Resumo

O sistema Fe-Cr-O-C é fundamental para descrever a produção de aços inoxidáveis. Pretende-se, neste trabalho, empregar o método dos gradientes reduzidos generalizados (GRG) para calcular equilíbrios multifásicos envolvendo este sistema. Os estados de equilíbrio termodinâmico foram calculados pela minimização da energia de Gibbs total do sistema. Empregou-se, dessa forma, o algoritmo GRG de otimização não-linear implementado na ferramenta 'solver' do Excel. A descrição da energia de cada uma das fases do sistema foi feita com base em uma compilação de dados termodinâmicos da literatura. Os resultados mostraram a viabilidade da aplicação do método GRG na minimização da energia de Gibbs de um sistema multicomponente multifásico. A principal vantagem do método é a possibilidade de conduzir cálculos de equilíbrio em planilhas do Excel.

Palavras-chave: Otimização não-linear; GRG; Aço inoxidável; Equilíbrio termodinâmico.

GENERALIZED REDUCED GRADIENT METHOD APPLICATION ON GIBBS ENERGY MINIMIZATION OF Fe-Cr-O-C SYSTEM

Abstract

The Fe-Cr-O-C system is fundamental to describe the stainless steel production. The objective of this work is to employ the generalized reduced gradient method (GRG) to calculate multiphase equilibria involving this system. The states of thermodynamic equilibrium were calculated by Gibbs energy minimization of the system. The implemented nonlinear algorithm GRG on Excel's tool 'Solver' was used. The Gibbs energy description of each phase was obtained from thermodynamic data from literature. Results from this work show the possibility of the use of GRG method implemented on Excel for Gibbs energy minimization purposes. The main advantage of the method is the ability to carry out equilibrium calculations within a spreadsheet environment.

Key words: Nonlinear optimization; GRG; Stainless steel; Thermodynamic equilibrium

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Engª. Metalúrgica, Bolsista CNPq-Brasil, Mestranda do Progr. de Pós-Grad. em Eng. de Minas, Metal. e Mater. - PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS*

³ *Dr.-Ing. Professor, Núcleo de Termod.Comp.para a Metal.-NTCM, DEMET, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS*

1 INTRODUÇÃO

O cálculo de equilíbrios termodinâmicos tradicionalmente é feito usando-se constantes de equilíbrio e reações conhecidas. Este procedimento é bastante útil no caso de problemas simples. Contudo, considerando-se sistemas multicomponentes e multifásicos, quando a composição de equilíbrio é determinada por reações simultâneas, o cálculo se torna complexo. Dessa forma, a determinação do estado de equilíbrio por meio da minimização da energia de Gibbs total do sistema parece ser a formulação viável para sistemas com muitos componentes e fases. Neste contexto, diversos métodos têm sido propostos para o cálculo de equilíbrios, como pode ser visto no trabalho de Mather.⁽¹⁾ A minimização da energia de Gibbs de um sistema pode ser entendida como um problema de otimização não-linear sujeita às restrições do balanço de massa elementar. Portanto, métodos conhecidos da programação não-linear, como o método dos multiplicadores de Lagrange, programação quadrática seqüencial (SQP), método dos gradientes reduzidos generalizados (GRG), entre outros, podem ser testados para a resolução deste tipo de problema.

O método GRG está implementado na ferramenta 'solver' do Excel. O uso desse algoritmo apresenta algumas vantagens. Primeiro, o Excel é uma ferramenta que praticamente todos os engenheiros, cientistas, estudantes têm acesso. Segundo, não há a necessidade de escrever um programa para testar este algoritmo no cálculo de equilíbrios termodinâmicos. Terceiro, a ferramenta é de fácil entendimento por parte do usuário.

Poucos trabalhos, entretanto, têm sido publicados mostrando a viabilidade do método dos gradientes reduzidos generalizados (GRG) no cálculo de equilíbrios termodinâmicos. Lwin⁽²⁾ empregou o método para o cálculo da composição de um gás, a uma certa temperatura e pressão. O que significa que este método foi testado somente para um sistema monofásico multicomponente.

O objetivo deste trabalho é empregar o método dos gradientes reduzidos generalizados implementado na ferramenta 'solver' do Excel no cálculo de equilíbrios multifásicos do sistema Fe-Cr-O-C. Os resultados são comparados com aqueles obtidos por meio do uso de reações e constantes de equilíbrios, para a verificação da capacidade de convergência do método. Os resultados são ainda comparados com valores da literatura.

O sistema Fe-Cr-O-C foi escolhido por se tratar do sistema fundamental para a descrição termodinâmica da produção de aços inoxidáveis, cuja análise tem a finalidade de contribuir para a melhoria do controle operacional e do rendimento do Cr. Aspectos como o teor de cromo crítico e efeito do vácuo na descarburização foram analisados com o emprego do método GRG.

2 METODOLOGIA

2.1 Fundamentos

A função objetivo a ser minimizada pode ser representada por:

$$G = \sum (\sum n_i^\varphi) G_m^\varphi \quad (1)$$

G_m^φ é a energia de Gibbs molar integral da fase φ e n_i^φ é o número de mols dos constituintes i desta fase. O somatório interno refere-se à quantidade da respectiva

fase. Esta representação está discutida no trabalho de Hack,⁽³⁾ no livro da SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) de estudo de casos. O problema é encontrar o conjunto de valores para n_i^0 que minimize a energia de Gibbs total do sistema, à temperatura e pressão constantes. Este problema de otimização está sujeito à restrição do balanço de massa elementar. As equações do balanço de massa são:

$$\sum n_i a_{iK} = A_K \quad (2)$$

Aqui n_i é o número de mols da espécie i , a_{iK} representam os coeficientes estequiométricos da espécie i com relação aos componentes do sistema ($K=1$ até m) e A_K é o número de mols total do componente K .

O balanço de massa ainda pode ser escrito da seguinte forma:

$$A_K - \sum n_i a_{iK} = 0 \quad (3)$$

Introduzindo-se os multiplicadores de Lagrange, λ_K , e somando-se as equações, tem-se:

$$\sum_K \lambda_K \left(\sum_i A_K - n_i a_{iK} \right) = 0 \quad (4)$$

A função de Lagrange, \mathcal{L} , pode ser escrita, então, como segue:

$$\mathcal{L} = G + \sum \lambda_K \left(\sum_i A_K - n_i a_{iK} \right) \quad (5)$$

O valor mínimo de \mathcal{L} ocorre quando as derivadas parciais de \mathcal{L} em relação aos n_i são nulas (condição de primeira ordem):

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \sum \lambda_K a_{iK} = 0 \quad (6)$$

O primeiro termo no segundo membro é a definição do potencial químico, o que permite reescrever a equação (6) do seguinte modo:

$$\mu_i - \sum_K \lambda_K a_{iK} = 0 \quad (7)$$

Pela definição de potencial químico, μ_i , tem-se:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (8)$$

Substituindo-se (8) em (7), obtém-se:

$$\ln a_i = \left(\frac{-G_i^0}{RT} \right) + \sum \frac{\lambda_K}{RT} a_{iK} \quad (9)$$

Onde a_i é a atividade da espécie i . Os multiplicadores de Lagrange são obtidos neste trabalho a partir do relatório de sensibilidade fornecido pela ferramenta 'solver' do Excel após cada cálculo de otimização e, assim, é possível calcular a atividade da espécie pela equação (9) deduzida neste trabalho. Para fases condensadas estequiométricas, quando a atividade é igual à unidade, significa a presença da fase em equilíbrio. O afastamento em relação à unidade da atividade de uma fase condensada estequiométrica é a medida de sua instabilidade termodinâmica.⁽⁴⁾

2.2 Dados Termodinâmicos

Pela equação (1), percebe-se que é necessária, para cada fase, uma expressão para G_i^0 . Há duas possibilidades, portanto: A fase pode ser considerada como uma substância pura estequiométrica (composto), como no caso das fases $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ e $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$ neste trabalho, ou como uma solução, que é o caso do ferro líquido, modelado de acordo com o formalismo dos parâmetros de interação unificado, apresentado no trabalho de Bale e Pelton.⁽⁵⁾

A descrição da energia de Gibbs das fases condensadas estequiométricas $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ e $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$ e de cada um dos componentes da fase gasosa (CO , CO_2 e O_2) foi obtida a partir dos valores de calor específico à pressão constante, C_p , apresentados no trabalho de Knacke, Kubaschewski e Hesselmann.⁽⁶⁾ C_p é descrito por um polinômio, como introduzido por Mayer e Kelley:⁽⁷⁾

$$C_p = c_1 + c_2 T + c_3 T^2 + \frac{c_4}{T^2} \quad (10)$$

A energia de Gibbs é calculada pela relação de Gibbs-Helmholz $G=H-TS$. Onde:

$$H = H^{ref} + \int_{T^{ref}}^T C_p dT \quad (11)$$

$$S = S^{ref} + \int_{T^{ref}}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (12)$$

As condições padrões são temperatura de 298,15K e 1 atm de pressão total. A entalpia, H_{298} , do estado dos elementos estáveis sob essas condições é definido como zero por convenção. A entropia, S_{298} , é dada pelo seu valor absoluto.

Para a fase solução, o banho metálico, a energia de Gibbs total é dada pela seguinte expressão:

$$G = (n_{Fe} g_{Fe}^0 + n_{Cr} g_{Cr}^0 + n_C g_C^0 + n_O g_O^0 + n_{Cr:O} g_{Cr:O}^0 + n_{Cr_2:O} g_{Cr_2:O}^0)$$

$$\begin{aligned}
&+RT(n_{Fe}\ln X_{Fe} + n_{Cr}\ln X_{Cr} + n_C\ln X_C + n_O\ln X_O + n_{Cr^*O}\ln X_{Cr^*O} \\
&+n_{Cr_2^*O}\ln X_{Cr_2^*O}) + RT(n_{Fe}\ln f_{Fe} + n_{Cr}\ln f_{Cr} + n_C\ln f_C + n_O\ln f_O \\
&+n_{Cr^*O}\ln f_{Cr^*O} + n_{Cr_2^*O}\ln f_{Cr_2^*O}) \quad (13)
\end{aligned}$$

Observam-se, na equação (13), os associados Cr^*O e Cr_2^*O . Maiores esclarecimentos acerca do modelo associado podem ser obtidos no trabalho de Jung, Deckerov e Pelton.⁽⁸⁾ O termo g_i^0 é a energia padrão de Gibbs no estado padrão henriano. Os termos X_i e f_i representam a fração molar e o coeficiente de atividade da espécie i , respectivamente.

Neste trabalho, assim como no de Jung et al., assumiu-se:

$$f_O = f_{Cr^*O} = f_{Cr_2^*O} = 1 \quad (14)$$

E, na análise do sistema Fe-Cr-O, os únicos termos de excesso da energia de Gibbs utilizados foram:

$$\ln f_{Cr} = \varepsilon_{Cr}^{Cr} X_{Cr} - \frac{1}{2} \varepsilon_{Cr}^{Cr} X_{Cr}^2 \quad (15)$$

$$\ln f_{Fe} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{Cr}^{Cr} X_{Cr}^2 \quad (16)$$

Para o sistema Fe-Cr-O-C, os coeficientes de interação raoultianos de primeira ordem envolvendo o carbono são necessários no modelo e foram obtidos no trabalho de Carvalho et al.,⁽⁹⁾ sendo $\varepsilon_C^{Cr} = \varepsilon_{Cr}^C = -5.1$ e $\varepsilon_C^C = 7.8$. O valor de ε_{Cr}^{Cr} foi otimizado no trabalho de Jung, Deckerov e Pelton,⁽⁸⁾ onde obtiveram $\varepsilon_{Cr}^{Cr} = 0$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema Fe-Cr-O

Jung, Deckerov e Pelton,⁽⁸⁾ usando o modelo associado, obtiveram a curva que mostra o teor de oxigênio em função do teor de cromo no banho a 1.600°C. Esses autores conseguiram, assim, reproduzir adequadamente dados experimentais de diferentes trabalhos, conforme pode ser observado na Figura 1.

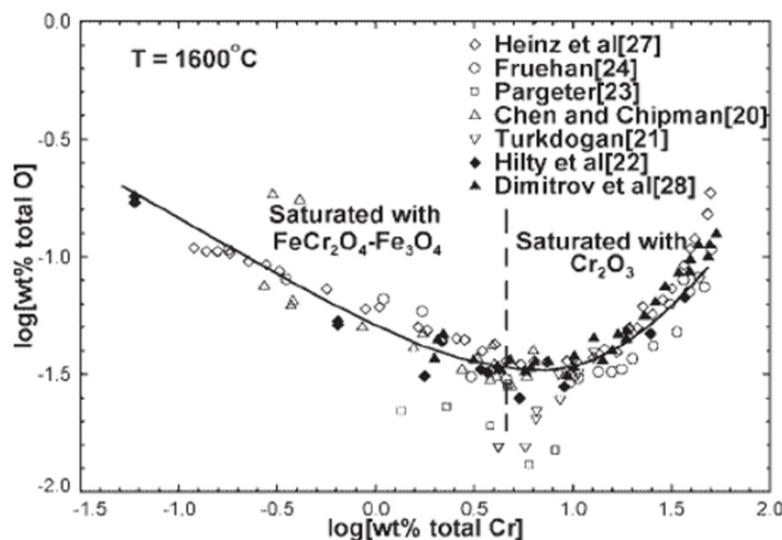


Figura 1. Quantidade total de oxigênio e cromo dissolvidos no banho em equilíbrio com Cr_2O_3 ou com a solução sólida $FeCr_2O_4-Fe_3O_4$. A linha foi calculada a partir do modelo associado.⁽⁸⁾

Destaca-se o fato de que os eixos na Figura 1 fornecem a quantidade total de Cr dissolvido (como $\underline{Cr} + \underline{Cr^*O} + \underline{Cr_2^*O}$) e O dissolvido (como $\underline{O} + \underline{Cr^*O} + \underline{Cr_2O}$). O banho está em equilíbrio com uma solução sólida $FeCr_2O_4-Fe_3O_4$, rica em $FeCr_2O_4$, e Cr_2O_3 em teores de Cr baixos e altos, respectivamente. O ponto de transição calculado por esses autores é de 4.5%, em massa, ou seja, $\log(\text{total de } \underline{Cr}, \% \text{ em massa}) = 0.65$. Jung, Deckerov e Pelton⁽⁸⁾ explicam, em seu trabalho, como essa mesma curva poderia ser obtida usando reações e constantes de equilíbrio, ou seja, a solução exata, sem usar algum programa de minimização da energia de Gibbs.

No presente trabalho, foi reproduzida, pelo método GRG, a curva apresentada na Figura 1, a 1873K, como pode ser observada na Figura 2 pelos pontos calculados pelo algoritmo. Verifica-se que esses valores concordam com a curva calculada por Jung, Deckerov e Pelton,⁽⁸⁾ e, conseqüentemente, com os dados experimentais apresentados na Figura 1. Calculou-se, também, de forma exata, como sugerem aqueles autores, obtendo-se as linhas na Figura 2 para as temperaturas de 1873 e 1923K. Observe que as linhas coincidem com os pontos calculados pelo método GRG. Destaca-se o fato de que a curva produzida pelo método GRG neste trabalho foi calculada considerando-se as fases Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$ como compostos e não soluções, como no trabalho de Jung, Deckerov e Pelton,⁽⁸⁾ mas mesmo assim conseguiu-se reproduzir os resultados adequadamente, pois a solução considerada por aqueles autores ($FeCr_2O_4-Fe_3O_4$) é saturada em $FeCr_2O_4$.

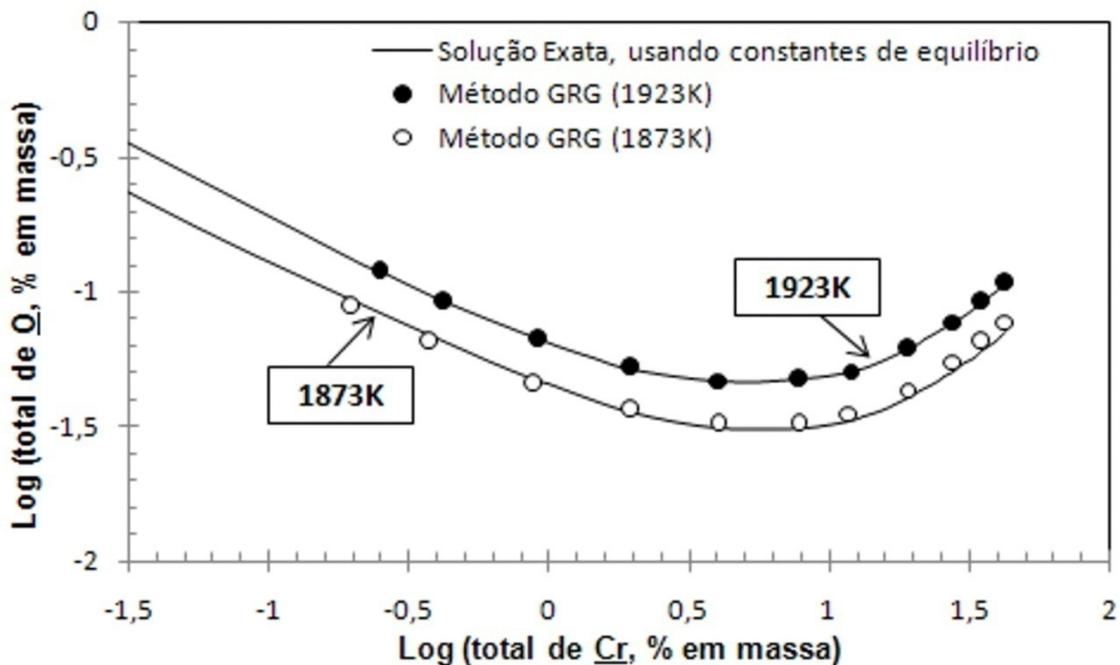


Figura 2. Quantidade total de oxigênio e cromo dissolvidos no banho em equilíbrio com Cr_2O_3 ou $FeCr_2O_4$. As linhas foram obtidas empregando-se reações e constantes de equilíbrio para comparação com a solução usando o método GRG.

Para a análise do teor de \underline{Cr} crítico (teor em que o banho está em equilíbrio com Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$), calculou-se, com a equação (9), a atividade da fase condensada estequiométrica, a partir dos multiplicadores de Lagrange, obtidos no relatório de sensibilidade da ferramenta 'solver' (ver seção 2.1 deste trabalho). A Figura 3 mostra como varia a atividade das fases Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$ em função do teor de \underline{Cr} no banho. Para teores baixos de \underline{Cr} , a atividade de Cr_2O_3 é menor do que a unidade, ao passo que a atividade de $FeCr_2O_4$ é igual a um, indicando que

somente FeCr_2O_4 está em equilíbrio com o banho. Observa-se que, conforme aumenta o teor de $\underline{\text{Cr}}$ no ferro líquido, a atividade de Cr_2O_3 vai aumentando, diminuindo, portanto, sua instabilidade termodinâmica, até o teor de $\underline{\text{Cr}}$ em que as fases Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 têm, ambas, atividade igual à unidade. Esta concentração de $\underline{\text{Cr}}$ corresponde, portanto, ao $\underline{\text{Cr}}$ crítico. Este teor é determinado como 4.78%, em massa, ou seja, $\log(\text{total de } \underline{\text{Cr}}, \% \text{ em massa}) = 0.68$. Este valor concorda com o do trabalho de Jung, Deckerov e Pelton.⁽⁸⁾ Acima deste teor, o banho encontra-se em equilíbrio somente com Cr_2O_3 e, conforme aumenta a concentração de $\underline{\text{Cr}}$, diminui a atividade de FeCr_2O_4 , tornando-se mais instável termodinamicamente.

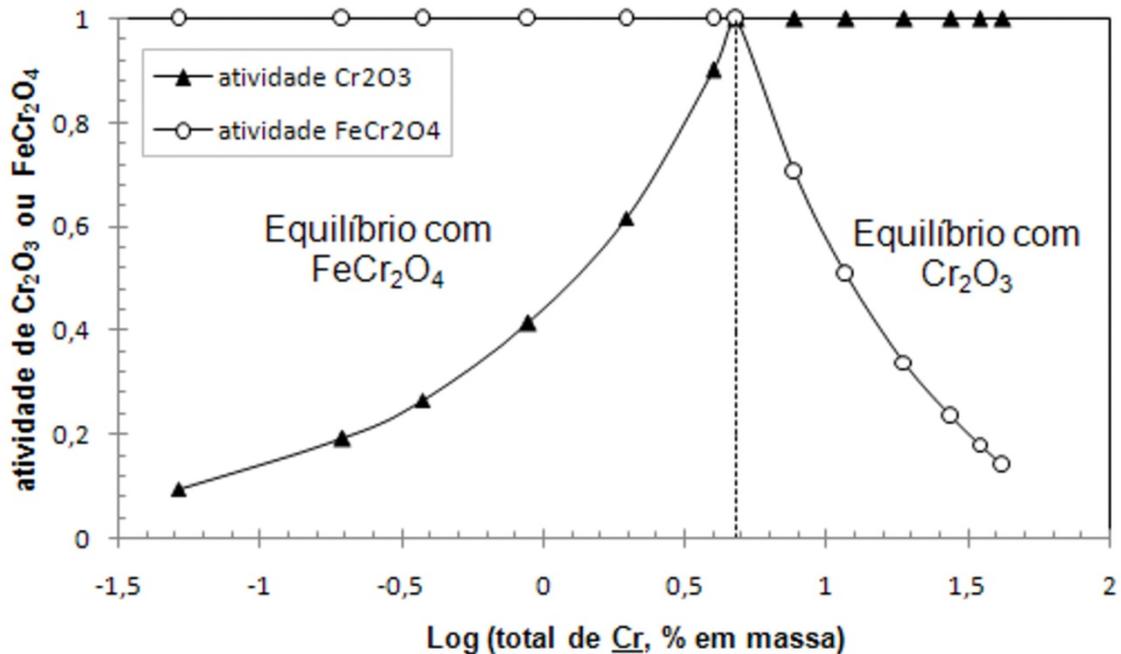


Figura 3. Atividade de Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 em função do teor de $\underline{\text{Cr}}$ no banho, a 1873K. A linha tracejada mostra o teor de $\underline{\text{Cr}}$ crítico, onde o banho está em equilíbrio com Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 .

Com o método GRG, analisou-se também a pressão de oxigênio (PO_2) que está em equilíbrio com o banho. A Figura 4 evidencia as condições fortemente redutoras e reproduz um trecho do diagrama apresentado no trabalho de Toker, Darken e Muan.⁽¹⁰⁾ A pressão de oxigênio que se estabelece quando há equilíbrio entre banho, Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 , no presente trabalho, é de $3.2\text{E}-11$ atm. Toker, Darken e Muan⁽¹⁰⁾ encontraram o valor correspondente a $3.8\text{E}-11$ atm. Ressalta-se que a determinação da PO_2 em equilíbrio também foi feita com base no cálculo de atividade pela equação (9), a partir dos multiplicadores de Lagrange.

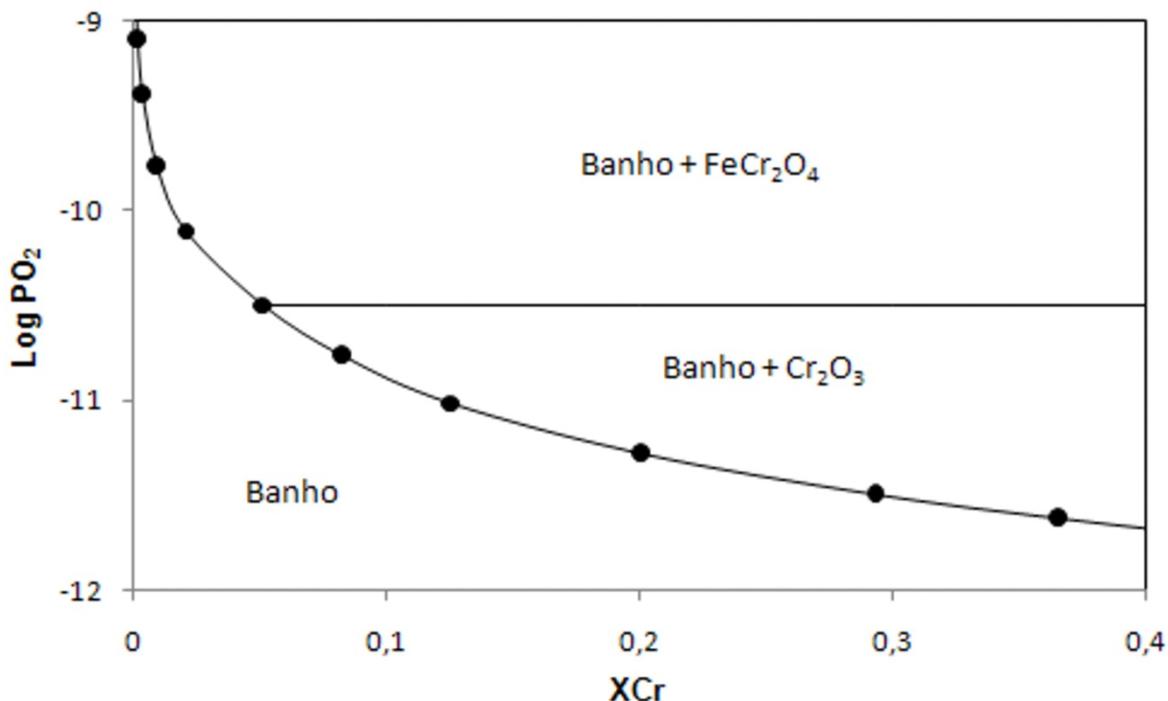


Figura 4. Pressão de oxigênio (em escala logarítmica, PO_2 , em atm) versus fração molar de Cr no banho, a 1873K, calculada empregando o método GRG.

3.2 Sistema Fe-Cr-O-C

Durante a produção de aços inoxidáveis austeníticos, é de interesse atingir-se um baixo teor de carbono, perdendo-se o mínimo de Cr do banho para a escória. Isto é conseguido pelas aciarias com o auxílio do vácuo. Dessa forma, simulou-se, com o auxílio do método GRG, o efeito do vácuo nos teores de Cr e C em equilíbrio para uma temperatura de 1.873K. Da mesma forma que se procedeu para o sub-sistema Fe-Cr-O, os equilíbrios também foram calculados usando-se reações e constantes de equilíbrio (solução exata) para verificar a capacidade do algoritmo em convergir para os valores esperados.

A Figura 5 mostra o efeito do vácuo sobre as concentrações de C e Cr em equilíbrio, evidenciando o que já é bem conhecido da literatura: o abaixamento da pressão favorece a descarburagem e protege o Cr do banho. A atmosfera é constituída quase que totalmente por CO. Os pontos indicados na Figura 5, que correspondem à solução exata, sobrepõem-se às linhas calculadas pelo algoritmo GRG para as diferentes pressões, indicando a capacidade do algoritmo em atingir os valores esperados. Em um trabalho anterior,⁽¹¹⁾ analisou-se este sistema com o aplicativo FactSage, avaliando-se o efeito do vácuo, a 1873 K, e os resultados apresentados aqui são consistentes com aqueles obtidos com o uso do FactSage 5.3.1.

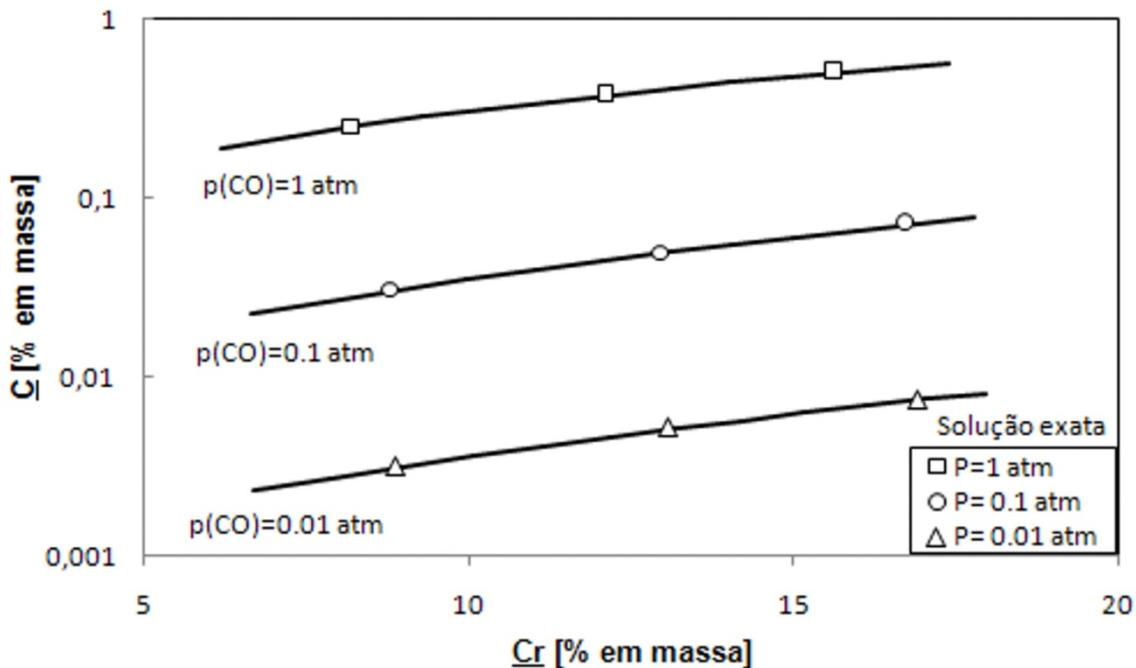


Figura 5. Teor de \underline{C} em função do teor de \underline{Cr} no banho, a 1873K, em equilíbrio com Cr_2O_3 , para diferentes valores de pressão total, variando de 1 a 0.01 atm. As linhas são os equilíbrios calculados usando o algoritmo GRG.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível analisar a viabilidade de uso do algoritmo do método dos Gradientes Reduzidos generalizados (GRG), implementado na ferramenta 'solver' do Excel, em cálculo de equilíbrios multifásicos e multicomponentes. De acordo com nosso conhecimento, não há trabalhos anteriores, na literatura, avaliando a possibilidade de uso desta ferramenta em sistemas com mais de uma fase.

Os resultados obtidos com o método puderam reproduzir dados da literatura, para o sistema Fe-Cr-O-C, além de o algoritmo conseguir convergir para os valores que se obtêm quando os equilíbrios são calculados a partir de reações e constantes de equilíbrio (solução exata). Foi possível abordar, ainda que de uma forma simplificada (as fases Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$ foram modeladas como compostos e não como soluções e não se considerou a escória líquida) alguns aspectos quantitativos fundamentais da produção de aços inoxidáveis.

A possibilidade de usar essa ferramenta, disponível no Excel, no cálculo de equilíbrios por meio da minimização da energia de Gibbs de um sistema, tem várias vantagens, como mencionadas na introdução desse trabalho.

Agradecimentos

Um dos autores (Aline Lima da Silva) agradece ao CNPq pelo auxílio recebido (bolsa de mestrado).

REFERÊNCIAS

- 1 MATHER, A.E. Phase Equilibria and Chemical Reaction. **Fluid Phase Equilibria**, Vol. 30, 1986, p.83-100
- 2 LWIN, Y. Chemical Equilibrium by Gibbs Energy Minimization on Spreadsheets. **International Journal of Engineering Education**, Vol. 16, 2000, nr. 4, p. 335-339
- 3 HACK,K. Basic Thermochemical Relationships. The SGTE Casebook – Thermodynamics at Work, London: Institute of Materials, 1996.
- 4 ERIKSSON,G. e HACK,K. ChemSage – A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria. **Metallurgical Transactions B**, Vol.21B, 1990, p. 1013-1023
- 5 BALE,C.W.,PELTON,A.D. The Unified Interaction Parameter Formalism:Thermodynamic Consistency and Applications. **Metallurgical Transactions A**, Vol 21A, 1990,p.1997-2002
- 6 KNACKE,O., KUBASCHEWSKI,O., HESSELMANN,K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Vol.1, 1991.
- 7 KELLEY,K.K. **USA Bur. Mines, Bull.** nr. 476, 1949.
- 8 JUNG, I-H., DECTEROV,S.A., PELTON, A.D. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol 35B, 2004, p. 493 - 507
- 9 CARVALHO,J.L.R., ASSIS, P.S., CAMILO, R.D., FIGUEIRA, R.M., CAMPOS, V.F. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas.Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1977. 392p.
- 10 TOKER, N.Y., DARKEN, L.S. e MUAN,A. Phase Relations and Thermodynamics of the System Fe-Cr-O in the Temperature Range of 1600°C to 1825°C (1873 to 2098K)under Strongly Reducing Conditions. **Metallurgical Transactions B**, Vol 22B, 1991, p. 689-703
- 11 HECK, N.C., VILELA, A.C.F., SILVA, A.L. Aplicação da Ferramenta Termodinâmica Computacional na Simulação da Produção de Aço Inoxidável. **Revista Escola de Minas**, Vol.60, nr.1, 2007, p.89-94