

UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO SISTEMA Fe-Ti-O NA REGIÃO RICA EM FERRO LÍQUIDO¹

Alexandre Rocha Bueno²

Roberto Ribeiro de Avillez³

André Luiz Vasconcelos da Costa e Silva⁴

Resumo

Titânio é um importante elemento de liga em aços de baixa liga e aços livres de intersticiais. Por ser um elemento forte formador de carbonitretos, ele é empregado para controlar o tamanho de grão austenítico. No entanto, o titânio precisa estar disponível na forma de solução sólida na austenita para resultar na formação de carbonitretos. A quantidade de titânio disponível em solução depende da interação deste elemento com o oxigênio ainda na solução de ferro líquido e a eventual precipitação de óxidos. Com o objetivo de melhorar a compreensão das interações entre titânio e oxigênio no ferro líquido, este trabalho apresenta uma avaliação crítica preliminar dos dados termodinâmicos do sistema Fe-Ti-O na região rica em ferro.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Aços especiais; Sistema Fe-Ti-O.

A PRELIMINARY EVALUATION OF THE Fe-Ti-O SYSTEM IN IRON-RICH

Abstracts

Titanium is an important alloying element in high-strength low-alloy and interstitial free steels. Since it is a strong carbonitride, it is employed to control the austenite grain size. However, the titanium needs to be available as a solid solution in the austenite to allow carbonitride formation. The amount of titanium available in solid solution depends on the interaction of this element with the oxygen in the iron liquid solution and the eventual oxide precipitation. With the objective of improving the understanding of the thermodynamic interactions between titanium and oxygen in the liquid iron, this work presents a preliminary assessment of the Fe-Ti-O system in the iron-rich.

Key words: Computational thermodynamics; Special steels; Fe-Ti-O system.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Engenheiro Químico, D.Sc., Pesquisador, Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; arbuono@rdc.puc-rio.br

³ Engenheiro Metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Professor Associado; Pontifícia Universidade Católica, Rua Marques de São Vicente, 225-DCMM, 22453-900 Rio de Janeiro, RJ; avillez@dcmm.puc-rio.br.

⁴ Engenheiro Metalúrgico, Membro da ABM, PhD, Diretor Técnico do Instituto Brasileiro da Qualidade Nuclear e Professor da EEIMVR-UFF, Av. Gen Justo 365, 4º andar, 20021-130 Rio de Janeiro, RJ; andrecs@ibqn.com.br

INTRODUÇÃO

Os aços IF (*Interstitial Free*) possuem grande relevância na produção de laminados conformáveis por apresentarem características mecânicas que conferem alta qualidade superficial, alto grau de estampabilidade e conformabilidade. São de grande interesse para a indústria automobilística e em outros setores industriais onde são empregados em larga escala. Carbono e nitrogênio são responsáveis por diversos problemas, desde o aparecimento do escoamento nítido até o aumento indesejável das propriedades mecânicas, dificultando a conformação e aumentando o retorno elástico. Um dos fatores críticos para a obtenção das propriedades mecânicas desejadas em aços para conformação é o controle dos elementos intersticiais. Por este motivo, a adição de elementos como o titânio que se combina com estes intersticiais, formando precipitados que os retirem de solução na maior extensão possível, é crítica para o sucesso dos aços IF.

Titânio é um importante elemento de liga em aços de baixa liga e alta resistência e aços livres de intersticiais. Por ser um elemento forte formador de carbonitretos, ele é empregado para controlar o tamanho de grão austenítico. No entanto, o titânio precisa estar disponível na forma de solução sólida na austenita para resultar na formação de carbonitretos. A quantidade de titânio disponível em solução depende da interação termodinâmica deste elemento com o oxigênio ainda na solução de ferro líquido e a eventual precipitação de óxidos.

Devido à alta afinidade do oxigênio por outros elementos no banho metálico, o oxigênio é considerado o principal formador de inclusões no metal líquido. Sendo assim, a redução do potencial do oxigênio é importante para reduzir a formação de inclusões. A adição de fortes agentes desoxidantes é considerada bastante efetiva neste intento.

O titânio é um dos mais fortes desoxidantes utilizados na indústria de produção de aços. Entretanto, existe ainda grande incerteza sobre os dados de equilíbrio de algumas fases. Existe uma carência de dados termodinâmicos confiáveis do sistema binário Ti-O. As atuais bases de dados apresentam falhas significativas, principalmente em dados referentes à fase líquida, que limitam a aplicação dos mesmos, não sendo possível nem mesmo a reprodução correta do gráfico de equilíbrio. No que diz respeito à temperatura de fusão e o comportamento termodinâmico de óxidos de titânio com estequiometria do tipo Ti_nO_{2n-1} ($n = 4$ a 20) os poucos dados existentes não são concordantes.

Isto implica na necessidade de uma descrição mais precisa das propriedades termodinâmicas de formação de fases, em especial, a fase líquida. Entretanto, esta descrição não está disponível ou está desatualizada para alguns sistemas envolvendo o ferro líquido e o oxigênio, principal elemento formador de inclusões. Este tem sido o principal problema no uso de bancos de dados termodinâmicos na siderurgia.

Várias publicações têm sido reportadas sobre o equilíbrio de desoxidação do aço líquido.^[1-2] Nestas, o equilíbrio termodinâmico durante a desoxidação do aço tem sido tratado pelo clássico modelo de parâmetros de interação conhecido por formalismo Wagneriano^[3] para soluções muito diluídas. Entretanto, no caso de fortes desoxidantes como o titânio, este modelo tem apresentado falhas na descrição do equilíbrio termodinâmico em temperaturas elevadas e em condições extrapoladas. Mesmo em soluções muito diluídas os resultados apresentam distorções em relação aos resultados experimentais. O modelo chamado líquido-iônico também tem sido utilizado para descrever sistemas metal-oxigênio.^[4] Uma das principais

desvantagens deste modelo é a seleção de espécies neutras ou carregadas na fase líquida, pois isto é realizado por rotinas de cálculo baseadas em tentativa e erro, o que torna a avaliação lenta e complicada com o aumento da ordem do sistema. O número de parâmetros a serem avaliados aumenta significativamente para sistemas de ordens mais elevadas, prejudicando o desenvolvimento de um banco de dados termodinâmicos mais compreensível. O modelo termodinâmico que será empregado neste trabalho é o modelo de solução associada (*associated solution model*).^[5] Este trabalho apresenta uma avaliação preliminar do sistema Fe-Ti-O na região rica em ferro líquido empregando o método CALPHAD. A determinação de dados termodinâmicos deste sistema possibilitará melhor controle das propriedades finais em aços avançados através do controle da formação de inclusões. Os resultados obtidos neste trabalho serão utilizados posteriormente na elaboração de um banco de dados termodinâmicos mais adequado de modo a efetuar-se a correta descrição do equilíbrio de fases do sistema Fe-Ti-O, aumentando com isto a compreensão dos parâmetros que envolvem a formação de inclusões neste sistema.

O Sistema Fe-Ti-O

Os dados de solubilidade do titânio e oxigênio em ferro líquido disponíveis na literatura indicam que dependendo da concentração do titânio poderá haver fases diferentes em equilíbrio com o banho de metal líquido. O oxigênio apresenta grande solubilidade em titânio. Os óxidos que estariam em equilíbrio com o banho de metal líquido são FeTi_2O_5 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 e TiO , considerando a concentração crescente de titânio. O TiO só se forma em concentrações de titânio acima de 5%. O TiO é não-estequiométrico e ocorre em temperaturas abaixo de 950°C . Existe uma discussão se o Ti_3O_5 apresenta ponto de fusão congruente ou não. Há também uma carência de informações em sistemas pseudo-binários como Ti-TiO_2 e FeO-TiO_2 .

Dados experimentais de solubilidade do oxigênio no sistema Fe-Ti-O relatados são escassos e conflitantes. Wentrup^[6] determinou em seu trabalho que a concentração de oxigênio no sistema Fe-Ti-O a 1600°C atinge um mínimo de 40 ppm para cerca de 2000 ppm de titânio. Hadley^[7] encontrou valores entre 20 e 40 ppm de oxigênio para cerca de 5000 ppm de titânio e valores tão baixos quanto 10 ppm de oxigênio foram medidos por Chino.^[8]

Kowalski e Spencer^[9] estudaram o sistema binário Fe-O usando um modelo de solução associada para descrever a fase líquida considerando o Fe, FeO e $\text{FeO}_{1,5}$ como as espécies presentes. Na concepção deste modelo as espécies estariam em uma mesma subrede na fase líquida, não sendo considerada a presença do oxigênio dissociado nesta fase. A descrição deste modelo para os parâmetros de interação de Fe-O, Fe-FeO e FeO- $\text{FeO}_{1,5}$ foram utilizados neste trabalho.

Os parâmetros termodinâmicos do sistema Fe-Ti foram avaliados criticamente em trabalho anteriormente publicado.^[10]

Embora existam bancos de dados termodinâmicos relativos ao sistema Fe-Ti-O, existe uma grande discrepância entre estes e os dados experimentais recentes. A utilização de bancos de dados como o SUB97 e SSOL do SGTE^[11] não apresentam uma boa descrição da fase líquida do sistema Fe-Ti-O, o que impede a construção correta do diagrama de equilíbrio.

Modelo Proposto

O modelo de solução associada^[5] procura descrever uma solução líquida que apresenta ordem de curto alcance através da inclusão de aglomerados de átomos na descrição da entropia da solução. Estas espécies associadas estabelecem um equilíbrio com os demais componentes da solução que pode ser descrito por uma reação química. Nesta proposta, considerando o sistema ternário metal líquido Fe-Ti-O, o Fe é o solvente e Ti e O são os solutos. A solução metal líquido é assumida não ter o oxigênio livre dissolvido na forma dissociada. Todo o oxigênio dissolvido encontra-se envolvido, como se estivesse em uma rede parecida com a de um cristal, por átomos de ferro e/ou átomos do metal Ti formando moléculas associadas em solução. É também assumido que a solução contém o metal Ti dissolvido na forma dissociada bem como a presença de moléculas Ti^*O , $Ti_2^*O_3$, $Ti_3^*O_5$, Fe^*O e $Fe^*O_{1,5}$ dissolvidas na solução na fase líquida.

Os possíveis parâmetros de interações de primeira e segunda ordem entre as espécies, Fe-TiO, Fe-Ti₂O₃, Fe-Ti₃O₅, FeO-TiO, FeO-Ti₂O₃, FeO-Ti₃O₅, Ti-FeO e Ti-FeO_{1,5} na fase líquida serão avaliados. Esperamos que os resultados possibilitem descrever a energia de Gibbs da solução do sistema ternário Fe-Ti-O. As vantagens desta proposta são a simplicidade de cálculo, a facilidade de se introduzir outros elementos posteriormente sem um aumento significativo no número de parâmetros a serem calculados e avaliados e, principalmente, a compatibilidade imediata com o bando de dados SSOL e SUB97^[11] do ThermoCalc.^[12]

METODOLOGIA

Em geral, no enfoque CALPHAD escolhe-se descrever a energia livre de Gibbs, G, em função da temperatura, pressão e composição. Pelo mesmo princípio, dados experimentais de qualquer tipo, sejam termodinâmicos ou derivados de diagramas experimentais de equilíbrio de fases, dão informações importantes sobre o valor relativo da função escolhida, G. Escolhendo-se modelos matemáticos adequados para descrever a dependência de G com a temperatura, pressão e composição é possível obter equações que descrevam estas propriedades para todas as fases possíveis de existir em um sistema. Definidas as condições em que determinado sistema se encontra, é possível minimizar a energia livre total do sistema, determinando assim, sua configuração de equilíbrio.

A etapa inicial consiste na coleta e na avaliação crítica de dados experimentais disponíveis, termodinâmicos e de diagramas de fases, publicados na literatura. Os dados experimentais de solubilidade do titânio e oxigênio em ferro líquido na fase líquida a 1873K foram obtidos por Fruehan,^[13] Chino,^[8] Janke^[14] e Fischer.^[15]

A etapa seguinte trata a otimização dos parâmetros usando o módulo PARROT do programa ThermoCalc.^[12] As demais fases não otimizadas neste trabalho tiveram a descrição tomada do banco de dados SSOL e SUB97 (SGTE).^[11] Para a fase líquida, considerando o modelo proposto, foram introduzidos e ajustado parâmetros de interação binária de primeira ordem para a fase líquida de Fe-Ti₃O₅ e do Fe-TiO. Após a obtenção de valores razoáveis para cada um dos parâmetros otimizados separadamente, uma nova otimização foi realizada considerando todos os parâmetros envolvidos. Nesta avaliação preliminar não foi considerado o efeito da temperatura sobre os parâmetros. O resultado final é comparado com a avaliação realizada por Jung e Pelton^[16] e com os dados experimentais de solubilidade de titânio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio no banho do metal líquido.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados de solubilidade do titânio e oxigênio em ferro líquido disponíveis na literatura indicam que dependendo da concentração do titânio poderá haver fases diferentes em equilíbrio com o banho de metal líquido. Em nossa análise preliminar, procuramos otimizar os parâmetros de interação considerando a fase $Ti_2O_{3(S)}$ em equilíbrio com o banho do metal líquido. Os demais parâmetros serão otimizados posteriormente. Neste primeiro momento, não foi considerado o efeito da temperatura sobre os parâmetros otimizados.

Na Tabela 1 são apresentados os dados termodinâmicos relevantes ao sistema Fe-Ti-O que foram otimizados pelo método CALPHAD utilizando o modelo de Solução Associada.

Tabela 1 – Modelo e parâmetros na otimização preliminar do sistema Fe-Ti-O.

Fase	Modelo	Parâmetros
Líquido	Solução Associada	$L_{0,Fe-Ti_3O_5}^T = 7.9508 \times 10^4$ $L_{1,Fe-Ti_3O_5}^T = 9.5054 \times 10^4$ $L_{0,Ti-FeO}^T = 1.6229 \times 10^1$ $L_{1,Ti-FeO}^T = -2.1893 \times 10^1$

A utilização de bancos de dados como o SUB97 e SSOL do SGTE^[11] não apresentam uma boa descrição da fase líquida do sistema Fe-Ti-O, o que impede a construção correta do diagrama de equilíbrio. A partir dos parâmetros otimizados neste trabalho foi possível obter um diagrama de solubilidade de titânio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com o $Ti_2O_{3(S)}$ a 1873K, como apresentado na Fig.1. Verifica-se que a concentração de oxigênio alcança um valor mínimo aproximado de 10 ppm.

O resultado desta avaliação preliminar apresenta bom ajuste com os dados experimentais utilizados, principalmente na região mais rica em titânio. Existe uma concordância apenas razoável com o resultado obtido por Jung et al.^[16] na região de maior concentração de titânio. Em menores concentrações de titânio o desvio é mais acentuado.

Uma explicação para o desvio com relação aos dados de Fruehan talvez resida no fato que o método experimental utilizado para medir a concentração de oxigênio dissolvido no banho líquido possa não ser o mais indicado devido a possível reação de oxi-redução no eletrodo utilizado na análise eletroquímica.^[17]

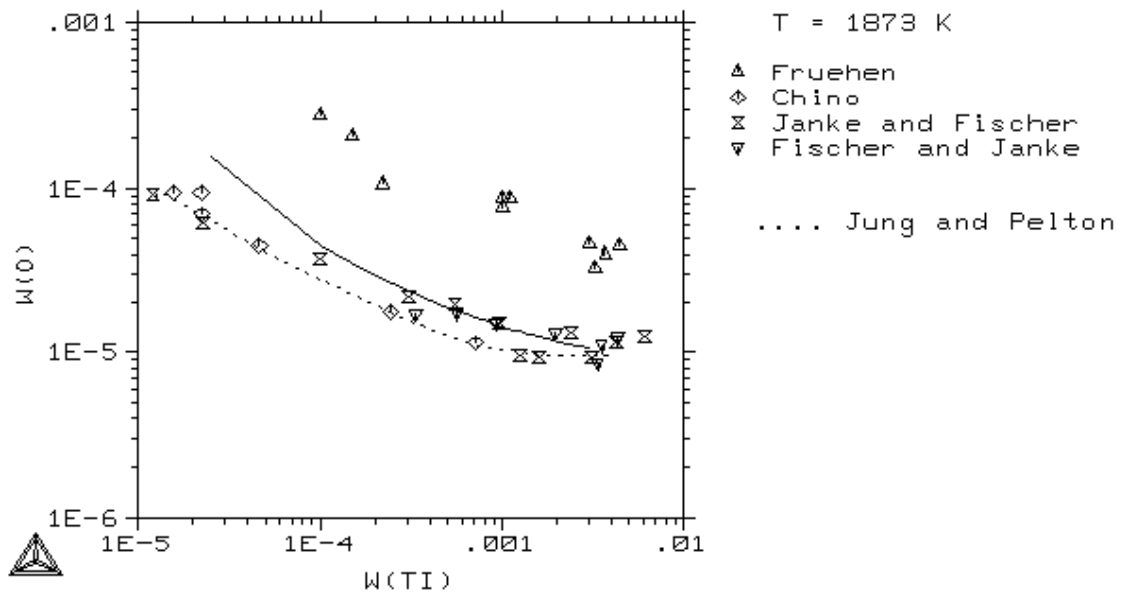


Figura 1 - Solubilidade de titânio e oxigênio em ferro líquido a 1873 K em equilíbrio com $Ti_2O_3(s)$ calculado a partir do modelo proposto neste trabalho, comparado com os dados experimentais de Fruehan,^[13] Chino,^[8] Janke^[14] e Fischer,^[15] e com o resultado de Jung et. al.^[16]

CONCLUSÕES

O modelo proposto neste trabalho permite calcular de forma simplificada a solubilidade de titânio e oxigênio em ferro líquido em equilíbrio com o metal líquido. Apesar das limitações resultantes da pequena quantidade de dados experimentais foi possível se obter uma razoável descrição da fase líquida. O resultado do presente trabalho indica a necessidade de uma adequação dos bancos de dados termodinâmicos para uma correta avaliação do sistema Fe-Ti-O.

Naturalmente, como no banho líquido há outros elementos que podem também apresentar grande afinidade pelo oxigênio ou pelo titânio, faz-se necessário a incorporação destes elementos em trabalhos futuros visando ampliar a descrição dos possíveis equilíbrios termodinâmicos neste sistema e em sistemas de multicomponentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 PAK, J.J., KIM, S.I. and KIM, W.Y. , ISIJ International, v. 47, No.1, 2007, p. 16-24.
- 2 KISHI, M., INOUE, R. and SUITO, H., ISIJ International, v. 34, No. 11, 1994, pp. 859-867.
- 3 WAGNER,C., Thermodynamics of Alloy, Addison-Wesley, Reading MA, 1962, p. 51.
- 4 HILLERT, M., SELLEBY, M. and SUNDMAN, B., Metallurgical Transaction A, v. 21A, October 1990, p. 2759-2776.
- 5 SCHMID,R. And CHANG, A., CALPHAD vol. 9, n° 4, 1985, p. 363-382.
- 6 WENTRUP, H. and HIEBER, G., Tech. Mitt. Krupp A vol. 2, 1939, pp. 47-53.
- 7 HADLEY,R.L. and DERGE, G., AIME Trans. Vol. 203, 1955, pp. 55-60.
- 8 CHINO, H., NAKAMURA, Y. TSUNETOMI, E. and SEGAWA, K., Trans. ISI Japan vol. 6, 1966, pp. 956-966.
- 9 KOWALSKI, M. and SPENCER, P.J., CALPHAD vol. 19, n° 3, 1995, p. 229-243.
- 10 COSTA E SILVA, A., AVILLEZ, R.R. e ROCHA, A.C.,, in 58 Congresso Anual da ABM, 2003, Rio de Janeiro, RJ.
- 11 SGTE, SGTE Solution database, *Thermocalc Program* . 1994, Stockholm: TCAB.
- 12 THERMO-CALC SOFTWARE: <http://www.thermocalc.com>, Stockholm, Sweden, 1985.
- 13 FRUEHAN, R.J., Metallurgical Transactions vol. 1, 1970, pp. 3403-3410.
- 14 JANKE, D. and FISCHER, W.A., Arch Eisenhüttenwes, vol. 47, 1976, pp. 195-198.
- 15 FISCHER, W.A. and JANKE, D., Arch Eisenhüttenwes, vol. 42, 1971, pp. 691-694.
- 16 JUNG,IN-HO, DECTEROV,S. A., and PELTON, A.D., Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 35B, 2004, p. 493-507.
- 17 TURKDOGAN, E.T., Steel Research, 62, n° 9, 1991, p. 379-382.