

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

LUCAS LAPIS ELY

**TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO
DA DESOXIDAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES NOS AÇOS**

**Porto Alegre
2017**

LUCAS LAPIS ELY

TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO
DA DESOXIDAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES NOS AÇOS

Trabalho de diplomação submetido ao Departamento de Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Porto Alegre
2017

LUCAS LAPIS ELY

TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO
DA DESOXIDAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES NOS AÇOS

Este trabalho de diplomação foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de engenheiro metalúrgico e aprovado em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora designada pelo Departamento de Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Aprovado em: _____/_____/_____

ORIENTADOR

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela – UFRGS

Prof. Dr. Afonso Reguly – UFRGS

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais agradeço pelo suporte e apoio durante minha graduação. Agradeço por acreditarem em mim e por valorizarem as minhas conquistas.

Aos meus avôs e avós por toda a ajuda e por estarem a disposição à qualquer momento em que precisei.

À minha namorada Isadora Schnorr por estar ao meu lado em todos os momentos, me incentivando durante a graduação, e servindo de exemplo como pessoa batalhadora.

Ao professor Dr. Nestor Cezar Heck pela orientação neste trabalho, por disponibilizar de seu tempo e auxiliar nas discussões e realização do mesmo.

Aos meus amigos que estiveram comigo nos momentos de lazer, contribuindo para um melhor aproveitamento da minha vida.

Aos professores desta universidade, principalmente integrantes do Departamento de Metalurgia, por garantirem um ensino de qualidade e elevado grau de conhecimento no qual foi proporcionado.

RESUMO

O processo de fabricação do aço via aciaria elétrica consiste numa sequência de etapas de oxidação e redução. Inicia-se pela fusão da carga metálica e pelo refino oxidante em um forno elétrico a arco; em seguida, passa por um refino secundário no forno-panela; posteriormente, ele é solidificado no lingotamento contínuo seguindo para a etapa de conformação mecânica. Na etapa de refino redutor, é onde ocorre a desoxidação do aço, visando melhorar a sua limpidez, a fim de garantir uma melhor qualidade ao material. Este trabalho consiste no estudo da desoxidação do aço e controle das inclusões geradas como produto desta etapa. Para isto, foram realizados cálculos com base nas reações estequiométricas: (i) para a desoxidação simples utilizando alumínio, manganês e silício como agentes desoxidantes; (ii) para a desoxidação complexa utilizando silício e manganês. Foram realizadas simulações termodinâmicas auxiliadas pela computação por meio do programa *FactSage*, para desoxidações simples utilizando os mesmos agentes desoxidantes e também desoxidações complexas com manganês/silício e alumínio/titânio. Os resultados obtidos a partir dos cálculos estequiométricos e da termodinâmica computacional foram comparados, no objetivo de verificar a equivalência entre estas duas ferramentas, e validados com estudos experimentais realizados por outros autores. Observou-se que o alumínio foi capaz de produzir os menores teores de oxigênio dissolvido no banho, seguido do silício e por fim, o manganês. Com as desoxidações complexas, foi possível identificar a proporção dos agentes desoxidantes a serem utilizados para obterem-se as inclusões desejadas. O trabalho consolidou a utilização da termodinâmica computacional como uma ferramenta auxiliar na produção do aço.

Palavras-chave: Desoxidação. Siderurgia. Termodinâmica computacional. Inclusões não-metálicas.

ABSTRACT

The steelmaking through electric arc furnace consists of a sequence of stages of oxidation and reduction. It begins by the melting of the metallic charge and the oxidizing refining in an electric arc furnace; then, occurs the secondary refining; subsequently, it is solidified in continuous casting following to the mechanical conformation step. In the reducing refining stage, it is where the deoxidation of the steel takes place, aiming to improve the clarity of the steel, in order to guarantee a better quality to the material. This work consists in the study of steel deoxidation and control of the inclusions generated as a product of this stage. For this, calculations were made based on stoichiometric reactions: (i) for simple deoxidation using aluminum, manganese and silicon as deoxidizing agents; (ii) for complex deoxidation using silicon and manganese. Was performed thermodynamic simulations supported by computation through the FactSage software, for simple deoxidations using the same deoxidizing agents and also complex deoxidations with manganese/silicon and aluminum/titanium. The results obtained from the stoichiometric calculations and the computational thermodynamics were compared in order to verify the equivalence between these two tools, and validated with experimental studies performed by other authors. It was observed that the aluminum was able to produce the lower dissolved oxygen contents in the bath, followed by the silicon and, finally, the manganese. With the complex deoxidations, it was possible to identify the proportion of the deoxidizing agents to be used to obtain the desired inclusions. The work consolidated the use of computational thermodynamics as an auxiliary tool in the steelmaking.

Keywords: Deoxidation. Steelmaking. Computational thermodynamics. Non-metallic inclusions.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico da produção de aço bruto no Brasil	13
Figura 2 – Fluxo de produção em uma usina semi-integrada.....	15
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio	16
Figura 4 – Diagrama de fases do sistema FeO-SiO ₂	18
Figura 5 – Curva de equilíbrio Mn-O.	19
Figura 6 – Diagrama de fases do sistema FeO-Al ₂ O ₃	20
Figura 7 – Diagrama de fases do sistema MnO-SiO ₂	21
Figura 8 – Ilustração esquemática do efeito das inclusões nas curvas de Wohler....	25
Figura 9 – As relações entre diferentes parâmetros importantes para inclusões durante o refino na panela.	26
Figura 10 – Quantidade de inclusões em 1cm ³ em função do teor total de oxigênio e tamanho de inclusão, considerando que todo oxigênio possui mesmo tamanho que as inclusões de Al ₂ O ₃	27
Figura 11 – Tela inicial do FactSage.	37
Figura 12 – Bancos de dados disponíveis para seleção no <i>FactSage</i>	37
Figura 13 – Seleção das fases no <i>FactSage</i>	38
Figura 14 – Curva de desoxidação com silício a 1600°C	41
Figura 15 – Curva de desoxidação com alumínio a 1600°C	42
Figura 16 – Curva de desoxidação com manganês a 1600°C	43
Figura 17 – Curvas de desoxidações simples a 1600°C	43
Figura 18 – Equilíbrio entre oxigênio e vários elementos desoxidantes dissolvidos em aço carbono líquido a 1600°C	44
Figura 19 – Diagrama de fases Fe-O, calculado via <i>FactSage</i>	45
Figura 20 – Diagrama Fe-O (parte superior)	46
Figura 21 – Curva de desoxidação com Si, calculada via <i>FactSage</i> a 1600°C.....	47
Figura 22 – Curva de desoxidação com Al, calculada via <i>FactSage</i> a 1600°C.....	48
Figura 23 – Curva de desoxidação com Mn, calculada via <i>FactSage</i> a 1600°C.....	49
Figura 24 – Curvas de desoxidação simples sobrepostas, calculadas via <i>FactSage</i> a 1600°C	50
Figura 25 – Equilíbrio da desoxidação com alumínio a 1873 K.....	51
Figura 26 – Equilíbrio da desoxidação com silício a 1873 K	51
Figura 27 – Curva de desoxidação com Si e Mn, calculada via <i>FactSage</i> a 1600°C	52

Figura 28 – Teor residual de oxigênio em equilíbrio com Si e Mn no aço a 1600°C .	53
Figura 29 - Relações de equilíbrio para desoxidação de aço com silício e manganês a 1600° C	54
Figura 30 – Curva de desoxidação com Al e Ti, calculada via <i>FactSage</i> a 1600°C ..	54
Figura 31 – Diagrama de fases calculado para o sistema Fe-Ti-Al-O a 1600°C	55
Figura 32 - Diagrama de previsão de inclusões do sistema Fe-Al-Ti-O a 1600°C	56
Figura 33 – Diagrama esquemático de formação de inclusões de Al-Ti-O	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Desoxidação com silício	40
Tabela 2 – Desoxidação com alumínio	41
Tabela 3 – Desoxidação com manganês	42

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVOS	12
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1.	INDÚSTRIA SIDERÚRGICA	13
3.2.	PRODUÇÃO DO AÇO.....	14
3.2.1.	Desoxidação do aço	15
3.2.1.1.	Desoxidação simples.....	17
3.2.1.2.	Desoxidação complexa	20
3.3.	<i>CLEANSTEEL</i>	22
3.4.	INCLUSÕES.....	23
3.4.1.	Origem das Inclusões.....	23
3.4.2.	Influência sobre as propriedades do aço.....	24
3.4.3.	Engenharia de Inclusões	25
3.5.	TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL.....	28
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1.	Cálculos estequiométricos.....	30
4.1.1.	Desoxidação com silício	30
4.1.2.	Desoxidação com alumínio	32
4.1.3.	Desoxidação com manganês	33
4.1.4.	Desoxidação com silício e manganês	36
4.2.	Termodinâmica computacional.....	36
4.2.1.	Desoxidação com silício	39
4.2.2.	Desoxidação com alumínio	39
4.2.3.	Desoxidação com manganês	39
4.2.4.	Desoxidação com silício/manganês	39
4.2.5.	Desoxidação com alumínio/titânio	39

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1.	Cálculos estequiométricos.....	40
5.2.	Termodinâmica computacional.....	45
6.	CONCLUSÕES	58
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
	ANEXO	63

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço do tempo, a exigência por produtos de aço de melhor qualidade se tornaram imprescindíveis, tornando a *limpidez* do material uma característica fundamental no seu processamento. As especificações de limpidez alteram de acordo com o aço e o sua utilidade, desta forma o aço considerado limpo para uma aplicação pode ser inutilizável para outra (ZHANG, 2006).

Zhang e Ren (2015) afirmam que como a demanda por aços de alta qualidade aumenta a cada ano, a desoxidação torna-se fundamental para minimizar o oxigênio livre, melhorando a limpidez do aço. Como as inclusões não-metálicas prejudicam a qualidade do produto final, um dos principais desafios na produção de aços de alta qualidade é o controle de suas inclusões.

Mesmo com o avanço tecnológico no processo de fabricação de aços, a produção de aços livres de inclusões não metálicas é quase impossível, sendo comuns em todos os aços (SHI, ZHOU, DING, 1997).

A remoção completa das inclusões do aço é muito difícil de atingir durante a etapa de refino, desta forma, uma alternativa é minimizar os efeitos prejudiciais das inclusões residuais ou utilizá-las de forma benéfica através do controle e modificação adequada (KANG e LEE, 2004).

O êxito da engenharia de inclusões deriva do conhecimento das interações entre o metal líquido, as escórias, as inclusões não metálicas e os refratários. Com a utilização de ferramentas apropriadas, como a termodinâmica computacional, é possível atingir a solução de problemas complexos obtendo um melhor controle do processo.

Tendo-se em vista as elevadas temperaturas em que ocorrem os processos de refino dos aços, os métodos termodinâmicos têm grande aplicação para resolução direta destes problemas de aciaria, em vista da cinética acelerada nestas condições (COSTA E SILVA, 2006).

2. OBJETIVOS

Como principal objetivo, este trabalho visa avaliar a eficiência da termodinâmica computacional como ferramenta para a desoxidação e controle de inclusões no aço. É importante ressaltar que não foram objetivo deste trabalho os aspectos cinéticos dos fenômenos envolvidos nem a validação experimental dos resultados encontrados.

São objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar o poder desoxidante do alumínio, manganês e silício atuando como desoxidantes únicos;
- Analisar o comportamento na utilização de desoxidantes múltiplos para modificação de inclusões;
- Comparar os resultados obtidos através das reações estequiométricas com a termodinâmica computacional.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

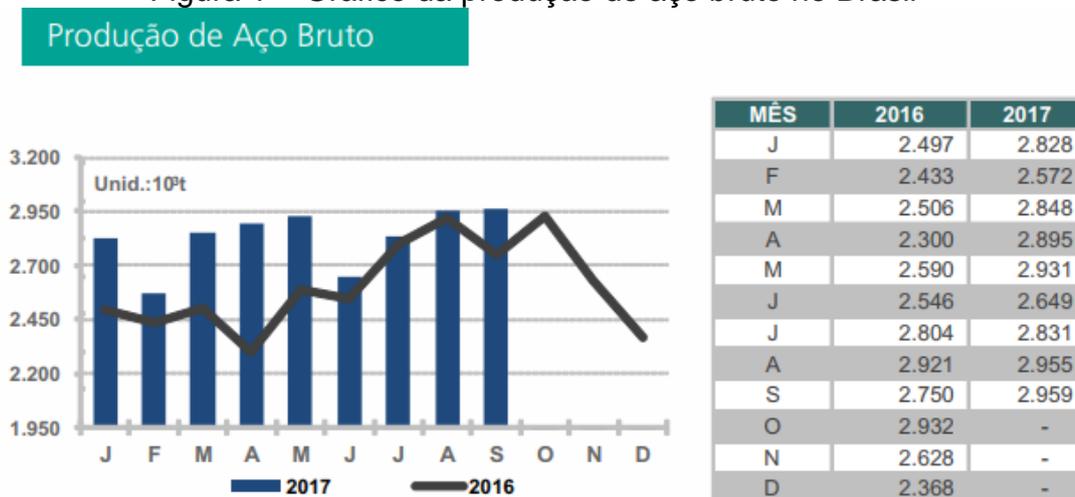
Neste capítulo apresenta-se os principais conceitos referentes a engenharia de inclusões, desde o processo de produção do aço à modificação das inclusões utilizando métodos de simulação termodinâmica. Para isso, utilizaram-se informações bibliográficas já consolidadas, juntamente com pesquisas recentes relacionadas ao tema.

3.1. INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

A indústria siderúrgica representa um dos setores importantes da economia brasileira e a produção de aços é um dos fatores mais importantes para os planos e a política de desenvolvimento do país.

Segundo o Instituto Aço Brasil (2017), a produção de aço bruto, nos nove primeiros meses de 2017, foi de 25,5 milhões de toneladas, representando um aumento de 9,1% quando comparado com o ocorrido no mesmo período de 2016, podendo ser observado esse crescimento na Figura 1.

Figura 1 – Gráfico da produção de aço bruto no Brasil



Fonte: Instituto Aço Brasil (2017)

As usinas siderúrgicas podem ser classificadas em três diferentes tipos:

- Usinas integradas: produzem o aço a partir das matérias-primas naturais, utilizando o alto-forno para a fusão da carga e redução do ferro ou mesmo

outro processo de redução, como a redução direta, seguido da conformação mecânica;

- Usinas semi-integradas: produzem o aço a partir de ferro gusa, ferro esponja ou sucata metálica através de um forno elétrico e, posteriormente, realizam uma etapa de conformação mecânica;
- Usinas não-integradas: possuem apenas uma etapa do processo da produção, normalmente a redução ou a conformação mecânica;

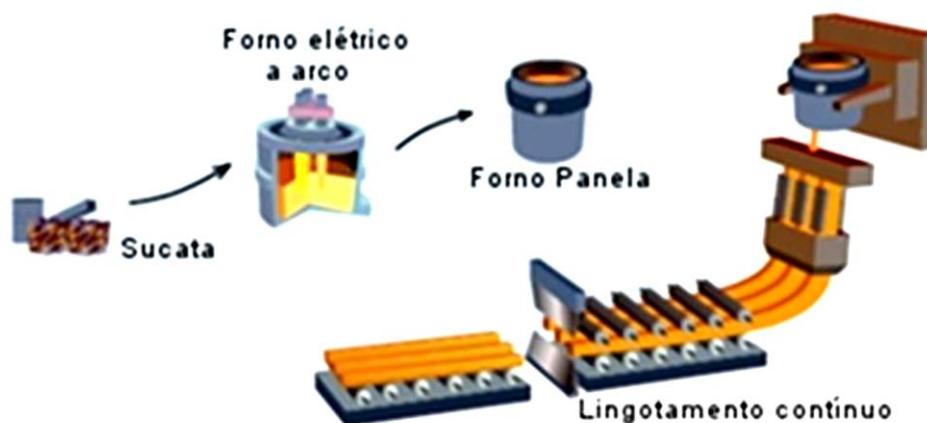
Segundo a CGEE (2010), o parque siderúrgico brasileiro apresenta diferentes configurações de produção com as seguintes usinas:

- Integrada a coque;
- Semi-integrada;
- Integrada à redução direta;
- Integrada a carvão vegetal;
- Produção independente de ferro-gusa à base de alto-forno;

3.2. PRODUÇÃO DO AÇO

A produção de aço, através da rota semi-integrada mais usual, conforme Figura 2, pode ser referida da seguinte forma: inicia-se com a fusão da carga metálica em um forno elétrico a arco (FEA), ocorrendo a primeira etapa de refino; seguidamente, o aço passa por um refino secundário no forno-panela, etapa onde ajusta-se a composição química; posteriormente, é solidificado na etapa de lingotamento contínuo; e por fim, é submetido à etapa de conformação mecânica (MOURÃO, 2007).

Figura 2 – Fluxo de produção em uma usina semi-integrada



Fonte: MOURÃO (2007)

Dentro de uma siderúrgica semi-integrada, todas as atividades até o começo da solidificação são consideradas como processo de refino (SILVA, 2002). De acordo com Oertel e Silva (1997), na etapa do refino do aço, é viável monitorar a formação de inclusões não metálicas através do controle da temperatura, composição química do aço líquido e da escória e teor de oxigênio remanescente na etapa final da fabricação.

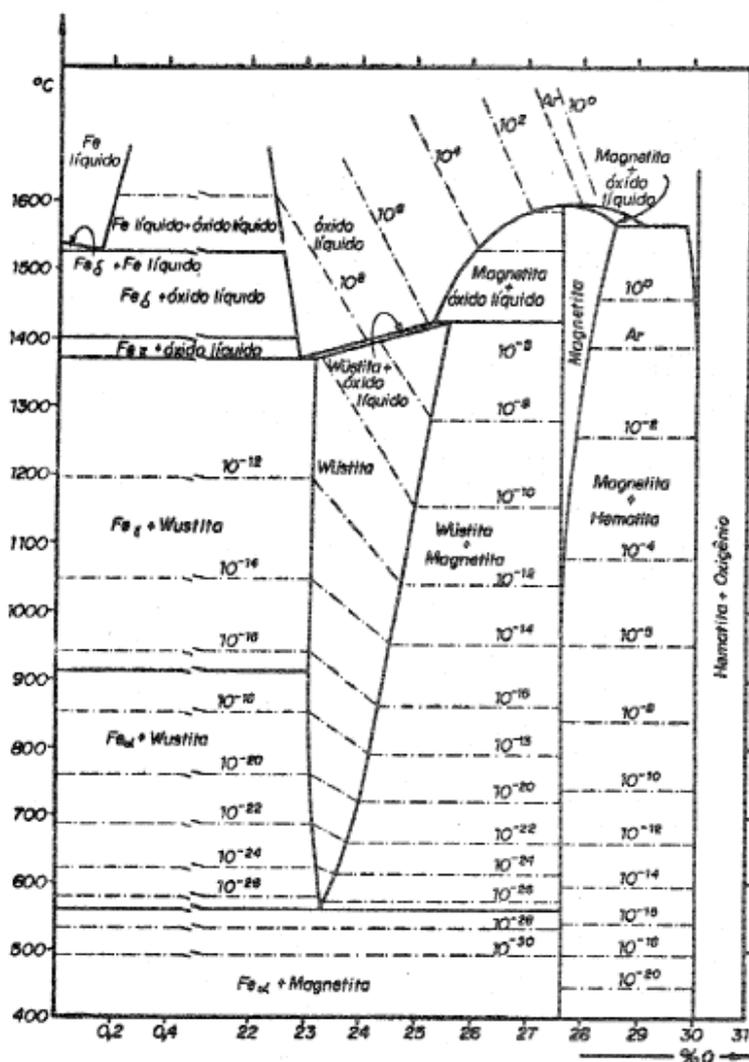
Segundo Björklund (2008), durante a fabricação, enquanto o aço está no estado líquido, é o momento em que o potencial de qualidade do aço é definido. Neste período, a composição e limpidez do aço são ajustadas, sendo assim, as próximas etapas não poderiam resgatar a qualidade do aço caso estes parâmetros não estivessem ajustados.

3.2.1. Desoxidação do aço

A solubilidade do oxigênio no aço sólido é insignificamente pequena, desta forma, durante a solidificação do aço, o excesso de oxigênio contido no líquido é rejeitado pelo metal solidificante. Este excesso de oxigênio causa defeitos, como vazios e inclusões não-metálicas (GHOSH, 2001).

O diagrama apresentado na Figura 3 apresenta a curva de solubilidade do oxigênio no ferro líquido e sua influência na redução do ponto de fusão do ferro. O diagrama mostra que o oxigênio é praticamente insolúvel em todas as formas cristalinas no ferro sólido, enquanto que no ferro líquido, pode dissolver-se até a saturação.

Figura 3 – Diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio



Fonte: LÚCIO (1981)

O ferro forma com o oxigênio um óxido líquido e três diferentes óxidos sólidos:

- Fe₂O₃ – hematita;
- Fe₃O₄ – magnetita
- “FeO” – wüstita.

A operação de desoxidação tem como objetivo eliminar todo ou parte do oxigênio dissolvido, a remoção do oxigênio é realizada com a adição de um elemento que produz um óxido de maior estabilidade e melhor solubilidade do que aquele que retém o oxigênio dissolvido no banho, sob as condições atuantes de pressão, temperatura e composição. Os principais agentes desoxidantes são: alumínio, silício e ferro-ligas de silício ou de manganês (LÚCIO, 1981).

A reação de desoxidação entre o metal M e o oxigênio dissolvido para gerar o precipitado M_xO_y é descrita pela Equação (3.1):



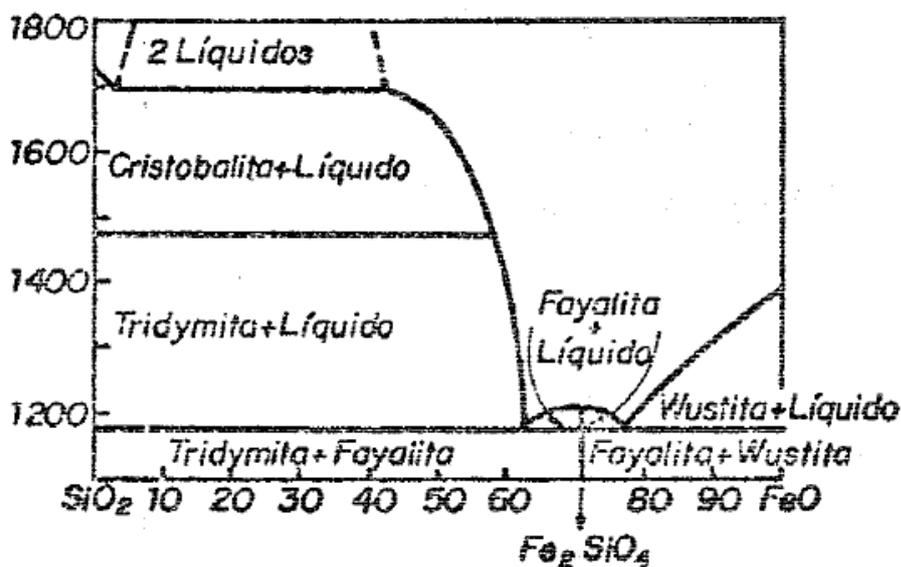
De acordo com a reação de precipitação, o aumento da concentração do metal M dissolvido no aço líquido leva à diminuição do teor de O dissolvido, porém, existe sempre um valor mínimo de oxigênio dissolvido.

Lúcio (1981) ainda afirma que o estudo da físico-química da desoxidação é importante por diversas razões, principalmente pelo fato que a proporção de inclusões não metálicas no produto final é um dos mais importantes parâmetros na determinação da qualidade do aço.

Conforme Ghosh (2001), o processo de desoxidação pode ser simples ou complexo. Na desoxidação simples é utilizado somente um desoxidante e o produto de desoxidação formado é, geralmente, um óxido puro. Na desoxidação complexa, mais de um desoxidante é empregado, neste caso, o produto de desoxidação é uma mistura de óxidos.

3.2.1.1. Desoxidação simples

Quando a desoxidação é realizada com silício, o produto da desoxidação estará no sistema FeO-SiO₂, apresentado na Figura 4, onde é possível visualizar que, na temperatura de 1600°C, as únicas fases possíveis em equilíbrio são a sílica sólida e um silicato de ferro líquido contendo no máximo 47% de sílica (LÚCIO, 1981).

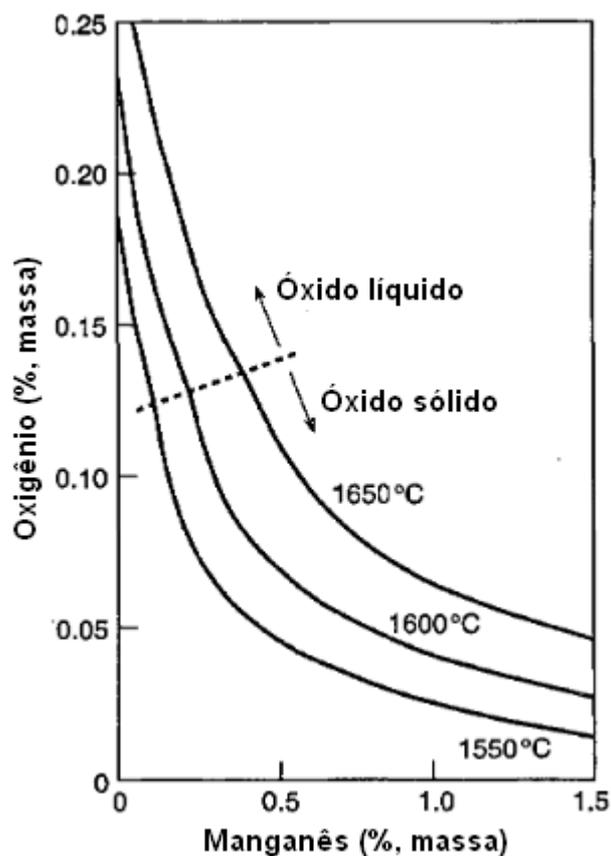
Figura 4 – Diagrama de fases do sistema FeO-SiO₂

Fonte: Adaptado de LÚCIO (1981)

A formação de sílica sólida é favorecida por um elevado teor de silício no metal, correspondendo a um baixo teor de oxigênio, já a formação do silicato líquido, exige no mínimo 880 ppm de oxigênio, correspondendo a um máximo de 0,0026% de silício. Desta forma, conclui-se que a formação de um produto líquido não deve ocorrer durante as condições normais de desoxidação (LÚCIO, 1981).

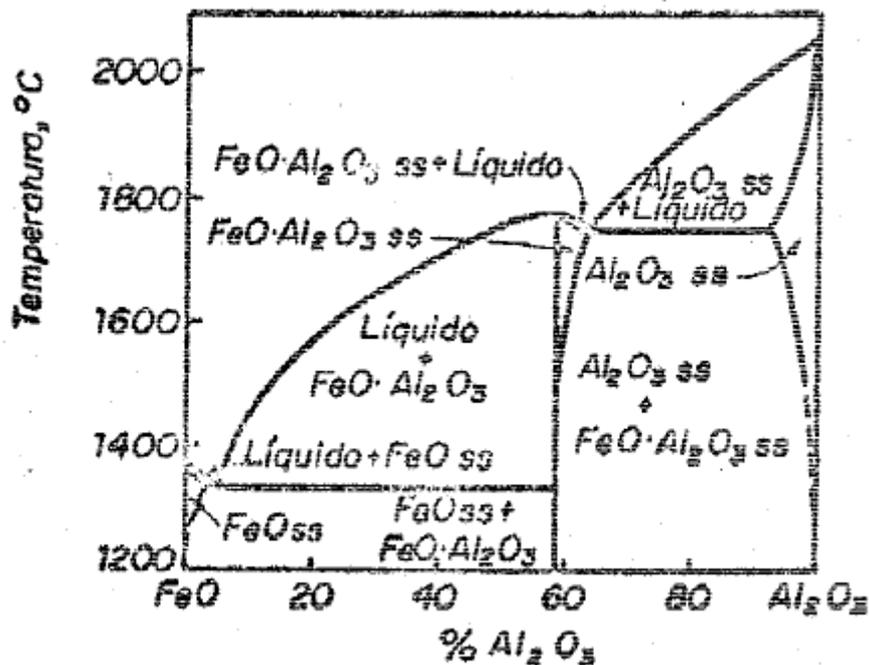
Na desoxidação pelo manganês, a 1600°C, resultará na formação de uma solução FeO-MnO líquida ou sólida, mostrado na Figura 5, isso ocorre, porque o manganês é um desoxidante fraco, não muito melhor que o ferro, e é adicionado na forma de ferro-liga, desta forma, o ferro também participa da reação (GHOSH, 2001).

Figura 5 – Curva de equilíbrio Mn-O.



Fonte: Adaptado de TURKDOGAN (1996)

Com a utilização do alumínio como desoxidante, na temperatura de 1600°C, conforme mostrado na Figura 6, pode ocorrer a formação de uma inclusão líquida de $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$, o composto sólido $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynita) ou o sólido puro Al_2O_3 (alumina). A formação de Al_2O_3 é preferencial acima de cerca de 3 ppm de alumínio adicionado (LÚCIO, 1981).

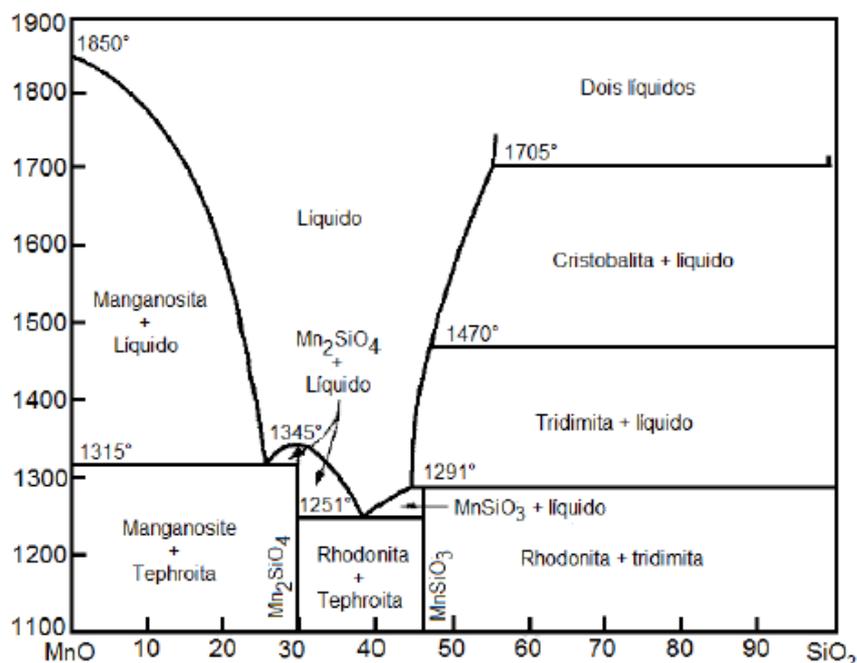
Figura 6 – Diagrama de fases do sistema FeO-Al₂O₃.

Fonte: LÚCIO (1981)

3.2.1.2. Desoxidação complexa

Segundo Ghosh (2001), para sistemas envolvendo desoxidação complexa, é necessário conhecer a variação das atividades de acordo com a composição dos produtos de desoxidação, além dos coeficientes de interação dos elementos dissolvidos no aço. Os cálculos matemáticos ficam mais complexos e exigem modelagem sofisticada, desta forma os *softwares* de termodinâmica computacional são ótimas ferramentas para realizar cálculos destes tipos de equilíbrios.

A utilização de manganês e silício como desoxidantes complexos é mais efetiva do que as desoxidações simples. Kang e Lee (2004) afirmam que o principal objetivo é a formação de fases como $x\text{MnO}\cdot y\text{SiO}_2$, mais interessantes metalurgicamente. A SiO_2 pura tem alto ponto de fusão e forma sólida, contudo ao ser combinada com o MnO , pode formar inclusões líquidas, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama de fases do sistema MnO-SiO₂.

Fonte: SLAG ATLAS (1995)

É possível visualizar que na temperatura de 1600°C, o intervalo de inclusões líquidas encontra-se entre 20 a 50% de SiO₂, valores acima desta concentração, há formação de cristobalita sólida.

O processo de desoxidação de Al-Ti é um processo comum de refino de secundário. A termodinâmica para a desoxidação com Al ou desoxidação com Ti já é bem estudada e compreendida, enquanto a desoxidação complexa pela adição de Al e Ti não foi completamente compreendida (MATSUURA, 2011).

Os aços IF (*Interstitial-Free*), no qual o titânio é usado para fixar os átomos intersticiais, como carbono e nitrogênio, são utilizados no setor automotivo, portanto, é necessária uma alta qualidade. No processo de refino deste material, o alumínio é adicionado para desoxidar, e então minutos depois, é adicionado titânio.

Ruby-Meyer *et al.* (2000) determinaram as fases de óxido estáveis em equilíbrio no sistema Fe-Al-Ti-O empregando o código de equilíbrio multifase CEQCSI com base no modelo de escória IRSID a 1793K. O diagrama de fase calculado indicou a formação de Al₂O₃, Ti₂O₃ e TiO_x-Al₂O₃ (óxido líquido).

De outro modo, Jung *et al.* (2004) utilizaram o software *FactSage* em conjunto do banco de dados *FACT* e calcularam o diagrama de fases para o sistema Fe-Al-Ti-O em 1873K. Diferente do obtido por Ruby-Meyer *et al.* (2000),

foi obtido uma fase sólida Ti_3O_5 adicional, contudo não foi identificado a fase líquida no sistema. Posteriormente, revisando o diagrama anterior, relataram as regiões estáveis de Al_2O_3 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 e óxido líquido.

3.3. CLEANSTEEL

Cramb (1997) define o termo *cleansteel* para aços que apresentam as seguintes características:

- Baixos níveis de elementos como enxofre, fósforo, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio;
- Quantidade controlada de elementos residuais como cobre, chumbo, zinco, níquel, cromo, bismuto, estanho, antimônio e magnésio;
- Baixa frequência de defeitos de produtos relacionados à presença de óxidos originados na fabricação do aço.

A definição *cleansteel* não é absoluta, mas é um parâmetro baseado no produto final, portanto, este termo é variável, dependendo de sua aplicação. Com os produtores de aço tentando, continuamente, produzir aços mais limpos, o padrão de limpeza desejado pelo cliente está mudando continuamente em função do tempo e das melhorias tecnológicas (CRAMB, 1997).

As técnicas atuais de fabricação do aço limpo são baseadas nos seguintes princípios:

- O oxigênio, dissolvido no aço líquido, deve ser transformado em um sólido ou gás e removido antes da solidificação;
- As fontes externas de oxigênio, responsáveis pela reoxidação do aço líquido, devem ser eliminadas em cada etapa do processo;
- O aprisionamento dos fluxantes utilizados durante o refino deve ser evitado;
- Os refratários que permanecem em contato com o aço líquido devem ser quimicamente estáveis e resistentes à corrosão e à erosão;

Cramb (1997) ainda afirma que estes princípios práticos de fabricação do aço limpo baseiam-se na compreensão da importância de manter o equilíbrio químico entre os elementos dissolvidos no aço líquido e os sistemas de escórias e refratários que estão em contato, e controlar o fluxo líquido para evitar as

condições em que as interfaces escória/aço resultem no aprisionamento de escória.

Ghosh (2001) afirma que nenhum aço pode ser totalmente livre de inclusões, havendo uma estimativa entre 10^{10} a 10^{15} inclusões por tonelada de aço.

3.4. INCLUSÕES

Segundo Kudrin (1985), durante a produção dos aços, há formação de algumas partículas originadas da reação de metais e elementos não metálicos, denominadas inclusões.

As inclusões podem ser divididas por tamanho em macroinclusões e microinclusões. Macroinclusões tendem a ser eliminadas em virtude dos seus efeitos deletérios às propriedades do aço. Contudo, as microinclusões podem ser aceitas, porque no geral, não causam prejuízos às propriedades do material, podendo até ser benéficas, como exemplo, restringindo o crescimento dos grãos e atuando como núcleos para a precipitação de carbonetos (GHOSH, 2001).

Segundo Atkinson e Shi (2003), grandes inclusões tendem a ser perigosas, à medida que pequenas inclusões geralmente não apresentam tanto risco. Dentre todos os tipos de inclusões, os óxidos duros refletem em efeitos mais prejudiciais sobre as propriedades do material.

3.4.1. Origem das Inclusões

As inclusões não-metálicas no aço podem ser denominadas de acordo com sua origem, podendo ser inclusões endógenas ou exógenas. As inclusões endógenas são provenientes da desoxidação ou inclusões precipitadas durante o resfriamento e solidificação do aço (ZHANG, 2006).

Inclusões de alumina (Al_2O_3) em aço baixo carbono acalmado ao alumínio e inclusões de sílica (Si_2O) em aços acalmados ao silício são geradas pela reação entre o oxigênio dissolvido e os desoxidantes, alumínio e silício adicionados ao banho, sendo um caso típico de inclusões de desoxidação (ZHANG, 2006).

Segundo Zhang (2006), as inclusões exógenas são provenientes da reoxidação e interação do aço líquido com seu ambiente (arraste da escória e erosão dos refratários); elas possuem as seguintes características:

- Tamanho grande;
- Composição composta/multifásica;
- Forma irregular;
- Distribuição esporádica.

3.4.2. Influência sobre as propriedades do aço

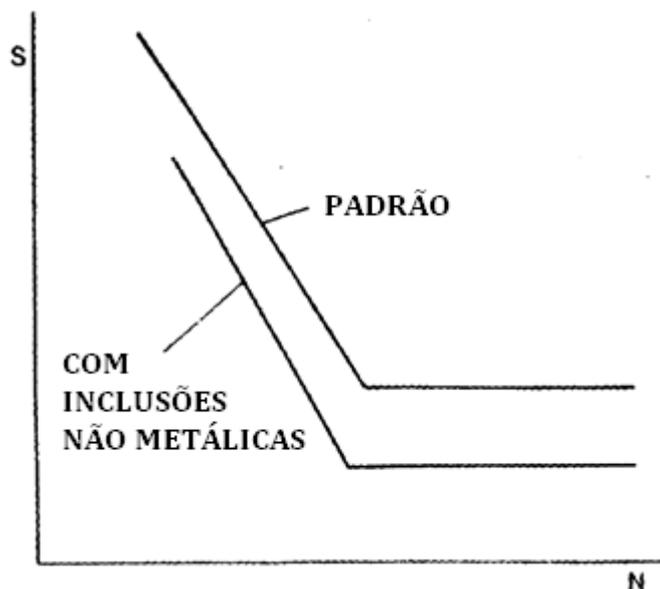
As propriedades mecânicas do aço são fortemente controladas pelo volume, tamanho, distribuição, composição e morfologia das inclusões e precipitados (ZHANG, 2006).

Conforme Atkinson e Shi (2003), os aços têm suas propriedades grandemente alteradas pelas macroinclusões, podendo ser previstas alterações das propriedades com o auxílio de modelos teóricos baseados na estimativa do tamanho máximo das inclusões.

A interface entre inclusão/matriz apresenta um desemparelhamento local, fazendo com que ela se torne uma região concentradora de tensões. Com a aplicação de esforços durante serviço, a tensão local pode ficar alta, desenvolvendo microtrincas que podem progredir para uma fratura. (GHOSH, 2001). Estudos realizados por Kiessling (1997) estabelecem que apenas macro inclusões são capazes de causar este dano, levando-o a desenvolver o conceito de *tamanho crítico*.

Schlicht *et al.* (1998) defendem que as inclusões diminuem a resistência à fadiga do aço, conforme Figura 8, onde é possível analisar a influência das inclusões nas curvas de Wohler.

Figura 8 – Ilustração esquemática do efeito das inclusões nas curvas de Wohler.



Fonte: Adaptado de SCHLICHT *et al.* (1998)

A falha por fadiga na região da interface entre inclusão e matriz é causada por:

- Diferença na contração térmica entre inclusão e matriz durante o resfriamento;
- Concentração de tensões aplicadas remotamente, devido à diferença nas constantes elásticas entre matriz e inclusão;

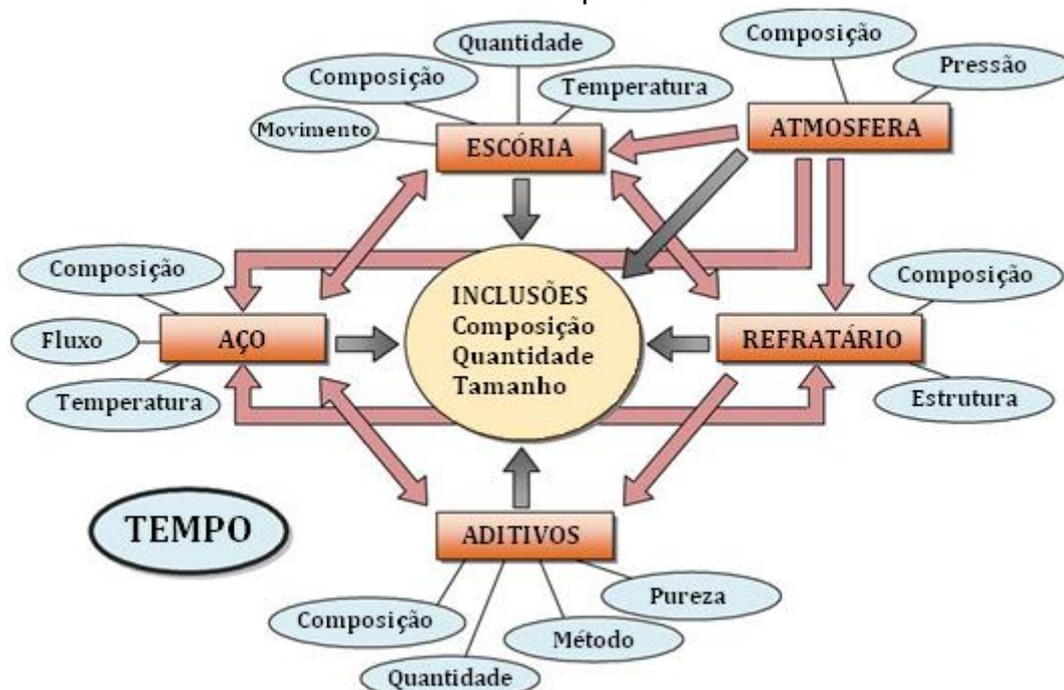
As inclusões, por apresentarem composição química diferente do aço, possuem características físico-químicas diferentes, podendo causar um ataque corrosivo localizado, principalmente na região da interface inclusão/matriz, onde há uma alta energia causada pelos átomos desordenados. Em virtude disso, há necessidade do controle de inclusões, em aços que exigem elevada resistência à corrosão. (ASM INTERNACIONAL, 2003)

3.4.3. Engenharia de Inclusões

O estudo e a compreensão da origem e estrutura das inclusões e seus efeitos sobre as propriedades dos aços é muito importante para a melhoria da qualidade do material (SHI, ZHOU, DING, 1997). Conforme Kang e Lee (2004), o controle e modificação das propriedades das inclusões necessita de um vasto conhecimento das mudanças de fases e da relação composicional das inclusões,

diante de diversas condições químicas e térmicas durante sua fabricação. Björklund apresenta na Figura 9 as relações entre diferentes parâmetros para a formação de inclusões durante o refino na panela.

Figura 9 – As relações entre diferentes parâmetros importantes para inclusões durante o refino na panela.



Fonte: Adaptado de BJÖRKLUND (2008)

Segundo Silva (2002), três importantes ocorrências caracterizaram a questão de limpidez dos aços:

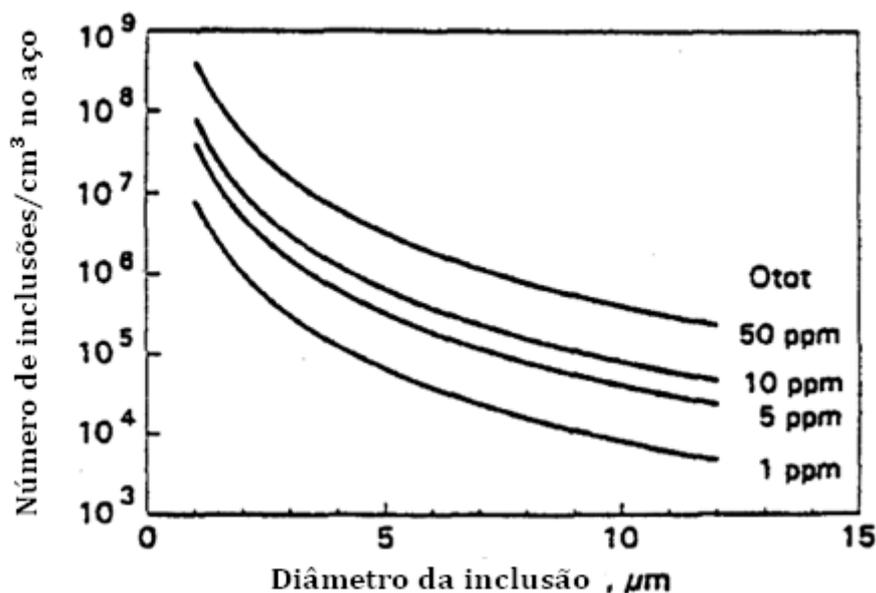
- O conceito de que certas inclusões são inevitáveis durante fabricação, resultando em ações focalizadas na denominada “engenharia de inclusões”, isto é, o estudo do controle dos mecanismos da obtenção das inclusões adequadas para cada aplicação do aço;
- O nível de aceitação de inclusões evitáveis foi reduzido, principalmente para produtos planos;
- A união destas duas situações e das ações decorrentes levou à redução das metodologias clássicas de medição de limpidez, conduzindo ao desenvolvimento de novas técnicas de medição.

A nova tecnologia de refino secundário e técnicas de redução de inclusões durante a produção de aço foram eficazes para a redução do tamanho e quantidade de inclusões nos materiais (ATKINSON e SHI, 2003).

Na busca para uma melhora na qualidade do aço, um objetivo é produzir aço livre de macroinclusões, porém, é difícil de realizar sem um aumento elevado no custo. Desta forma, algumas macroinclusões tendem a ser aceitas, levando a um estudo para reduzir seus efeitos deletérios através do controle de sua forma e composição (GHOSH, 2001).

Segundo Holappa e Helle (1995), o teor de oxigênio e enxofre influencia os valores da fração volumétrica das inclusões, com o avanço tecnológico no segmento da siderurgia, foi possível alcançar diminuições nos conteúdos de oxigênio e enxofre, refletindo-se numa redução significativa das inclusões, conforme Figura 10.

Figura 10 – Quantidade de inclusões em 1cm^3 em função do teor total de oxigênio e tamanho de inclusão, considerando que todo oxigênio possui mesmo tamanho que as inclusões de Al_2O_3 .



Fonte: Adaptado de HOLAPPA e HELLE (1995)

Zhang (2006) alega que há métodos de se avaliar a limpidez do aço através da análise do oxigênio total, sendo este a soma entre o oxigênio livre e o combinado na forma de inclusões não-metálicas. Como o oxigênio livre não apresenta grandes variações, o oxigênio total é utilizado como uma medida indireta da quantidade total de inclusões.

De acordo com Silva (2006), aços para cordoalha de pneus e aços para molas foram alguns dos produtos que se aperfeiçoaram com a engenharia de inclusões, onde havia o objetivo de evitar a formação de inclusões de baixa

deformabilidade (alto ponto de fusão). Sendo assim, identificam-se os óxidos que possuem baixo ponto de fusão e determina-se como finalidade a precipitação de inclusões com tais composições.

Mais informações sobre engenharia de inclusões podem ser obtidas em Bielefeldt (2009) através de pesquisas realizadas no Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.5. TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

O controle da composição química das inclusões é essencial nos modernos processos de produção de aço; uma vez que as inclusões não podem ser evitadas, há a necessidade de modificá-las tornando-as menos prejudiciais (JUNG, DECTEROV e PELTON, 2003). Sendo assim, a utilização da termodinâmica computacional tornou-se ferramental fundamental para este controle.

Modelos termodinâmicos computacionais têm sido aplicados para analisar os fenômenos que ocorrem nas interfaces metal líquido/escória, escória/inclusões e metal líquido/inclusões, durante a etapa de refino do aço. Na produção do aço, há uma enorme quantidade de reações químicas, principalmente às de interações metal/escória e metal/inclusões, sendo que calcular o equilíbrio químico destas reações torna-se uma tarefa complexa, desta forma os programas computacionais tornam-se poderosas ferramentas. O modelamento de processos através de cálculos termodinâmicos torna viável tanto a otimização dos processos já conhecidos, quanto à simulação de novos processos e até desenvolvimento de novos materiais (MORAES *et al.*, 2002).

De acordo com Jung, Decterov e Pelton (2003), nos últimos anos, com a melhoria das técnicas computacionais, dos *softwares* e dos bancos de dados, a modelagem termodinâmica tem sido mais utilizada. Fundamentado em um modelo termodinâmico adequado, todos os dados de equilíbrio termodinâmico e fases disponíveis para um sistema são analisados simultaneamente, com o objetivo de se obter um conjunto do modelo de equações das energias de Gibbs que melhor reproduz os dados para todas as fases em função da temperatura e composição.

À vista disso, os bancos de dados termodinâmicos foram desenvolvidos, e em conjunto com um *software* de minimização de energia de Gibbs, pode-se calcular as condições de equilíbrio do sistema.

Todo programa termodinâmico computacional tem a necessidade de estar acompanhado de um banco de dados completo e consistente que disponha da maior quantidade de informações possíveis. Dentre os pacotes comerciais de programas e bancos de dados mais utilizados na indústria metalúrgica, pode-se citar os seguintes:

- ThermoCalc;
- FactSage;
- MTDATA;
- GEMINI2;
- MPE;
- Pandat.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia aplicada para a realização do estudo, desde os cálculos estequiométricos baseados na termodinâmica clássica até às simulações termodinâmicas baseadas na termodinâmica computacional.

4.1. Cálculos estequiométricos

Em um primeiro momento, foram realizados cálculos utilizando as reações estequiométricas de desoxidação como parâmetro para comparação dos resultados realizados via termodinâmica computacional. A partir dos cálculos realizados foram elaborados gráficos com os dados obtidos pelas equações finais utilizando o programa Microsoft Office Excel 2007.

4.1.1. Desoxidação com silício

Para a desoxidação com silício foi utilizado a seguinte reação estequiométrica conforme Equação (4.1):



Segundo Ghosh (2001), tem-se:

$$K_{\text{Si}} = \frac{h_{\text{Si}} \times h_{\text{O}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} \quad (4.2)$$

$$\text{Log } K_{\text{Si}} = \frac{-30110}{T} + 11,4 \quad (4.3)$$

K_{Si} = constante de desoxidação do silício;

h_{Si} = atividade henriana do silício dissolvido em aço líquido;

h_{O} = atividade henriana do oxigênio dissolvido em aço líquido;

a_{SiO_2} = atividade da sílica na inclusão (fase óxido).

Onde, h_{Si} e h_{O} podem ser substituídos respectivamente por:

$$h_{Si} = f_{Si} \times \%Si \quad (4.4)$$

$$h_O = f_O \times \%O \quad (4.5)$$

f_{Si} = coeficiente de atividade henriana do silício;

f_O = coeficiente de atividade henriana do oxigênio;

$\%Si$ = porcentagem em massa de silício;

$\%O$ = porcentagem em massa de oxigênio.

Sendo $f_{Si} = 1$, $f_O = 1$, desta forma,

$$h_{Si} = \%Si \quad (4.6)$$

$$h_O = \%O \quad (4.7)$$

Levando em consideração que o produto da desoxidação é puro, tem-se que $a_{SiO_2} = 1$. Na temperatura de 1873K, tem-se:

$$\text{Log } K_{Si} = -4,67 \quad (4.8)$$

$$K_{Si} = 2,11 \times 10^{-5} \quad (4.9)$$

Então, combinando as equações (4.2) e (4.9), tem-se:

$$K_{Si} = \%Si \times \%O^2 = 2,11 \times 10^{-5} \quad (4.10)$$

$$\%O = \sqrt{\frac{2,11 \times 10^{-5}}{\%Si}} \quad (4.11)$$

Desta forma, atribuindo valores para $\%Si$ têm-se os respectivos valores $\%O$ para no aço.

4.1.2. Desoxidação com alumínio

Para a desoxidação com alumínio foi utilizado a seguinte reação estequiométrica conforme Equação (4.12):



Segundo Ghosh (2001), tem-se:

$$K_{\text{Al}} = \frac{h_{\text{Al}}^2 \times h_{\text{O}}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (4.13)$$

$$\text{Log } K_{\text{Al}} = \frac{-64000}{T} + 20,57 \quad (4.14)$$

K_{Al} = constante de desoxidação do alumínio;

h_{Al} = atividade henriana do alumínio dissolvido em aço líquido;

h_{O} = atividade henriana do oxigênio dissolvido em aço líquido;

$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ = atividade da alumina na inclusão (fase óxido).

Onde, h_{Al} e h_{O} podem ser substituídos respectivamente por:

$$h_{\text{Al}} = f_{\text{Al}} \times \% \text{Al} \quad (4.15)$$

$$h_{\text{O}} = f_{\text{O}} \times \% \text{O} \quad (4.16)$$

f_{Al} = coeficiente de atividade henriana do alumínio;

f_{O} = coeficiente de atividade henriana do oxigênio;

$\% \text{Al}$ = porcentagem em massa de alumínio;

$\% \text{O}$ = porcentagem em massa de oxigênio.

Sendo $f_{\text{Al}} = 1$, $f_{\text{O}} = 1$, desta forma,

$$h_{\text{Al}} = \% \text{Al} \quad (4.17)$$

$$h_O = \%O \quad (4.18)$$

Levando em consideração que o produto da desoxidação é puro, $a_{Al_2O_3} = 1$.
Na temperatura de 1873K, temos que:

$$\text{Log } K_{Al} = -13,60 \quad (4.19)$$

$$K_{Al} = 2,51 \times 10^{-14} \quad (4.20)$$

Então, combinando as equações (4.13) e (4.20), tem-se:

$$K_{Si} = \%Al^2 \times \%O^3 = 2,51 \times 10^{-14} \quad (4.21)$$

$$\%O = \sqrt[3]{\frac{2,51 \times 10^{-14}}{\%Al^2}} \quad (4.22)$$

Desta forma, atribuindo valores para %Al têm-se os respectivos valores para %O no aço.

4.1.3. Desoxidação com manganês

Para a desoxidação com manganês foi utilizado a seguinte reação estequiométrica:



Segundo Ghosh (2001), tem-se:

$$K_{Mn} = \frac{h_{Mn} \times h_O}{a_{MnO}} \quad (4.24)$$

$$\text{Log } K_{Mn} = \frac{-11070}{T} + 4,536 \quad (4.25)$$

K_{Mn} = constante de desoxidação do manganês;

h_{Mn} = atividade henriana do manganês dissolvido em aço líquido;

h_O = atividade henriana do oxigênio dissolvido em aço líquido;

a_{MnO} = atividade do óxido de manganês na inclusão (fase óxido).

Na temperatura de 1873K, tem-se:

$$\text{Log } K_{Mn} = -1,374 \quad (4.26)$$

$$K_{Mn} = 0,041 \quad (4.27)$$

Onde, h_{Mn} e h_O podem ser substituídos respectivamente por,

$$h_{Mn} = f_{Mn} \times \%Mn \quad (4.28)$$

$$h_O = f_O \times \%O \quad (4.29)$$

f_{Mn} = coeficiente de atividade henriana do manganês;

f_O = coeficiente de atividade henriana do oxigênio;

$\%Mn$ = porcentagem em massa de manganês;

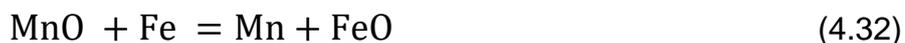
$\%O$ = porcentagem em massa de oxigênio.

Sendo $f_{Mn} = 1$ e $f_O = 1$, desta forma,

$$h_{Mn} = \%Mn \quad (4.30)$$

$$h_O = \%O \quad (4.31)$$

Como na desoxidação pelo manganês, o produto é uma solução sólida ou líquida de FeO-MnO de composição variável, é mais apropriado considerar a reação conforme Equação (4.32):



Onde, segundo Ghosh (2001), tem-se:

$$K_{\text{Mn-Fe}} = \frac{h_{\text{Mn}} \times a_{\text{FeO}}}{a_{\text{MnO}} \times a_{\text{Fe}}} \quad (4.33)$$

$$\text{Log } K_{\text{Mn-Fe}} = \frac{-6980}{T} + 2,91 \quad (4.34)$$

a_{FeO} = atividade do óxido de ferro na inclusão (fase óxido).

Na temperatura de 1873K, tem-se:

$$\text{Log } K_{\text{Mn-Fe}} = -0,82 \quad (4.35)$$

$$K_{\text{Mn-Fe}} = 0,15 \quad (4.36)$$

Considerando $a_{\text{Fe}} = 1$, e então, isolando o termo $\left(\frac{h_{\text{Mn}}}{a_{\text{MnO}}}\right)$ das equações (4.24) e (4.33), tem-se:

$$\frac{0,041}{h_{\text{O}}} = \frac{h_{\text{Mn}}}{a_{\text{MnO}}} \quad (4.37)$$

$$\frac{0,15}{a_{\text{FeO}}} = \frac{h_{\text{Mn}}}{a_{\text{MnO}}} \quad (4.38)$$

Desta forma, ao igualar as equações (4.33) e (4.34), teremos que:

$$\frac{0,041}{h_{\text{O}}} = \frac{0,15}{a_{\text{FeO}}} \quad (4.39)$$

Logo,

$$a_{\text{FeO}} = 3,6585 \times h_{\text{O}} \quad (4.40)$$

Como,

$$a_{\text{FeO}} + a_{\text{MnO}} = 1 \quad (4.41)$$

$$a_{\text{MnO}} = 1 - (3,6585 \times h_{\text{O}}) \quad (4.42)$$

Desta forma, tem-se que:

$$K_{\text{Mn}} = \frac{h_{\text{Mn}} \times h_{\text{O}}}{a_{\text{MnO}}} \quad (4.43)$$

$$0,041 = \frac{h_{\text{Mn}} \times h_{\text{O}}}{1 - (3,6585 \times h_{\text{O}})} \quad (4.44)$$

$$\%O = \frac{0,041}{\%Mn + 0,15} \quad (4.45)$$

Desta forma, atribuindo valores para %Mn têm-se os respectivos valores para %O no aço.

4.1.4. Desoxidação com silício e manganês

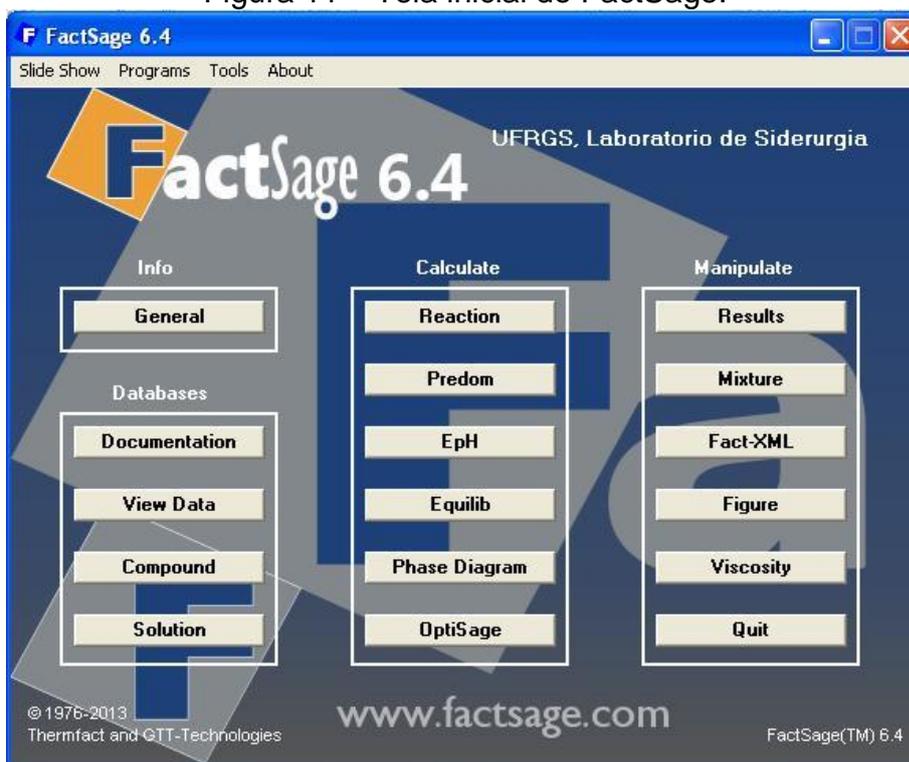
A desoxidação utilizando silício e manganês é possível ser realizada através de cálculos estequiométricos para um caso específico, contudo como não obtêm-se equações para gerar gráficos para uma melhor análise, estes dados estão disponíveis no Anexo.

4.2. Termodinâmica computacional

No presente trabalho, foi utilizado o programa computacional *FactStage*, versão 6.4, nas dependências do Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia (NTCm), localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O *FactSage*, apresentado na Figura 11, consiste em uma série de conjuntos de informações, cálculos e manipulações que permitem acessar e manipular bancos de dados compostos e de solução. Com isso pode-se realizar uma grande variedade de cálculos termoquímicos, gerando tabelas, gráficos e figuras de interesse para os metalúrgicos (BALE *et al.*, 2016).

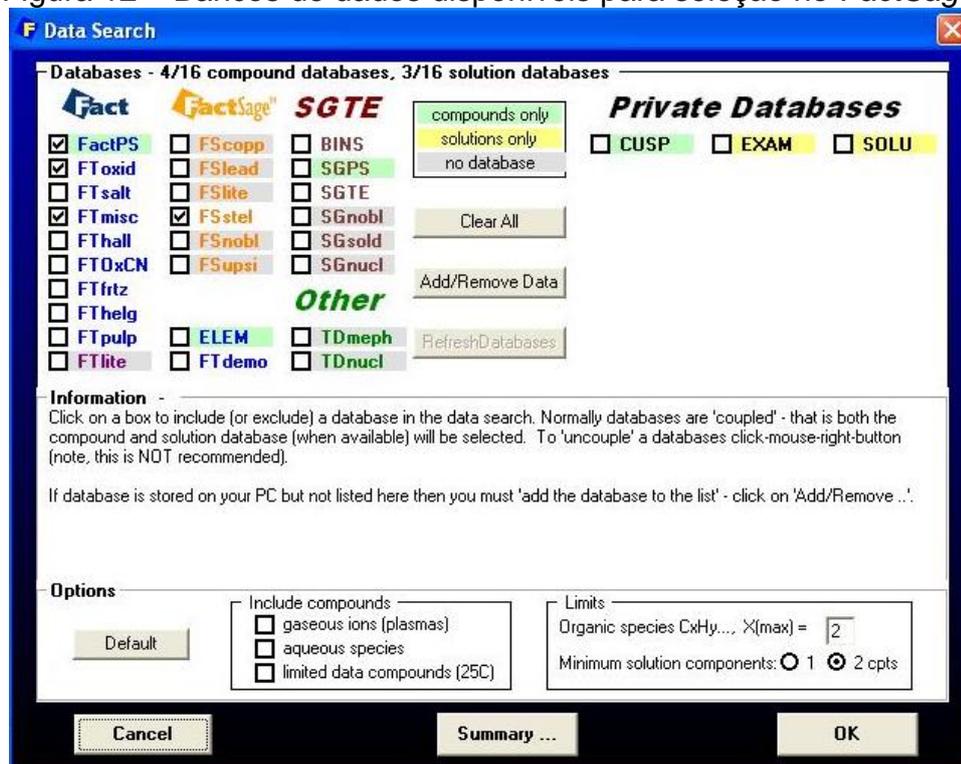
Figura 11 – Tela inicial do FactSage.



Fonte: Próprio autor

A Figura 12 mostra a tela no programa onde os bancos de dados são selecionados.

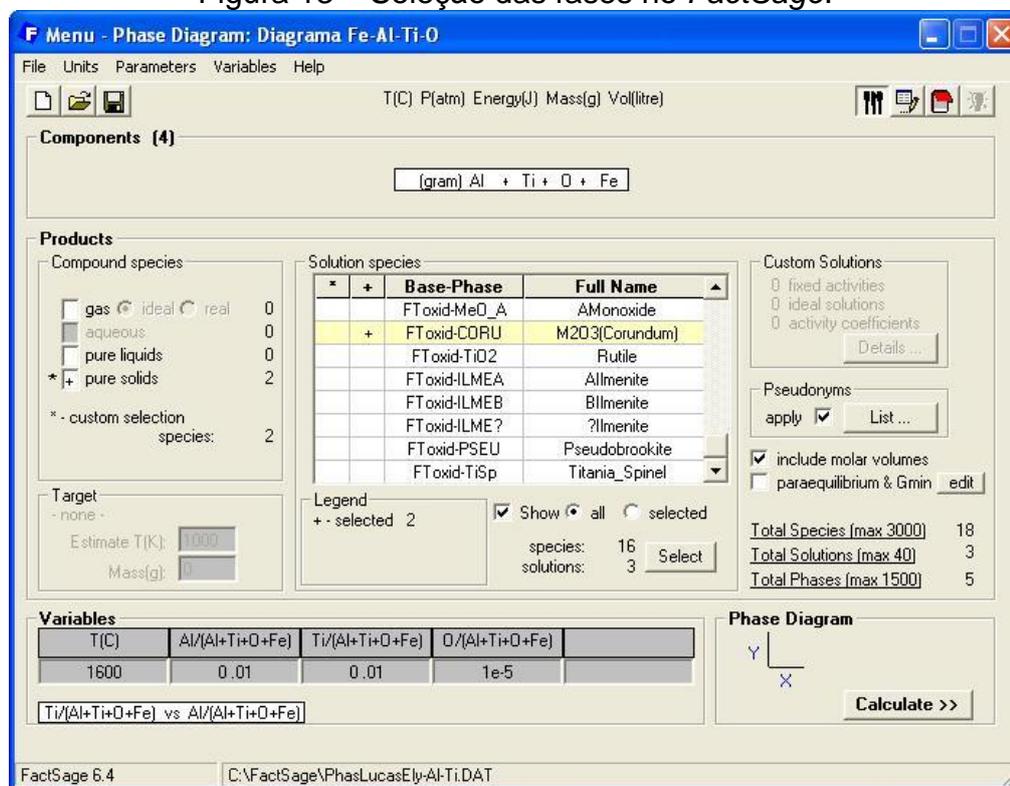
Figura 12 – Bancos de dados disponíveis para seleção no FactSage.



Fonte: Próprio autor

A Figura 13 mostra a seleção das fases que foram utilizados nas simulações.

Figura 13 – Seleção das fases no *FactSage*.



Fonte: Próprio autor

Nas simulações realizadas neste estudo foram utilizados os seguintes bancos de dados, segundo *FactSage Database Documentation* (2017):

- FactPS: utilizado para a simulação de óxidos sólidos;
- FToxid: contêm dados para óxidos puros e soluções de óxido de 20 elementos (bem como para soluções diluídas de S, SO₄, PO₄, H₂O/OH, CO₃, F, Cl e I na fase escória fundida);
- FTmisc: utilizado para a simulação do banho de ferro líquido para processos siderúrgicos;
- FSstel: banco de dados primariamente para composições ricas em ferro.

As simulações foram realizadas no módulo *Phase Diagram*, módulo de cálculos e plotagem de diagramas de fase disponível no software.

Em uma primeira etapa, foi realizada uma simulação do sistema Fe-O para a obtenção de informações avaliando o comportamento do oxigênio no ferro no

estado líquido. Para isso, foram utilizados as fases *FTmisc-FeLQ*, *FToxid-SLAGA* e *FSstel-BCC1*, foi definido a faixa de temperatura de 1500°C a 1700°C e concentração em massa de oxigênio entre 0 a 0,4%.

4.2.1. Desoxidação com silício

Para as simulações com silício como desoxidante foram utilizados os subsistemas *FTmisc-FELQ*, *FToxid-Cristobalite(h)* e *FToxid-SLAGA*; e definida a temperatura de 1600°C como uma constante do processo.

4.2.2. Desoxidação com alumínio

Para as simulações com silício como desoxidante foram utilizados os subsistemas *FTmisc-FELQ*, *FToxid-CORU* e *FToxid-SLAGA*; e definida a temperatura de 1600°C como uma constante do processo.

4.2.3. Desoxidação com manganês

Para as simulações com silício como desoxidante foram utilizados os subsistemas *FTmisc-FELQ*, *FToxid-MeO_B* e *FToxid-SLAGA*; e definida a temperatura de 1600°C como uma constante do processo.

4.2.4. Desoxidação com silício/manganês

Para as simulações com silício e manganês como desoxidantes múltiplos foram utilizados os subsistemas *FTmisc-FELQ*, *FToxid-Cristobalite(h)*, *FToxid-MeO_B* e *FToxid-SLAGA*; e definida a temperatura de 1600°C como uma constante do processo.

4.2.5. Desoxidação com alumínio/titânio

Para as simulações com alumínio e titânio como desoxidantes múltiplos foram utilizados os subsistemas *FTmisc-FELQ*, *FToxid-SPINA*, *FToxid-CORU* e *FToxid-SLAGA*; e definida a temperatura de 1600°C como uma constante do processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a apresentação dos resultados, este capítulo foi dividido em duas partes principais. A primeira parte consiste nos resultados obtidos através dos cálculos a partir das reações estequiométricas das desoxidações, já na segunda parte, os resultados das simulações computacionais.

5.1. Cálculos estequiométricos

Com as equações obtidas através das reações estequiométricas das desoxidações simples, foi possível adquirir valores de %O de acordo com a quantidade de desoxidante utilizado.

Com a desoxidação com silício foi obtido os valores conforme Tabela 1.

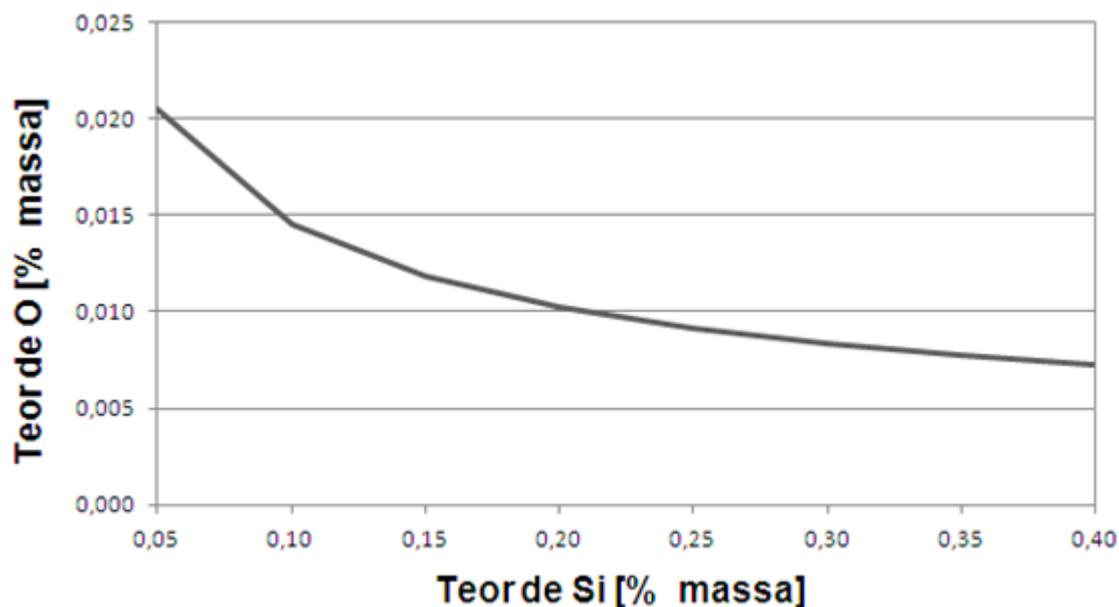
Tabela 1 – Desoxidação com silício (% em massa)

%Si	%O
0,05	0,0205
0,10	0,0145
0,15	0,0118
0,20	0,0102
0,25	0,0091
0,30	0,0083
0,35	0,0077
0,40	0,0072

Fonte: Próprio autor

Com os valores apresentados na Tabela 1, foi plotado a curva de desoxidação conforme Figura 14.

Figura 14 – Curva de desoxidação com silício a 1600°C



Fonte: Próprio autor

Com a desoxidação com alumínio foi obtido os valores conforme Tabela 2.

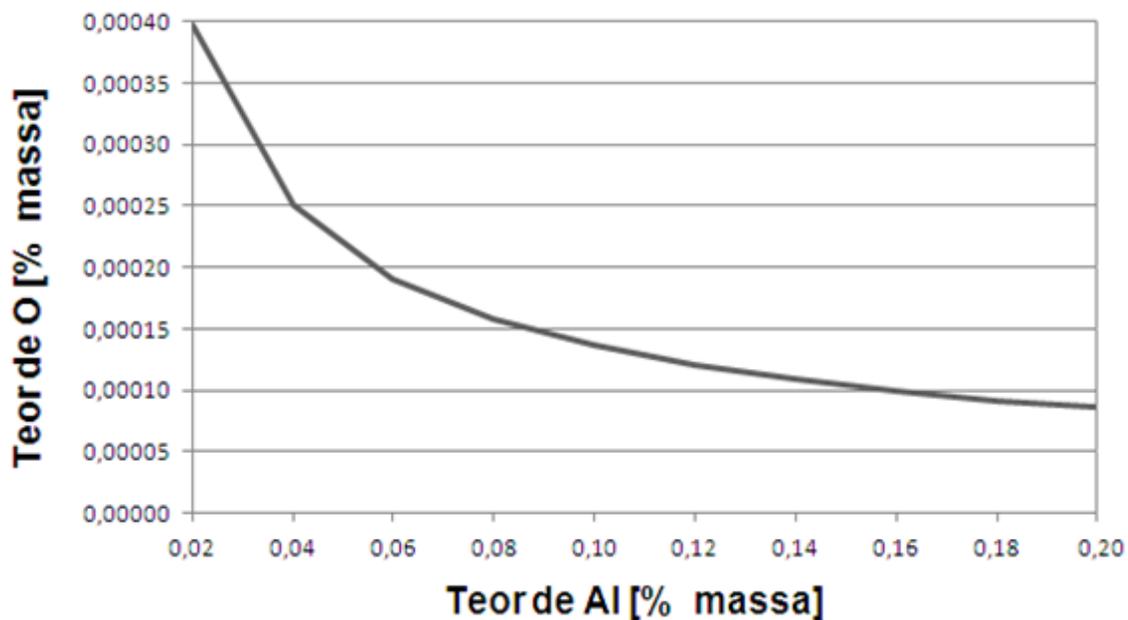
Tabela 2 – Desoxidação com alumínio (% em massa)

%Al	%O
0,02	$3,975 \times 10^{-4}$
0,04	$2,504 \times 10^{-4}$
0,06	$1,911 \times 10^{-4}$
0,08	$1,578 \times 10^{-4}$
0,10	$1,359 \times 10^{-4}$
0,12	$1,203 \times 10^{-4}$
0,14	$1,086 \times 10^{-4}$
0,16	$9,938 \times 10^{-5}$
0,18	$9,188 \times 10^{-5}$
0,20	$8,564 \times 10^{-5}$

Fonte: Próprio autor

Com os valores apresentados na Tabela 2 foi plotado a curva de desoxidação conforme Figura 15.

Figura 15 – Curva de desoxidação com alumínio a 1600°C



Fonte: Próprio autor

Com a desoxidação com manganês foi obtido os valores conforme Tabela

3.

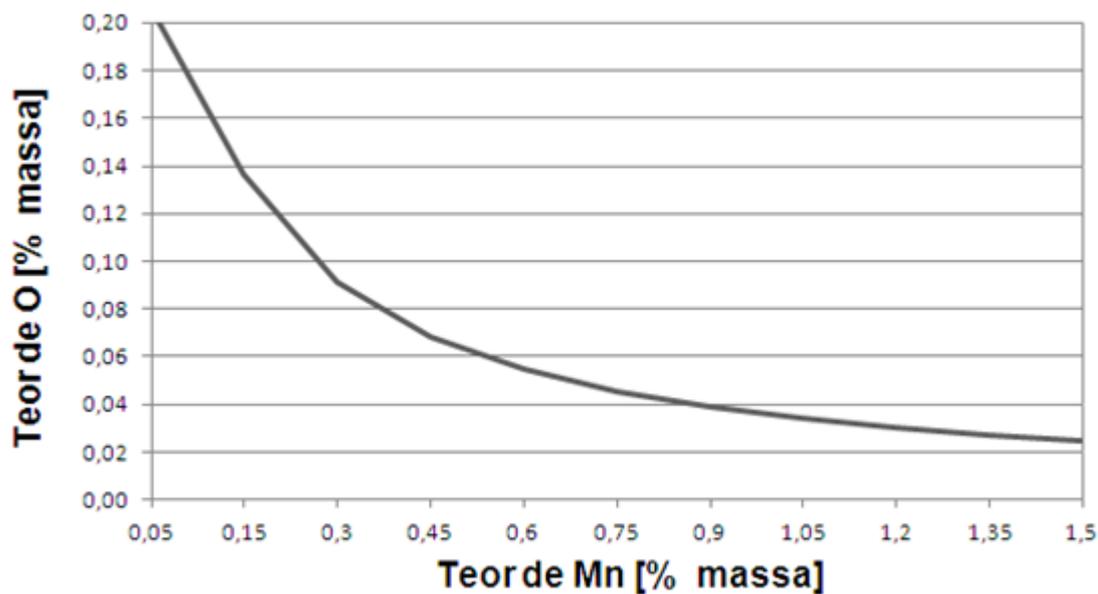
Tabela 3 – Desoxidação com manganês (% em massa)

%Mn	%O
0,05	0,2050
0,15	0,1366
0,30	0,0911
0,45	0,0683
0,60	0,0546
0,75	0,0455
0,90	0,0390
1,05	0,0341
1,20	0,0303
1,35	0,0273
1,50	0,0248

Fonte: Próprio autor

Com os valores apresentados na Tabela 3, foi plotado a curva de desoxidação conforme Figura 16.

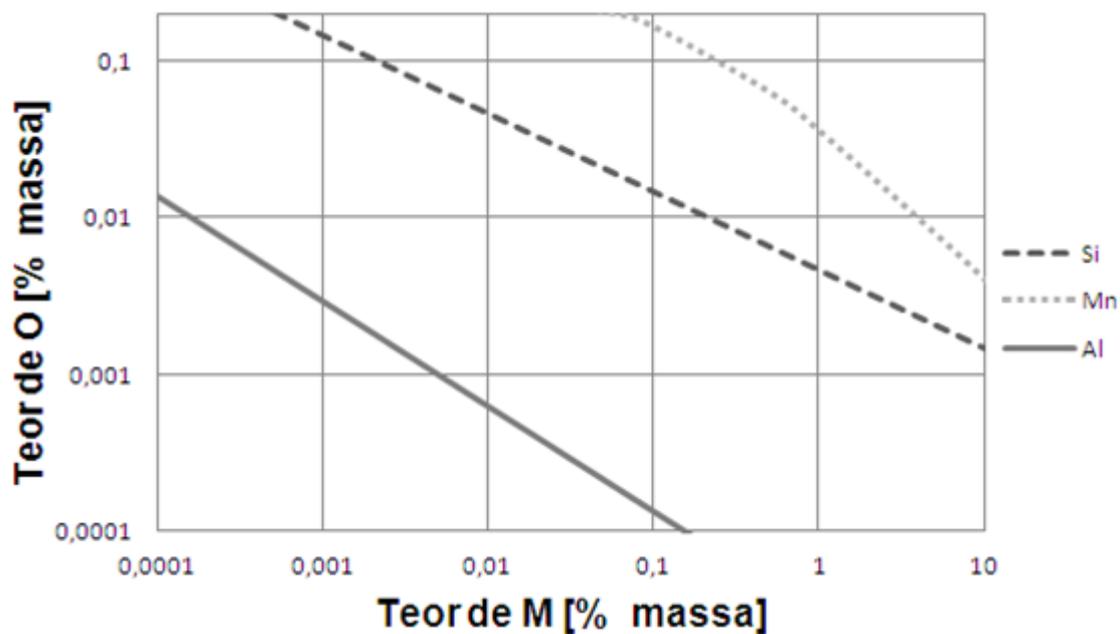
Figura 16 – Curva de desoxidação com manganês a 1600°C



Fonte: Próprio autor

Para uma melhor compreensão das curvas de desoxidação simples, foi realizada uma sobreposição das curvas e apresentados em escala logarítmica para melhor visualização, conforme Figura 17.

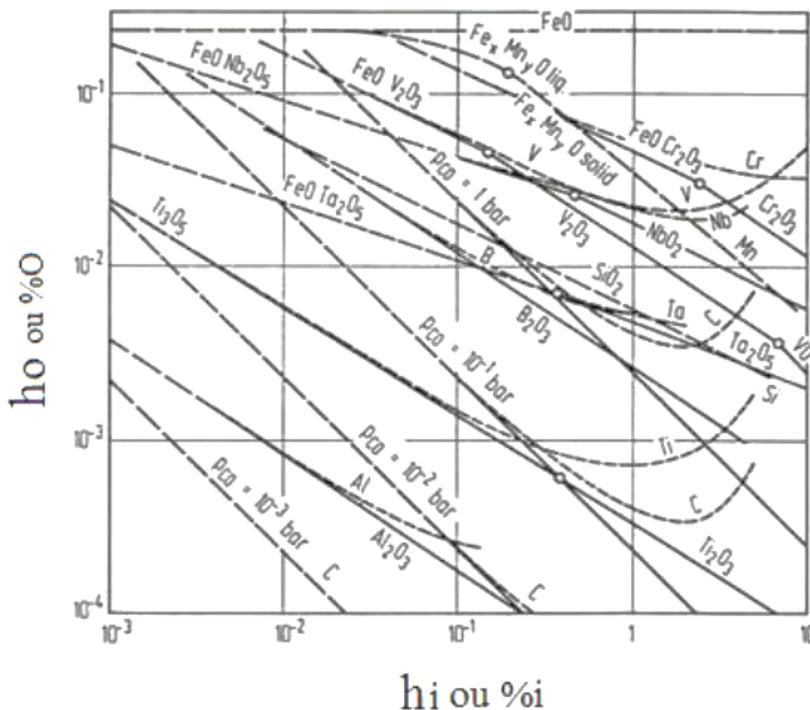
Figura 17 – Curvas de desoxidações simples a 1600°C



Fonte: Próprio autor

Conforme esperado, os resultados obtidos através das reações estequiométricas corroboram com os dados apresentados por Oeters (1994) na Figura 18, onde os comportamentos das curvas de desoxidação são similares.

Figura 18 – Equilíbrio entre oxigênio e vários elementos desoxidantes dissolvidos em aço carbono líquido a 1600°C



Fonte: Adaptado de OETERS (1994)

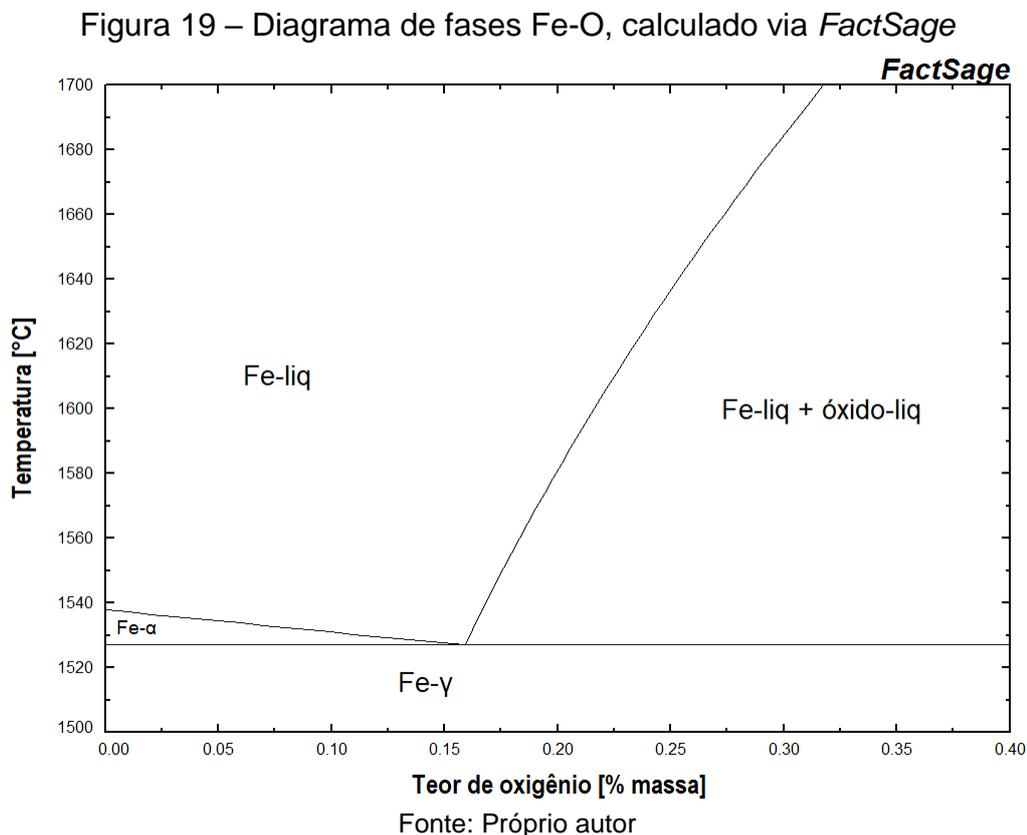
Zhang e Ren (2015) afirmam que o alumínio é um dos desoxidantes mais populares pela sua forte capacidade de desoxidação, podendo diminuir o oxigênio para valores na faixa de 4 ppm, já o silício tem uma menor capacidade de desoxidação, de modo que reduz o oxigênio para uma faixa de dezenas de ppm.

Lúcio (1981) afirma que o manganês não é um desoxidante forte, sendo necessário 0,6% em massa de Mn para se obter 550 ppm de oxigênio, valores que se aproximam dos obtidos neste trabalho, que com uma quantidade de 0,6% de Mn foi obtido 546 ppm, como mostrado na Tabela 3.

Conforme pode ser observado na Figura 18, alguns agentes desoxidantes mostram desvios da linearidade, como por exemplo, na desoxidação com alumínio. Este ponto será retomado e discutido a seguir na termodinâmica computacional.

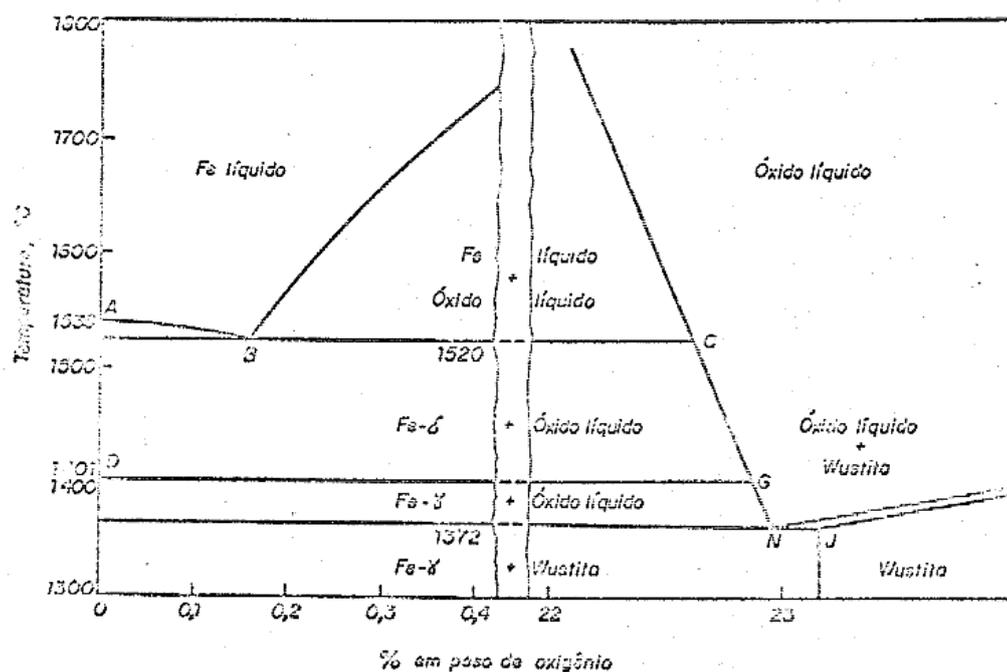
5.2. Termodinâmica computacional

A partir da simulação do sistema Fe-O, foi obtido o diagrama de fases, conforme Figura 19.



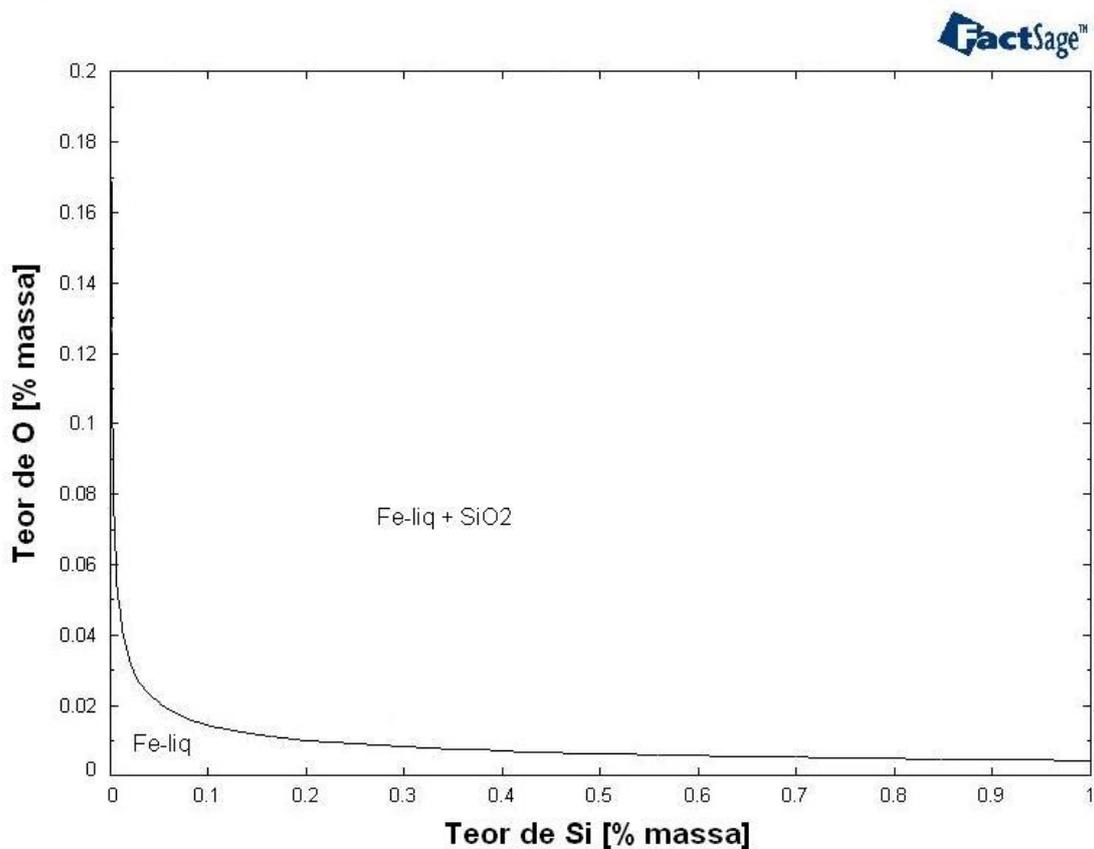
Com o diagrama de fases Fe-O, é possível identificar o valor da solubilidade máxima do oxigênio no ferro líquido, sendo 0,216% na temperatura de 1600°C, onde a partir deste valor haverá o surgimento da fase de óxido líquido, conforme diagrama apresentado por Lúcio (1981) na Figura 20.

Figura 20 – Diagrama Fe-O (parte superior)



Fonte: LÚCIO (1981)

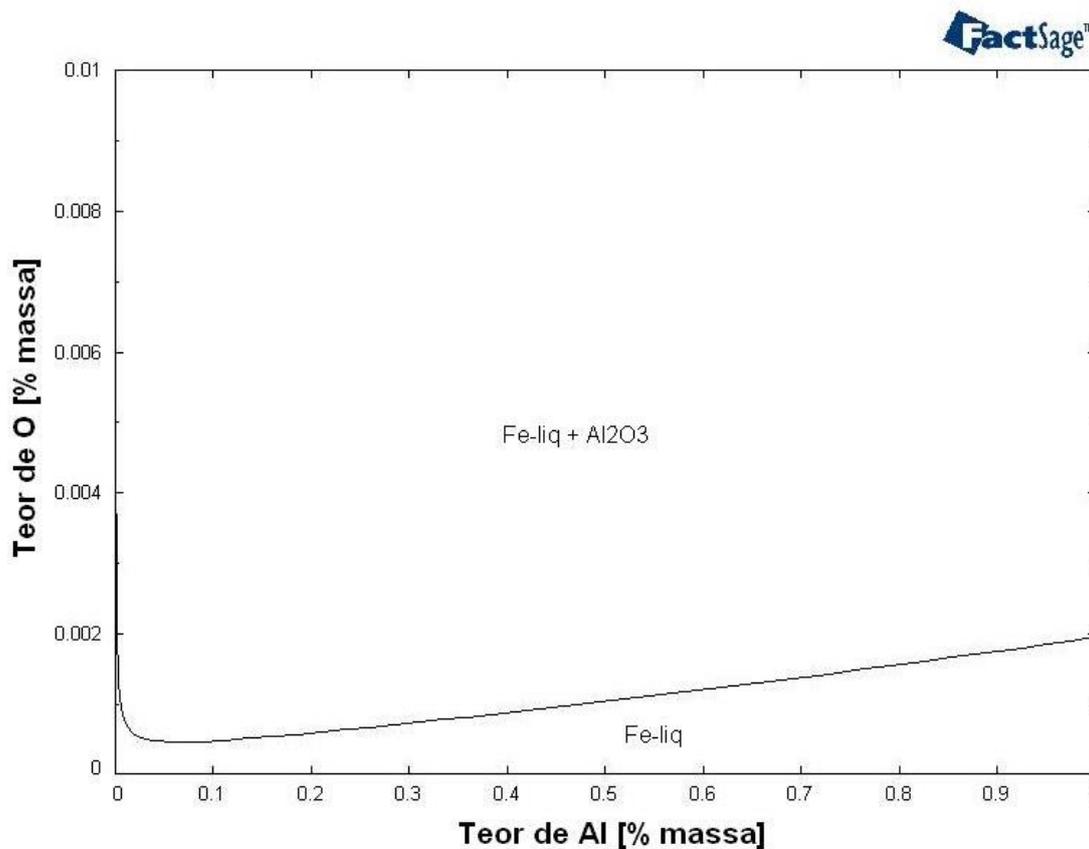
Com base nas simulações realizadas para as desoxidações simples, foram obtidas as seguintes curvas, conforme o agente desoxidante utilizado, para o silício, alumínio e manganês, conforme, respectivamente, Figura 21, Figura 22 e Figura 23.

Figura 21 – Curva de desoxidação com Si, calculada via *FactSage* a 1600°C

Fonte: Próprio autor

Para a desoxidação com silício, através das simulações termodinâmicas, com a adição de 0,2% e 0,4% em massa, resultou-se em, respectivamente, 98,5 ppm e 67,7 ppm de oxigênio. Já, para os mesmos valores calculados através das reações estequiométricas, obteve-se 102 ppm e 72 ppm de oxigênio.

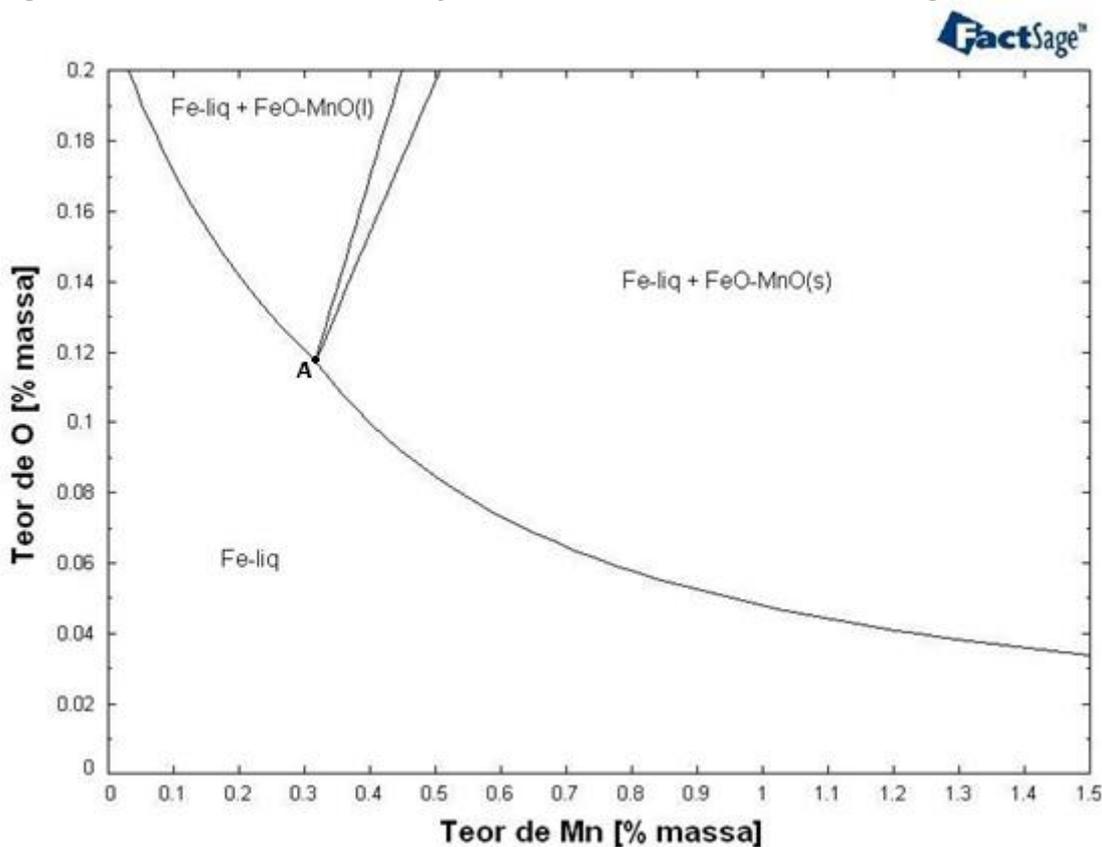
Figura 22 – Curva de desoxidação com Al, calculada via *FactSage* a 1600°C



Fonte: Próprio autor

Para a desoxidação com alumínio, através das simulações termodinâmicas, com a adição de 0,02% e 0,1% em massa, resultou-se em, respectivamente, 5,5 ppm e 4,6 ppm de oxigênio. Já, para os mesmos valores calculados através das reações estequiométricas, obteve-se 3,97 ppm e 1,36 ppm de oxigênio.

Figura 23 – Curva de desoxidação com Mn, calculada via *FactSage* a 1600°C



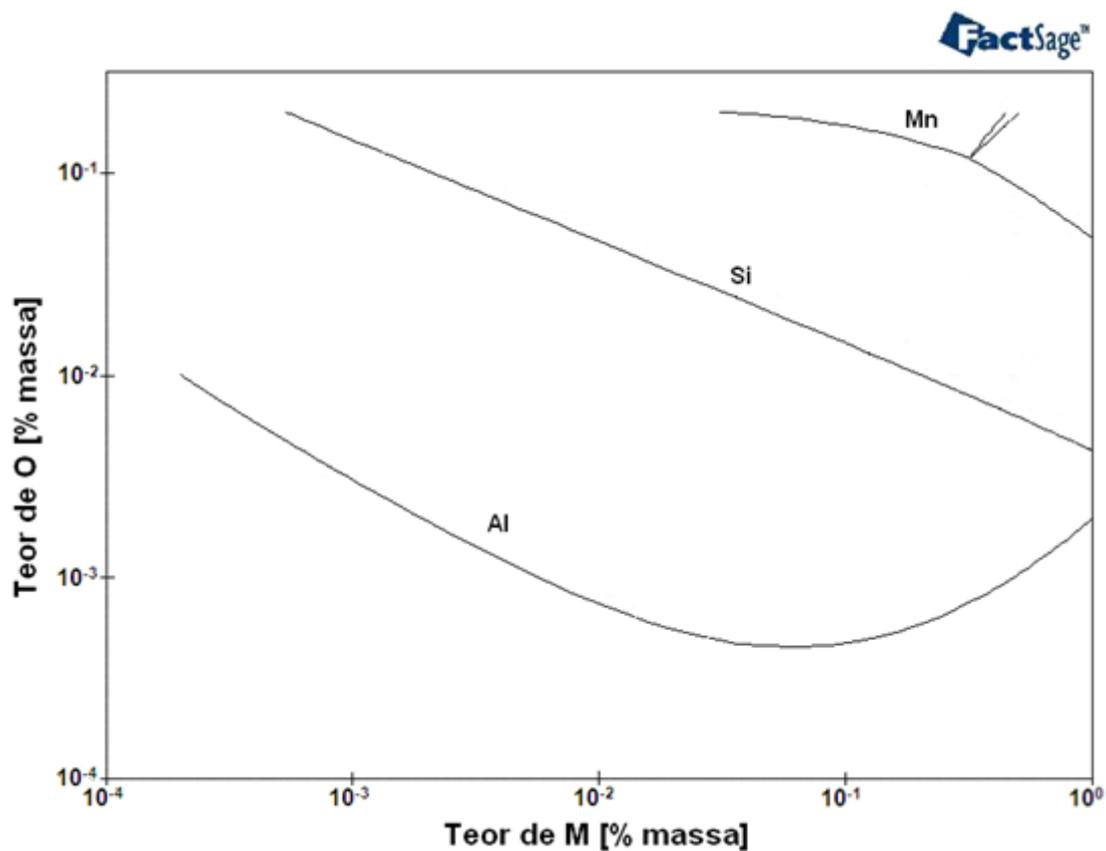
Para a desoxidação com manganês, através das simulações termodinâmicas, com a adição de 0,3% e 0,9% em massa, resultou-se em, respectivamente, 1200 ppm e 520 ppm de oxigênio. Já, para os mesmos valores calculados através das reações estequiométricas, obteve-se 911 ppm e 390 ppm de oxigênio. Pode-se identificar também uma inflexão na curva, ponto A, onde há uma alteração no equilíbrio do produto de desoxidação, onde antes da inflexão, o produto é o óxido líquido e após, o óxido sólido.

Como esperado, as curvas de desoxidações simples obtidas através da termodinâmica computacional apresentaram comportamento equivalentes às apresentadas via cálculos estequiométricos, onde o alumínio apresentou-se como melhor agente desoxidante, isto ocorre devido ao alumínio apresentar maior afinidade ao oxigênio frente aos outros agentes desoxidantes.

Contudo, conforme citado anteriormente há um desvio nas linhas que descrevem os teores de oxigênio em função do agente desoxidante, conforme pode ser melhor visualizado na Figura 24; isto decorre devido ao fato de que os cálculos estequiométricos apresentam um modelo simplificado do processo de

desoxidação, já a termodinâmica computacional reflete melhor o comportamento dos fenômenos de desoxidação.

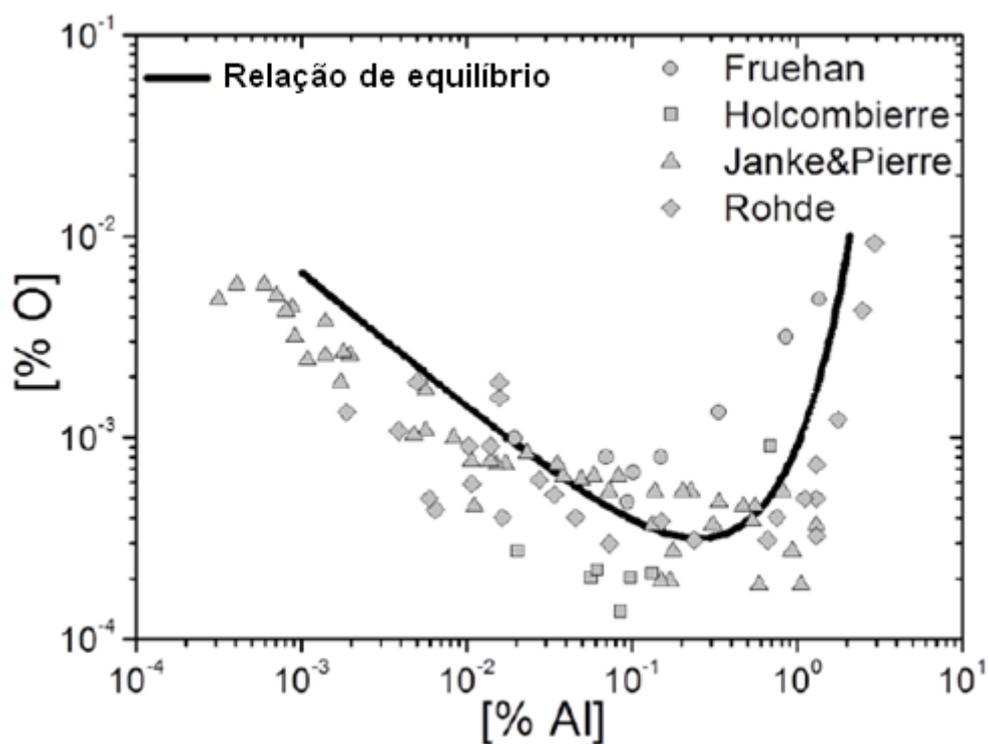
Figura 24 – Curvas de desoxidação simples sobrepostas, calculadas via *FactSage* a 1600°C



Fonte: Próprio autor

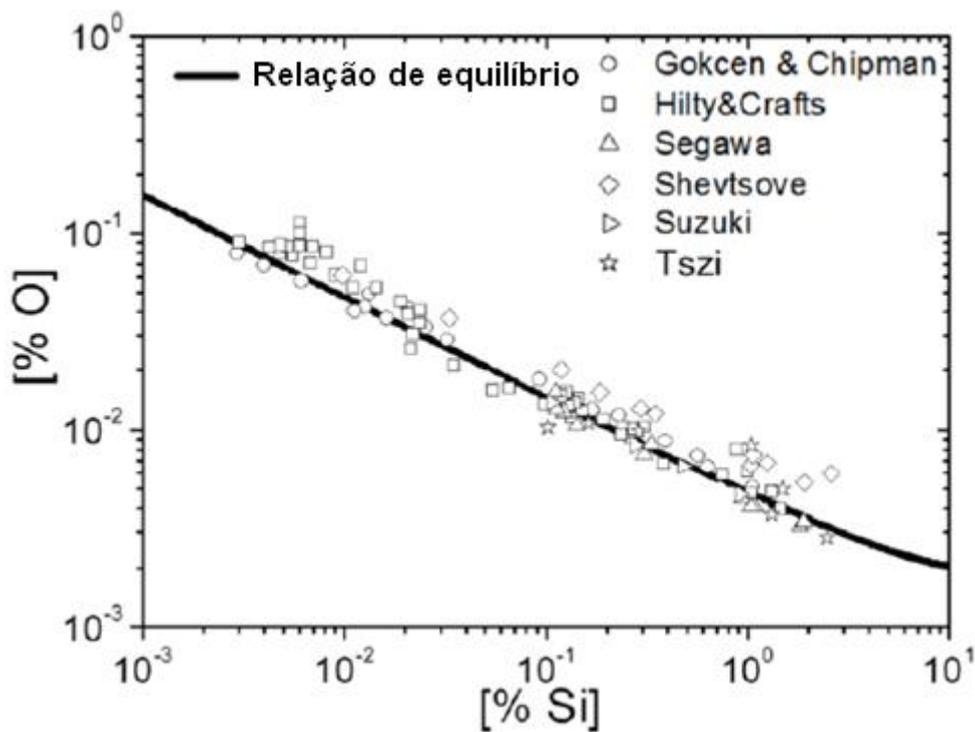
Zeng e Ren (2015) realizaram estudos dos cálculos termodinâmicos das desoxidações simples utilizando alumínio e silício, mostrado na Figura 25 e Figura 26 respectivamente, onde as curvas obtidas foram validadas através de dados da literatura, e corroboram com o comportamento das curvas obtidas no presente trabalho.

Figura 25 – Equilíbrio da desoxidação com alumínio a 1873 K



Fonte: Adaptado de ZENG e REN (2015)

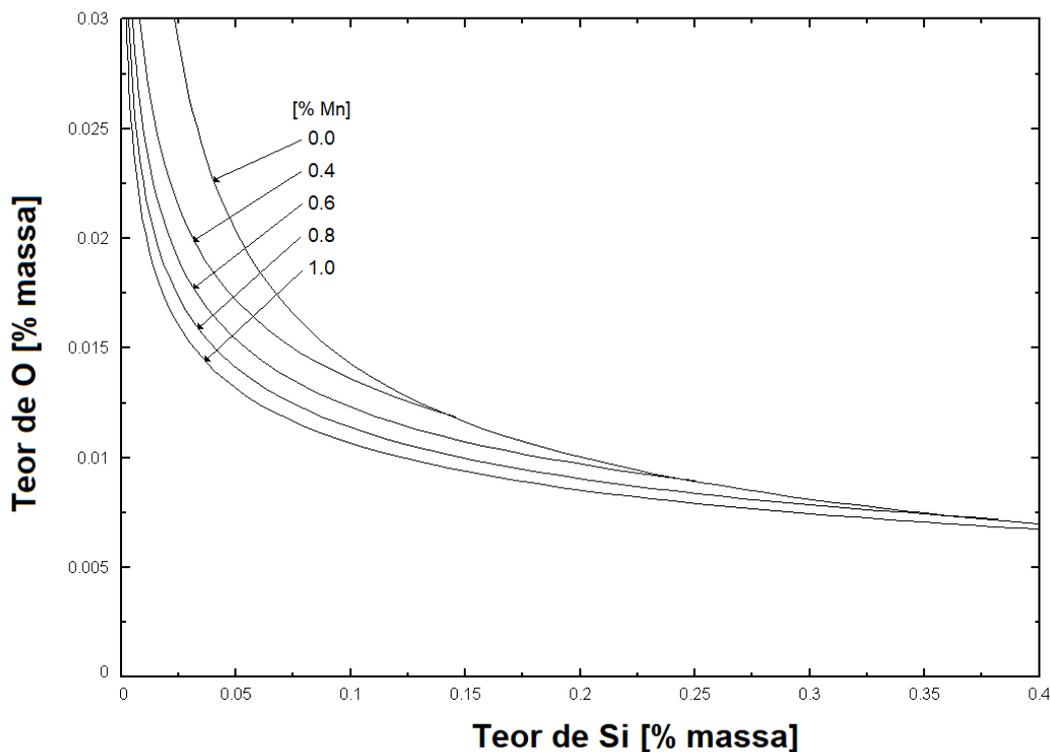
Figura 26 – Equilíbrio da desoxidação com silício a 1873 K



Fonte: Adaptado de ZENG e REN (2015)

A partir das simulações das desoxidações complexas, foram obtidas as seguintes curvas, utilizando silício/manganês e alumínio/titânio, respectivamente, conforme Figura 27 e Figura 30.

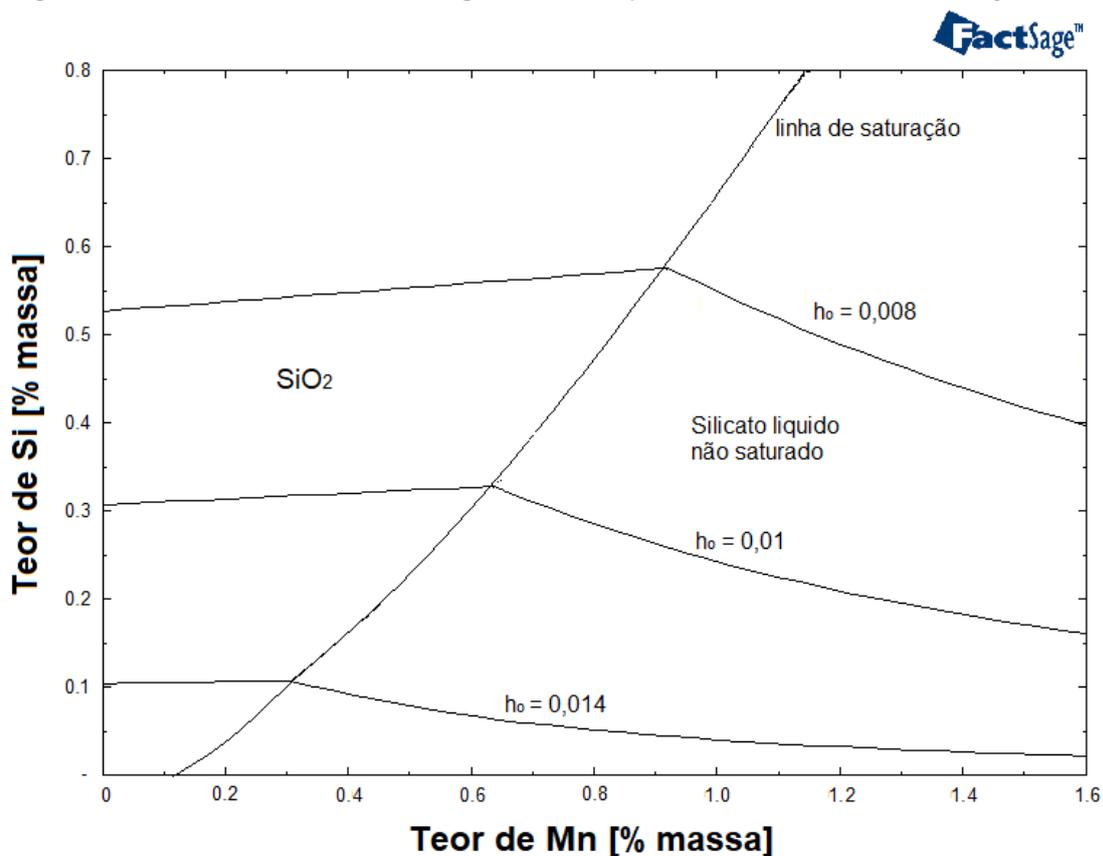
Figura 27 – Curva de desoxidação com Si e Mn, calculada via *FactSage* a 1600°C



Fonte: Próprio autor

A partir da curva de desoxidação com silício e manganês, pode-se notar o aumento do poder desoxidante do silício pela adição de teores crescentes de manganês, validados por dados obtidos por Turkdogan (1996), mostrados na Figura 29. Segundo Fruehan (1998) o produto da desoxidação será definido em função da temperatura e os teores de Si e Mn dissolvidos no aço, podendo obter SiO_2 pura (sólido) ou silicato de manganês líquido.

Figura 28 – Teor residual de oxigênio em equilíbrio com Si e Mn no aço a 1600°C



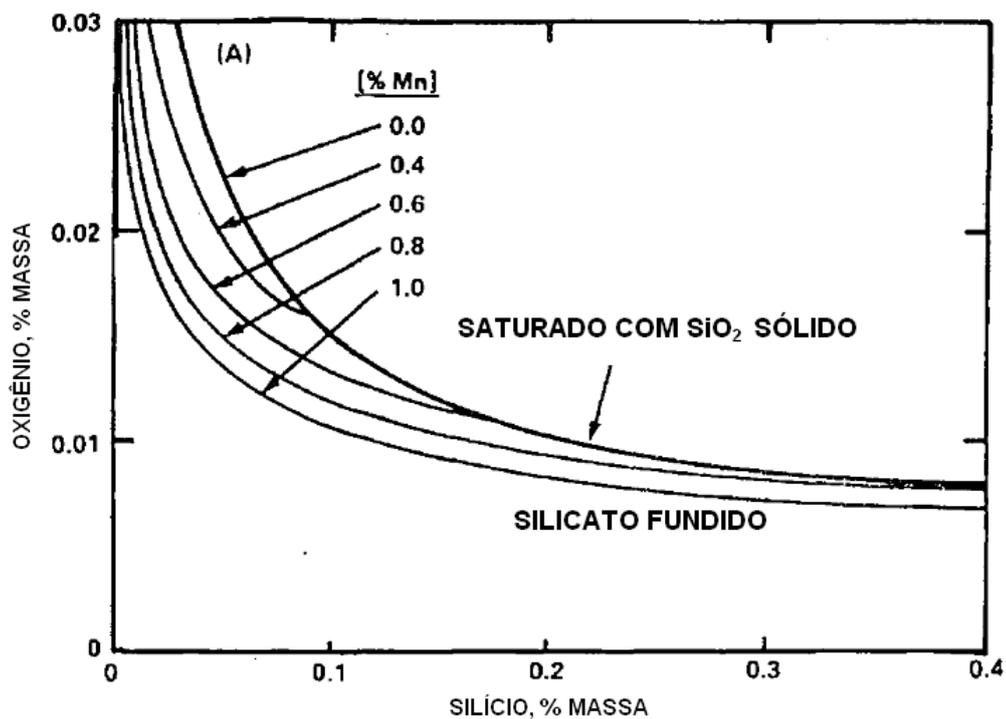
Fonte: Próprio autor

Desta forma, é possível, através da Figura 28, identificar a concentração dos agentes desoxidantes e teor residual de oxigênio desejado, para obter as inclusões desejadas, como no caso, o silicato líquido, devido ao fato das inclusões líquidas ao entrarem em contato umas com as outras tendem a coalescer, e como a velocidade de flotação depende do diâmetro, formato e massa específica da inclusão, partículas maiores são mais facilmente removidas.

Reis *et al.* (2014) relatam que as inclusões líquidas são instantaneamente dissolvidas ao atingir a escória, enquanto as inclusões sólidas não apresentam este mesmo comportamento.

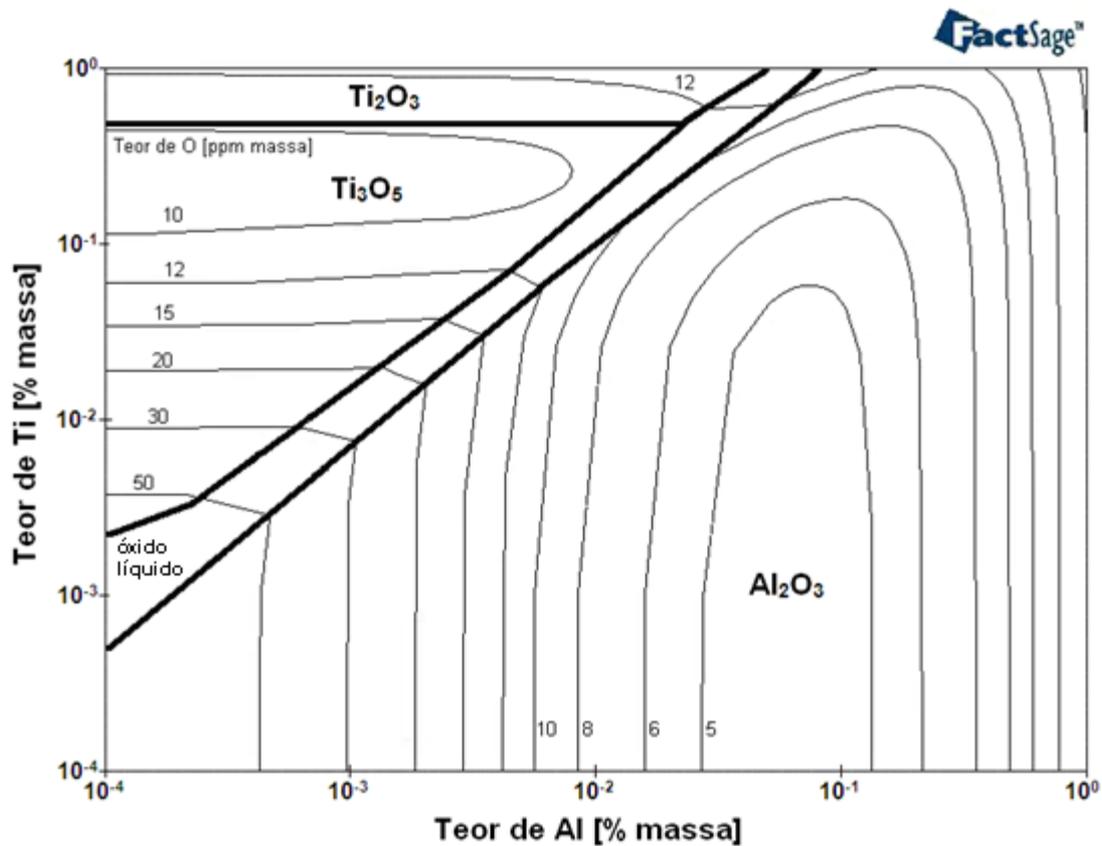
É possível identificar que com a desoxidação complexa, foi possível obter uma melhor redução nos valores de oxigênio frente a desoxidação simples, utilizando a mesma quantidade de agentes desoxidantes.

Figura 29 - Relações de equilíbrio para desoxidação de aço com silício e manganês a 1600 ° C



Fonte: Adaptado de TURKDOGAN (1996)

Figura 30 – Curva de desoxidação com Al e Ti, calculada via *FactSage* a 1600°C



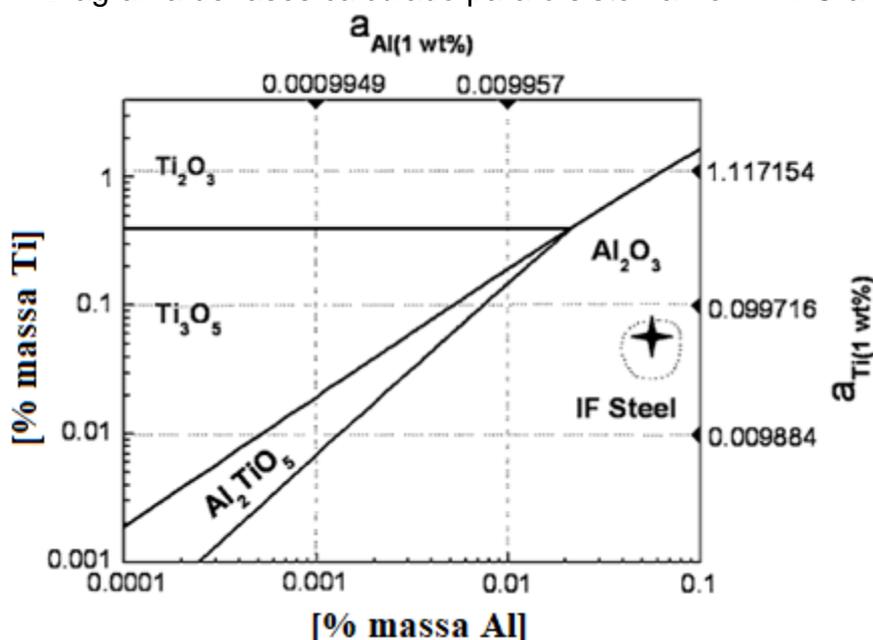
Fonte: Próprio autor

Com o diagrama de fases obtido através da desoxidação com Al e Ti, conforme Figura 30, é possível identificar a presença de quatro fases: Al_2O_3 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 e óxido líquido.

Park *et al.* (2004) identificaram que uma inclusão com duas camadas de Al-Ti-O com o núcleo de Al_2O_3 , é idêntico à inclusão que causa o *nozzle clogging*; esta fase de Al-Ti-O que causa o entupimento da válvula é provavelmente uma fase de óxido líquido saturada.

Wang *et al.* (2010) propõem que a formação das inclusões após a desoxidação com Al e Ti, de acordo com o diagrama calculado na Figura 31, inicia-se com a formação de um *cluster* de Al_2O_3 após a adição de Al no banho metálico; com a adição de Ti uma região rica em [Ti] e pobre em [Al] é formada no entorno do *cluster* de Al_2O_3 que também irá precipitar inclusões de Al_2O_3 ao seu redor, que irão ser modificadas em *cluster* de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_x$. Com a redução de Al_2O_3 e o aumento de TiO_x , tende a formar a fase uniforme de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_x$; desta forma a inclusão terá seu núcleo composto de Al_2O_3 e sua região externa composta de uma fase de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_x$.

Figura 31 – Diagrama de fases calculado para o sistema Fe-Ti-Al-O a 1600°C



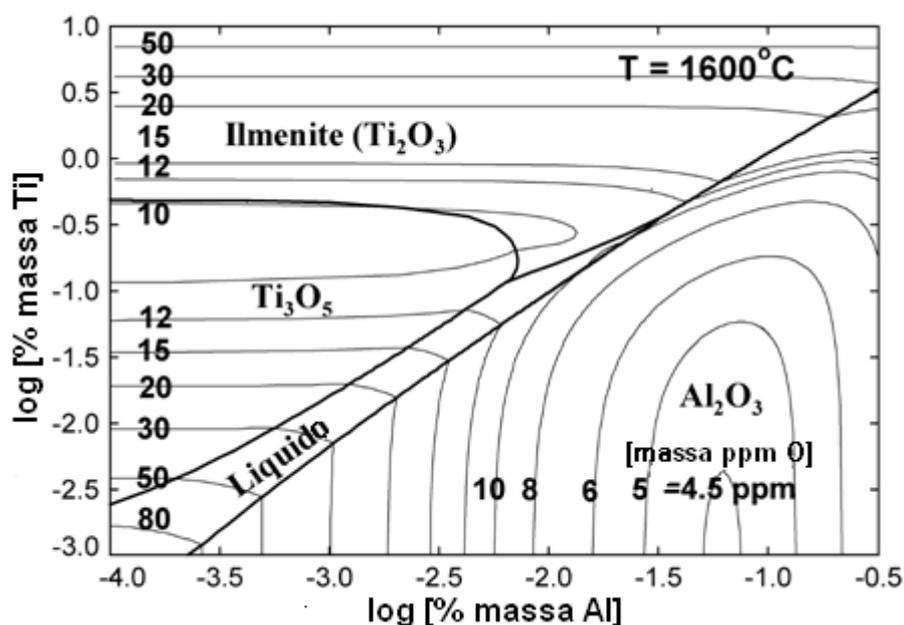
Fonte: WANG (2010)

Matsuura *et al.* (2007) relataram que, embora, todos os experimentos realizados na desoxidação com Al e Ti, foram conduzidos na região estável de

Al_2O_3 , por causa do consumo local de Al, como resultado do crescimento de partículas de Al_2O_3 , a composição no entorno da inclusão desloca-se para as regiões estáveis de TiO_x ou Al_2TiO_5 ; subsequente formam-se óxidos de Ti ao redor do núcleo de Al_2O_3 . Esta mudança provoca alteração na morfologia das partículas que causa uma tendência de aglomeração e leva consequentemente a um *nozzle clogging* mais frequente.

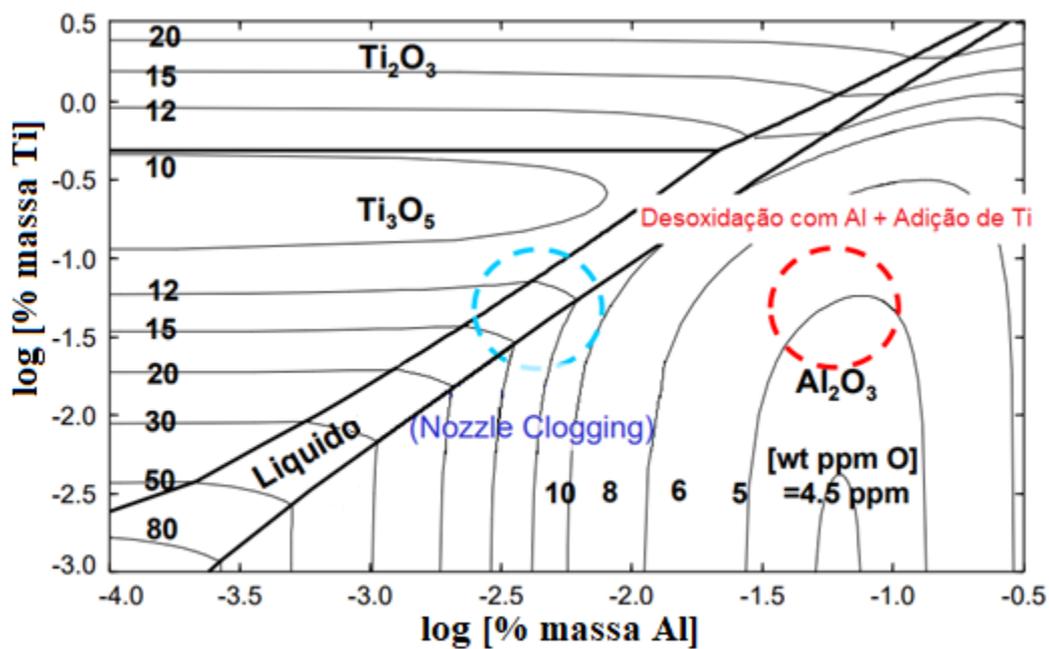
Diante das citações apresentadas, transparece a questão da possível existência de uma fase líquida. Jung *et al.* (2009) relatam que embora o diagrama sob condições oxidantes seja relativamente conhecido, ele ainda não é dominado sob condições redutoras. Estes autores calcularam o diagrama de fases para o sistema Fe-Al-Ti-O na temperatura de 1600°C e condições redutoras e identificaram as fases Al_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 e o óxido líquido, mostrado na Figura 32, corroborando com os dados encontrados neste estudo (uma pequena diferença no campo da fase Ti_2O_3 deve estar relacionada com a atualização no banco de dados FACT). Seus cálculos mostram a presença de uma fase líquida nos aços desoxidados a alumínio e titânio que é fortemente relacionado ao fenômeno de *nozzle clogging*, como mostrado na Figura 33, os campos assinalados se referem aos mecanismos propostos por Matsuura (2007) e Wang (2010) com a diferença da formação da fase líquida ao final.

Figura 32 - Diagrama de previsão de inclusões do sistema Fe-Al-Ti-O a 1600°C



Fonte: JUNG *et al.* (2009)

Figura 33 – Diagrama esquemático de formação de inclusões de Al-Ti-O



Fonte: Adaptado de FactSage (2015)

6. CONCLUSÕES

Este trabalho abordou uma das mais importantes etapas do processo de fabricação do aço, a desoxidação, avaliando a influência dos diferentes desoxidantes utilizados e também o controle das inclusões formadas, utilizando a termodinâmica computacional como ferramenta. A partir das discussões realizadas, têm-se que:

- O alumínio mostrou-se como melhor agente desoxidante frente ao silício e manganês, tanto para os cálculos estequiométricos quanto para a termodinâmica computacional;
- Através da desoxidação múltipla, utilizando manganês e silício, foi possível identificar a região de formação de inclusões líquidas;
- Na desoxidação múltipla com alumínio e titânio, ocorre a alteração de inclusões de Al_2O_3 pura, para inclusões do tipo Al-Ti-O líquidas;
- A ferramenta da termodinâmica computacional mostrou-se adequada e eficiente quando comparada com resultados obtidos através dos cálculos estequiométricos e resultados experimentais obtidos por outros autores.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados apresentados e na experiência adquirida ao longo deste trabalho, o autor apresenta as seguintes ideias para a continuidade e enriquecimento da pesquisa:

- Validação experimental dos resultados obtidos;
- Utilização de alumínio e magnésio como desoxidantes múltiplos;
- Realizar um estudo mais aprofundado na desoxidação com alumínio e titânio;
- Realizar a desoxidação utilizando três desoxidantes, sendo eles alumínio, titânio e magnésio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ZHANG, L. -F. Inclusion and Bubble in Steel – A Review. **Journal of iron and Steel Research International**, v. 13, n. 3, p. 01-08, 2006.

ZHANG, L.; REN, Y. Fundamentals of Steel Complex Deoxidation with Multiple Deoxidizers. In: **AISTech 2015**, Cleveland, Ohio, 4 a 7 de maio, 2015.

SHI, G.; ZHOU, S.; DING, P. Investigation of Nonmetallic Inclusions in High-Speed Steels. **Materials Characterization**, v. 38, p.19-23, 1997.

KANG, Y. B.; LEE, H, -G. Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations, **ISIJ International**, v. 44, n. 6, p. 1006-1015, 2004.

COSTA E SILVA, A. L. V. Inclusões não-metálicas e a termodinâmica computacional. **Metalurgia & Materiais**, v. 62, ex. 573, p. 658-671, 2006.

Instituto Aço Brasil, **Processo siderúrgico** – Etapas. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/processo.html>>. Acesso em 27 de julho de 2017.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATEGICOS. **Siderurgia no Brasil 2010-2015**: Série Documentos Técnicos. 2010, 116 p.

MOURÃO, M. B. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2007. 430 p.

SILVA, A. C. Refino dos Aços - Avanços e Perspectivas, **Simpósio Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos**, Rio de Janeiro, p. 55-62, 2002.

OERTEL, L. C.; COSTA E SILVA, A. L. V. Aplicações do modelamento termodinâmico para a previsão do equilíbrio metal-escória em aciaria. In: **Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Aços - ABM**, Campinas, 12 a 14 de Maio, 1997.

BJÖRKLUND, J. **Thermodynamic Aspects on Inclusion Composition and Oxygen Activity during Ladle Treatment**. 2008. 80 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Royal Institute of Technology. School of Industrial Engineering and Management. Department of Materials Science and Engineering. Division of Applied Process Metallurgy, Suécia, 2008.

LÚCIO, A. **Físico Química Metalúrgica**: segunda parte. Belo Horizonte, 1981. 300 p.

GHOSH, A. **Secondary Steelmaking**: Principles and Applications. CRC Press, 2001. 344 p.

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of Steelmaking**. London: The Institute of Materials, 1996. 345 p.

SLAG ATLAS. 2. ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995. 616 p.

MATSUURA, H. Form of Al–Ti Oxide Produced by Al–Ti Deoxidation Reaction at 1873 and 1473 K, **JFE 21st Century Foundation**, p. 53-69, 2011.

RUBY-MEYER, F.; LEHMANN, J.; GAYE, H. Thermodynamic analysis of inclusions in Ti-deoxidised steels. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, p. 206-212, 2000.

BIELEFELDT, W. V. **Tratamento de Inclusões Não-metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620**. 2009. 168 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

JUNG, I.; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D.; Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering. **ISIJ International**. Japão, p. 527-536, 2004.

CRAMB, A. W. High Purity, Low Residual and Clean Steels, **Impurities in Engineering Materials**, p. 49-90, 1997.

KUDRIN, V. **Steelmaking**. Mir Publishers, 1985. 359 p.

ATKINSON, H. V.; SHI, G. Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extremes methods, **Progress in Materials Science**, v. 48, p. 457-520, 2003.

KIESSLING, R.; LANGE, N. **Non-Metallic Inclusions in Steel: Parts I-IV**. The Institute of Materials, 1997. 444 p.

SCHLICHT, H.; SCHREIBER, E.; ZWIRLEIN, O. Effect of steel manufacturing process on the quality of bearing steels, **American Society for Testing and Materials STP987.**, p. 81-101, 1988.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook** - Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. Ohio: The Materials Information Company, 2003, 2597 p.

HOLAPPA, L. E. K.; HELLE, A. S. Inclusion control in high-performance steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 53, p. 177-186, 1995.

MORAES, C. A. M; BORDIN, F.; ZETTERMANN, L. F.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F.; Análise Termodinâmica das Interfaces Metal-Escória e Metal-Inclusões na Produção do Aço – Utilização de Modelo Termodinâmico Computacional e sua Combinação com Modelos de Escoamento. In: **57º Congresso Anual da ABM – Internacional**, São Paulo, p. 348-358, julho de 2002.

BALE, C. W.; BÉLISLE, E.; CHARTAND, P.; DECTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; GHERIBI, A. E.; HACK, K.; JUNG, I. -H.; KANG, Y. -B.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; PETERSON, S.; ROBELIN, C.; SANGSTER, J.; SPENCER, P.; VAN ENDE, M. -A. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016, **CALPHAD**, v. 54, p. 35-53, 2016.

OETERS, F. **Metallurgy of steelmaking**. Berlin: Verlag Stahleisen, 1994. 512 p.

FRUEHAN, R. J. **The Making, Shaping and Treating of Steel**. 10th ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. 1572 p.

REIS, B. H.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags - a review, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p. 179-185, 2014.

PARK, D. -C.; JUNG, I. -H.; RHEE, P. C. H.; LEE, H. -G. Reoxidation of Al-Ti Containing Steels by CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ Slag, **ISIJ International**, v. 44, n. 10, p. 1669-1678, 2004.

WANG, M.; BAO, Y. -P.; CUI, H.; WU, H. -J.; WU, W. -S. The Composition and Morphology Evolution of Oxide Inclusions in Ti-bearing Ultra Low-carbon Steel Melt Refined in the RH Process, **ISIJ International**, v. 50, n. 11, p. 1606-1611, 2010.

MATSUURA, H.; WANG, C.; WEN, G.; SRIDHAR, S. The Transient Stages of Inclusion Evolution During Al and/or Ti Additions to Molten Iron, **ISIJ International**, v. 47, n. 9, p. 1265-1274, 2007.

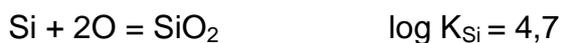
JUNG, I. -H.; ERIKSSON, G.; WU, P.; PELTON, A. Thermodynamic Modeling of the Al₂O₃-Ti₂O₃-TiO₂ System and Its Applications to the Fe-Al-Ti-O Inclusion Diagram. **ISIJ International**, v. 49, n. 9, p. 1290-1297, 2009.

FactSage, **Workshop Ferrous Applications II**. Disponível em: <http://www.crct.polymtl.ca/factsage/FactSage_Applications/Workshop_Fe_Applications_II-2015.pdf>. Acesso em 24 de novembro de 2017.

ANEXO

Exemplo de cálculo de desoxidação com Si e Mn

Deve-se desoxidar 100 t de aço, contendo 0,1% de O, com Si e Mn, até obter-se 0,01% O. Supondo-se que no final se admitirá um teor de Si de 0,1%, a 1600°C, calcular a quantidade de Si e Mn residuais após a desoxidação.



$$\log K_{\text{Si}} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} \times a_{\text{O}}^2} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{0,1 \times 0,01^2} = 4,7$$

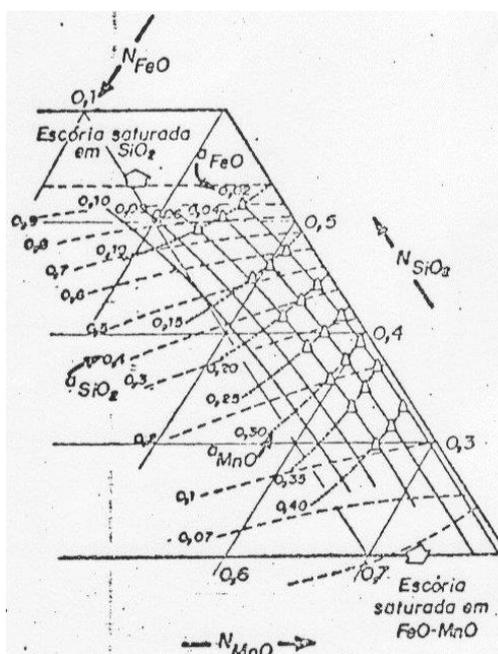
Desta forma se obtém: $a_{\text{SiO}_2} = 0,51$



$$\log K_{\text{Fe}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \times a_{\text{O}}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{1 \times 0,01} = 0,64$$

Desta forma se obtém: $a_{\text{FeO}} = 0,0435$

Através do diagrama ternário de isoatividade de MnO, FeO e SiO₂



Encontra-se que, para $a_{\text{SiO}_2} = 0,51$ e $a_{\text{FeO}} = 0,0435$, tem-se que $a_{\text{MnO}} = 0,16$

Com o uso deste diagrama, é possível obter, para estas atividades, as frações molares dos óxidos na inclusão:

$$X_{\text{SiO}_2} = 0,46$$

$$X_{\text{MnO}} = 0,51$$

$$X_{\text{FeO}} = 0,03$$

Desta forma, tem-se que:



$$\log K_{\text{Mn}} = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Mn}} \times a_{\text{O}}} = \frac{0,16}{a_{\text{Mn}} \times 0,01} = 1,12$$

$$a_{\text{Mn}} = 0,81$$

Sendo assim, com os valores de %Si_f = 0,1% e %Mn_f = 0,81%. Em 100 t de aço ter-se-á 100 kg de Si e 810 kg de Mn residuais, depois da oxidação.