

FORMAÇÃO DE INCLUSÕES E A REOXIDAÇÃO DO AÇO – EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DA ANÁLISE TERMODINÂMICA*

Aline Lima da Silva¹
Julio Aníbal Morales Pereira²
Nestor Cezar Heck³

Resumo

Na produção de vários tipos de aço o controle da composição, tamanho e distribuição das inclusões não-metálicas é de fundamental importância, não só para a qualidade dos produtos siderúrgicos, como também para a garantia da continuidade do processo de fabricação do aço. O controle da composição das inclusões é uma questão que pode ser adequadamente analisada com o uso da ferramenta 'termodinâmica computacional', proporcionando ao aciarista informações vitais para ajustes no processo. Neste estudo, com base em cálculos termodinâmicos, foram construídos diagramas de fases especiais com a utilização do software FactSage e seus bancos de dados. Especialmente as influências do Al e do Ti sobre a composição das inclusões foram analisadas, levando-se em conta o teor de oxigênio total. Duas metodologias (estática e dinâmica) foram usadas para se compreender o importante fenômeno da reoxidação. Os resultados deste trabalho, além de auxiliar engenheiros aciaristas a compreender este tipo de análise, deverão estimular estudantes desta área da engenharia a se engajar na assim chamada 'termodinâmica computacional'.

Palavras-chave: Inclusões; Termodinâmica computacional; Aços IF; Reoxidação.

INCLUSION FORMATION AND STEEL REOXIDATION – EXAMPLES OF THERMODYNAMIC ANALYSIS APPLICATIONS

Abstract

In the production of several types of steel the control of composition, size and distribution of the non-metallic inclusions is of fundamental importance, not only for the steel products quality, but also for the guarantee of continuity in the steel manufacturing process. The control of inclusions composition is an issue that can be adequately analyzed with the use of a 'computational thermodynamics' tool, providing the steelmaker with vital information for process adjustments. In this study, with the help of thermodynamic calculations, special phase diagrams were constructed using FactSage software and its databases. Especially the influences of Al and Ti on the composition of the inclusions were analyzed, taking into account the total oxygen content. Moreover, two methodologies (static and dynamic) were used to understand the important phenomenon of reoxidation. In addition to helping steelmaking engineers to understand this type of analysis, the results of this work should be motivating for students in this area of engineering to engage themselves with the so called 'computer thermodynamics'.

Keywords: Inclusions; Computational thermodynamics; IF steels; Reoxidation.

¹ Eng. Metalúrgica, Dr., DEMET, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

² Eng. Metalúrgico, Dr., DEMET, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

³ Eng. Metalúrgico, Dr., DEMET, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A produção de aço, por diferentes rotas tecnológicas, acaba por introduzir no metal solutos que não podem permanecer no produto siderúrgico para não deteriorar as propriedades almejadas para o material. Dentre estes solutos se destaca o oxigênio, por sua importância capital na execução do refino oxidante. Uma vez no metal, este gás, com o resfriamento e solidificação do aço líquido, acaba por perder acentuadamente a solubilidade, precipitando-se e formando bolhas de monóxido de carbono, que são a causa de *blowholes* no interior dos tarugos [1].

Para prevenir a formação de CO são adicionados elementos (ou ligas metálicas) ao aço líquido capazes de reagir com o oxigênio dissolvido e baixar sensivelmente o seu teor no seio da solução. Os compostos sólidos ou líquidos produzidos nestas reações, sob o ponto de vista da termodinâmica, devem necessariamente ser mais estáveis que o monóxido de carbono. Se bem sucedidas, o teor de oxigênio é fortemente reduzido na matriz metálica – mas os produtos sólidos ou líquidos permanecem *emulsionados* no seio da solução, na forma de micropartículas denominadas *inclusões não-metálicas*. Assim, embora o objetivo seja alcançado, o teor de oxigênio *total* no banho tende a permanecer aproximadamente constante no banho.

A origem e a formação das inclusões, contudo, nem sempre é tão simples quanto esta descrição deixa transparecer. Nem todas podem ser classificadas em *endógenas* (como as produzidas pela desoxidação do banho metálico) ou *exógenas* (as que vêm ‘de fora’) pois, pela sua capacidade de reação e modificação, essa regra mostra-se simples demais para descrever a realidade [2].

Por razões de qualidade do produto siderúrgico, as inclusões não-metálicas devem ser eliminadas para a escória – mas também podem terminar aderidas nas paredes dos diferentes reatores enquanto o aço no estado líquido é mantido em seu interior. Assim, o nível final de inclusões no aço será uma consequência direta do processo utilizado, dos tratamentos aplicados e da qualidade da matéria-prima. De todo o modo, o número final de inclusões de óxidos presentes no aço produzido comercialmente permanece alto, na ordem de 10^{12} a 10^{15} inclusões por tonelada [1].

As inclusões comprovadamente afetam as propriedades físicas e mecânicas dos produtos siderúrgicos, a depender de seu tamanho, forma, composição e distribuição; são especialmente daninhas as inclusões de óxidos de alto ponto de fusão, alta dureza e fragilidade [3]. Elas também podem ser a causa de sérios problemas operacionais tais como entupimento da válvula gaveta, ou podem atuar como sítios de iniciação de trincas e degradação da qualidade da superfície, dentre outros problemas [4].

A termodinâmica é uma ferramenta de grande importância no estudo das inclusões não-metálicas, pois tem a capacidade de fazer previsões sobre o comportamento da matéria em função das condições existentes no interior de reatores metalúrgico (temperatura, pressão e composição). Para exemplificar essas potencialidades, este trabalho apresenta uma análise das inclusões formadas, bem como da reoxidação do ferro líquido, à 1600 °C, sob o ponto de vista da ‘termodinâmica computacional’, tendo por variáveis os teores de alumínio, titânio e oxigênio, em condições estáticas e dinâmicas. A análise incluirá técnicas recentemente empregadas neste tipo de estudo como: ‘diagramas de inclusões’ (‘diagramas de estabilidade de inclusões’ contendo linhas de iso-concentração de oxigênio), ‘diagrama de fases sob oxigênio constante’, assim como o histórico ou

evolução das inclusões (fases e composição) em função do tempo de processamento.

Por empregar os elementos Al e o Ti, este estudo apresenta um pequeno paralelo em relação aos aços IF (interstitial-free) acalmados ao alumínio e estabilizados com titânio. Resumidamente, pode-se dizer que os aços IF são aços que, por apresentarem níveis muito baixos de elementos intersticiais (como C e N), exibem boa plasticidade e, por isso, são usados em aplicações de conformação e estampabilidade profunda, de designs complexos, onde a ausência de marcas na superfície é importante – como é o caso da lataria de automóveis. Por causa da relativa simplicidade na sua composição, o presente estudo (intencionalmente simples) não precisa levar em conta influências de muitos elementos de liga além dos usados para a sua desoxidação e estabilização.

O tema ‘engenharia das inclusões’, contudo, é complexo demais para ser abordado em um trabalho que tem por objetivo principal mostrar técnicas *teóricas* modernas de estudo das inclusões não-metálicas. Para profissionais que produzem ou utilizam aços, o tema *inclusões não-metálicas* sempre exigirá muito mais espaço.

A motivação para este trabalho, portanto, é outra e situa-se: por um lado, (i) na consideração de que informações obtidas com o auxílio da moderna ‘termodinâmica computacional’ (e seu correto entendimento) são indispensáveis para profissionais ativos na produção e consumo de aços e seus produtos; por outro, (ii) na constatação de que os recursos humanos em formação nas áreas de engenharia metalúrgica e de materiais necessitam exemplos motivadores, que os incitem a se dedicar à esta importante área fundamental da engenharia. Infelizmente, por causa do seu aspecto muito teórico, ela tende a ser pouco atrativa aos olhos de alguns estudantes dos cursos de engenharia metalúrgica e de materiais.

2 METODOLOGIA

Todos os diagramas e resultados numéricos usados neste trabalho foram obtidos com a utilização do software FactSage, do grupo alemão-canadense GTT / CRCT, e de seus bancos de dados termodinâmicos [5].

Dados precisos e softwares especializados são essenciais para a realização de cálculos termodinâmicos complexos, como os realizados neste trabalho, que relacionam ligas líquidas (aços) com inclusões não-metálicas.

Aços envolvidos em trabalhos de pesquisa na indústria siderúrgica – heterogêneos e de composições complexas – são substituídos / representados em simulações termodinâmicas por ligas metálicas mais simples ou até muito simples, preservando-se sempre a essência dos objetivos da pesquisa. Neste trabalho eles serão representados pelos sistemas simplificados: Fe-Al-O e Fe-Al-Ti-O.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema Fe-Al-O

Após o refino *oxidante*, um banho de aço pode ser desoxidado (acalmado) por meio do alumínio. O caso mais singelo da desoxidação pode ser estudado por intermédio de um sistema muito simplificado, que considera apenas os componentes ferro, alumínio e oxigênio (Fe-Al-O). Nesse sistema, a concentração total de *oxigênio* no (ferro) líquido pode se situar entre os limites de 1 e 1000 ppm (correspondendo

de 0,0001 a 0,1 % em peso) enquanto que a de *alumínio* pode se localizar entre 1 e 10000 ppm (correspondendo de 0,0001 a 1 % em peso).

Para a temperatura de 1600 °C, a relação existente entre o alumínio e o oxigênio dissolvidos no banho metálico em equilíbrio com a alumina sólida, dentro dos limites das concentração citados acima, é expressa tradicionalmente pela seguinte reação estequiométrica (1):



onde os elementos sublinhados estão dissolvidos na fase (ferro) líquido (o equilíbrio com a *hercinita*, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, pode ser ignorado, pois os teores usuais de Al no aço líquido superam em muito os teores de equilíbrio com esta segunda fase sólida).

Da observação da expressão da constante de equilíbrio, K , dessa reação:

$$\frac{1}{K} = h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3 \quad (2)$$

se depreende que a relação entre as atividades (com base na solução 1%) do oxigênio, h_{O} , e do alumínio, h_{Al} , quando graficadas num diagrama *log-log* (ou *di-log*), é uma linha *reta*.

Paradoxalmente, o formato da linha que apresenta a relação *experimental* de equilíbrio entre estes elementos dissolvidos no líquido e a alumina sólida, mesmo num diagrama *di-log*, será uma linha curva com concavidade para cima [6]. Por causa disso essa relação apresenta um *mínimo*; assim, teores mais elevados de alumínio – um forte desoxidante – estarão em equilíbrio com teores *crescentes* de oxigênio dissolvido. Isso indica uma forte limitação das representações termodinâmicas por meio de reações estequiométricas primárias, que assumem uma relação ideal (de igualdade) entre as *atividades* e as *concentrações ponderais* dos solutos (lei de Raoult). São necessárias correções (coeficientes de atividade e parâmetros de interações de primeira e de segunda ordem) para uma representação mais fiel da relação experimental entre estes solutos; para um estudo mais profundo desse aspecto veja ZHANG *et al.* [7]. Os coeficientes de atividades, f , para o alumínio e o oxigênio (em função das concentrações e parâmetros de interação de primeira e de segunda ordem, e e r) apresentados por estes autores são dadas pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\log f_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{O}}[\% \text{O}] + r_{\text{Al}}^{\text{O}}[\% \text{O}][\% \text{O}] + r_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}[\% \text{Al}][\% \text{O}] \quad (3)$$

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}] + e_{\text{O}}^{\text{O}}[\% \text{O}] + r_{\text{O}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}][\% \text{Al}] + r_{\text{O}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}[\% \text{Al}][\% \text{O}] \quad (4)$$

Estas correções não são necessárias quando se emprega a ‘termodinâmica computacional’ para se representar graficamente a mesma relação, pois elas já estão embutidas na função *energia de Gibbs* da fase líquido.

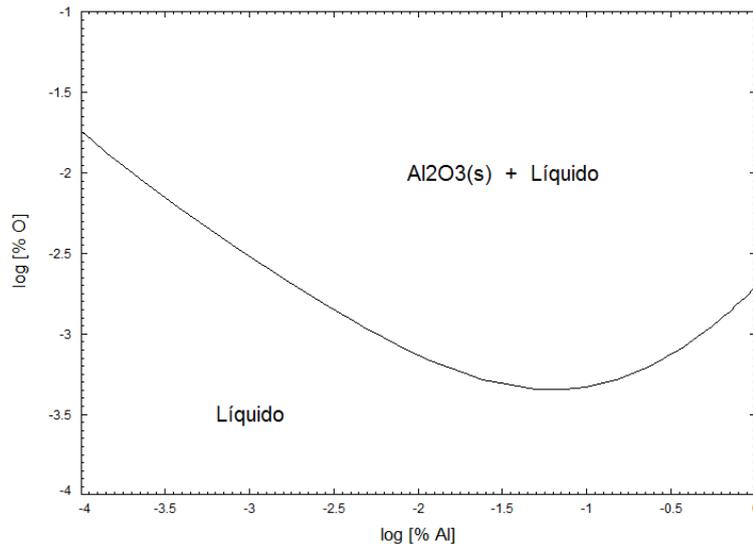


Figura 1. Equilíbrio entre as fases líquido e alumina (sólida) calculada por meio do software FactSage para 1600 °C

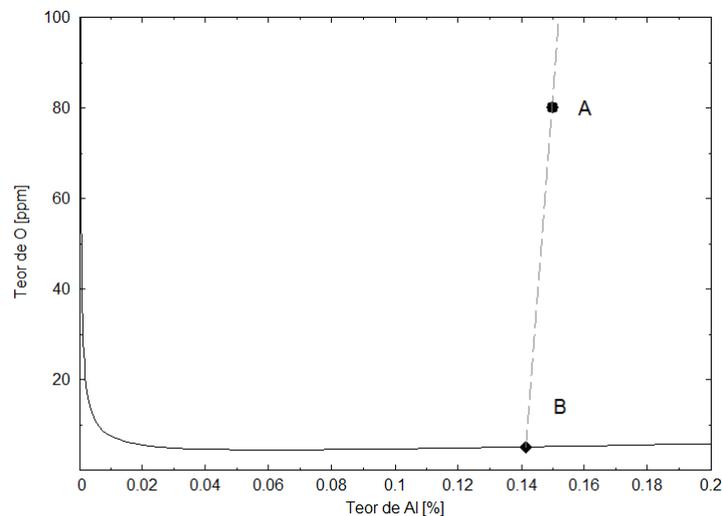


Figura 2. Relação entre o teor de oxigênio e de alumínio dissolvidos na fase líquido, à 1600 °C, em equilíbrio com alumina sólida sob eixos lineares (veja texto para uma explicação completa)

Assim, por exemplo, a linha que representa a concentração destes elementos dissolvidos no banho em equilíbrio com a alumina sólida à 1600 °C, **Figura 1** (canto rico em ferro do sistema ternário Fe-Al-O), foi obtida usando-se um modelo matemático complexo para a representação da fase líquido. Resumidamente, neste modelo, desenvolvido por In-Ho Jung *et al.*, a forte interação existente entre o alumínio e o oxigênio dissolvidos no ferro líquido é computada com uso de ‘associados’ do tipo Al^*O e Al_2^*O (entidades *virtuais* similares a compostos estequiométricos, obtidas da reação entre as espécies não-associadas; a notação original foi mantida) [8].

Pode-se verificar, com o auxílio da ‘termodinâmica computacional’, que uma liga Fe-Al contendo, por exemplo, inicialmente 80 ppm de oxigênio total conterá, após ser desoxidada com alumínio até o teor final de 0,15 % de Al *total* (ponto **A**, **Figura 2**), ~5 ppm de oxigênio e 0,14 % de Al dissolvidos no banho (ponto **B**, **Figura 2**). É importante salientar que o teor de oxigênio *total* no sistema continuará no nível de 80 ppm – com a maior parte deste elemento agora contido nas inclusões não-

metálicas de alumina (conforme salientado na introdução). A sua redução somente se dará com a flotação e absorção das inclusões pela escória (a menos da sua captura pelos refratários das paredes dos vasos utilizados no processo). Apesar dos efeitos (na grande maioria adversos) da presença das inclusões no aço, a matriz metálica apresentará as boas propriedades de uma liga contendo um baixo teor de oxigênio dissolvido.

Os teores de Al e O dissolvidos no banho podem ser obtidos matematicamente pela intercessão de uma linha que passe pelo ponto **A** e cruze a curva que representa a atividade do oxigênio em função da atividade do alumínio (ponto **B**), **Figura 2**. Esta linha – conhecida como ‘linha de conexão’, *conodo* ou *tie-line* – terá uma inclinação igual ao quociente $3 \times 16 / 2 \times 27$ num diagrama de eixos com escalas *lineares*, onde 16 e 27 são, respectivamente, as massas molares aproximadas do O e do Al (essa linha reta conecta, na realidade, a fase *alumina* (fora da área da **Figura 2**) e o ponto **B**, num diagrama ternário Fe-Al-O completo, e passa, simultaneamente, pelo ponto **A**). A operação matemática não será necessária quando o software for empregado – como no presente trabalho – pois os valores das concentrações mostrados acima (~5 ppm O e 0,14 % de Al) são simplesmente a composição da fase *líquido* no estado de equilíbrio e derivam da determinação deste estado (de equilíbrio) quando a composição total do sistema é aquela do ponto **A**.

3.2 Sistema Fe-Al-Ti-O

3.2.1 Representações do estado de equilíbrio termodinâmico

Para sistemas de mais alta ordem como, por exemplo, um aço desoxidado por Al e estabilizado com Ti, a questão tem um grau a mais de complexidade. Nesse caso, o canto rico em ferro do sistema quaternário torna-se tridimensional – fato que traz complicações para a sua representação. Para abordá-la podem ser usadas duas estratégias: (a) graficar a superfície *solidus* da fase ferro líquido no canto rico em ferro; e, (b) representar graficamente um *corte* horizontal no tetraedro, num plano de concentração de oxigênio *constante*.

O primeiro desses diagramas é conhecido como ‘diagrama de estabilidade de óxidos’ ou ‘diagrama de estabilidade de inclusões’ (em inglês: oxide or inclusion stability diagram). Na representação gráfica da superfície *solidus* da fase (ferro) líquido usa-se traçar linhas de iso-concentração de oxigênio – à maneira de ‘curvas de nível’ (iso-oxygen contours) – para facilitar tanto a leitura da concentração de oxigênio, quanto a percepção de que se trata de uma superfície tridimensional (espaço 3D). Uma versão mais simples deste diagrama, *sem* as linhas de iso-concentração de oxigênio, contendo apenas as linhas que separam os campos de equilíbrio das diversas fases oxidadas (inclusões), é menos frequente na literatura e é referido pelo nome de ‘diagrama de linhas de fronteira’ (border line diagram).

O segundo tipo de diagramas pode ser denominado ‘diagrama de fases sob oxigênio constante’ (iso-oxygen phase diagram). Trata-se, conforme mencionado anteriormente, de um *corte horizontal* no tetraedro Fe-Ti-Al-O, num plano de iso-concentração de oxigênio (atenção: esse valor corresponde à concentração de O *total* no sistema).

Desses diagramas, o mais conhecido na literatura é o primeiro, mas, há que se ter em mente muito claramente quais são as informações necessárias para se fazer o uso apropriado tanto de um quanto do outro. Acima desses aspectos, em

importância para o aciarista, está a possibilidade de se determinar (por associação) qual fase (ou fases) oxidada(s) (ou seja, quais inclusões não-metálicas) estarão presentes (em equilíbrio) com a fase (ferro) líquido. A possibilidade de sua modificação também pode ser depreendida destes diagramas – conforme será visto adiante na *reoxidação*.

Conforme já mencionado, será utilizado neste trabalho – como exemplo – o ferro líquido contendo dissolvidos Ti e Al – esse poderia ser o caso de aços IF, dentre outros. Nessa análise, os dois tipos de representação gráfica serão apresentados.

O primeiro diagrama a ser construído com o auxílio da ‘termodinâmica computacional’ mostra o ‘diagrama de estabilidade de óxidos’ para o titânio e o alumínio, **Figura 3**. Neste diagrama são visíveis as áreas delimitadas por linhas contínuas *grossas*, dentro das quais as fases contendo óxidos de Al ou Ti (Al_2O_3 e Ilmenita) ou dos dois elementos (óxido líquido) são estáveis, conjuntamente com a fase (metal) líquido.

Para utilizá-lo, deve-se recorrer a uma análise dos teores desses dois metais *dissolvidos* na fase (ferro) líquido (chamados comumente de alumínio e titânio *solúveis*). De posse dessa análise pode-se verificar, a partir do cruzamento dos valores sobre os eixos do diagrama, à qual fase (ou fases) corresponderão as inclusões não-metálicas em equilíbrio com o aço líquido.

Secundariamente, também fica definido o teor do oxigênio dissolvido (solúvel) no banho por meio das linhas de iso-concentração de oxigênio (linhas contínuas *finas*).

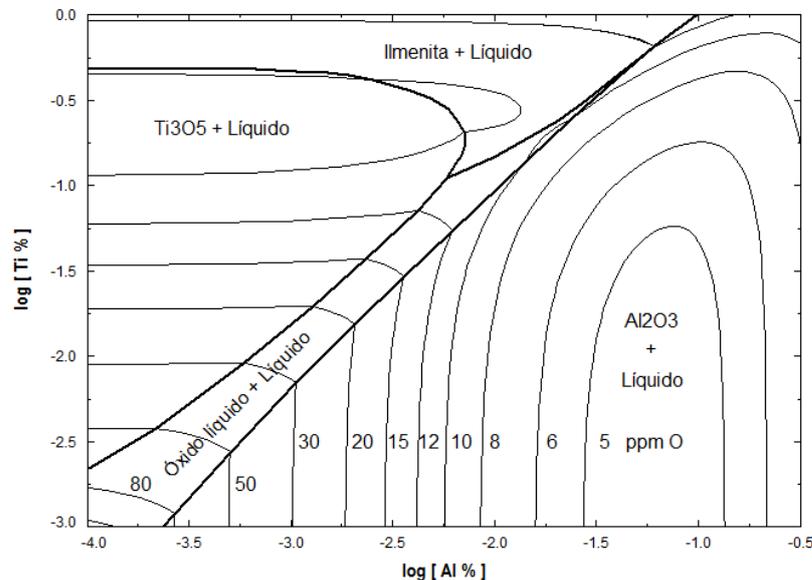


Figura 3. ‘Diagrama de estabilidade de óxidos’, superfície *solidus* da fase (ferro) líquido, canto rico em Fe, com divisão das áreas por tipo de óxido em equilíbrio (linhas grossas) e curvas de iso-concentração de oxigênio (linhas finas)

O segundo diagrama construído com o auxílio da ‘termodinâmica computacional’ é o ‘diagrama de fases sob oxigênio constante’ para o titânio e o alumínio, **Figura 4**. Ele mostra um *corte* no diagrama da **Figura 3**, canto rico em ferro, no nível de 30 ppm de oxigênio.

Este diagrama mostra quais são as fases em equilíbrio, em função da composição, para um teor de oxigênio *total* fixo de 30 ppm. Ao contrário do diagrama

da **Figura 3**, para utilizar esse tipo de diagrama é necessária uma análise química que apresente os teores *totais* de alumínio e titânio. De posse dessa análise pode-se verificar, a partir do cruzamento dos valores sobre os eixos do diagrama, à qual fase (ou fases) corresponderão as inclusões não-metálicas em equilíbrio com o aço líquido. O ponto negro na **Figura 4** representa a composição da liga empregada no presente trabalho e, conforme se pode observar, para a essa composição a fase em equilíbrio com o banho metálico é a alumina sólida.

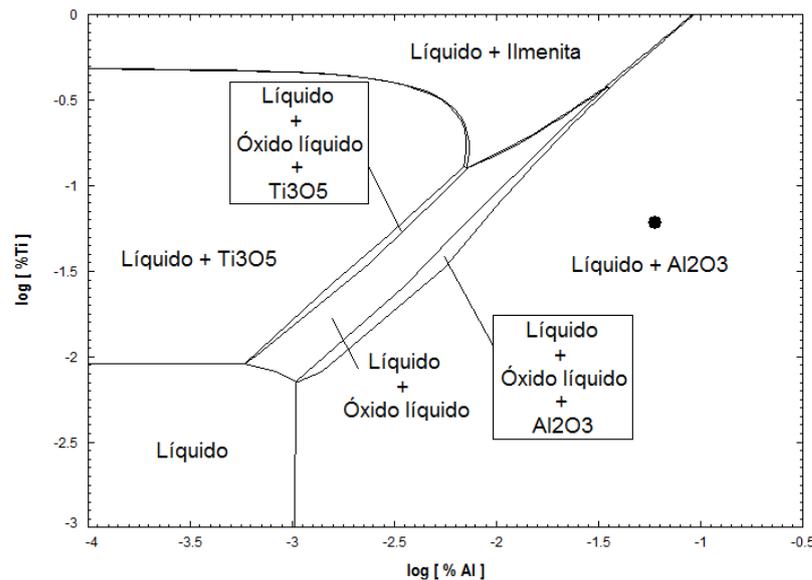


Figura 4. 'Diagrama de fases sob oxigênio constante' ou corte no diagrama Fe-Al-Ti-O para o teor de 30 ppm de oxigênio, canto rico em Fe, 1600 °C; o ponto representa a composição (inicial) 0,06% Al e 0,06% Ti

A diferença nas análises químicas necessárias mostra que a leitura de cada um desses diagramas deve ser feita com cuidado pelo aciarista, pois, a informação obtida dependerá do uso de dados iniciais apropriados. Além disso, deve haver uma completa coerência entre o teor de oxigênio *total* e o *teor de corte* utilizado para se fazer o diagrama. Talvez por isso a utilização de gráficos desse último tipo é mais restrita. Uma forma de se contornar esse empecilho seria a utilização de um software termodinâmico capaz de traçar um diagrama ajustado ao teor de oxigênio total encontrado na análise – uma opção nem sempre disponível. Numa comparação aproximada, se poderia dizer que o diagrama da **Figura 3** corresponde ao ponto **B** da **Figura 2** e o diagrama da **Figura 4** corresponde ao ponto **A** da **Figura 2**.

Outro ponto importante é a constatação de que no 'diagrama de fases sob oxigênio constante' há desde campos *monofásicos* até campos *trifásicos* (salientados por meio de caixas na **Figura 4**). Há, por exemplo, o campo trifásico *líquido + óxido líquido + alumina*; neste campo coexistem em equilíbrio: a fase metálica líquida (*líquido*), inclusões da fase óxido líquido e inclusões da fase alumina sólida. Em relação aos campos multifásicos, a diferença entre os diagramas, contudo, é apenas aparente; enquanto que no caso do segundo tipo de diagrama essa informação é nitidamente visível, no 'diagrama de estabilidade de inclusões' é mais sutil – mas também nele há previsão de equilíbrios multifásicos. Basta saber que, para composições *sobre* as linhas que separam as diferentes áreas, as fases oxidadas separadas pela linha em questão estarão *coexistindo* no sistema – sempre em equilíbrio termodinâmico com a onipresente fase (metal) líquido.

3.2.2 Representações termodinâmicas da reoxidação

O fenômeno da reoxidação do banho metálico, que tem como fonte última de oxigênio a escória, é capaz de provocar alterações tanto nas fases que representam as inclusões quanto nos teores dos elementos dissolvidos no banho. Por causa da sua importância para o aciarista, é interessante descobrir métodos capazes de simular a sua ação e desenvolvimento, com o objetivo de prever os seus efeitos. Na sequência serão apresentados dois métodos, com base na termodinâmica, capazes de simular esse fenômeno.

Para esta parte do trabalho usou-se uma liga contendo inicialmente os teores de 0,06% de Al e 0,06% de Ti, com valores variáveis de oxigênio total (teor inicial, 30 ppm).

Reoxidação por meio de diagramas de estabilidade

A reoxidação pode ser estudada por meio da determinação do estado de equilíbrio do sistema em questão (Fe-Al-Ti-O) em função do teor de oxigênio total. Nesta determinação ficam definidas não só a composição da fase Líquido (ou seja, os teores dos elementos Al, Ti e O dissolvidos no banho metálico), mas também as fases oxidadas (inclusões) que fazem parte do estado de equilíbrio. A partir desses resultados serão analisados a seguir alguns diagramas representativos do fenômeno da reoxidação do banho metálico.

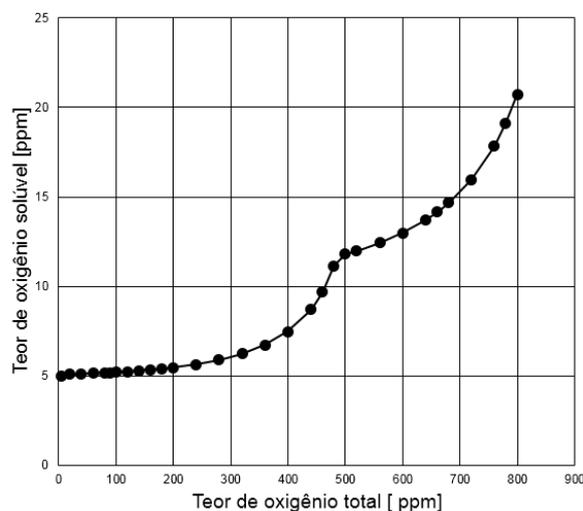


Figura 5. Teor de oxigênio solúvel no Líquido, no estado de equilíbrio, em função do teor de oxigênio total, 1600 °C

Inicialmente é interessante estudar uma apresentação gráfica simples, do teor de oxigênio solúvel na fase líquida, no estado de equilíbrio, como uma função do teor de oxigênio total do sistema, **Figura 5**. É fácil verificar que o oxigênio solúvel *não* aumenta na mesma proporção do aumento do teor de oxigênio total – o que significa que o destino final deste elemento está nas fases oxidadas (inclusões) do sistema. Também é claramente visível a existência de um ‘degrau’ na evolução do O solúvel (fazendo o sistema desviar-se bruscamente da tendência monótona

anterior), com o ponto de inflexão situado por volta de 500 ppm de oxigênio total. Este fato, analisado desta forma, isoladamente, parece não ter muito sentido; contudo, uma análise mais contextualizada (ver adiante), será capaz de explicar esta questão singular.

Muito interessante para o estudo da reoxidação é a representação dos teores de Al e Ti dissolvidos no banho (composição da fase líquido) sobre o ‘diagrama de estabilidade de óxidos’ contendo as linhas de iso-concentração de oxigênio, **Figura 6**.

A partir dela podem ser feitas algumas considerações relevantes como, por exemplo, é nitidamente visível o fato que a reoxidação – para os teores iniciais de Al e Ti escolhidos – não provoca a oxidação do *titânio*. Somente sob intensa reoxidação, quando o nível de oxigênio *total* alcança um teor por volta de 500 ppm é que se inicia a oxidação do titânio (passando a ser de forma *conjunta* com o alumínio). Essa inflexão é claramente visível no diagrama da **Figura 6**, e a ela corresponde o degrau observado no teor de oxigênio solúvel da **Figura 5**. A partir desse ponto as inclusões passam a conter até duas fases oxidadas: alumina sólida e óxido líquido (composto por Al-Ti-Al).

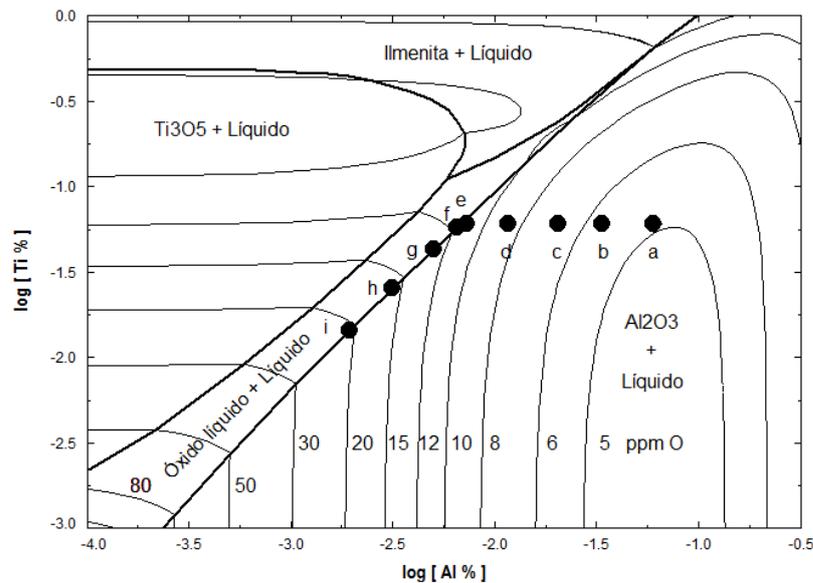


Figura 6. ‘Diagrama de estabilidade de óxidos’ contendo pontos representativos de estados de equilíbrio do sistema Fe-Al-Ti-O traçados por sobre a superfície *solidus* da fase (ferro) líquido

Embora o teor de oxigênio *solúvel* seja claramente visível na representação gráfica, pois as curvas de iso-concentração de oxigênio solúvel são facilmente detetáveis e permitem o acompanhamento da evolução da reoxidação com o consumo dos elementos Al e Ti, o teor de oxigênio *total* não é aparente. Para salientar esse ponto foram extraídos dos cálculos dos estados de equilíbrio os teores de oxigênio *total*, o correspondente teor de oxigênio *solúvel* e as respectivas fases participantes. Esses valores estão dispostos na **Tabela 1**.

Também fica claro, no diagrama da **Figura 6**, que a quantia de Ti ‘perdido’ nas inclusões pode ser recuperada para o banho, ao menos teoricamente. Para isso deve-se desoxidar novamente a liga com Al, de modo que a composição das

inclusões retorne 'sobre seus passos' (na direção do ponto *i* para o *a*) até que a área onde apenas a Al₂O₃ sólida é estável seja atingida.

Tabela 1. Teores de oxigênio *total*, (correspondentes) teores de oxigênio *solúvel* e as respectivas fases participantes do estado de equilíbrio termodinâmico para os pontos declarados na **Figura 6**

Ponto	O total [ppm]	O solúvel [ppm]	Fases em equilíbrio
a	30	5,1	Al ₂ O ₃ + Líquido
b	240	5,6	idem
c	360	6,7	idem
d	440	8,7	idem
e	480	11,1	idem
f	500	11,8	Al ₂ O ₃ + Óxido líquido + Líquido
g	600	13,0	idem
h	720	16,0	idem
i	800	20,7	idem

Modelo dinâmico da reoxidação

No presente estudo também foi desenvolvido um modelo dinâmico para abordar a reoxidação do aço, relacionando a dinâmica do processo (cinética) com os estados de equilíbrio locais. A evolução da composição do aço líquido em um distribuidor, por exemplo, pode ser abordada usando-se o 'modelo de zona de reação de equilíbrio efetiva' [9].

Para ilustrar o presente caso, será considerada uma massa de 40 toneladas de uma liga simples, do sistema Fe-Al-Ti-O, e 430 kg de escória. A escória neste exemplo terá um potencial de oxigênio especialmente elevado, agindo como uma fonte de oxigênio. Sua composição inicial será: 78,19% FeO, 21,25% Al₂O₃, 0,23% TiO₂ e 0,33% CaO. A liga, acalmada ao alumínio e estabilizada com titânio, apresenta a seguinte composição inicial: 0,06% Al, 0,06% Ti e 30ppm O total. Para abordar a interação metal-escória, as seguintes *zonas de reação efetiva* são identificadas:

- Zona de reação 1: equilíbrio calculado no seio do líquido, prevendo tanto a composição *bulk* da liga quanto a da inclusão em equilíbrio;
- Zona de reação 2: reação entre a fase líquido e a escória;
- Zona de reação 3: homogeneização do líquido no distribuidor;
- Zona de reação 4: homogeneização da escória.

Para a Zona de reação 2, a massa de liga que reage na interface é dada por

$$m_L = \beta_{i,líq.} A \rho_{líq.} \Delta t \quad (5)$$

e a massa de escória é dada por

$$m_E = \beta_{i,lq.} A \rho_{esc.} \Delta t, \quad (6)$$

onde β_i são os coeficientes de transferência de massa da espécie i nas fases de interesse, A é a área da interface metal / escória, ρ_n é a densidade da fase n e Δt é o passo de tempo na simulação.

Num processo iterativo, o estado de equilíbrio termodinâmico em cada uma das zonas de reação é calculado separadamente. Assim, foram preparados arquivos para cálculos de equilíbrio descrevendo as reações em cada uma das zonas e a execução de todos os arquivos foi controlada por um arquivo de macro principal sendo executada automaticamente pelo software. Esta macro contém um conjunto de instruções, e o processamento de macros da ferramenta permite a interação entre planilhas do MS Excel para a entrada e a saída de dados (input/output).

A **Figura 7** mostra os resultados na forma de concentrações de Al, Ti e O dissolvidos no banho em função do tempo. Inicialmente, somente o alumínio é consumido, com a conseqüente formação da fase Al_2O_3 . Após 114 segundos ocorre a inflexão na curva do oxigênio dissolvido no banho, havendo o início da formação de inclusões líquidas (fase óxido líquido). A partir desse instante, a concentração de Ti começa a cair no banho, e a inclusão em equilíbrio com a fase líquido caracteriza-se por apresentar um sistema bifásico, de óxido líquido e $Al_2O_3(s)$. Observa-se a consistência dos resultados do modelo dinâmico (**Figura 7**) com aqueles provenientes da análise de diagrama de fases (**Figura 6** e **Tabela 1**). É importante salientar que o sistema bifásico fica estabelecido, pois à medida que o Ti dissolvido no banho é consumido para a formação do óxido líquido, a fração de Ti disponível para a Zona de reação 1 decresce gradualmente, conforme observado na **Figura 8**; em 114 s, todo o Ti dissolvido no banho está disponível para o equilíbrio local da Zona de reação 1. Ao final de 136 s, somente 34% do Ti estará disponível para participar do equilíbrio da Zona de reação 1. Salienta-se, portanto, a necessidade de coeficientes de transferência de massa variando em função da composição instantânea do aço, a fim de descrever apropriadamente a trajetória da **Figura 6**, e prever as restrições impostas pelo transporte de massa, à medida em que vai havendo a depleção do soluto no banho. Na implementação do código, considera-se esta fração de Ti como um *splitter* (f , variando entre 0,34-1). Verificou-se, em outras simulações que, caso a fração de Ti na Zona de reação 1 fosse mantida em 100% ao longo do tempo, a inclusão seria constituída somente por uma fase, óxido líquido. O sistema bifásico, contendo Al_2O_3 e óxido líquido, provavelmente deve estar mais próximo da realidade, principalmente em sistemas onde não há homogeneização suficiente do banho. Fica evidente o papel do Ti na estabilização do óxido líquido, já que as concentrações de TiO_x nesta fase podem se situar entre 60-90%.

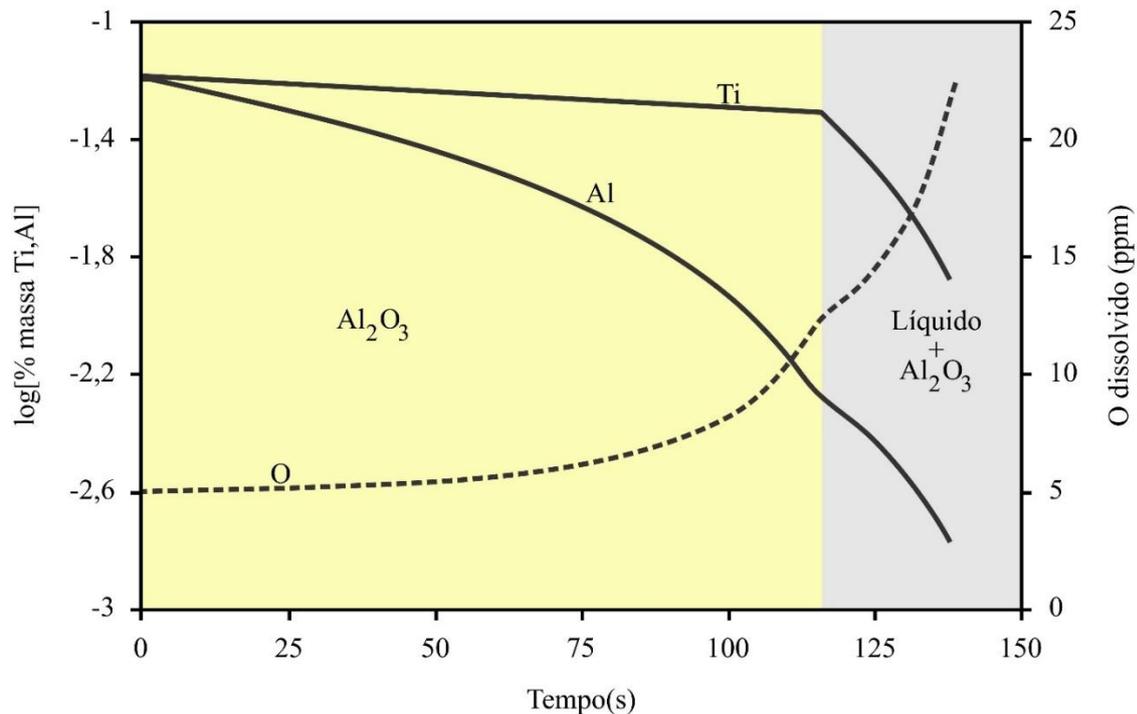


Figura 7. Evolução dos teores de alumínio, titânio e oxigênio dissolvidos no banho em função do tempo; a área amarela corresponde à região de estabilidade da inclusão de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ e a cinzenta à área de estabilidade da inclusão bifásica, de óxido líquido, rico em TiO_x , com a fase de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$; temperatura: 1600 °C

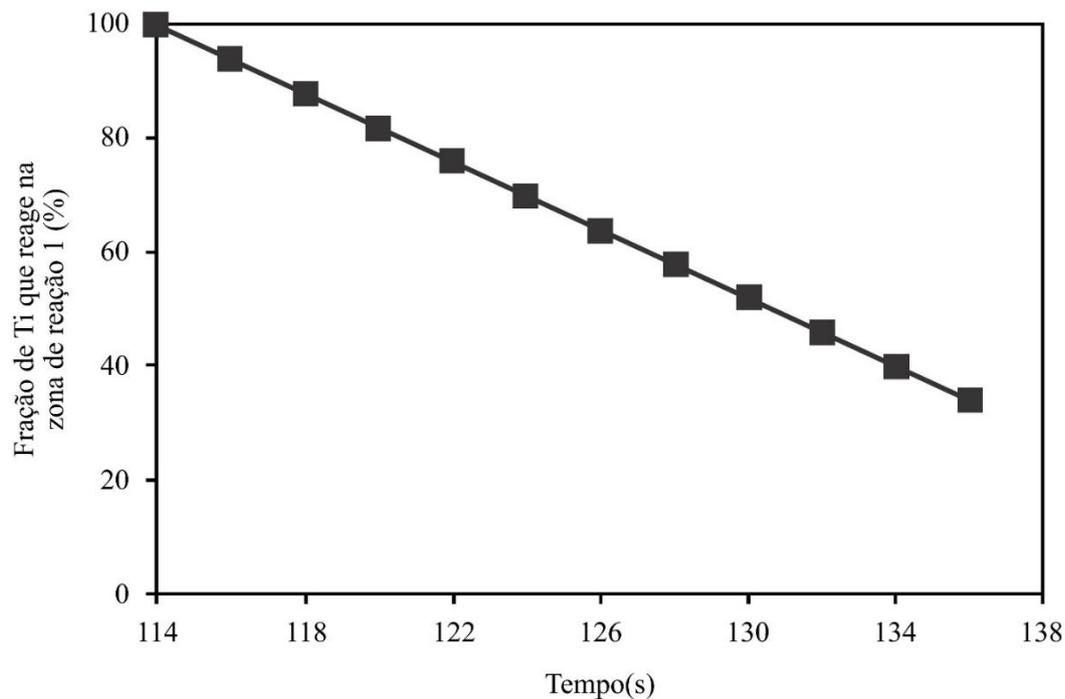


Figura 8. Fração de titânio que reage na Zona de Reação 1 em função do tempo; tempo igual à 114s corresponde ao início da formação do óxido líquido; temperatura: 1600 °C

4 CONCLUSÕES

Vários casos, analisados com o auxílio da ‘termodinâmica computacional’, foram apresentados neste trabalho, com base tanto em resultados numéricos quanto no uso de diagramas específicos. As relações de equilíbrio entre os elementos alumínio, oxigênio e titânio dissolvidos no ferro foram analisadas com o uso de ligas simples, mas que podem representar adequadamente, por exemplo, os aços IF. Tendo por base os resultados encontrados pode se chegar à algumas conclusões, descritas nos parágrafos seguintes.

A aplicação da ferramenta ‘termodinâmica computacional’ se mostrou adequada para o cálculo de equilíbrios multifásicos complexos, mostrando o comportamento da composição das inclusões frente aos casos de desoxidação e reoxidação das ligas simples apresentadas.

Além dos métodos tradicionais, que determinam o estado de equilíbrio (nas suas diferentes representações numéricas e gráficas), a representação *dinâmica* também é importante, pois ela permite investigar as alterações na composição das inclusões que se dão em função da passagem do tempo.

Espera-se que o presente trabalho influencie positivamente tanto os recursos humanos envolvidos na prática operacional quanto os envolvidos na aprendizagem dos fundamentos dos processos siderúrgicos.

REFERÊNCIAS

1. KAY, H. Deoxidation Mechanisms in Liquid Steel, Tese, Sheffield Hallam University, 1996.
2. COLPAERT, H., COSTA e SILVA, A.,L.,V. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns, Blucher, 4ª edição, 2008.
3. WU, Z., ZHENG, W., LI, G., MATSUURA, H., TSUKIHASHI, F. Effect of Inclusions' Behavior on the Microstructure in Al-Ti Deoxidized and Magnesium-Treated Steel with Different Aluminum Contents. Met. and Mat. Trans. B. (2015) 46B(6): 1226-1241 <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0311-4>.
4. JUNG, I.-H. Overview of the Applications of Thermodynamic Databases to Steelmaking Processes. CALPHAD, (2010) 34: 332–362.
5. BALE, C.W., BÉLISLEA, E., CHARTRANDA, P., *et al.* FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. CALPHAD (2016) 54: 35-53.
6. ITOH, H., HINO, M., BAN-YA, S. Met. and Mat. Trans. B (1997) 28B(5): 953-956. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0023-5>.
7. ZHANG, L., REN, Y., DUAN, H., YANG, W., SUN., L. Met. and Mat. Trans. B (2015) 46B(4): 1809-1825. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0361-7>.
8. JUNG, I.-H., DECTEROV, S.A., PELTON, A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. Met. and Mat. Trans. B. (2004) 35B(3): 493-508. <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0050-4>.
9. PISTORIUS, P.,C., VERMAAK, M.,K.,G. Modeling Pyrometallurgical Kinetics: Ladle desulphurization. South African Journal of Science 95. 1999, 377-380.