



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

FELIPE DE ALMEIDA SALDANHA

ESTUDO DE EQUILÍBRIOS QUÍMICOS RELEVANTES EM ACIARIA ATRAVÉS
DO SOFTWARE FACTSAGE EDUCATION 8.0

FORTALEZA
2020

FELIPE DE ALMEIDA SALDANHA

ESTUDO DE EQUILÍBRIOS QUÍMICOS RELEVANTES EM ACIARIA ATRAVÉS DO
SOFTWARE FACTSAGE EDUCATION 8.0

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. -Ing. Jeferson Leandro Klug

Coorientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S154e Saldanha, Felipe de Almeida.
Estudo de equilíbrios químicos relevantes em aciaria através do software FactSage Education 8.0 /
Felipe de Almeida Saldanha. – 2020.
84 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.
Coorientação: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck.
1. Termodinâmica computacional . 2. Refino do aço . 3. FactSage. I. Título.

CDD 669

FELIPE DE ALMEIDA SALDANHA

ESTUDO DE EQUILÍBRIOS QUÍMICOS RELEVANTES EM ACIARIA ATRAVÉS DO
SOFTWARE FACTSAGE EDUCATION 8.0

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. -Ing. Jeferson Leandro Klug (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

MSc. em Eng. e Ciência dos Materiais Samuel Lucas Santos Medeiros.
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Acácio e Angélica, pelo apoio incondicional, pelo amor dedicado, por serem fontes de inspiração em toda minha trajetória.

À minha esposa pelo amor incondicional, por ser meu porto seguro e partilhar as alegrias e tristezas do dia-a-dia.

À minha irmã pelo amor e carinho.

Aos professores que participaram de toda minha trajetória educacional, transmitindo conhecimento e sabedoria.

Aos participantes da banca examinadora Prof. Dr. Nestor Cezar Heck e Samuel Lucas Santos Medeiros pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug pela excelente orientação, pela dedicação, por ser sempre solícito aos meus questionamentos, por tornar esta experiência muito enriquecedora.

Ao pessoal de apoio do departamento de engenharia metalúrgica e materiais, em especial ao secretário Antônio, sempre prestativo e atencioso perante as demandas dos alunos.

Aos meus amigos, que fizeram que esta jornada fosse repleta de momentos felizes.

“Experiência é percepção compreendida.”

Immanuel Kant.

RESUMO

A termodinâmica é uma ferramenta poderosa na compreensão e previsão dos processos envolvidos na produção do aço, porém, devido à complexidade de alguns processos, tem seu uso limitado ou preterido frente a abordagens mais empíricas específicas para cada situação. A popularização dos computadores e o desenvolvimento dos modelos físicos levaram ao desenvolvimento de programas dedicados exclusivamente à termodinâmica, permitindo a resolução de problemas termodinâmicos de forma eficaz. O presente trabalho visa aplicar a versão educacional do programa FactSage em equilíbrios termodinâmicos comuns a uma aciaria moderna. Foram realizados cálculos utilizando a abordagem clássica da termodinâmica e, a partir dos resultados, gerados tabelas e diagramas. Confrontou-se estes resultados com os obtidos através da ferramenta dedicada à termodinâmica computacional e com a literatura consultada. Conclui-se que a ferramenta, mesmo com suas limitações, é um grande aliado do aciarista na compreensão dos processos de refino do aço, ao permitir uma avaliação rápida, direta e relativamente simples. Se mostrou uma ferramenta com grande potencial para uma melhor compreensão dos fenômenos termodinâmicos no ensino da termodinâmica. No entanto, não é uma ferramenta intuitiva, exigindo um certo grau de treinamento do usuário.

Palavras-chave: Termodinâmica Computacional. Refino do Aço. FactSage.

ABSTRACT

Thermodynamics is a powerful tool in understanding and predicting the processes involved on steelmaking, however, due to the complexity of some processes, its use is limited or neglected to a more empirical approach. The popularization of computers and the development of physical models led to the development of programs dedicated exclusively to thermodynamics, allowing an effectively resolution of thermodynamic problems. The present work aims to apply the educational version of the FactSage program in thermodynamic equilibria common to a modern steelmaking plant. Calculations were performed using the classic thermodynamics approach and, based on the results, tables and diagrams were generated. These results were compared with those obtained through computational thermodynamics software and with the consulted literature. It is concluded that the tool, despite its limitations, is a great ally of the steelmaker in understanding the steel refining processes, by allowing a quick, direct and relatively simple assessment. It proved to be a tool with great potential for a better understanding of thermodynamic phenomena in the teaching of thermodynamics. However, it is not an intuitive tool, requiring a certain degree of user training.

Keywords: Computacional Thermodynamics. Steelmaking. FactSage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Processo produtivo do aço.....	22
Figura 2	– Esquemáticos de um conversor LD (esquerda) e um Forno Elétrico a Arco (direita).....	23
Figura 3	– Alguns equipamentos utilizados no refino secundário. Da esq. Para a direita: Forno Panela, Desgaseificador à Vácuo e Desgaseificador por Recirculação.....	24
Figura 4	– Esquemático de uma máquina de lingotamento contínuo.....	25
Figura 5	– Detalhe do Diagrama de Fases Fe-O.....	27
Figura 6	– Percentual em massa de oxigênio dissolvido no aço em função do percentual em massa do carbono presente no banho a 1600°C e $PCO = 1 \text{ atm}$	28
Figura 7	– Percentual de carbono e oxigênio dissolvidos no aço líquido antes (o) e depois (•) de um tratamento à vácuo.....	30
Figura 8	– Solubilidade do nitrogênio em ferro puro a 1atm de pressão de nitrogênio.....	34
Figura 9	– Tela Inicial do FactSage Education 8.0.....	41
Figura 10	– Tela Inicial do módulo Phase Diagram.....	42
Figura 11	– Tela de seleção das bases de dados Data Search.....	43
Figura 12	– Tela Phase Diagram Menu.....	44
Figura 13	– Tela de seleção das fases da seção Compound Species.....	45
Figura 14	– Tela de seleção de unidades.....	45
Figura 15	– Tela da opção Variables.....	46
Figura 16	– Exemplo de diagrama gerado após clicar sobre o botão Calculate.....	46
Figura 17	– Tela de escolha dos reagentes do módulo Equilib.....	47
Figura 18	– Tela Equilib- Menu.....	48
Figura 19	– Tela de resultados do módulo Equilib.....	48
Figura 20	– Solubilidade do O no ferro líquido em várias temperaturas.....	52
Figura 21	– Solubilidade do O no ferro líquido entre 1595 e 1605 °C.....	52

Figura 22 – Curva da reação de descarburização no equilíbrio.....	53
Figura 23 – Equilíbrio da reação C-O em diferentes processos de obtenção do aço.....	54
Figura 24 – Teor de Oxigênio e Carbono nos processos BOP e Lance Bubbling Equilibrium (LBE)-BOP.....	55
Figura 25 – Teores de carbono e oxigênio no equilíbrio para as pressões de 1 atm e 0,01 atm.....	56
Figura 26 – Teores de carbono e oxigênio para a reação de descarburização a 0,01 atm e 1 atm.....	57
Figura 27 – Concentração de O em equilíbrio com C em diferentes pressões. Legendas (1) medições em 1 atm; (2) medições em 0,1 atm; (3) medições em 0,01 atm; (4) Samarin (1988) e (5) Calculada por Makarov et al.(2007).....	58
Figura 28 – Curva da reação de desoxidação por Al.....	59
Figura 29 – Curva da reação de desoxidação por Al em escala logarítmica.....	60
Figura 30 – Curva da reação de desoxidação por Si no ferro líquido a 1600°C.....	61
Figura 31 – Curva da reação de desoxidação por Mn no ferro líquido a 1600°C.....	62
Figura 32 – Solubilidade do N no ferro líquido em diferentes temperaturas.....	63
Figura 33 – Teores de N em função da pressão.....	64
Figura 34 – Curva para a reação de equilíbrio para a precipitação do AlN a 1600°C.....	65
Figura 35 – Curva de equilíbrio da reação de precipitação do AlN a 1600°C em diferentes concentrações de Al e N.....	66
Figura 36 – Curva para a reação de equilíbrio para a precipitação do TiN a 1600°C.....	67
Figura 37 – Curva de equilíbrio da reação de precipitação do TiN a 1600°C em diferentes concentrações de Ti e N.....	68
Figura 38 – Curva para a solubilidade do O no ferro líquido em diferentes temperaturas obtida no software FactSage Education 8.0.....	69
Figura 39 – Resultados do módulo Equilib para a solubilidade do oxigênio.....	69
Figura 40 – Teores de O e C para a reação de descarburização no equilíbrio.....	70

Figura 41 – Curva para a reação de descarburização em 0,01 atm em escala logarítmica.....	71
Figura 42 – Curva para a reação de descarburização em 0,01 atm.....	71
Figura 43 – Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Al a 1600°C.....	72
Figura 44 – Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Al a 1600°C em escala logarítmica.....	73
Figura 45 – Curvas de equilíbrio para diferentes desoxidantes a 1600°C.....	73
Figura 46 – Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Si a 1600°C obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional.....	74
Figura 47 – Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Si a 1600°C em escala logarítmica.....	75
Figura 48 – Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Mn a 1600°C.....	76
Figura 49 – Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Mn a 1600°C levando em consideração apenas a formação do MnO sólido.....	76
Figura 50 – Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Mn a 1600°C em escala logarítmica.....	77
Figura 51 – Resultados do módulo Equilib para a solubilidade do N no ferro líquido a 1600°C.....	78
Figura 52 – Curva da variação do teor de N com a temperatura feita com a ferramenta de termodinâmica computacional.....	78
Figura 53 – Variação dos teores de N no ferro líquido em diferentes pressões a 1600°C.....	79
Figura 54 – Curva de equilíbrio da reação de precipitação do AlN a 1600°C obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional.....	80
Figura 55 – Curva de equilíbrio da reação de precipitação do TiN a 1600°C obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solubilidade do O no ferro líquido em várias temperaturas.....	51
Tabela 2 – Teores de carbono e oxigênio no equilíbrio.....	53
Tabela 3 – Teores de carbono e oxigênio no equilíbrio para as pressões de 1 atm e 0,01 atm.....	55
Tabela 4 – Variação do teor de O em função do teor de Al no ferro líquido.....	59
Tabela 5 – Variação do teor de Si em relação ao teor de O no ferro líquido a 1600°C...	60
Tabela 6 – Variação do teor de Mn em relação ao teor de O no ferro líquido a 1600°C.	61
Tabela 7 – Variação do teor de N dissolvido no equilíbrio com o ferro líquido em função da temperatura.....	62
Tabela 8 – Variação do teor de N dissolvido no equilíbrio com o ferro líquido em diferentes pressões a 1600°C.....	63
Tabela 9 – Teores de Al e N para a reação de precipitação do nitreto de alumínio a 1600°C.....	65
Tabela 10 – Teores de Ti e N para a reação de precipitação do nitreto de alumínio a 1600°C.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LD	Convertedor Linz-Donawitz
BOF	<i>Basic Oxygen Furnace</i>
Q-BOP	<i>Quick-Quiet Basic Oxygen Process</i>
BOP	<i>Basic Oxygen Process</i>
Fig,	Figura
equilib.	Equilíbrio
eq.	Equação

LISTA DE SÍMBOLOS

[X]	Elemento X dissolvido no aço
(g)	Estado gasoso
(l)	Estado líquido
(s)	Estado sólido
K_x	Constante de equilíbrio de x
O	Oxigênio
C	Carbono
Al	Alumínio
Mn	Manganês
Si	Silício
N	Nitrogênio
Ti	Titânio
FeO	Óxido de Ferro
MnO	Óxido de Manganês
p_x	Pressão parcial de x
T	Temperatura
h_x	Atividade henriana
f_x	Coefficiente de atividade henriano
W_x	Concentração de X em porcentagem mássica em 1% no estado padrão
a_x	Atividade raoultiana de X
γ_i	Coefficiente de atividade raoultiano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Processo Produtivo do Aço	22
3.1.1	<i>Refino Primário</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Refino Secundário</i>	<i>23</i>
3.1.3	<i>Lingotamento</i>	<i>24</i>
3.2	Equilíbrios Seleccionados da Etapa de Refino Primário	25
3.2.1	<i>Solubilidade do Oxigênio no Aço</i>	<i>25</i>
3.2.2	<i>Descarburação</i>	<i>28</i>
3.3	Equilíbrios Seleccionados da Etapa de Refino Secundário	29
3.3.1	<i>Descarburação no vácuo</i>	<i>29</i>
3.3.2	<i>Desoxidação</i>	<i>31</i>
3.3.2.1	<i>Desoxidação por Alumínio</i>	<i>31</i>
3.3.2.2	<i>Desoxidação por Silício</i>	<i>32</i>
3.3.2.3	<i>Desoxidação por Manganês</i>	<i>32</i>
3.3.3	<i>Solubilidade do Nitrogênio no Ferro Líquido</i>	<i>33</i>
3.4	Equilíbrios Seleccionados da Etapa de Solidificação	34
3.4.1	<i>Precipitação de Nitretos</i>	<i>34</i>
3.4.1.1	<i>Nitreto de Alumínio</i>	<i>35</i>
3.4.1.2	<i>Nitreto de Titânio</i>	<i>35</i>
3.5	Termodinâmica Computacional	36
3.5.1	<i>FactSage</i>	<i>37</i>
3.5.2	<i>FactSageEdu</i>	<i>38</i>
4	METODOLOGIA	39
4.1	Termodinâmica Clássica	39

4.1.1	<i>Solubilidade do oxigênio no ferro líquido</i>	39
4.1.2	<i>Descarburação</i>	39
4.1.3	<i>Descarburação no vácuo</i>	39
4.1.4	<i>Desoxidação por alumínio</i>	40
4.1.5	<i>Desoxidação por silício</i>	40
4.1.6	<i>Desoxidação por manganês</i>	40
4.1.7	<i>Solubilidade do nitrogênio</i>	40
4.1.8	<i>Precipitação do nitreto de alumínio</i>	40
4.1.9	<i>Precipitação do nitreto de titânio</i>	41
4.2	Termodinâmica Computacional	41
4.2.1	<i>Módulo Phase Diagram</i>	42
4.2.2	<i>Módulo Equilib</i>	47
4.2.3	<i>Solubilidade do oxigênio no ferro líquido</i>	49
4.2.4	<i>Descarburação</i>	49
4.2.5	<i>Descarburação no vácuo</i>	49
4.2.6	<i>Desoxidação por alumínio</i>	49
4.2.7	<i>Desoxidação por silício</i>	49
4.2.8	<i>Desoxidação por manganês</i>	50
4.2.9	<i>Solubilidade do nitrogênio</i>	50
4.2.10	<i>Precipitação do nitreto de alumínio</i>	50
4.2.11	<i>Precipitação do nitreto de titânio</i>	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Termodinâmica Clássica	51
5.1.1	<i>Solubilidade do oxigênio no ferro líquido</i>	51
5.1.2	<i>Descarburação</i>	53
5.1.3	<i>Descarburação no vácuo</i>	55
5.1.4	<i>Desoxidação por alumínio</i>	58

5.1.5	<i>Desoxidação por silício</i>	60
5.1.6	<i>Desoxidação por manganês</i>	61
5.1.7	<i>Solubilidade do nitrogênio</i>	62
5.1.8	<i>Precipitação do nitreto de alumínio</i>	64
5.1.9	<i>Precipitação do nitreto de titânio</i>	66
5.2	Termodinâmica Computacional	68
5.2.1	<i>Solubilidade do oxigênio no ferro líquido</i>	68
5.2.2	<i>Descarburação</i>	70
5.2.3	<i>Descarburação no vácuo</i>	70
5.2.4	<i>Desoxidação por alumínio</i>	72
5.2.5	<i>Desoxidação por silício</i>	74
5.2.6	<i>Desoxidação por manganês</i>	75
5.2.7	<i>Solubilidade do nitrogênio</i>	77
5.2.8	<i>Precipitação do nitreto de alumínio</i>	79
5.2.9	<i>Precipitação do nitreto de titânio</i>	80
5.3	Avaliação do Software Quanto à Experiência do Usuário	81
5.4	Avaliação do Software como Ferramenta de Ensino	82
5.5	Avaliação do Software Como Ferramenta Auxiliar do Aciarista	82
6	CONCLUSÕES	83

1 INTRODUÇÃO

A termodinâmica é, em sua essência, uma ciência empírica. Resultado de observações macroscópicas de vários sistemas, permitiu correlacionar variáveis, criar leis e definições, além de estabelecer critérios de equilíbrio que pudessem contribuir na previsão do comportamento do sistema. Os processos de uma aciaria durante muito tempo foram estudados de forma empírica, porém existe uma certa complexidade à observação dos processos devido às altas temperaturas envolvidas. Além disso, muitos processos desviam das condições de equilíbrio previstas pela termodinâmica ou não ocorrem no intervalo de tempo envolvido na produção do aço. Estes são alguns dos motivos pelos quais a termodinâmica, apesar de ser uma ferramenta poderosa na compreensão e previsão dos processos de uma aciaria, foi por muito tempo preterida frente ao modelamento empírico ou foi utilizada com muitas simplificações na indústria siderúrgica.

O projeto e controle dos processos de uma aciaria dependem do conhecimento do estado de equilíbrio termodinâmico dos sistemas em questão. A complexidade destes problemas de equilíbrio, entretanto, limita, em muitos casos, a possibilidade de soluções por métodos simples. A termodinâmica computacional viabiliza a solução destes problemas com um número limitado de simplificações, uma mudança significativa em relação aos métodos até então aplicados (Costa e Silva, 2006).

Para Costa e Silva (2001) um dos problemas para se preterir o modelamento termodinâmico frente ao empírico é a ênfase dada, no ensino da termodinâmica, aos métodos de cálculo baseados em enfoques simplificadores, ao invés da valorização dos conceitos fundamentais e da termodinâmica como ciência. Os programas dedicados à termodinâmica computacional podem ser um grande aliado acadêmico, se apresentados ao aluno com o correto enfoque.

Existem várias ferramentas atualmente dedicadas à termodinâmica computacional, e a escolha deve ser feita analisando o custo-benefício de cada uma. Para ser possível ao usuário esta análise, vários desenvolvedores disponibilizam versão gratuitas de demonstração. Uma das mais populares ferramentas utilizadas na compreensão dos fenômenos envolvidos na produção do aço é o FactSage. Neste trabalho será estudado a versão demonstração do programa, chamada FactSage Education e a sua aplicação em alguns equilíbrios comuns ao aciarista, como também ao estudante.

Foram selecionadas as reações de descarburização e a solubilidade do oxigênio no ferro líquido devido à sua importância na etapa de refino primário. Como a desoxidação é prática

comum na etapa de refino secundário, foram selecionadas reações de desoxidação de desoxidantes comumente adotados em aciarias nesta prática. Outra reação é a descarburagem e a remoção de N do aço no vácuo, também pertencente à etapa de refino secundário. Por fim, a precipitação de nitretos de alumínio e titânio, que se dá na etapa de lingotamento contínuo, foi incluída por ser uma prática por vezes almejada em certos tipos de aço ou um problema para outros.

O termo “Termodinâmica Clássica” adotado neste trabalho deve ser entendido como uma forma menos automatizada de se realizar os cálculos termodinâmicos, fazendo-se uso das equações, relações e dados termodinâmicos presentes na literatura e/ou uso de software não dedicado aos cálculos termodinâmicos para a realização dos cálculos, montagem de tabelas e geração de gráficos e diagramas. O termo “Termodinâmica Computacional” engloba os cálculos e simulações realizados em softwares dedicados à termodinâmica. Deve-se ressaltar que na realidade não existe esta divisão entre clássica e computacional e que elas, além disso, não são ciências diferentes, mas maneiras diferentes de se utilizar a termodinâmica.

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa avaliar a versão de demonstração de um programa dedicado à termodinâmica computacional como ferramenta aplicada a problemas envolvendo equilíbrio de reações comuns aos processos de uma aciaria, sejam elas: a desoxidação, a descarburagem, a solubilidade de gases no aço e a precipitação de nitretos no aço.

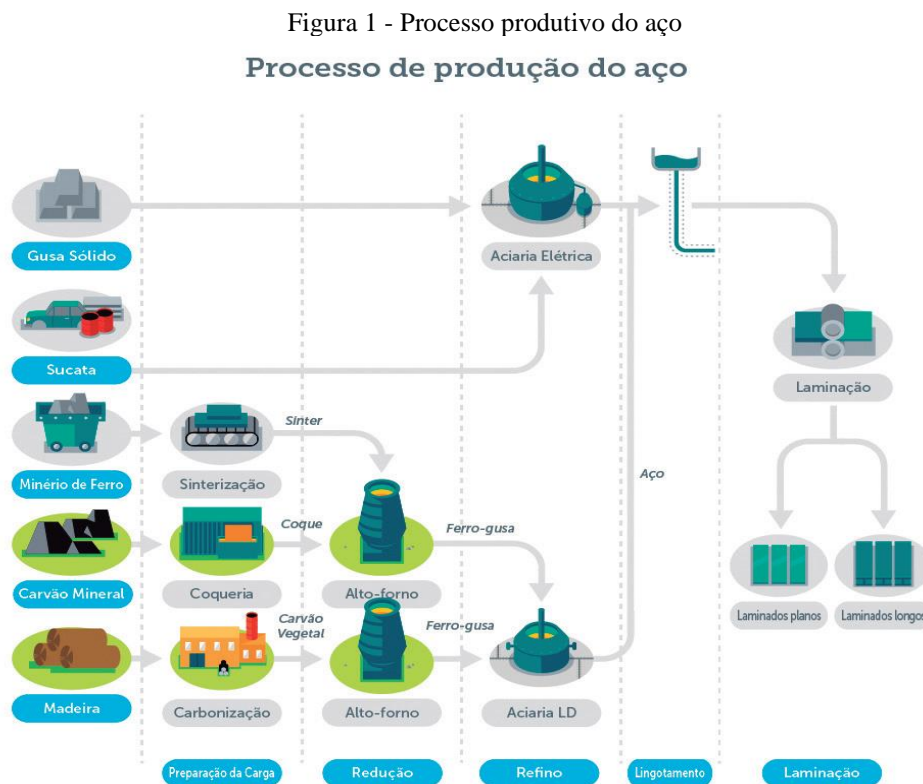
Os seguintes pontos serão avaliados neste trabalho:

- Comparativo entre os resultados obtidos com ferramenta dedicada à termodinâmica computacional e os obtidos com as reações estequiométricas para cada equilíbrio;
- Potencial de uso da ferramenta na prática aciarista e no ensino da termodinâmica;
- Uso intuitivo da ferramenta pelo usuário.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo Produtivo do Aço

A produção de aço possui basicamente duas rotas de produção, sendo a primeira via redução do minério de ferro em altos-fornos e a segunda através da fusão de sucata metálica em fornos elétricos. A Fig. 1 mostra um fluxograma do processo siderúrgico de forma resumida.

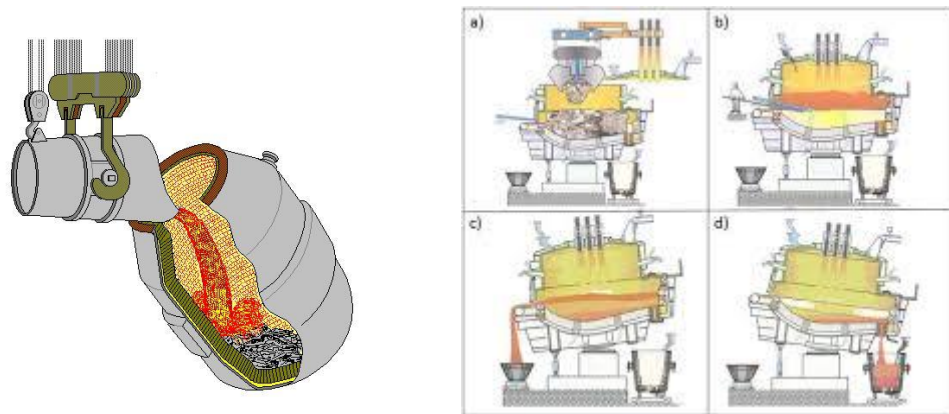


Fonte: Instituto Aço Brasil (2017)

3.1.1 Refino Primário

A primeira etapa da produção do aço é o Refino Primário. Caso necessário, antes de se iniciar o refino primário, o ferro-gusa passa por um pré-tratamento. O refino primário se dá em fornos elétricos ou em convertedores (o LD como exemplo). É no refino primário que a carga metálica se transforma em aço através da injeção de oxigênio ao banho. A carga pode ser composta por uma mistura de sucata e ferro-gusa líquido ou, para fornos elétricos, apenas sucata.

Figura 2 - Esquemáticos de um conversor LD (esquerda) e um Forno Elétrico a Arco (direita)



Fonte: <https://images.app.goo.gl/eR1rFHXXzb4F3EZU6> e <https://images.app.goo.gl/wAeAe8i9M8oFYcS4A>
Acesso em: 27 set. 2020.

3.1.2 Refino Secundário

Após o refino primário inicia-se o refino secundário. Seu início se dá no momento do vazamento do aço dos fornos primários para a panela. Primariamente as únicas operações de refino secundário eram a desoxidação do aço seguida de algumas pequenas adições de ferroligas. Estas operações eram realizadas diretamente na panela. Com o passar dos anos várias técnicas e equipamentos foram desenvolvidos afim de proporcionar um aço de melhor qualidade a um custo e tempo de processo relativamente menor.

Os principais objetivos desta etapa são: Redução do tempo de elaboração do aço, maior flexibilidade operacional, controle da temperatura do aço, ajuste da composição química do aço, aumento do grau de limpidez do aço e controle da microestrutura/macroestrutura das peças solidificadas. Para atingir estes objetivos foram desenvolvidos vários processos e equipamentos dos quais se destacam: o forno panela, desgaseificadores à vácuo, aquecimento químico e a refusão de peças solidificadas (RIZZO, 2006).

Figura 3 – Alguns equipamentos utilizados no refino secundário. Da esq. Para a direita: Forno Panela, Desgaseificador à Vácuo e Desgaseificador por Recirculação.



Fonte:1. <https://images.app.goo.gl/AgL3nkPuZE5PVsMx9> ; 2. <https://images.app.goo.gl/oTo5BtpF3LEyAQg68> ; 3. <https://images.app.goo.gl/4smodC8CrDJvbD326> . Acesso em: 3 out. 2020.

3.1.3 Lingotamento

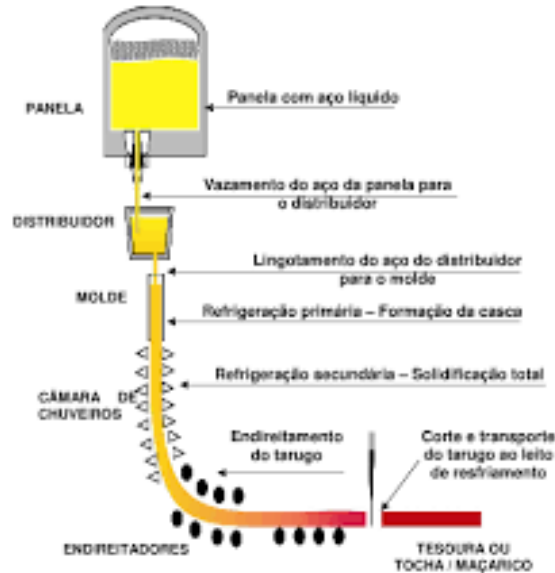
A última etapa do processo produtivo do aço é a solidificação do aço líquido proveniente do refino secundário. Esta etapa recebe o nome de lingotamento.

Por muito tempo o aço foi solidificado a bateladas em lingotes de vários tamanhos e formatos que depois seriam conformados mecanicamente por processos diversos. Este caiu em desuso e foi sendo gradativamente substituído pelo que hoje é conhecido como lingotamento contínuo. Este novo processo trouxe uma grande melhora na produtividade e qualidade, além de reduzir as perdas metálicas.

No processo de lingotamento contínuo, tal qual o nome diz, o aço é solidificado de forma contínua em um molde refrigerado, podendo assumir diferentes formas, tais como tarugos e placas, de diferentes comprimentos e espessuras. O aço é transferido da panela para um recipiente chamado distribuidor através de um sistema de válvulas-gaveta que se encontram no fundo da panela. O distribuidor as funções do distribuidor são: ajudar na remoção de inclusões de óxido do aço líquido; permitir um fluxo contínuo de aço líquido para o molde durante as trocas de panela; manter uma altura de metal única, mantendo o fluxo de aço para o molde constante; gerar padrões de fluxo mais estáveis para o(s) molde(s). No molde se inicia solidificação do aço que continua quando ele entra na câmara de resfriamento. Após a passagem pela câmara de resfriamento, o aço já solidificado é cortado no comprimento desejado.

A adesão ao processo se deve à economia de energia e a redução das complexidades envolvidas no lingotamento convencional sem perder a qualidade do aço produzido.

Figura 4 – Esquemático de uma máquina de lingotamento contínuo



Fonte: <https://images.app.goo.gl/NTFxZ5V8rZPzREMt7> . Acesso em: 14 out. 2020.

3.2 Equilíbrios Seleccionados da Etapa de Refino Primário

Nesta seção abordaremos as reações de equilíbrio seleccionadas presentes na etapa de refino primário do aço. Ressalta-se que no processo de refino do aço não ocorre apenas a reação em estudo, mas ocorrem outras simultaneamente à reação em estudo durante esta etapa do refino do aço e o efeito desta interação não é objeto de estudo do trabalho. A cinética das reações também não será objeto de estudo deste trabalho, apenas os aspectos termodinâmicos.

3.2.1 Solubilidade do Oxigênio no Aço

Ao final do refino existe uma certa quantidade de oxigênio dissolvido no aço. Esta solubilidade é dependente da temperatura. A equação 1 representa a dissolução do oxigênio no aço, onde [O] representa o oxigênio dissolvido no aço na forma atômica:



A constante de equilíbrio da reação acima pode ser calculada através da equação 2:

$$K_O = \left(\frac{h_O}{p_{O_2}^{1/2}} \right)_{equilib.} \quad (2)$$

onde K_O é a constante de equilíbrio da reação 1, p_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio da fase gasosa em atmosferas, e h_O é a atividade do oxigênio dissolvido no aço em 1% da porcentagem em peso¹ no estado padrão.

Pode-se relacionar K_O com a temperatura, em Kelvin, da seguinte forma:

$$\log K_O = -\frac{6120}{T} + 0,15 \quad (3)$$

Como:

$$h_O = [f_O][W_O] \quad (4)$$

Onde W_O é a concentração do oxigênio dissolvido em porcentagem em peso, f_O é o coeficiente de atividade do oxigênio dissolvido no aço em 1% da porcentagem em peso no estado padrão e o valor 0,17 na eq. 5 é o coeficiente de interação. No ferro puro, tem-se:

$$\log f_O = 0,17[W_O] \quad (5)$$

Estas equações nos permitem calcular a quantidade de W_O no ferro líquido em qualquer valor de p_{O_2} em que o equilíbrio ocorrerá. W_O pode ser lido como a solubilidade do [O] na p_{O_2} .

O oxigênio tende a formar óxidos com o Fe, tendo início quando se atinge o equilíbrio.

Para a reação $FeO_{(l)} = Fe_{(l)} + [O]$,

$$\log K_{Fe} = -\frac{6150}{T} + 2,604 = \left(\frac{h_O \cdot a_{Fe}}{a_{FeO}} \right)_{equilib.} \quad (6)$$

Sendo a_{Fe} e a_{FeO} as atividades Raoultianas do Fe na fase metálica e de FeO na fase oxidada respectivamente.

¹ Foi introduzida a referência 1% em peso, definida de tal forma que a atividade do componente i, simbolizada por h_i , tenda à sua porcentagem em peso i%, quando esta tende a zero. Logo, por definição, $h_i \rightarrow \%i$ quando $\%i \rightarrow 0$, mas para uma solução qualquer $h_i = f_i \cdot \%i$, onde f_i é o coeficiente de atividade.

Baseados os trabalhos de C.R. Taylor e J. Chipman, o *Steelmaking Data Sourcebook* (1988) recomenda a utilização da equação 7 para o cálculo do percentual em massa de oxigênio dissolvido no aço.

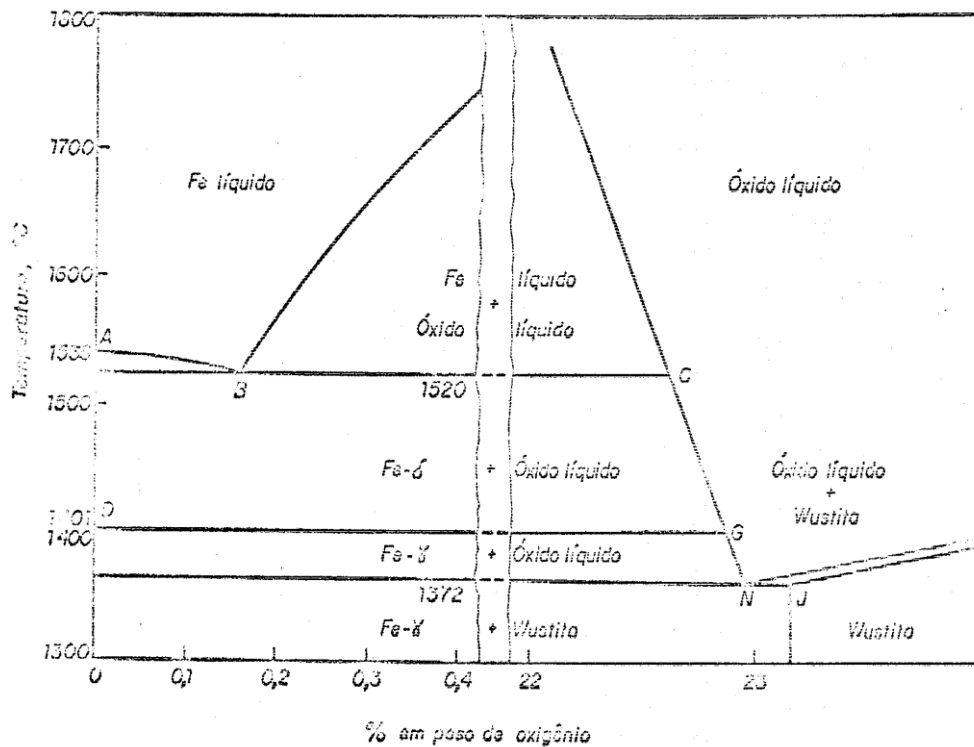
$$\log W_o = -\frac{6320}{T} + 2,734 \quad (7)$$

Turkdogan (2010) sugere utilização da seguinte equação para o cálculo do percentual em massa do oxigênio dissolvido no aço:

$$\log W_o = -\frac{6380}{T} + 2,765 \quad (8)$$

Na Fig. 5 é possível observar que, para uma temperatura de 1600°C o percentual de oxigênio dissolvido no aço é de aproximadamente 0,23%. Este é o percentual máximo de O dissolvido no aço nesta temperatura, todo oxigênio adicionado após atingir esse valor formará FeO.

Figura 5 – Detalhe do Diagrama de Fases Fe-O



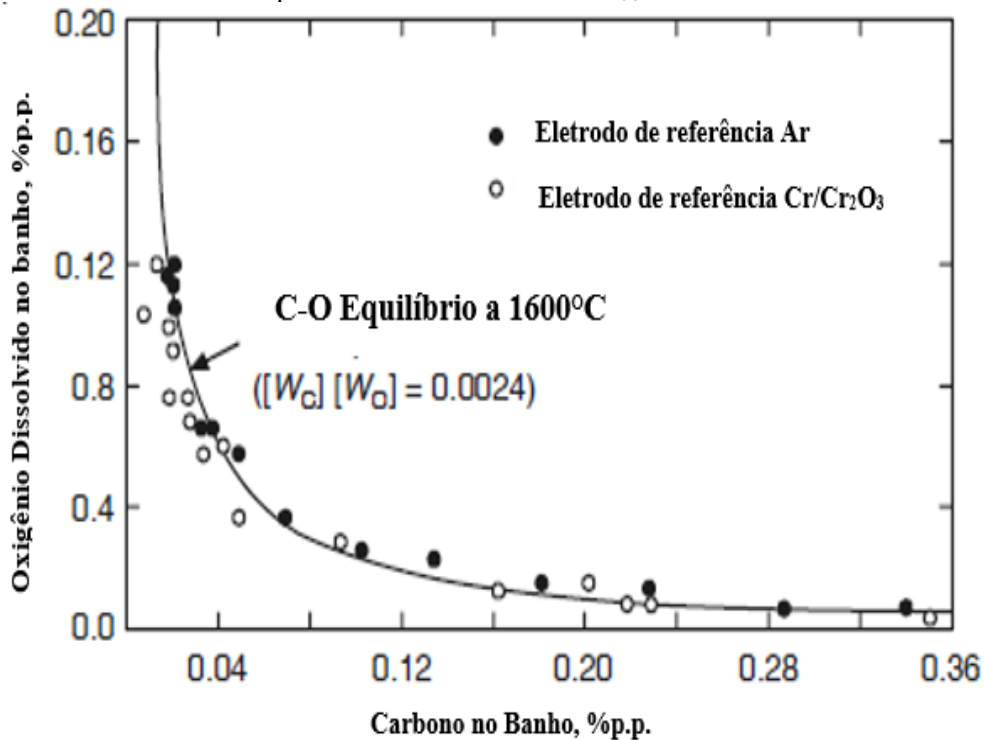
Fonte: Adaptado de Lúcio (1981)

3.2.2 Descarburização

Para Kawai e Mori (Steelmaking Data Sourcebook, 1988) as reações envolvendo o sistema Fe-C-O são as mais importantes e fundamentais na produção do aço. Assim sendo, estudar as relações do equilíbrio é de suma importância para o aciarista.

O Carbono dissolvido no aço reage com o oxigênio dissolvido no aço através da equação 9, mas também pode reagir com FeO e MnO presentes no banho. Na Fig. 6 pode-se observar o percentual em massa de oxigênio dissolvido no aço em função do percentual em massa do carbono presente no banho a 1600°C.

Figura 6- Percentual em massa de oxigênio dissolvido no aço em função do percentual em massa do carbono presente no banho a 1600°C e $P_{CO} = 1 \text{ atm}$.



Fonte: Adaptado de Ghosh (2001)



Pode-se relacionar a constante de equilíbrio com as atividades de C e O; e a pressão parcial de CO através da equação 10 e sua dependência com a temperatura através da equação 11.

$$K_{CO} = \left\{ \frac{p_{CO}}{[h_C][h_O]} \right\}_{eq.} \quad (10)$$

$$\log K_{CO} = \frac{1160}{T} + 2,003 \quad (11)$$

Ghosh (2008) sugere que se assumira $h_c = W_c$ e $h_o = W_o$, pois estudos mostram que desta forma o erro é pequeno.

Para a reação do C com o FeO, assume-se a seguinte reação:



Para esta reação a constante de equilíbrio será:

$$K_{FC} = \left\{ \frac{[a_{Fe}] \cdot p_{CO}}{[h_C](a_{FeO})} \right\}_{eq.} = \left\{ \frac{p_{CO}}{[W_C](a_{FeO})} \right\}_{eq.} \quad (13)$$

$$\log K_{FC} = -\frac{4990}{T} + 4,607 \quad (14)$$

E, finalmente, para a reação do C com o MnO:



$$K_{MC} = \left\{ \frac{[W_{Mn}] \cdot p_{CO}}{[W_C](a_{MnO})} \right\}_{eq.} \quad (16)$$

$$\log K_{MC} = -\frac{13182}{T} + 8,574 \quad (17)$$

Ghosh (2008) também sugere a relação $\frac{[W_{Mn}]}{(W_{MnO})}$, ao assumir $\gamma_{MnO} = 2.05$ para simplificação, conforme a equação 18.

$$\frac{[W_{Mn}]}{(W_{MnO})} = 0,4[W_C] \text{ a } 1600^\circ C \quad (18)$$

3.3 Equilíbrios Seleccionados da Etapa de Refino Secundário

Nesta seção abordaremos as reações de equilíbrio seleccionadas presentes na etapa de refino secundário do aço. Ressalta-se novamente que no processo de refino do aço não ocorre apenas a reação em estudo, mas ocorrem outras simultaneamente à reação em estudo durante esta etapa do refino do aço e o efeito desta interação não é objeto de estudo do trabalho. A cinética das reações também não será objeto de estudo deste trabalho, apenas os aspectos termodinâmicos.

3.3.1 Descarburização no vácuo

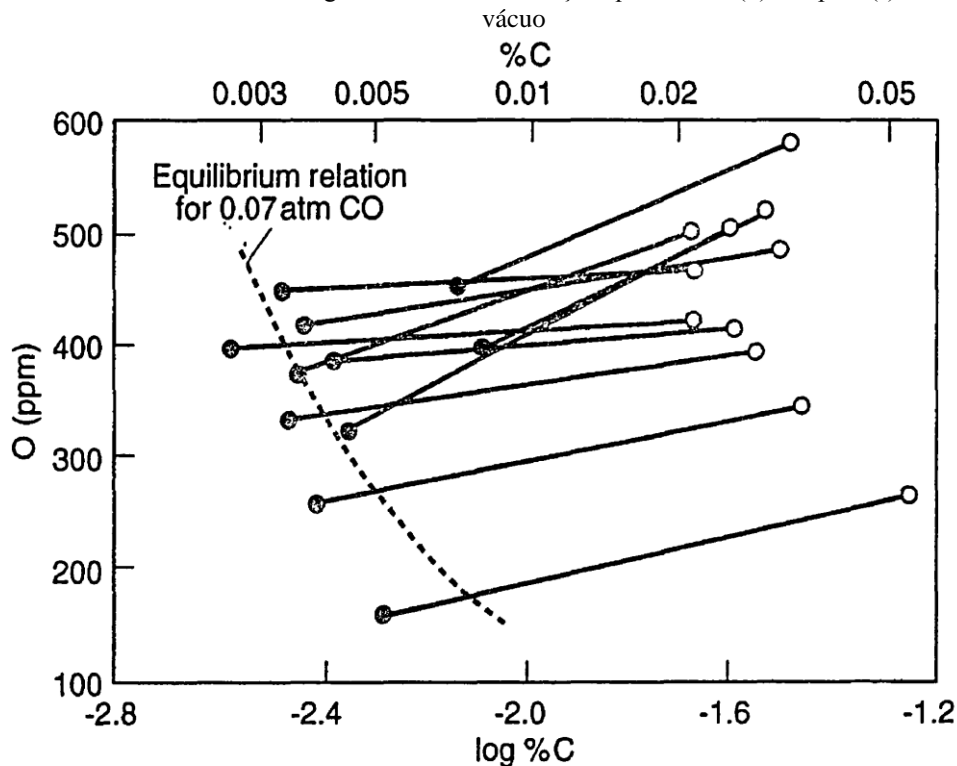
Aços que contêm baixíssimos teores de carbono, os chamados ultrabaixo carbono, são produzidos sob vácuo (pressões abaixo de 1mbar). A equação 9 também pode ser usada para descrever a descarburização no vácuo.

As baixas pressões do gás CO reduzem os valores da h . Em concentrações muito baixas, h pode ser expressa como concentração em ppm ou porcentagem peso. A relação de equilíbrio pode ser expressa pela equação 10 e a dependência com a temperatura em porcentagem mássica através da equação 11. Ghosh (2008) propõe a equação 19 para o cálculo do equilíbrio em parte por milhão.

$$\log K_{CO} = -\frac{1160}{T} + 6 \quad (19)$$

A Fig. 7 mostra o percentual antes e depois de um tratamento à vácuo.

Figura 7– Percentual de carbono e oxigênio dissolvidos no aço líquido antes (o) e depois (•) de um tratamento à vácuo



Fonte: Turkdogan (2010)

3.3.2 Desoxidação

O refino do aço ocorre através da oxidação seletiva de impurezas presentes no ferro gusa, principalmente o redutor do minério de ferro (carbono). Ao fim do refino, quando se atinge níveis desejados para os vários elementos presentes no banho metálico, parte do ferro se encontra oxidada, contendo oxigênio dissolvido no ferro.

Segundo (Lúcio,1981) a operação de desoxidação tem por objetivo principal eliminar total ou parcialmente o oxigênio dissolvido no banho, dependendo da estrutura que se pretende obter para o aço. A desoxidação é possível através da adição ao banho de um elemento que forme um óxido mais estável e com melhor solubilidade que aquele que retém o oxigênio no banho nas condições de temperatura, pressão e composição em que o sistema se encontra.

O produto da desoxidação é um óxido e este deve ser removido antes da solidificação, afim de evitar a formação de inclusões não-metálicas em níveis prejudiciais ao aço que se deseja produzir.

Os principais desoxidantes utilizados em aciarias são o alumínio, o silício, o manganês e combinações entre eles.

3.3.2.1 Desoxidação por Alumínio

Para a desoxidação por Al, sendo a alumina (Al_2O_3) pura o produto da reação, utiliza-se a reação de formação de alumina no equilíbrio expressa pela equação 20.



A partir da reação acima é possível obter uma relação com as atividades para constante de equilíbrio K_{Al}

$$K_{Al} = \frac{[h_{Al}]^2 [h_O]^3}{a_{Al_2O_3}} \quad (22)$$

A equação 23 mostra a dependência de K_{Al} com a temperatura.

$$\log K_{Al} = -\frac{64000}{T} + 20,57 \quad (23)$$

3.3.2.2 Desoxidação por Silício

A reação de oxidação do Si pode ser expressa pela equação 24



Assim, sua constante de equilíbrio pode ser relacionada com as atividades pela equação 25 e com a temperatura pela equação 26

$$K_{Si} = \left(\frac{a_{SiO_2}}{[h_{Si}][h_O]^2} \right)_{equilib.} = \left(\frac{a_{SiO_2}}{[W_{Si}][W_O]^2} \right)_{equilib.} \quad (25)$$

$$\log K_{Si} = \frac{30110}{T} - 11,4 \quad (26)$$

3.3.2.3 Desoxidação por Manganês

Considerando a equação 27 no equilíbrio, pode-se relacionar as atividades com a constante de equilíbrio conforme a equação 28



$$K_{Mn} = \left(\frac{a_{MnO}}{[h_{Mn}][h_O]} \right)_{equilib.} \quad (28)$$

A equação 29 mostra a dependência de K_{Mn} com a temperatura T (em Kelvins):

$$\log K_{Mn} = -\frac{11070}{T} + 4,536 \quad (29)$$

A desoxidação por Mn produz uma solução, que pode ser sólida ou líquida, composta de FeO e MnO de composição variável. Partindo-se das equações 31 e 32, Ghosh (2001) desenvolveu uma relação (equação 33) entre a porcentagem em peso de oxigênio [%O] e a porcentagem em peso de manganês para um aço numa temperatura de 1600°C (1873 K) e considerando a solução MnO-FeO no estado sólido.



$$K_{Mn-Fe} = \left(\frac{h_{Mn} \cdot a_{FeO}}{a_{MnO} \cdot a_{Fe}} \right)_{equilib.} \quad (31)$$

$$\log K_{Mn-Fe} = -\frac{6980}{T} + 2,91 \quad (32)$$

$$[\%O] = -\frac{0,041}{[\%Mn] + 0,15} \quad (33)$$

3.3.3 Solubilidade do Nitrogênio no Ferro Líquido

No trabalho de Burja (2019) a equação de dissolução do nitrogênio no ferro líquido é representada pela equação 37 e a constante de equilíbrio pela equação 38. Para uma pressão de nitrogênio de 1 atm a solubilidade do nitrogênio no ferro pode ser obtida pela equação 39, determinada por H.Wada et al. O *Steelmaking Data Sourcebook* (1988) recomenda a utilização da equação 40 para cálculo da constante de equilíbrio em relação à sua dependência com temperatura.

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} = [N] \quad (37)$$

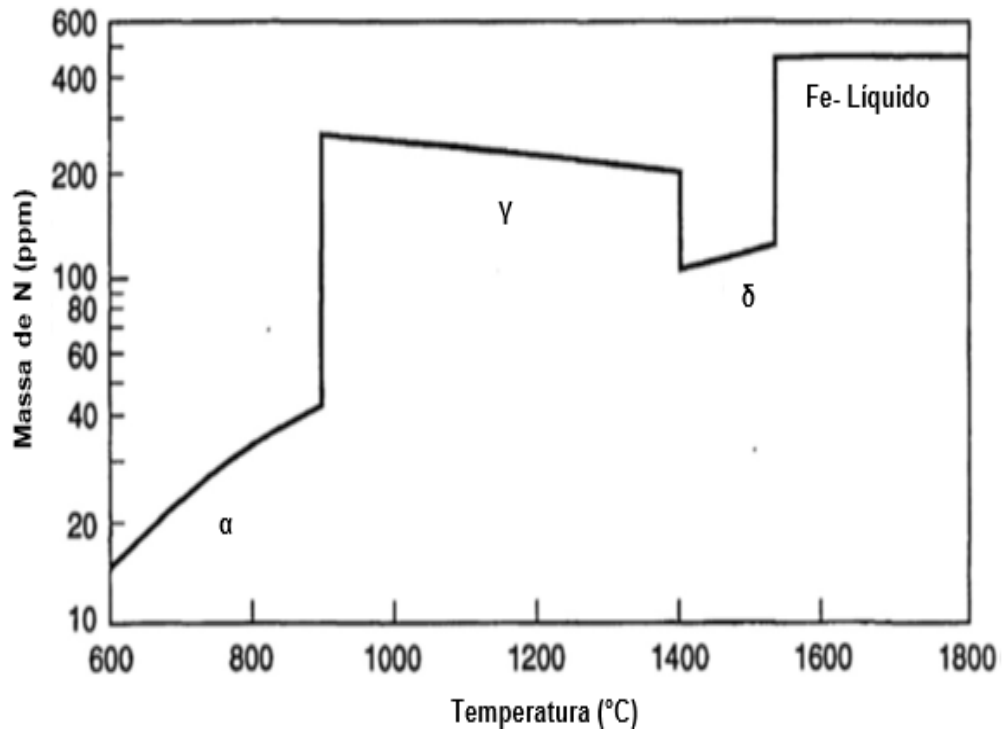
$$K_N = \frac{[W_N] \cdot f_N}{(p_{N_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (38)$$

$$\log K_N = -\frac{430}{T} - 1.125 \quad (39)$$

$$\log K_N = -\frac{518}{T} - 1.063 \quad (40)$$

A Fig. 8 mostra a solubilidade do nitrogênio em ferro puro a 1atm de pressão de nitrogênio em função da temperatura. Nela pode-se observar que a solubilidade no ferro líquido (cerca de 600 ppm) é bem maior que no ferro α (cerca de 15 ppm).

Figura 8- Solubilidade do nitrogênio em ferro puro a 1atm de pressão de nitrogênio



Fonte: Adaptado de Burja (2019)

3.4 Equilíbrios Seleccionados da Etapa de Solidificação

Nesta seção abordaremos as reações de equilíbrio selecionadas presentes na etapa de solidificação do aço. Ressalta-se novamente que no processo de solidificação do aço não ocorre apenas a reação em estudo, mas ocorrem outras simultaneamente à reação em estudo durante esta etapa do refino do aço e o efeito desta interação não é objeto de estudo do trabalho. A cinética das reações também não será objeto de estudo deste trabalho, apenas os aspectos termodinâmicos.

3.4.1 Precipitação de Nitretos

Em grande parte dos graus de aço produzidos, os e nitretos não se formam no aço líquido. Alumínio, nióbio, titânio, vanádio, zircônio e boro formam inclusões de nitreto nos aços. Eles precipitam durante a solidificação do aço ao longo dos contornos de grão austeníticos.

Representando o nitreto e o carbeto por XY_n , Turkdogan (2010), propõe a seguinte reação:



Onde Y representa o nitrogênio e X o elemento de liga presente no aço. O estado isotérmico de equilíbrio é representado pelo produto de solubilidade, conforme a equação 35. A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é tal qual a equação 36

$$K = [\%X][\%Y]^n \quad (35)$$

$$\log K = -\frac{A}{T} + B \quad (36)$$

Assim, quando o produto $[\%X][\%Y]^n$ for maior que o produto da solubilidade no equilíbrio, o nitreto precipitará.

3.4.1.1 Nitreto de Alumínio

Nitretos de alumínio precipitam partículas de fase secundária nos contornos de grão em aços desoxidados ao Al. Estes precipitados impedem o crescimento de grão durante um tratamento térmico (Burja, 2019). Estes precipitados podem ocorrer devido ao enriquecimento do soluto na fase líquida durante a solidificação e induzir fratura intergranular.

O Steelmaking Data Sourcebook (1988) recomenda as equações 42 e 43 para o equilíbrio da reação representada pela equação 41.



$$K_{AlN} = a_{Al} \cdot a_N \quad (42)$$

$$\log K_{AlN} = -\frac{12900}{T} + 5,92 \quad (43)$$

3.4.1.2 Nitreto de Titânio

O nitreto de titânio (TiN) pode provocar corrosão local em aços inoxidáveis. A formação de inclusões sólidas de TiN pode provocar o entupimento das válvulas tampão no lingotamento contínuo. Estas inclusões também reduzem a ductilidade do aço e podem servir como iniciadores e propagadores de trinca, devido à sua morfologia favorecer a concentração de tensão.

O *Steelmaking Data Sourcebook* (1988) recomenda as equações 45 e 46 para o equilíbrio da reação representada pela equação 44.

$$TiN_{(s)} = [Ti] + [N] \quad (44)$$

$$K_{TiN} = a_{Ti} \cdot a_N \quad (45)$$

$$\log K_{TiN} = -\frac{19800}{T} + 7,78 \quad (46)$$

3.5 Termodinâmica Computacional

A termodinâmica é capaz de realizar previsões sobre o comportamento de sistemas utilizando medidas experimentais macroscópicas (Costa e Silva, 2011). Através da observação experimental foi possível elaborar um conjunto de leis, definições e relações que estruturam a termodinâmica.

Na termodinâmica clássica o principal objetivo é a determinação do estado de equilíbrio termodinâmico. Este estado é a situação limite para a qual um sistema tende a convergir de forma espontânea, a partir de uma determinada situação inicial. Se esta tendência inexistente, é porque o estado inicial já é o próprio equilíbrio (Heck, 2007).

O projeto e controle dos processos de uma aciaria dependem do conhecimento do estado de equilíbrio termodinâmico dos sistemas em questão. A complexidade destes problemas é um limitante à possibilidade de solução por métodos simples (Costa e Silva, 2006).

As soluções metálicas possuem um desvio significativo do comportamento ideal, o que torna o tratamento termodinâmico destas soluções um tanto quanto complexo. Uma metodologia utilizada para simplificar os cálculos foi a utilização de tabelas com valores que dependessem linearmente da temperatura e composição química.

Outro problema cuja abordagem termodinâmica é difícil são as misturas de óxidos. A dificuldade de se obter informações quanto à estrutura das escórias e das misturas de óxidos, limita a capacidade de se prever o comportamento dos óxidos presentes em escórias, refratários ou inclusões não-metálicas, salvo em situações mais simples. Uma metodologia alternativa para contornar tais dificuldades é a utilização de fórmulas empíricas e a consulta a diagramas de fase.

A percepção de que a determinação do estado de equilíbrio em sistemas com diversos componentes e várias fases, com a precisão necessária para ser útil ao aciarista, não é prática com o emprego dos métodos descritos acima, aliada a disponibilidade de computadores e

calculadoras a partir da década de 1970, levou ao desenvolvimento da chamada “termodinâmica computacional” (Costa e Silva, 2006).

Segundo Costa e Silva (2006) ao aciarista (ou metalurgista) moderno, é suficiente conhecer: (a) a estrutura da termodinâmica computacional, (b) o que significa “o mínimo da energia livre de Gibbs” e (c) como esta condição de equilíbrio se reflete no equilíbrio entre fases. Além disso, é importante conhecer as limitações da ferramenta utilizada, pois extrapolações além dos limites recomendados podem levar a resultados não confiáveis.

3.5.1 *FactSage*

O aplicativo FactSage é a fusão de dois aplicativos voltados à termodinâmica computacional: FACT-Win e ChemSage. O FactSage é resultado da colaboração entre as instituições THERMFACT/CRCT (Montreal, Canadá) e GTT-Technologies (Aachen, Alemanha), e consiste de uma série de bancos de dados termodinâmicos e módulos de manipulação de dados (Klug, 2007).

O aplicativo possui vários módulos que o usuário pode acessar pelo menu inicial e escolher de acordo com sua necessidade. Destacaremos dois módulos, os quais serão utilizados no presente trabalho: *Equilib* e *Phase Diagram*.

Com o módulo *Equilib* é possível calcular as concentrações das espécies químicas quando compostos ou elementos determinados reagem, ou parcialmente reagem, atingindo o estado de equilíbrio químico. O usuário deve determinar três entradas:

- Definir os reagentes;
- Selecionar as fases de possível existência no equilíbrio;
- Definir as condições finais (temperatura, pressão, ou outras restrições).

O resultado calculado corresponde ao valor mínimo da energia de Gibbs das fases selecionadas e leva em consideração o balanço de massa dos respectivos componentes.

O módulo *Phase Diagram* é uma ferramenta responsável por desenhar e editar diagramas de fase unários, binários, terciários e seções de diagramas de fases multicomponentes, onde os eixos podem ser combinações de temperatura, pressão, volume, composição, atividade, potencial químico, etc.

Neste trabalho será utilizado o FactSageEdu 8.0, uma demonstração gratuita de demonstração do FactSage.

3.5.2 *FactSageEdu*

O *FactSageEdu* é uma versão de demonstração gratuita do *FactSage* ideal para o ensino da termodinâmica em universidades e para quem está interessado em aprender como o *FactSage* funciona.

Possui algumas restrições nos aplicativos e na base de dados, das quais se destacam:

- Apenas 3 elementos podem ser adicionados nos aplicativos *Reaction*, *EpH*, *Predom*, *Equilib* e *Phase Diagram*.
- *Equilib* e *Phase Diagram* não podem ser executados simultaneamente;
- Não é permitido importar arquivos *ChemSage* (*.dat, *.cst);
- Não há acesso ao aplicativo *Macro Processing*;
- Apenas as bases de dados *FactPS*, *FToxid*, *FTsalt*, *FTmisc*, *FThall*, *FTOxCN*, *FTfrtz*, *FThelg*, *FTpulp*, *FTlite*, *FTdemo*, *ELEM* e *BINS* estão disponíveis.
- Devida às restrições de elementos, o acesso aos aplicativos *OptiSage*, *Results* e *Viscosity* está indisponível.

As informações completas sobre as bases de dados podem ser acessadas na página

<http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/> .

4 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no presente trabalho. Consistirá na realização de cálculos estequiométricos de reações selecionadas, fundamentados nas relações propostas pela aqui chamada termodinâmica clássica. Os resultados obtidos servirão de base comparativa aos resultados obtidos na simulação das mesmas reações no *software* de termodinâmica computacional.

4.1 Termodinâmica Clássica

Com o auxílio do *software* Microsoft Excel™ 2016 e do *software* QtiPlot™ versão demonstração foram realizados os cálculos estequiométricos, através dos quais se construiu as tabelas e os gráficos apresentados na seção 5.

4.1.1 Solubilidade do oxigênio no ferro líquido

Para o cálculo da solubilidade do oxigênio no ferro líquido foram utilizadas as eq.7 e eq. 8 numa faixa de temperatura variando entre 1550 a 1700 °C.

4.1.2 Descarburação

O cálculo da constante de equilíbrio da reação de descarburação foi feito utilizando a eq. 11 e o teor de oxigênio em porcentagem mássica através da eq.10 na temperatura de 1600°C. O teor de carbono foi fixado entre os valores 0,005 e 0,26%. A pressão utilizada foi de 1 atm.

4.1.3 Descarburação no vácuo

O cálculo da constante de equilíbrio da reação de descarburação foi feito utilizando a eq. 19 e o teor de oxigênio em porcentagem mássica através da eq.22 numa temperatura de 1600°C. O teor de carbono foi fixado entre os valores 5 e 800 ppm. A pressão utilizada foi de 0,01 atm.

4.1.4 Desoxidação por alumínio

O cálculo da constante de equilíbrio da reação de desoxidação por alumínio foi realizado utilizando a eq. 23 e o teor de oxigênio em porcentagem mássica através da eq.22 numa temperatura de 1600°C. O teor de alumínio foi fixado entre os valores 0,01 e 0,2%. A pressão utilizada foi de 1 atm.

4.1.5 Desoxidação por silício

O cálculo da constante de equilíbrio da reação de desoxidação por silício foi feito utilizando a eq. 26 e o teor de oxigênio em porcentagem mássica através da eq.25 numa temperatura de 1600°C. O teor de silício foi fixado entre os valores 0,01 e 1%. A pressão utilizada foi de 1 atm.

4.1.6 Desoxidação por manganês

O cálculo do teor de oxigênio no equilíbrio da reação de desoxidação por manganês foi feito utilizando a eq. 33 numa temperatura de 1600°C. O teor de manganês foi fixado entre os valores 0,01 e 2%. A pressão utilizada foi de 1 atm.

4.1.7 Solubilidade do nitrogênio

Para o cálculo da solubilidade do nitrogênio no ferro líquido foram utilizadas as eq.40 e eq.39 para o cálculo da constante de equilíbrio. A eq. 38 foi utilizada para calcular o teor de nitrogênio em porcentagem mássica numa faixa de temperatura variando entre 1500 a 1800 °C na pressão de 1atm. Foram também realizados cálculos variando a pressão entre 0,001 e 1atm na temperatura de 1600 °C.

4.1.8 Precipitação do nitreto de alumínio

O cálculo da constante de equilíbrio da reação de precipitação do nitreto de alumínio foi feito utilizando a eq. 46 e o teor de oxigênio em porcentagem mássica através da eq.45 numa

temperatura de 1600°C. O teor de alumínio foi fixado entre os valores 0,01 e 1,0%. A pressão utilizada foi de 1 atm.

4.1.9 Precipitação do nitreto de titânio

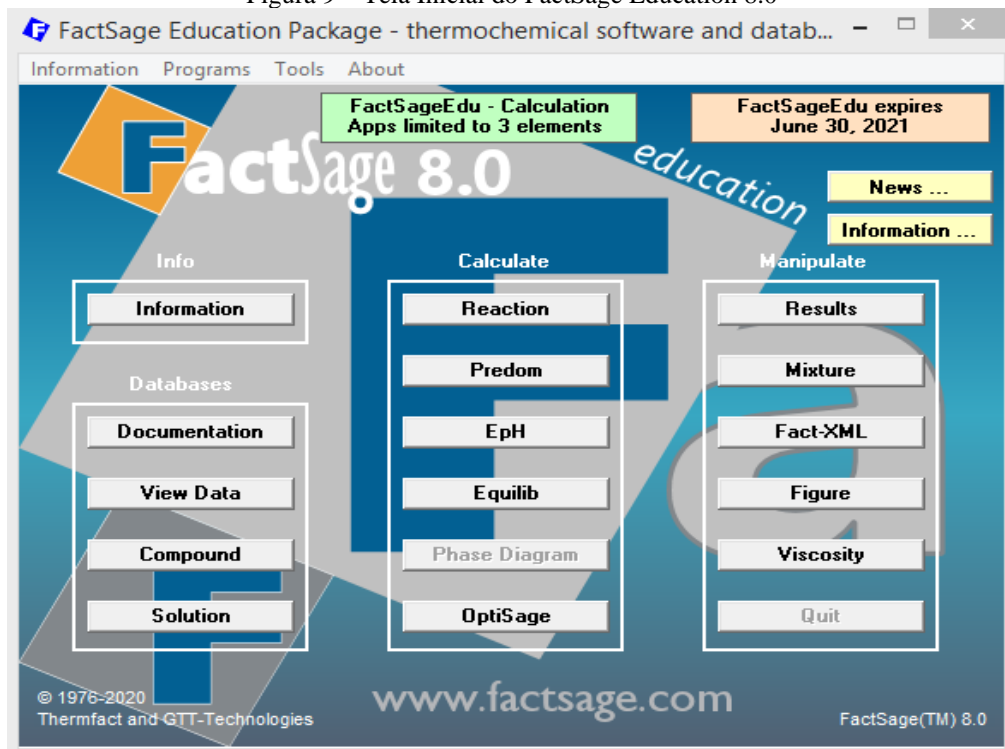
O cálculo da constante de equilíbrio da reação de precipitação do nitreto de titânio foi feito utilizando a eq. 43 e o teor de oxigênio em porcentagem mássica através da eq.42 numa temperatura de 1600°C. O teor de titânio foi fixado entre os valores 0,01 e 1,0%. A pressão utilizada foi de 1 atm.

4.2 Termodinâmica Computacional

Os cálculos apresentados nesta seção foram obtidos através dos módulos *Equilib* e *Phase Diagram*.

A tela inicial pode ser vista na Fig. 9 . Nela é possível acessar os diferentes módulos constituintes do FactSage. Para acessá-los basta clicar no botão com o respectivo nome do módulo.

Figura 9 – Tela Inicial do FactSage Education 8.0



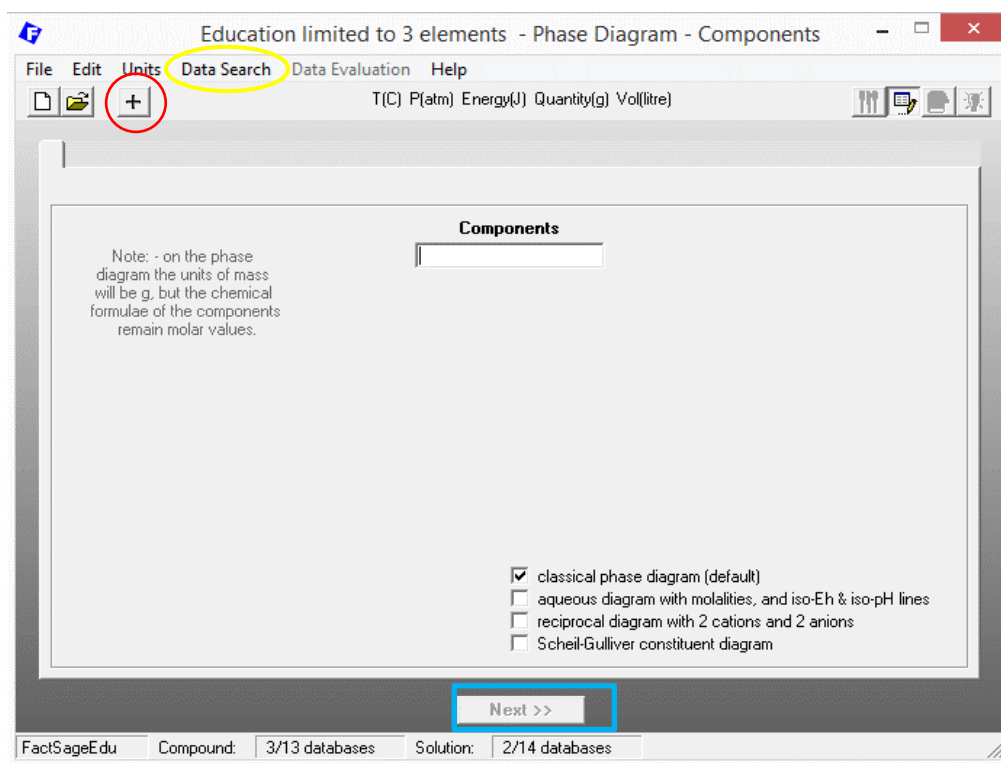
Fonte: Autor (2020)

4.2.1 Módulo Phase Diagram

Ao clicar sobre o botão *Phase Diagram*, abre-se o módulo e sua tela inicial (Fig. 10). Nela é possível adicionar até três elementos para a geração do diagrama. A adição dos elementos pode ser feita ao clicar sobre o ícone “+” no canto superior esquerdo da tela inicial (destaque em vermelho da Fig. 10).

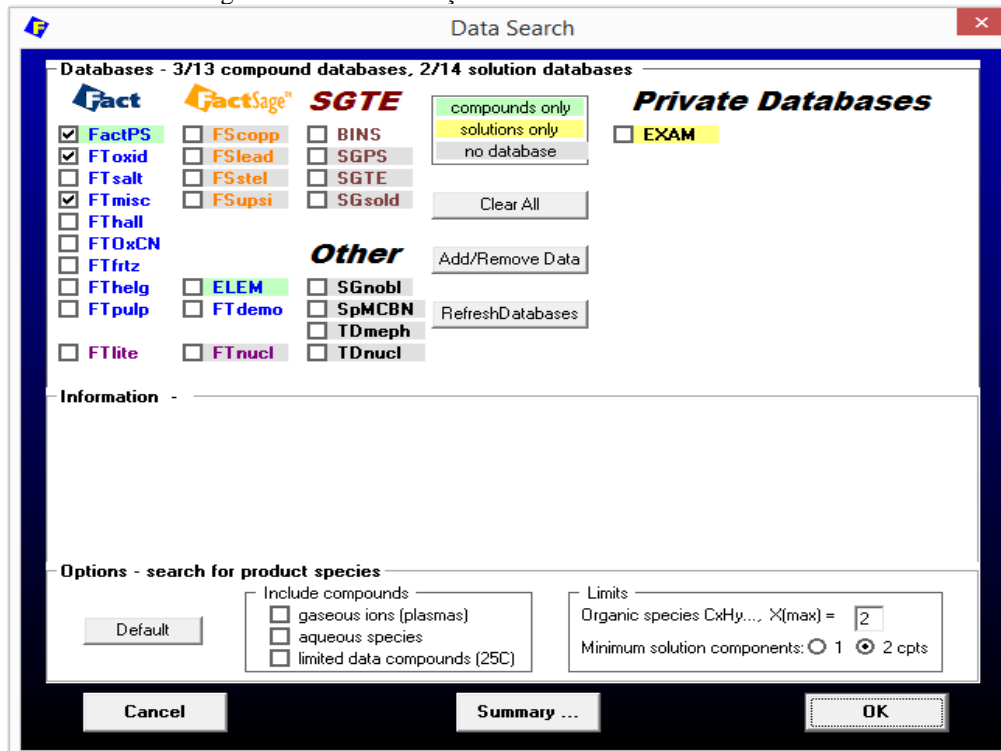
A escolha da base de dados pode ser feita ao clicar em *Data Search* (destaque em amarelo na Fig. 10) no cabeçalho da tela inicial do módulo. A tela contendo as opções de base de dados disponíveis se abrirá (Fig. 11) e será possível escolher as necessárias para a geração dos diagramas em estudo.

Figura 10 - Tela Inicial do módulo Phase Diagram



Fonte: Autor (2020)

Figura 11- Tela de seleção das bases de dados Data Search



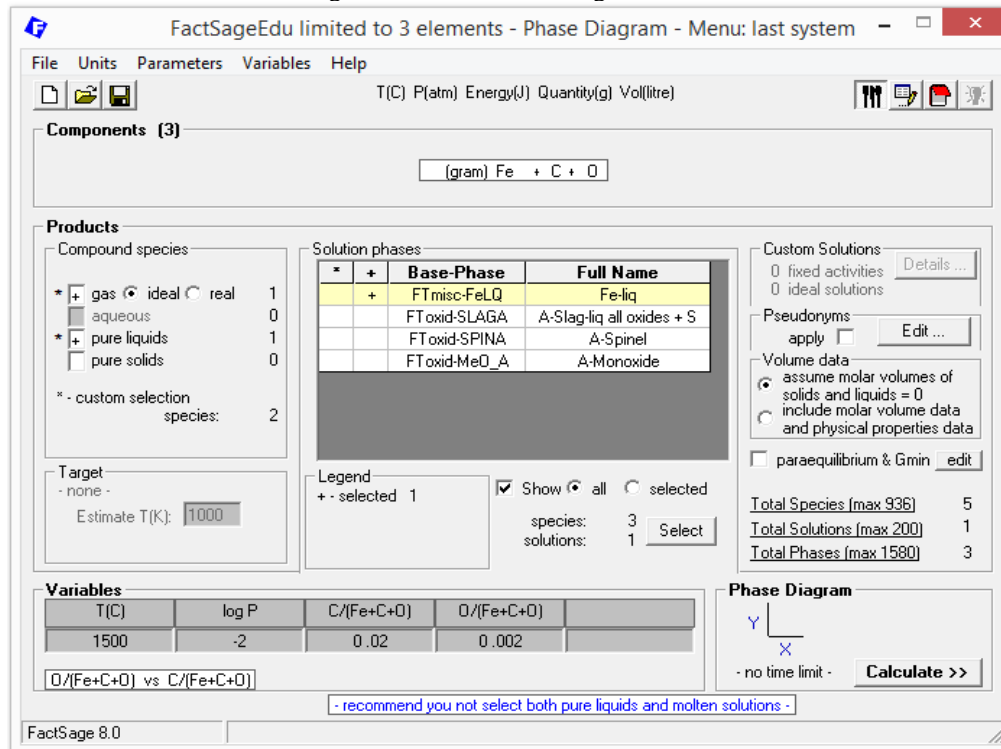
Fonte: Autor (2020)

As bases de dados escolhidas foram:

- FactPS: base de dados de substâncias puras que contém dados de mais de 4927 compostos (substâncias puras);
- FToxid: base de dados de óxidos para escórias, vidros, cerâmicas e refratários;
- FTmisc: contém uma miscelânea base de dados para sulfetos, ligas, etc.

Após a escolha dos elementos e da base de dados a ser utilizada, deve-se clicar sobre o botão *Next* (destaque em azul na Fig. 10). Esta ação abrirá a tela *Phase Diagram Menu* (Fig.12) onde será possível definir as condições de contorno do sistema escolhido e calcular o diagrama.

Figura 12 - Tela Phase Diagram Menu

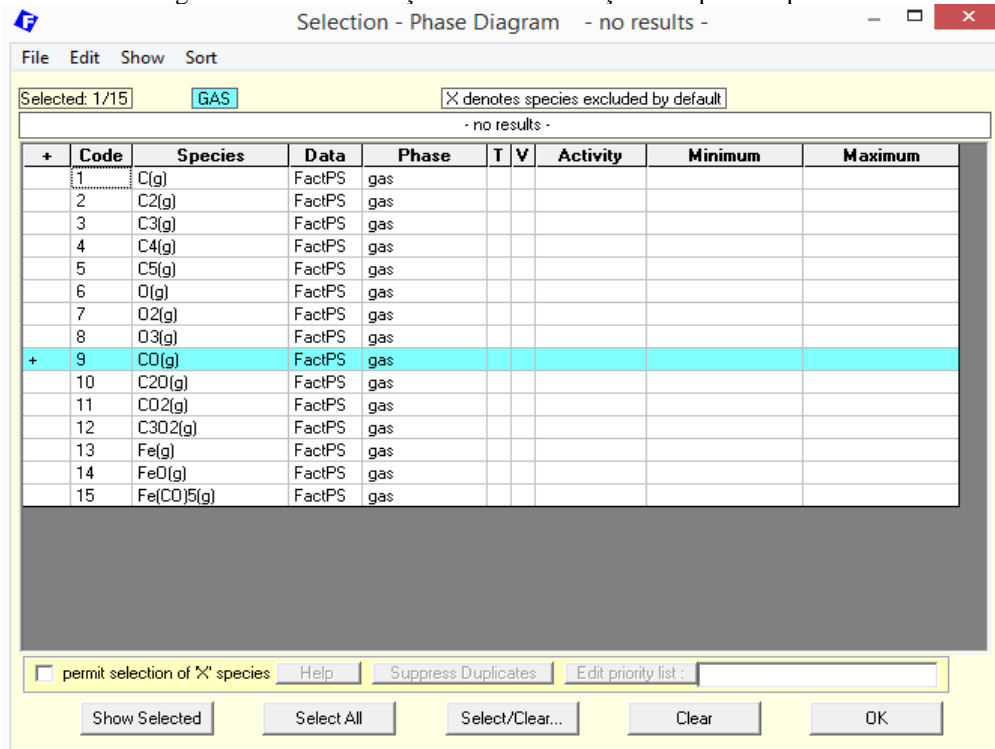


Fonte: Autor (2020)

A seleção das fases que estarão presentes no diagrama é feita no menu *Solution Phases* basta clicar no quadrado em branco do lado esquerdo ao nome da fase (*Base-Phase*) e um símbolo “+” (fase selecionada) ou “I” (fase imiscível) aparecerá.

Na região *Compound species* seleciona-se quais espécies de compostos irão aparecer no diagrama. Ao clicar com o botão esquerdo do mouse no quadrado em branco ao lado esquerdo das opções disponíveis (*gas ideal* ou *real*, *pure liquids*, *pure solids*) todas as espécies correspondentes nestes estados físicos poderão aparecer no diagrama dependendo da condição de contorno escolhida. Clicando com o botão direito um outro menu será aberto onde será possível restringir as espécies, sendo as que contém o símbolo “+” as selecionadas.

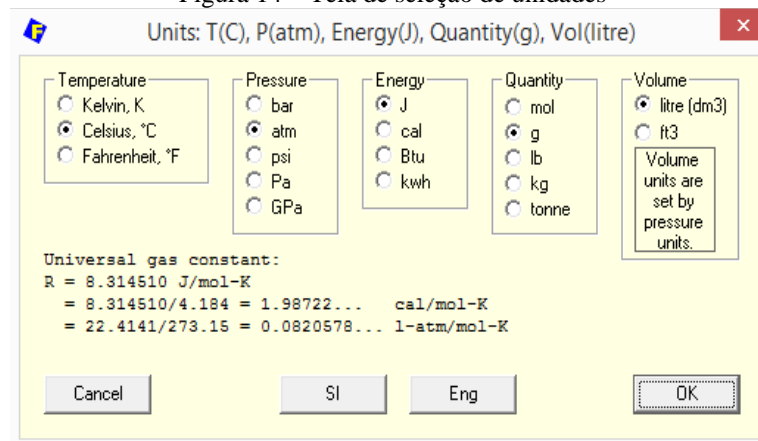
Figura 13– Tela de seleção das fases da seção Compound Species.



Fonte: Autor (2020)

As unidades podem ser configuradas ao selecionar no menu do cabeçalho a opção *Units*. Pode-se configuradas as unidades de pressão, temperatura, massa, energia e volume.

Figura 14 – Tela de seleção de unidades



Fonte: Autor (2020)

As variáveis ou condições de contorno, que serão utilizadas na elaboração do diagrama de fases, são definidas na opção *Variables*, no menu do cabeçalho. Ao clicar, a tela com as opções se abrirá (Fig.15). Pode-se definir o tipo de diagrama, o número de compostos que estarão presentes, a temperatura, a pressão e a quantidade dos compostos. As variáveis definidas serão mostradas no campo *Variables* no *Phase Diagram Menu*.

Figura 15 – Tela da opção Variables

Variables: Fe-C-O composition #2. vs composition #1.

Variables

Y X compositions 2

a b c d log10(a) 0

X,Y steps 11 **Next >>**

T and P

Temperature: T(C) constant 1500

Pressure or Volume: P(atm) constant log P V(litre) -2 log V P = 1.0000E-02

Compositions Quantity(g)

#1. 0 Fe + 1 C + 0 O = X-axis
 1 Fe + 1 C + 1 O = .02 (max)
 0 (min)
 #1 log10(composition)

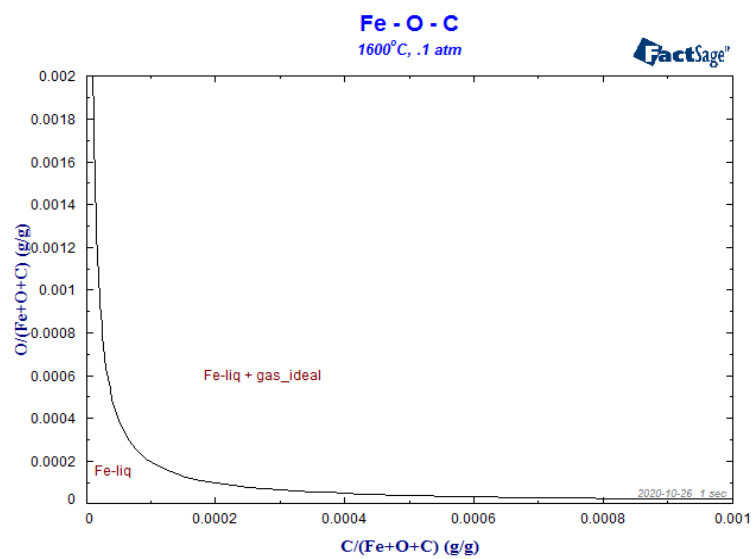
#2. 0 Fe + 0 C + 1 O = Y-axis
 1 Fe + 1 C + 1 O = .002 (max)
 0 (min)
 #2 log10(composition)

Cancel **OK**

Fonte: Autor (2020)

Após a definição das variáveis, clica-se no botão *Calculate* que se encontra no canto inferior direito da tela do *Phase Diagram Menu* e o programa calcula e desenha as curvas do diagrama.

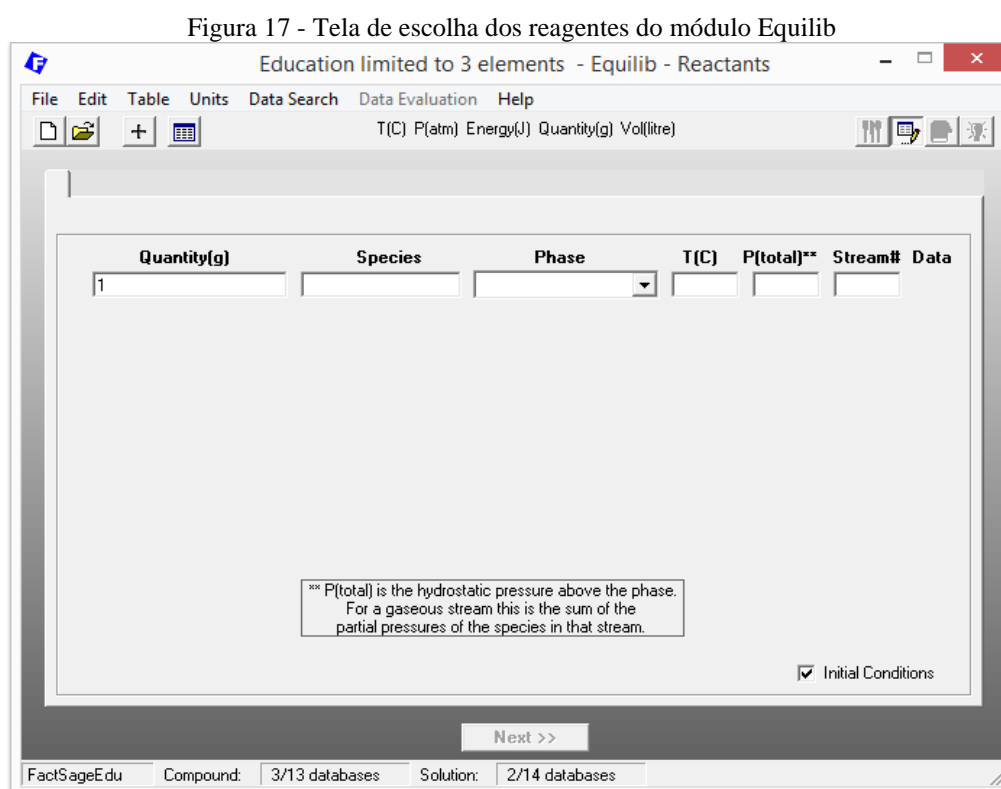
Figura 16 - Exemplo de diagrama gerado após clicar sobre o botão Calculate



Fonte: Autor (2020)

4.2.2 Módulo *Equilib*

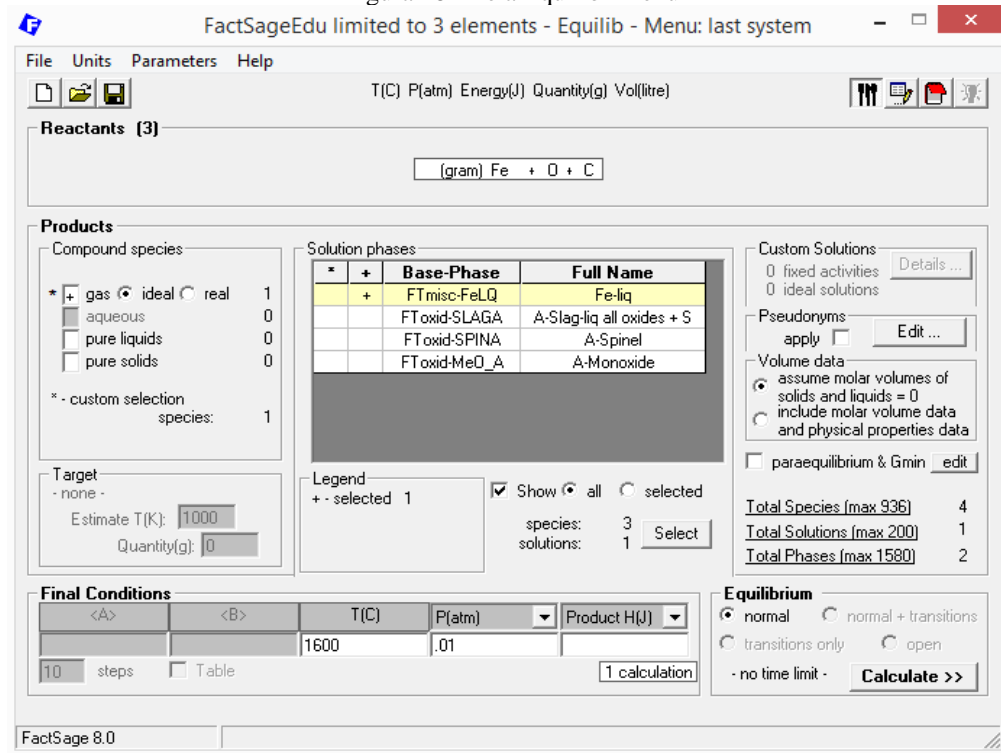
O acesso ao módulo *Equilib* se dá ao clicar sobre seu respectivo botão na tela inicial do FactSage. Após esta ação, o menu *Equilib – Reactants* se abrirá. Nele o usuário deve definir as espécies (limitado a três elementos), a quantidade, a fase, a temperatura e a pressão. O processo de escolha das unidades e base de dados é semelhante ao mencionado na seção 4.2.1. Após inserir os dados, clica-se em “*Next*” para ter acesso ao menu *Equilib*.



Fonte: Autor (2020)

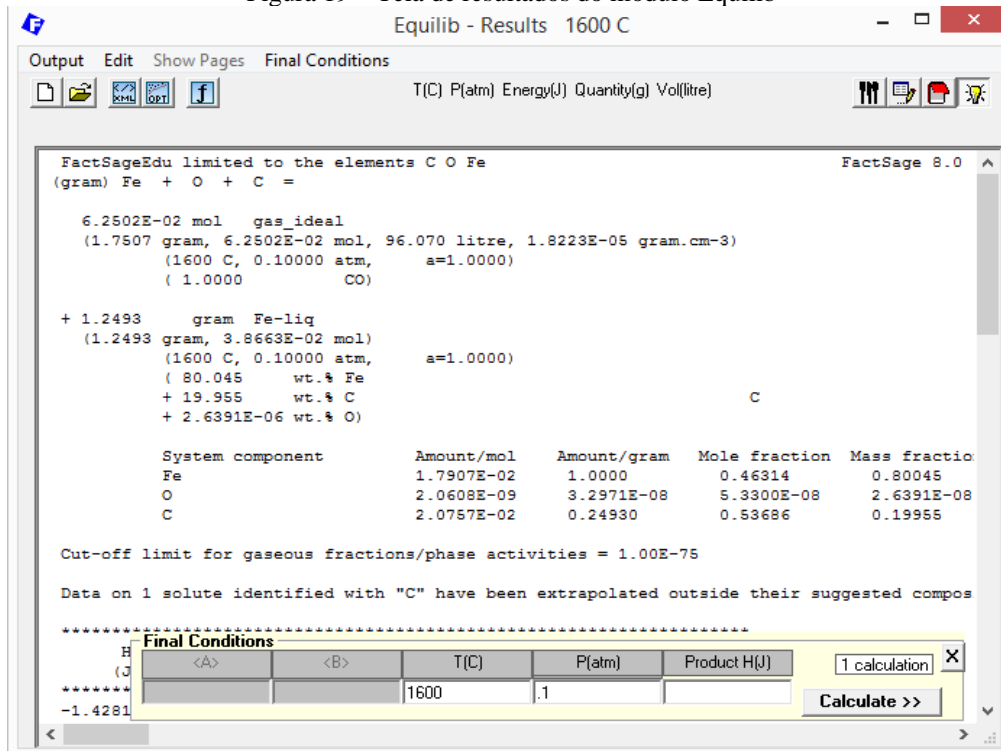
Este menu é semelhante ao *Phase Diagram* e o usuário pode escolher as fases e compostos que serão avaliados, além de definir as condições finais do equilíbrio a ser estudado. Ao clicar em *Calculate* o programa realiza os cálculos e abre uma tela contendo os resultados.

Figura 18 - Tela Equilib- Menu



Fonte: Autor (2020)

Figura 19 – Tela de resultados do módulo Equilib



Fonte: Autor (2020)

4.2.3 Solubilidade do oxigênio no ferro líquido

A simulação do sistema Fe-O para a obtenção da solubilidade do oxigênio no ferro no estado líquido foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando as fases *FTmisc-FeLQ* e *FToxid-SLAGA* foi definido a faixa de temperatura de 1550°C a 1650°C e a de concentração em massa de oxigênio entre 0 a 0,1%, numa pressão de 1 atm. No módulo *Equilib* utilizou-se uma temperatura de 1600°C e pressão de 1 atm.

4.2.4 Descarburação

A simulação da reação de descarburação foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando a fase *FTmisc-FeLQ*, limitando a fase gasosa ao gás CO. Foi definida a temperatura de 1600°C, a concentração em massa de oxigênio entre 0 a 0,2% e a de carbono entre 0 e 2%, numa pressão de 1 atm.

4.2.5 Descarburação no vácuo

A simulação da reação de descarburação foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando a fase *FTmisc-FeLQ*, limitando a fase gasosa ao gás CO. Foi definida a temperatura de 1600°C, a concentração em massa de oxigênio entre 0 a 0,2% e a de carbono entre 0 e 2%, numa pressão de 0,01 atm.

4.2.6 Desoxidação por alumínio

A simulação da reação de desoxidação por alumínio foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando a fase *FTmisc-FeLQ*. Foi definida a temperatura de 1600°C, a concentração em massa de oxigênio entre 0 a 0,1% e a de alumínio entre 0 e 1%, numa pressão de 1 atm. Foi selecionada a caixa “*pure solids*” na seção “*Compounds species*”.

4.2.7 Desoxidação por silício

A simulação da reação de desoxidação por silício foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando a fase *FTmisc-FeLQ*. Foi definida a temperatura de 1600°C, a concentração

em massa de oxigênio entre 0 a 0,1% e a de silício entre 0 e 1%, numa pressão de 1 atm. Foi selecionada a caixa “*pure solids*” na seção “*Compounds species*”.

4.2.8 Desoxidação por manganês

A simulação da reação de desoxidação por silício foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando a fase *FTmisc-FeLQ* e *FToxid-SLAGA*. Foi definida a temperatura de 1600°C, a concentração em massa de oxigênio entre 0 a 0,2% e a de silício entre 0 e 2%, numa pressão de 1 atm. Foi selecionada a caixa “*pure solids*” na seção “*Compounds species*”.

4.2.9 Solubilidade do nitrogênio

A simulação do sistema Fe-N para a obtenção da solubilidade do nitrogênio no ferro no estado líquido foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando as fases *FTmisc-FeLQ* foi definido a faixa de temperatura de 1500°C a 1800°C e a de concentração em massa de nitrogênio entre 0 a 0,05%, nas pressões de 1, 0,1 e 0,01 atm. No módulo *Equilib* utilizou-se uma temperatura de 1600°C e pressões de 1atm, 0,1 atm e 0,01 atm. . Foi selecionada a caixa “*pure solids*” e “*gas ideal*” na seção “*Compounds species*”.

4.2.10 Precipitação do nitreto de alumínio

A simulação da reação de precipitação do nitreto de alumínio foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando a fase *FTmisc-FeLQ*. Foi definida a temperatura de 1600°C, a concentração em massa de nitrogênio entre 0 a 0,2% e a de alumínio entre 0 e 2%, numa pressão de 1 atm.

4.2.11 Precipitação do nitreto de titânio

A simulação da reação de precipitação do nitreto de titânio foi realizada no módulo *Phase Diagram* utilizando a fase *FTmisc-FeLQ*. Foi definida a temperatura de 1600°C, a concentração em massa de nitrogênio entre 0 a 0,2% e a de titânio entre 0 e 2%, numa pressão de 1 atm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados neste capítulo em duas partes distintas, respectivamente ao método de cálculo. A primeira seção diz respeito aos resultados obtidos através dos cálculos a partir das reações estequiométricas, já na segunda seção, os resultados das simulações computacionais.

5.1 Termodinâmica Clássica

5.1.1 Solubilidade do oxigênio no ferro líquido

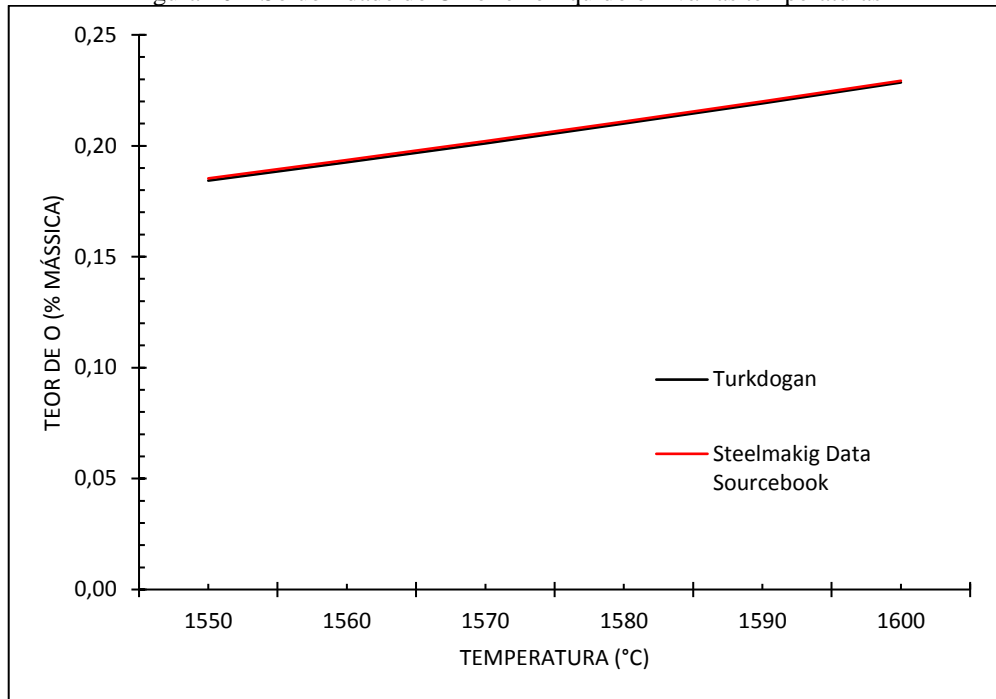
A tabela mostra alguns dados selecionados dentro do intervalo de temperaturas estudado.

Tabela 1– Solubilidade do O no ferro líquido em várias temperaturas

Temperatura (°C)	Teor de O segundo Turkdogan (% mássica)	Teor de O segundo Steelmakig Data Sourcebook (% mássica)
1550	0,1843	0,1853
1600	0,2285	0,2293
1650	0,2802	0,2806
1700	0,3401	0,3399

Fonte: Autor (2020) (2020)

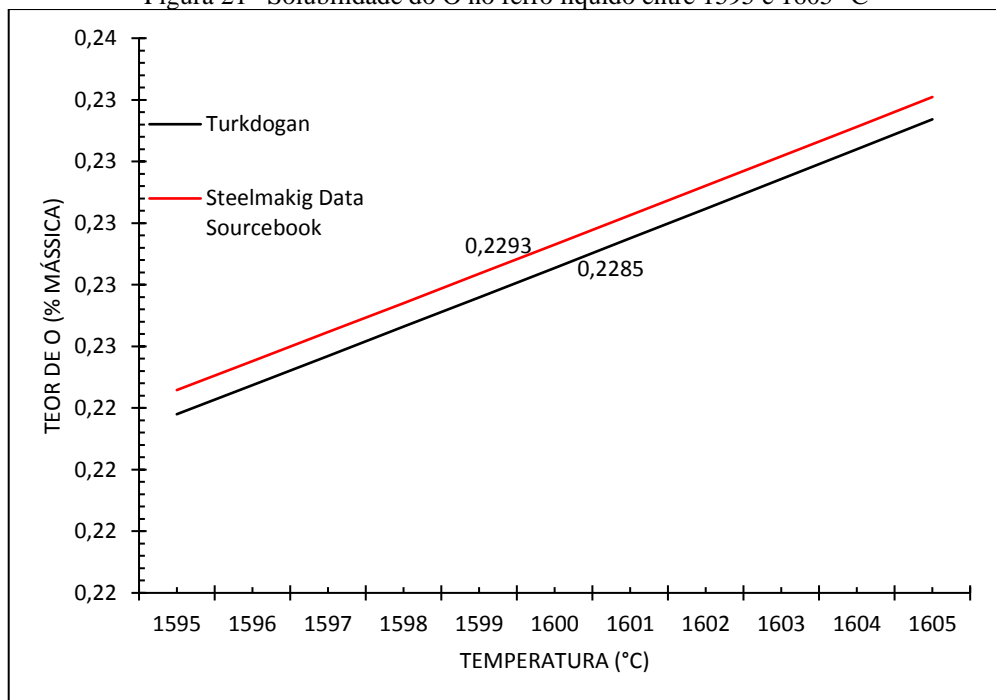
Figura 20 – Solubilidade do O no ferro líquido em várias temperaturas



Fonte: Autor (2020) (2020)

As curvas apresentadas na Fig.20 possuem valores muito próximos e, para uma melhor visualização das curvas, apresentaremos os dados num intervalo menor na Fig.21.

Figura 21– Solubilidade do O no ferro líquido entre 1595 e 1605 °C



Fonte: Autor (2020) (2020)

5.1.2 Descarburização

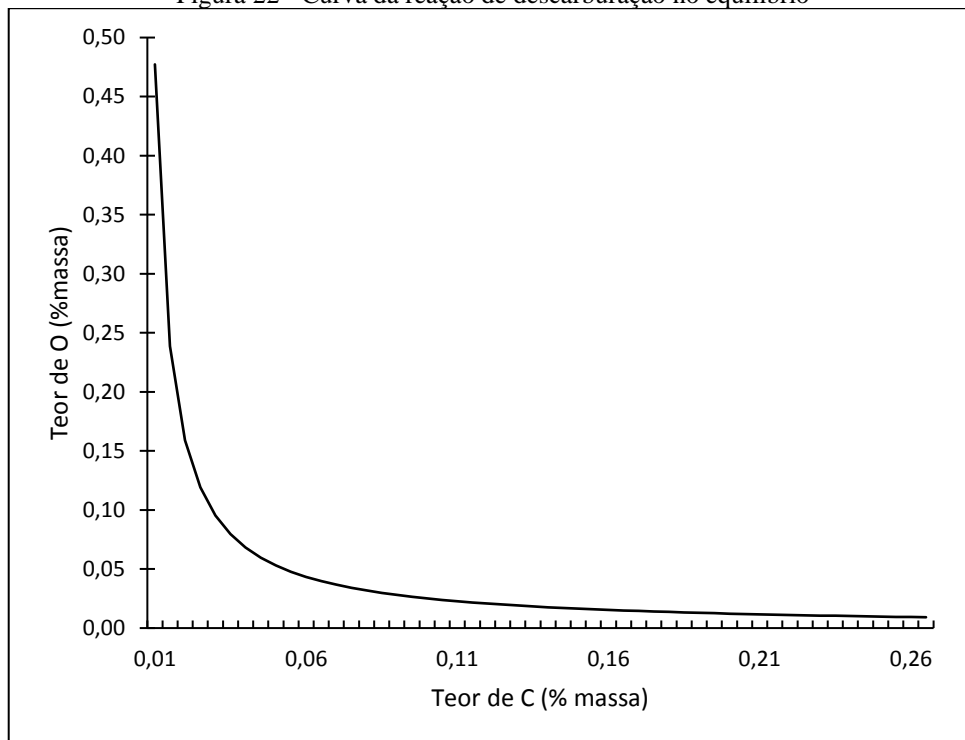
O valor para constante de equilíbrio K_{CO} a $1600^{\circ}C$ e 1atm calculado foi igual a 419,06.

A tabela 2 mostra os teores de oxigênio em relação aos teores de carbono presentes no equilíbrio. A partir destes dados desenhou-se o Fig. 22.

Tabela 2 - Teores de carbono e oxigênio no equilíbrio	
Teor de C (%mássica)	Teor de O (%mássica)
0,005	0,47726
0,038	0,06280
0,05	0,04773
0,08	0,02983
0,1	0,02386
0,2	0,01193
0,25	0,00955

Fonte: Autor (2020) (2020)

Figura 22 - Curva da reação de descarburização no equilíbrio

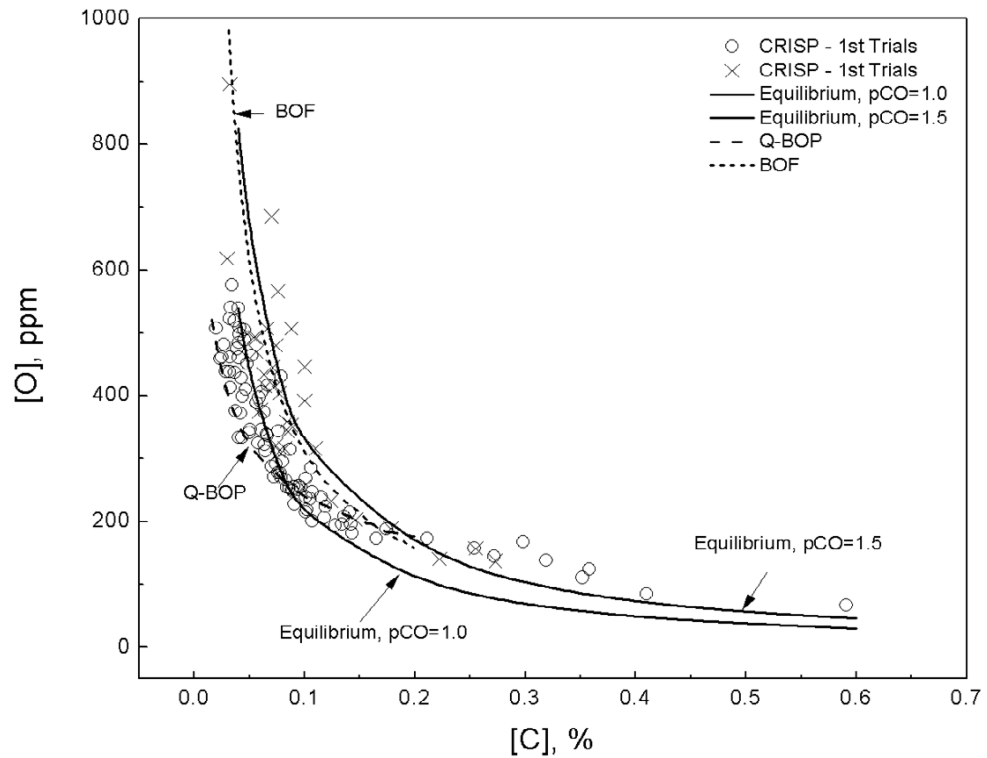


Fonte: Autor (2020) (2020)

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado para a reação de descarburização no equilíbrio.

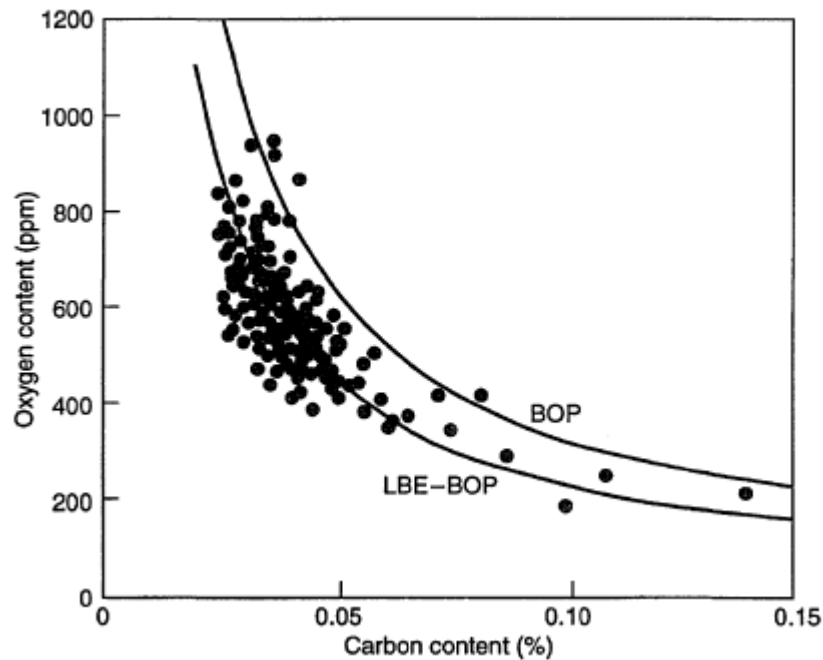
No trabalho de Barati (2009) há um comparativo entre diferentes processos de refino primário do aço quanto ao equilíbrio da reação de desoxidação. Os resultados se assemelham muito aos obtidos neste trabalho e podem ser vistos na Fig.23.

Figura 23 - Equilíbrio da reação C-O em diferentes processos de obtenção do aço



Turkdogan (2010) ao comparar a descarbonização nos processos *Basic Oxygen Process* (BOP) com e sem injeção de gás no fundo do vaso, as curvas também são semelhantes com a obtida através do presente trabalho e podem ser vistas na Fig.24, a escala do eixo com os teores de O estão em p.p.m na Fig.23 e em %mássica na Fig.22, para converter %mássica em p.p.m basta multiplicar por 10^4 (Exemplo: 0,02% mássica = 200 p.p.m).

Figura 24 - Teor de Oxigênio e Carbono nos processos BOP e Lance Bubbling Equilibrium (LBE)-BOP



Fonte: Turkdogan (2010)

5.1.3 Descarburacão no vácuo

O valor para constante de equilíbrio K_{CO} a $1600^{\circ}C$ calculado foi igual a 419,06.

A tabela 3 mostra os resultados obtidos para o equilíbrio da reação de descarburacão no vácuo (pressão igual a 0,01 atm) e, a título de comparação, com a descarburacão a 1 atm.

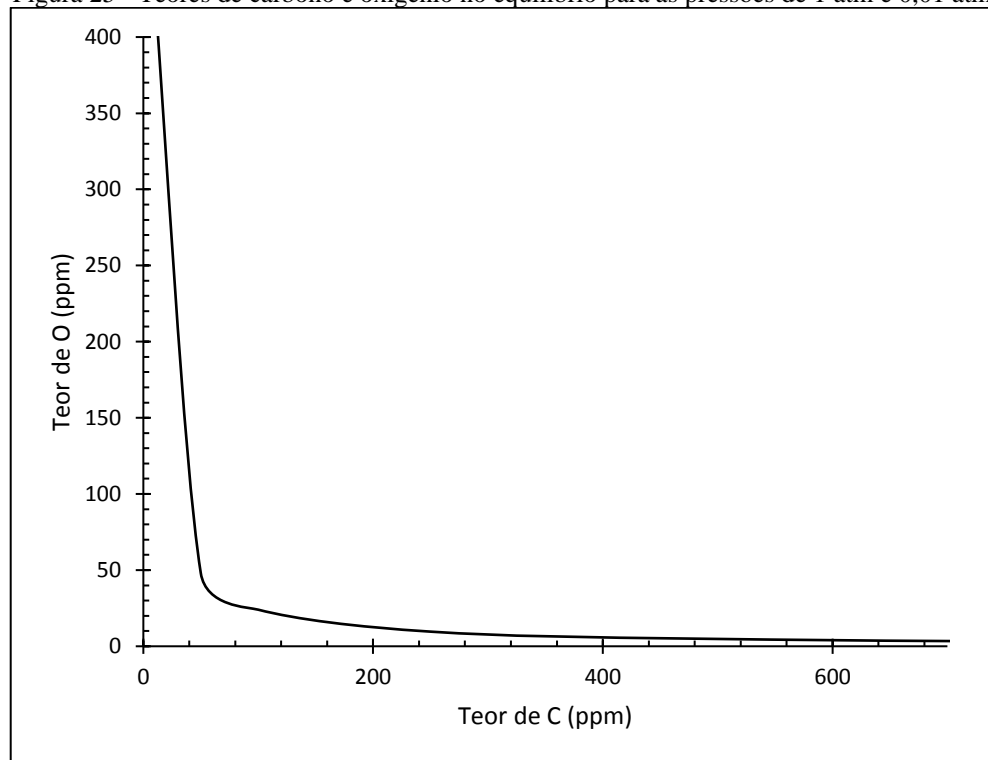
Tabela 3 - Teores de carbono e oxigênio no equilíbrio para as pressões de 1 atm e 0,01 atm

p.p.m O	p.p.m de C a 1 atm	p.p.m de C a 0.01 atm
5	47726	477
50	4773	48
100	2386	24
200	1193	12
250	955	10
500	477	5
1000	239	2
2000	119	1

Fonte: Autor (2020)

O Fig. 25 foi desenhado a partir dos resultados da tabela 3.

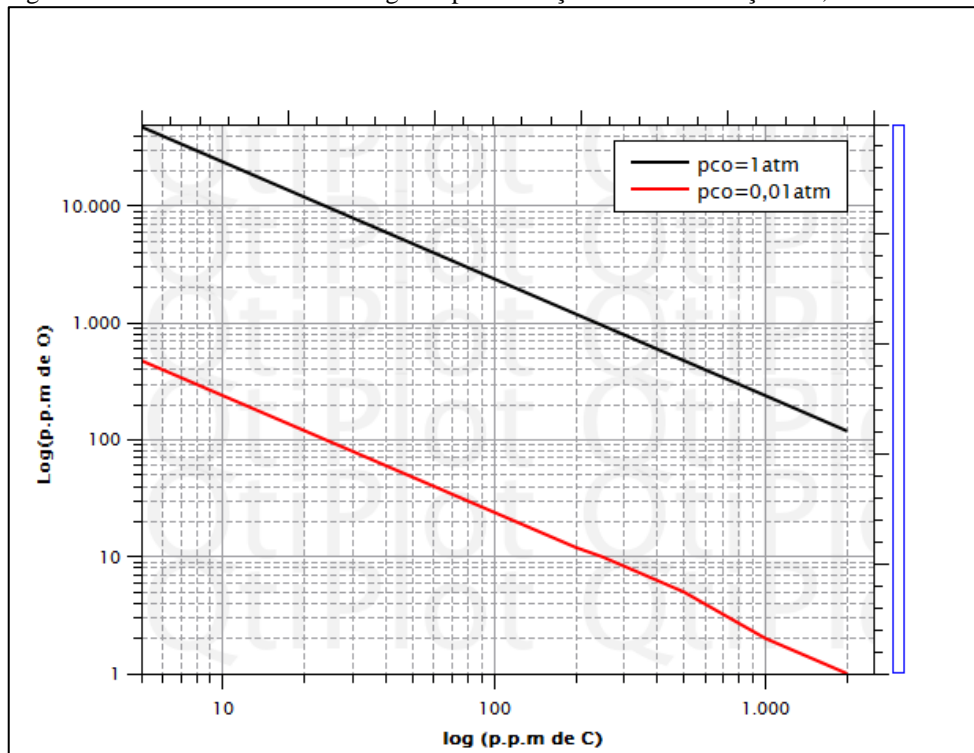
Figura 25 - Teores de carbono e oxigênio no equilíbrio para as pressões de 1 atm e 0,01 atm



Fonte: Autor (2020)

Para uma melhor visualização, as escalas foram mudadas para a logarítmica na Fig.26 onde pode-se comparar os teores de carbono e oxigênio nas pressões de 1 atm e 0,01 atm. Conforme esperado, ao reduzir-se a pressão do sistema a curva se desloca para baixo, reduzindo a solubilidade do carbono e do oxigênio no ferro líquido, fato este utilizado para se obter teores de carbono muito baixos nos processos de refino à vácuo.

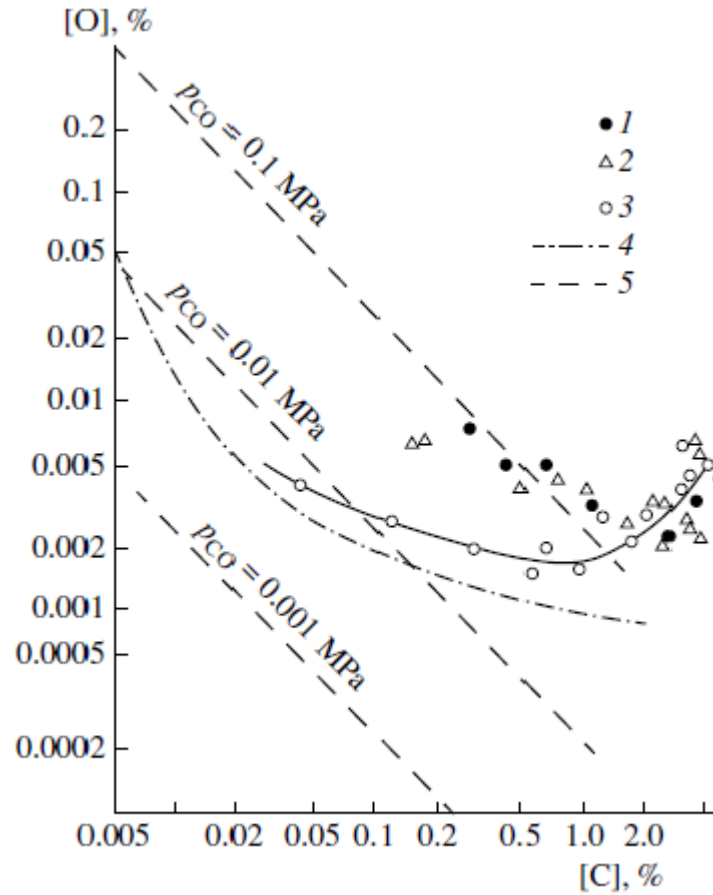
Figura 26 - Teores de carbono e oxigênio para a reação de descarburização a 0,01 atm e 1 atm



Fonte: Autor (2020)

A Fig.27 mostra os teores de C e O dissolvidos no Fe líquido em diferentes pressões obtidas no trabalho de Makarov et al. (2007). O comportamento das curvas foi o mesmo apresentado por este trabalho.

Figura 27 - Concentração de O em equilíbrio com C em diferentes pressões. Legenda (1) medições em 1 atm; (2) medições em 0,1 atm; (3) medições em 0,01 atm; (4) Samarin (1988) e (5) Calculada por Makarov et al.(2007)



Fonte: Adaptado de Makarov et al. (2007)

5.1.4 Desoxidação por alumínio

O valor para constante de equilíbrio K_{Al} a 1600°C calculado foi igual a $2,53 \times 10^{-14}$.

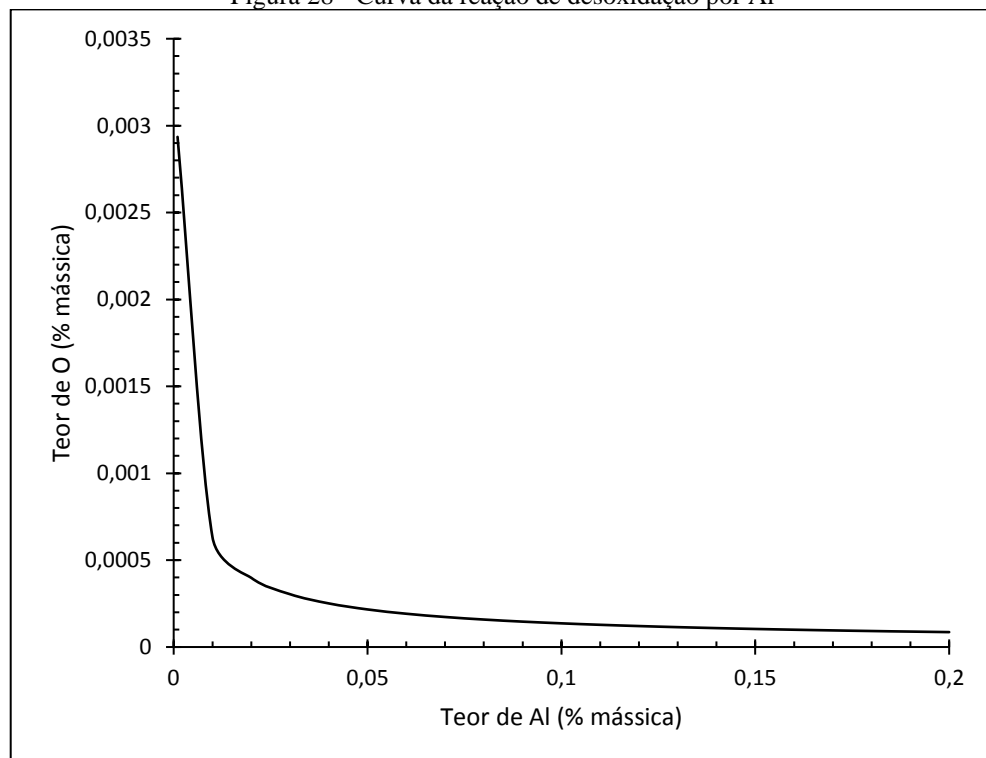
A tabela 4 mostra os resultados para a desoxidação com alumínio e a Fig.28 mostra a curva para a reação de desoxidação por Al no equilíbrio.

Tabela 4 - Variação do teor de O em função do teor de Al no ferro líquido

Teor de Al (% mássica)	Teor de O (% mássica)
0,001	$2,93 \times 10^{-4}$
0,02	$3,98 \times 10^{-4}$
0,04	$2,51 \times 10^{-4}$
0,06	$1,92 \times 10^{-4}$
0,08	$1,58 \times 10^{-4}$
0,1	$1,36 \times 10^{-4}$
0,12	$1,21 \times 10^{-4}$
0,14	$1,09 \times 10^{-4}$
0,16	$9,96 \times 10^{-5}$
0,18	$9,21 \times 10^{-5}$
0,2	$8,58 \times 10^{-5}$

Fonte: Autor (2020)

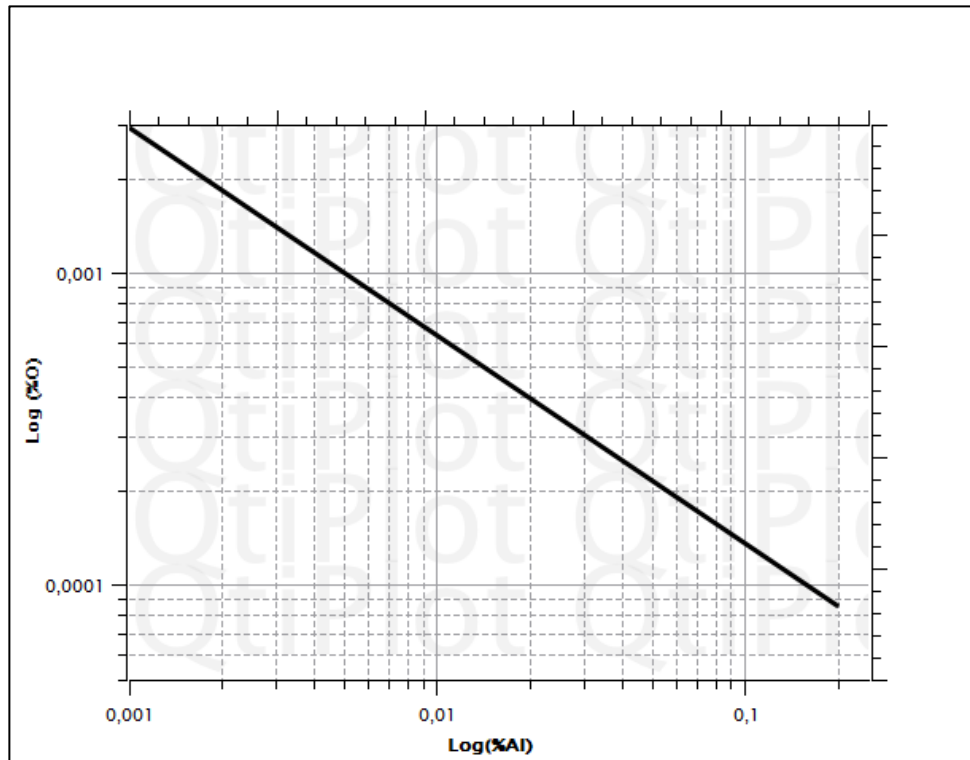
Figura 28 - Curva da reação de desoxidação por Al



Fonte: Autor (2020)

Para uma melhor visualização, a escala da curva foi alterada para a logarítmica e pode ser vista na Fig.29.

Figura 29 - Curva da reação de desoxidação por Al em escala logarítmica



Fonte: Autor (2020)

5.1.5 Desoxidação por silício

O valor para constante de equilíbrio K_{Si} a $1600^{\circ}C$ calculado foi igual a $4,73 \times 10^4$.

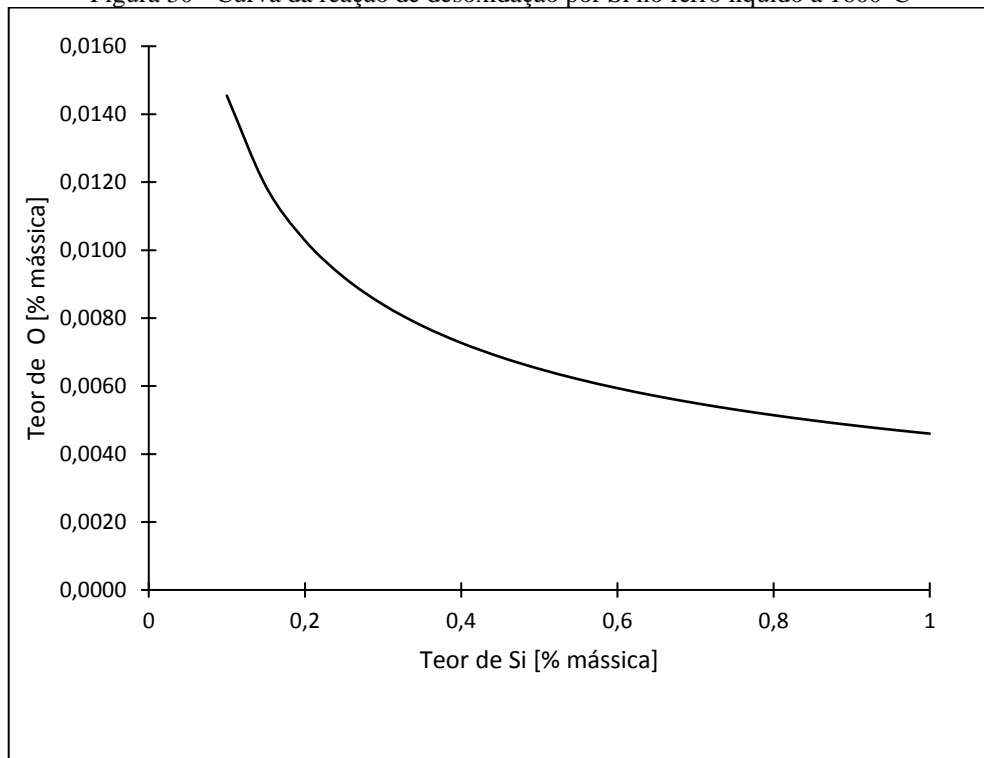
A tabela 5 mostra os resultados para a desoxidação com Si e a Fig.30 mostra a curva para a reação de desoxidação com Si no equilíbrio.

Tabela 5 - Variação do teor de Si em relação ao teor de O no ferro líquido a $1600^{\circ}C$

Teor de Si (% mássica)	Teor de O (% mássica)
0,1	0,0145
0,2	0,0103
0,3	0,0084
0,4	0,0073
0,5	0,0065
0,6	0,0059
0,7	0,0055
0,8	0,0051
0,9	0,0048
1	0,0046

Fonte: Autor (2020)

Figura 30 - Curva da reação de desoxidação por Si no ferro líquido a 1600°C



Fonte: Autor (2020)

5.1.6 Desoxidação por manganês

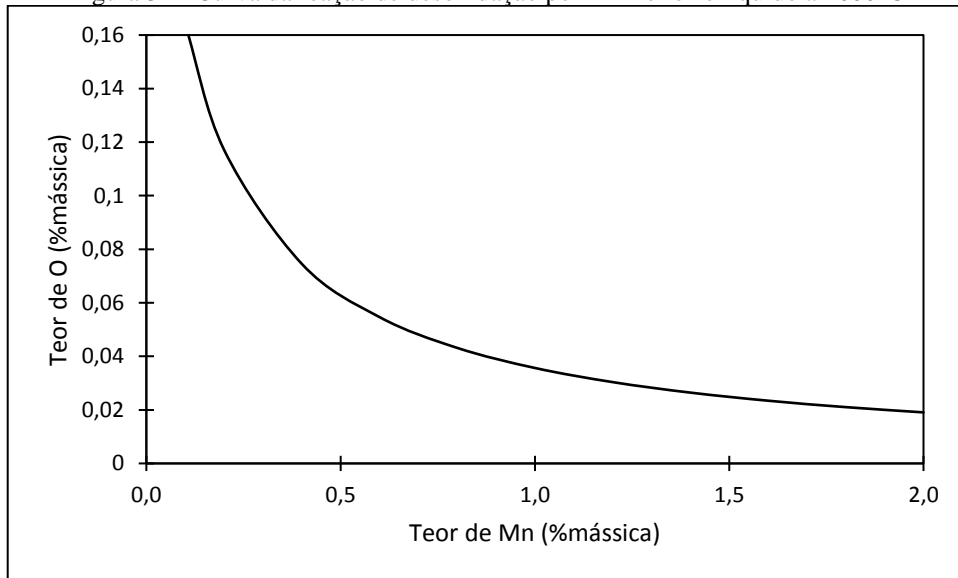
A tabela 6 mostra os resultados para a desoxidação com Mn e a Fig.31 mostra a curva para a reação de desoxidação com Mn no equilíbrio.

Tabela 6 - Variação do teor de Mn em relação ao teor de O no ferro líquido a 1600°C

Teor de Mn (% mássica)	Teor de O (% mássica)
0,1	0,1640
0,2	0,1171
0,4	0,0745
0,6	0,0547
0,8	0,0432
1,0	0,0357
1,2	0,0304
1,4	0,0265
1,6	0,0234
1,8	0,0210
2,0	0,0191

Fonte: Autor (2020)

Figura 31 - Curva da reação de desoxidação por Mn no ferro líquido a 1600°C



Fonte: Autor (2020)

5.1.7 Solubilidade do nitrogênio

A tabela 7 mostra os resultados dos cálculos feitos em diversas temperaturas para o equilíbrio do N dissolvido no ferro líquido para as equações sugeridas no *Steelmaking Data Sourcebook* (1988) e no estudo de Burja (2019).

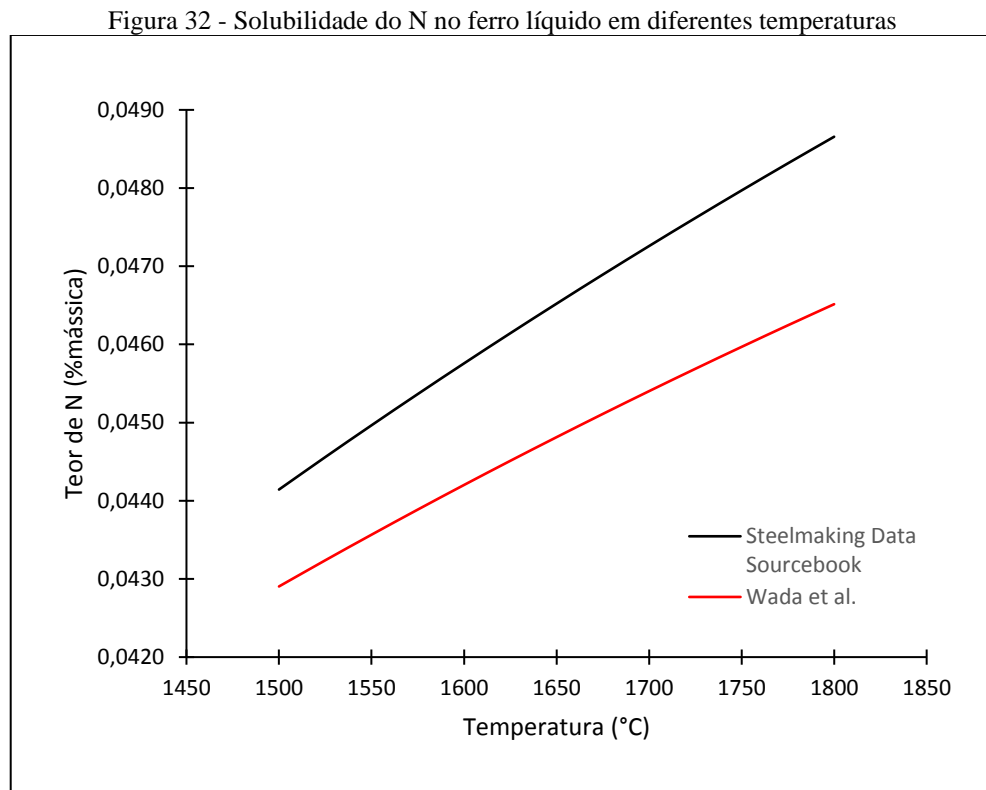
Tabela 7 - Variação do teor de N dissolvido no equilíbrio com o ferro líquido em função da temperatura

Temperatura (°C)	Teor de N segundo <i>Steelmaking Data Sourcebook</i> (% mássica)	Teor de N segundo Burja (% mássica)
1500	0,0441	0,0429
1525	0,0446	0,0432
1550	0,0450	0,0436
1575	0,0454	0,0439
1600	0,0458	0,0442
1625	0,0461	0,0445
1650	0,0465	0,0448
1675	0,0469	0,0451
1700	0,0473	0,0454
1725	0,0476	0,0457
1750	0,0480	0,0460
1775	0,0483	0,0462
1800	0,0487	0,0465

Fonte: Autor (2020)

Os valores obtidos por Burja (2019) e os calculados neste trabalho através da equação sugerida pelo *Steelmaking Data Sourcebook* (1988) são muito próximos e mostram

comportamento semelhante das curvas desenhadas a partir dos valores da tabela 7. A Fig.32 mostra as curvas obtidas.



Fonte: Autor (2020)

Foi realizado um estudo da solubilidade do N no ferro líquido em diferentes pressões, pois uma das práticas para reduzir os teores de N dissolvidos no aço é o tratamento sob vácuo. A tabela 8 mostra os resultados obtidos.

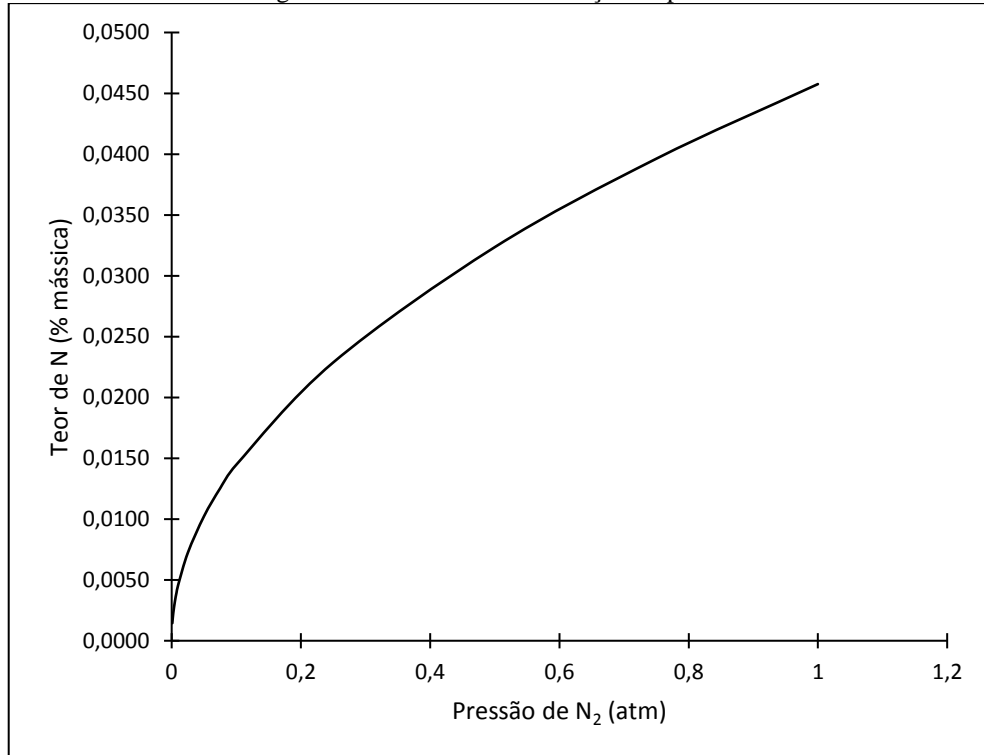
Tabela 8 - Variação do teor de N dissolvido no equilíbrio com o ferro líquido em diferentes pressões a 1600°C.

Pressão de N₂ (atm)	Teor de N (% mássica)
0,001	0,0014
0,0025	0,0023
0,005	0,0032
0,0075	0,0040
0,01	0,0046
0,025	0,0072
0,05	0,0102
0,075	0,0125
0,1	0,0145
0,25	0,0229
0,5	0,0324
0,75	0,0396
1	0,0458

Fonte: Autor (2020)

Com os dados da tabela 8, traçou-se a curva de solubilidade do N em equilíbrio com o ferro líquido em diferentes pressões disponível na Fig. 33

Figura 33 - Teores de N em função da pressão



Fonte: Autor (2020)

Os resultados saíram conforme o esperado, ao reduzir-se a pressão do sistema o teor de N dissolvido no aço tende a zero quando próximo ao vácuo.

Segundo Barretos (1995) a solubilidade do N no aço a 1600°C e 1 atm de pressão é de 434 p.p.m e a 0,001 atm de pressão ela cai para 14 p.p.m. Em seu capítulo sobre desgaseificação à vácuo, Ghosh (2001) afirma que a 0,001 atm a solubilidade do N no aço é de 14,1 p.p.m. Valores que convergem para os obtidos neste trabalho através dos cálculos das reações estequiométricas.

5.1.8 Precipitação do nitreto de alumínio

O valor para constante de equilíbrio K_{AIN} a 1600°C calculado foi igual a 0,0541.

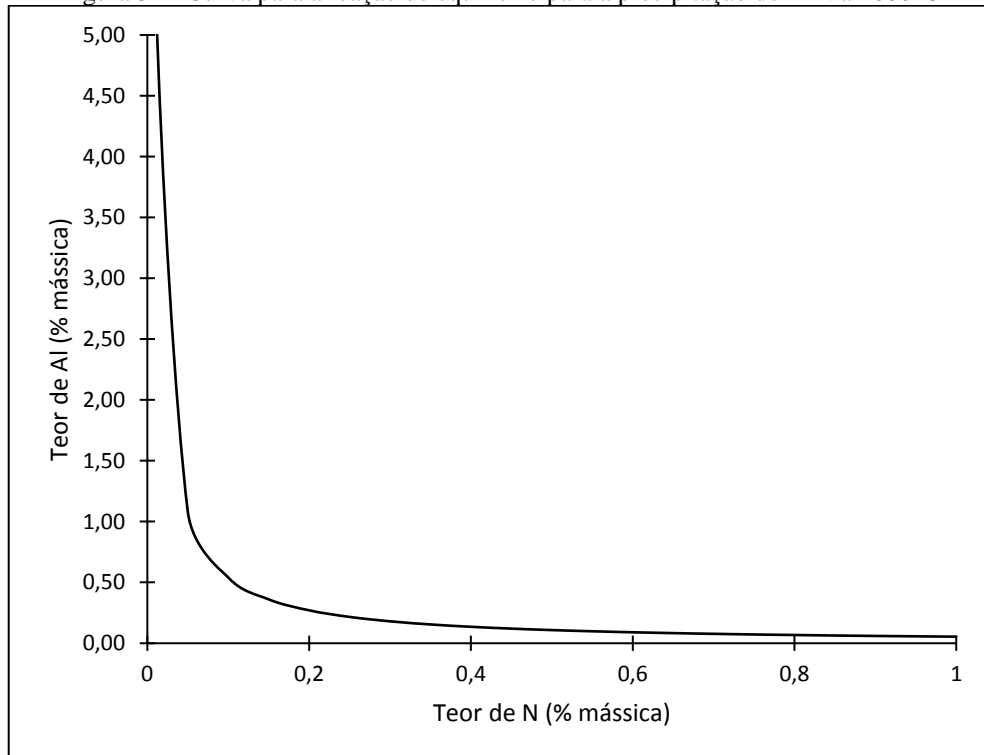
A tabela 9 mostra os resultados para a precipitação do AlN e a Fig.34 mostra a curva para a reação de desoxidação com Si no equilíbrio.

Tabela 9 - Teores de Al e N para a reação de precipitação do nitreto de alumínio a 1600°C

Teor de N (% mássica)	Teor de Al (% mássica)
0,001	54,1001
0,01	5,4101
0,1	0,5410
0,2	0,2705
0,3	0,1803
0,4	0,1352
0,5	0,1082
0,6	0,0902
0,7	0,0773
0,8	0,0676
0,9	0,0601
1	0,0541

Fonte: Autor (2020)

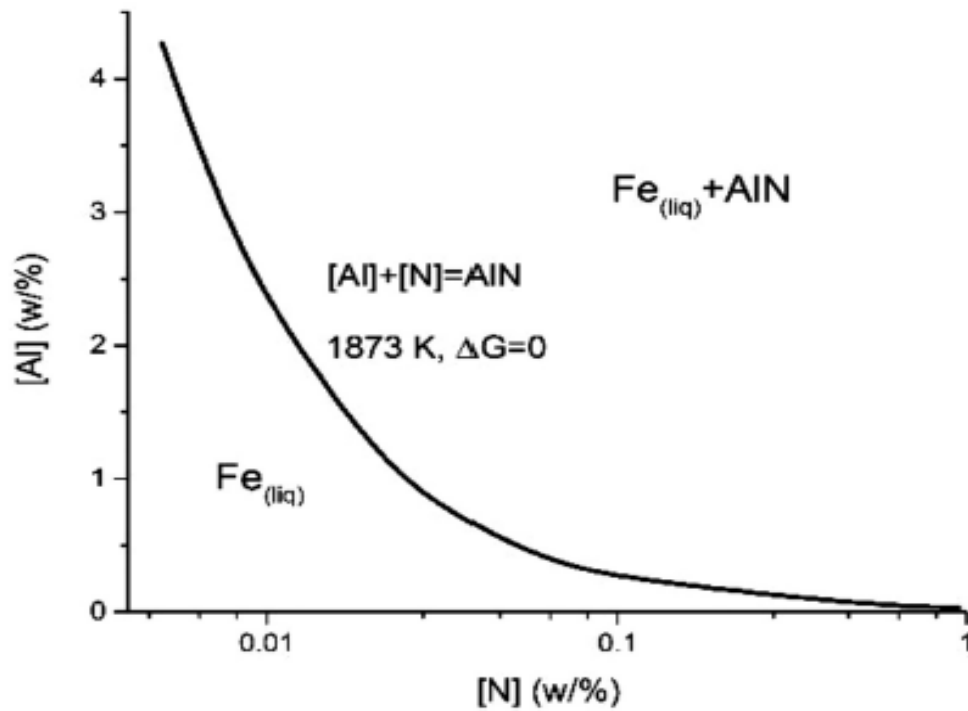
Figura 34 - Curva para a reação de equilíbrio para a precipitação do AlN a 1600°C



Fonte: Autor (2020)

Burja (2019) apresenta uma curva, mostrada na Fig.35, para a reação de precipitação do nitreto de alumínio e a mesma possui comportamento semelhante à Fig. 34.

Figura 35 - Curva de equilíbrio da reação de precipitação do AlN a 1600°C em diferentes concentrações de Al e N



Fonte: Burja (2019)

5.1.9 Precipitação do nitreto de titânio

O valor para constante de equilíbrio K_{TiN} a 1600°C calculado foi igual a 0,0016.

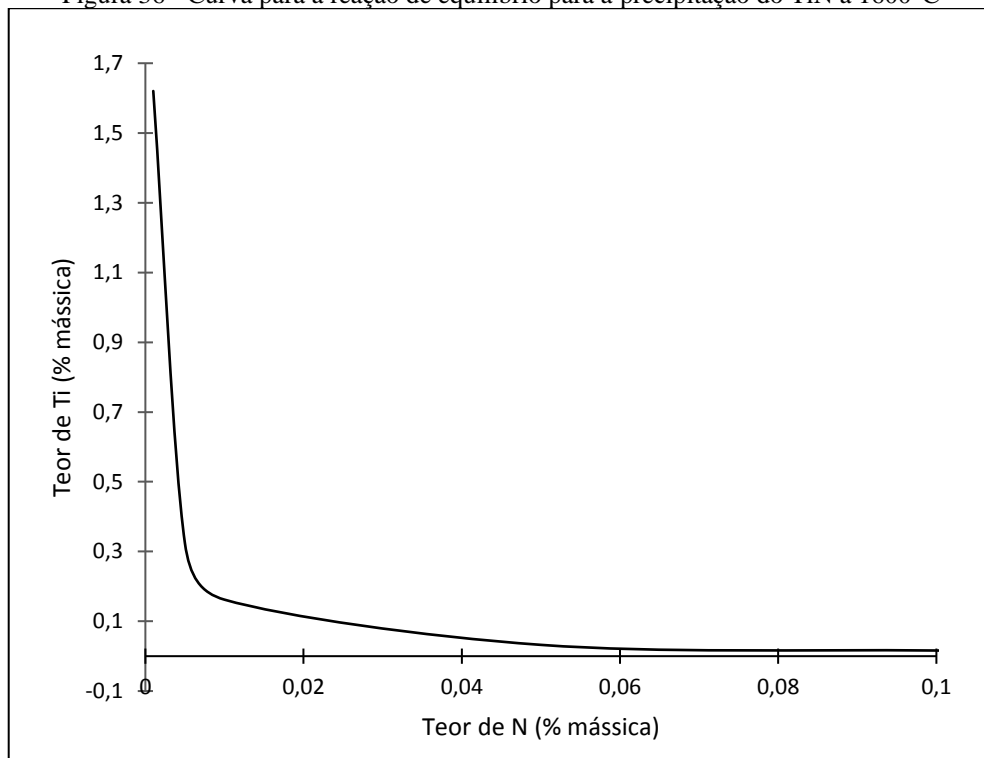
A tabela 10 mostra os resultados para a precipitação do TiN e a Fig.36 mostra a curva para a reação de precipitação do TiN no equilíbrio.

Tabela 10 - Teores de Ti e N para a reação de precipitação do nitreto de alumínio a 1600°C

Teor de N (% mássica)	Teor de Ti (% mássica)
0,001	1,6202
0,01	0,1620
0,1	0,0162
0,2	0,0081
0,3	0,0054
0,4	0,0040
0,5	0,0032
0,6	0,0027
0,7	0,0023
0,8	0,0020
0,9	0,0018
1	0,0016

Fonte: Autor (2020)

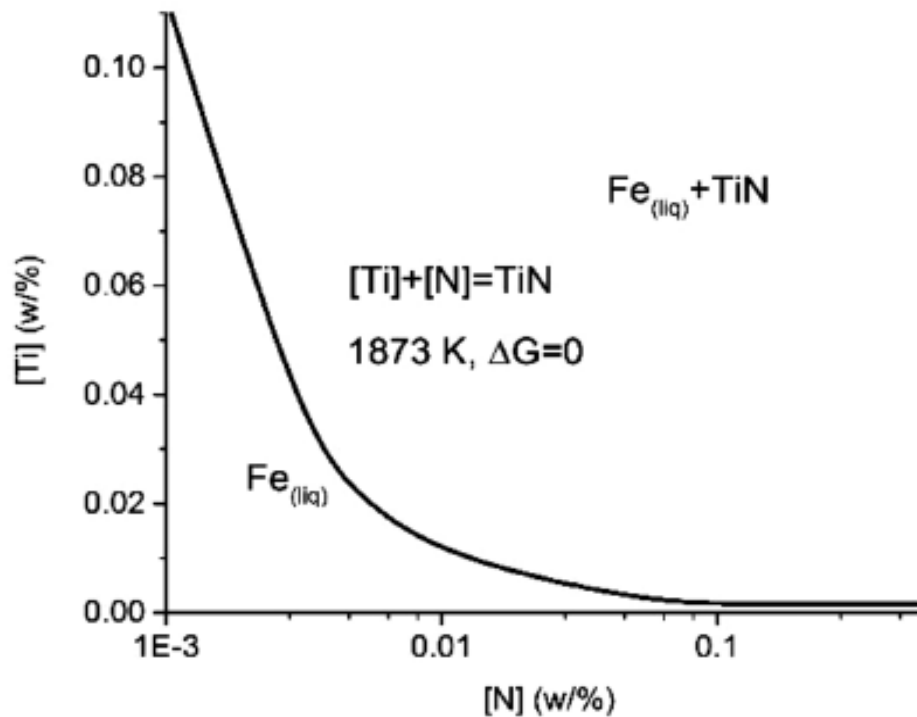
Figura 36 - Curva para a reação de equilíbrio para a precipitação do TiN a 1600°C



Fonte: Autor (2020)

Burja (2019) apresenta também uma curva, mostrada na Fig.37, para a reação de precipitação do nitreto de titânio e a mesma possui comportamento semelhante à Fig. 36.

Figura 37 - Curva de equilíbrio da reação de precipitação do TiN a 1600°C em diferentes concentrações de Ti e N



Fonte: Burja(2019)

5.2 Termodinâmica Computacional

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através do software FactSage Edu 8.0 nos módulos *Phase Diagram* e *Equilib*. Estes valores serão comparados e discutidos. O modelo utilizado na termodinâmica clássica é menos complexo que o utilizado pela ferramenta de termodinâmica computacional, devido a isso é esperado que a ferramenta tenha resultados mais precisos que os obtidos com a termodinâmica clássica.

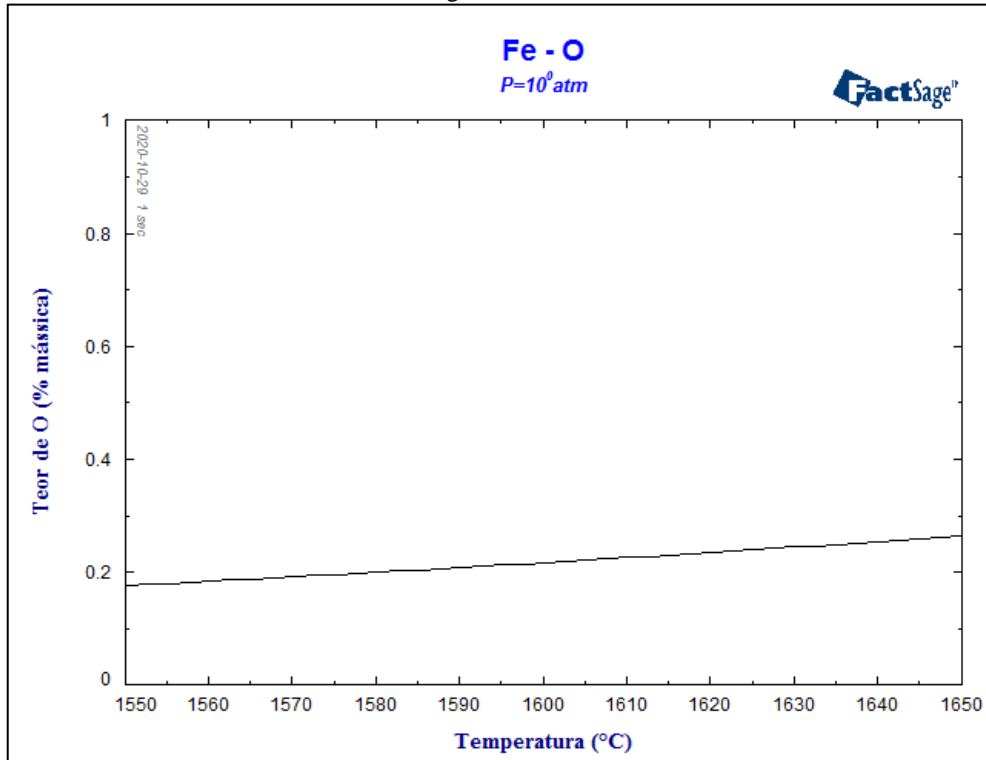
5.2.1 Solubilidade do oxigênio no ferro líquido

A Fig.38 mostra a curva de solubilidade do oxigênio em diferentes temperaturas no equilíbrio com o ferro líquido obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional. Percebe-se que o comportamento da mesma foi semelhante ao obtido com a termodinâmica clássica.

A Fig. 39 mostra os resultados do módulo *Equilib* para o cálculo da solubilidade do O no ferro líquido a 1600°C. O valor fornecido pela ferramenta foi um teor de 0,216% em massa,

resultado menor que o obtido pela termodinâmica clássica. Este valor se encontra em destaque na Fig.39.

Figura 38 - Curva para a solubilidade do O no ferro líquido em diferentes temperaturas obtida no software FactSage Education 8.0



Fonte: Autor (2020)

Figura 39 - Resultados do módulo Equilib para a solubilidade do oxigênio

```

Page 1 - 1600 C
(gram) 0.56 Fe + 0.44 FeO =

T = 1600.00 C
P = 1.0000E+00 atm
V = 0.0000E+00 litre

STREAM CONSTITUENTS    AMOUNT/g
Fe                      5.6000E-01
FeO                     4.4000E-01

PHASE: Fe-liq          gram    WEIGHT %    ACTIVITY
Fe_FTmisc              5.7544E-01  9.9784E+01  9.9250E-01
O_FTmisc               1.2459E-03  2.1605E-01  7.1191E-05
TOTAL :                5.7668E-01  1.0000E+00  1.0000E+00

PHASE: Slag-liq#1     gram    WEIGHT %    ACTIVITY
FeO_FToxid             3.9162E-01  9.2511E+01  9.2928E-01
Fe2O3_FToxid           3.1702E-02  7.4890E+00  1.4926E-03
TOTAL :                4.2332E-01  1.0000E+00  1.0000E+00

PHASE: Slag-liq#2     gram    WEIGHT %    ACTIVITY
FeO_FToxid             0.0000E+00  9.2511E+01  9.2928E-01
Fe2O3_FToxid           0.0000E+00  7.4890E+00  1.4926E-03
TOTAL :                0.0000E+00  1.0000E+00  1.0000E+00

DELTA_Cp    H_EQUIL    S_EQUIL    G_EQUIL    V_EQUIL
J.K-1       J           J.K-1      J           litre
9.20148E-01 -1.02381E+02 2.14550E+00 -4.12122E+03 0.000000E+00

```

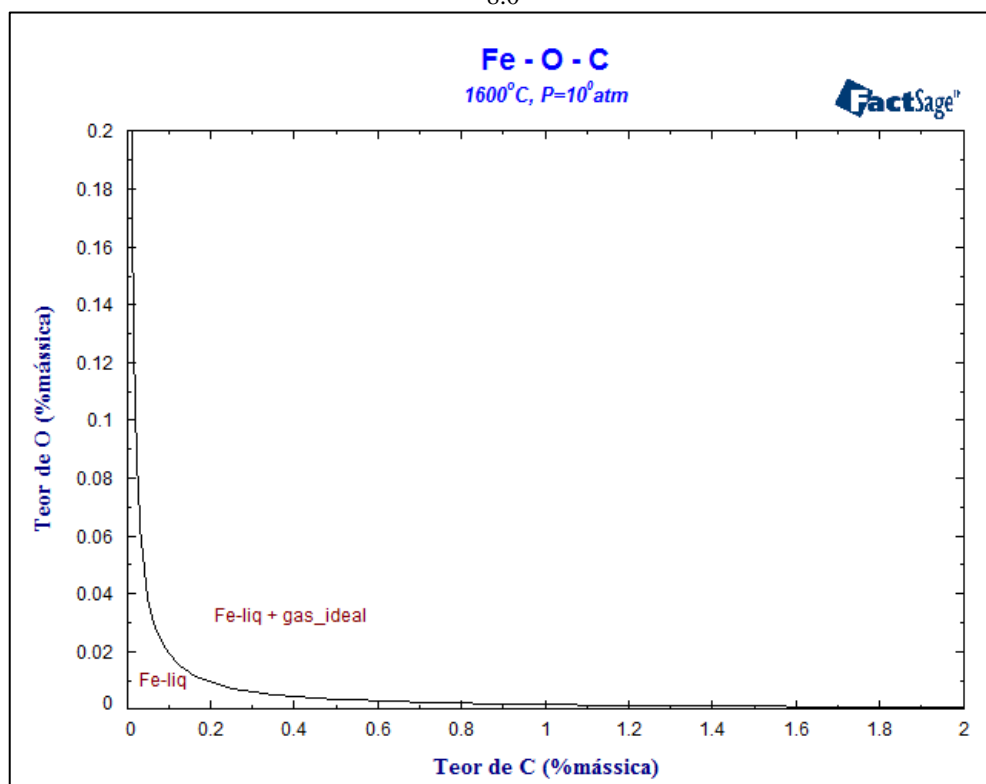
Fonte: Autor (2020)

5.2.2 Descarburação

A Fig.40 mostra a curva de equilíbrio da reação de descarburação em diferentes teores de oxigênio e carbono obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional. A curva apresentou comportamento semelhante ao obtido com a termodinâmica clássica.

Para um teor de 0,2% de C o resultado da simulação foi um teor de 0,009% de O. Para o mesmo teor de C os cálculos estequiométricos mostram um teor de 0,01193 % de O.

Figura 40 - Teores de O e C para a reação de descarburação no equilíbrio obtida no software FactSage Education 8.0



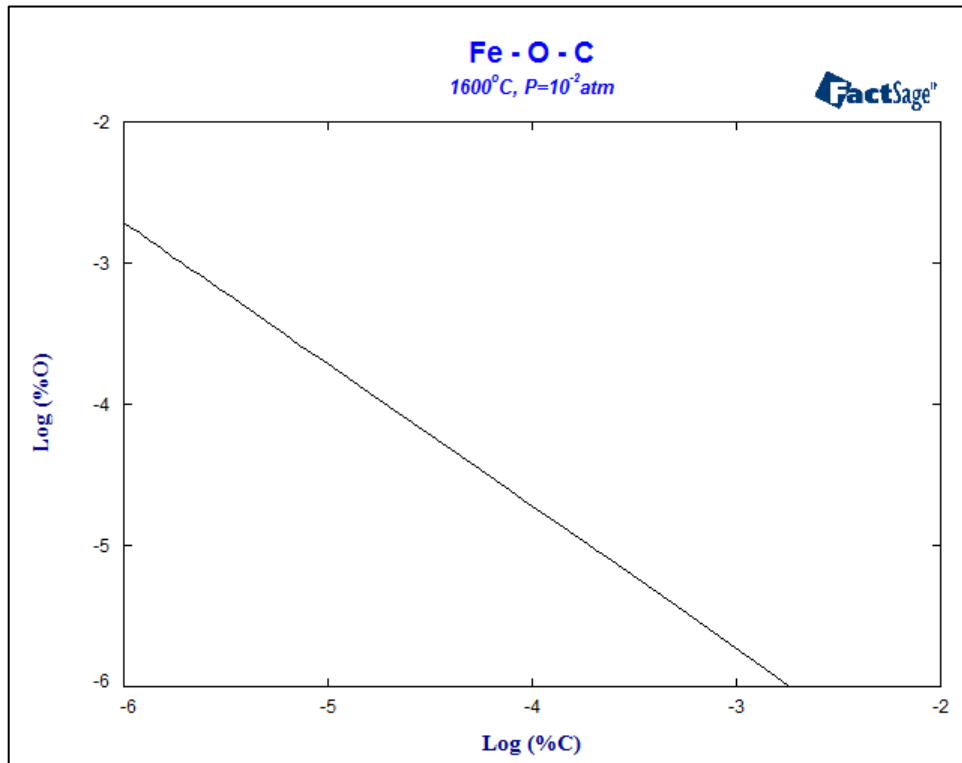
Fonte: Autor (2020)

5.2.3 Descarburação no vácuo

A Fig.42 mostra a curva de equilíbrio da reação de descarburação em diferentes teores de oxigênio e carbono obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional na pressão de 0,01 atm e a Fig.41 em escala logarítmica. Ambas as curvas apresentaram comportamento semelhante ao obtido com a termodinâmica clássica.

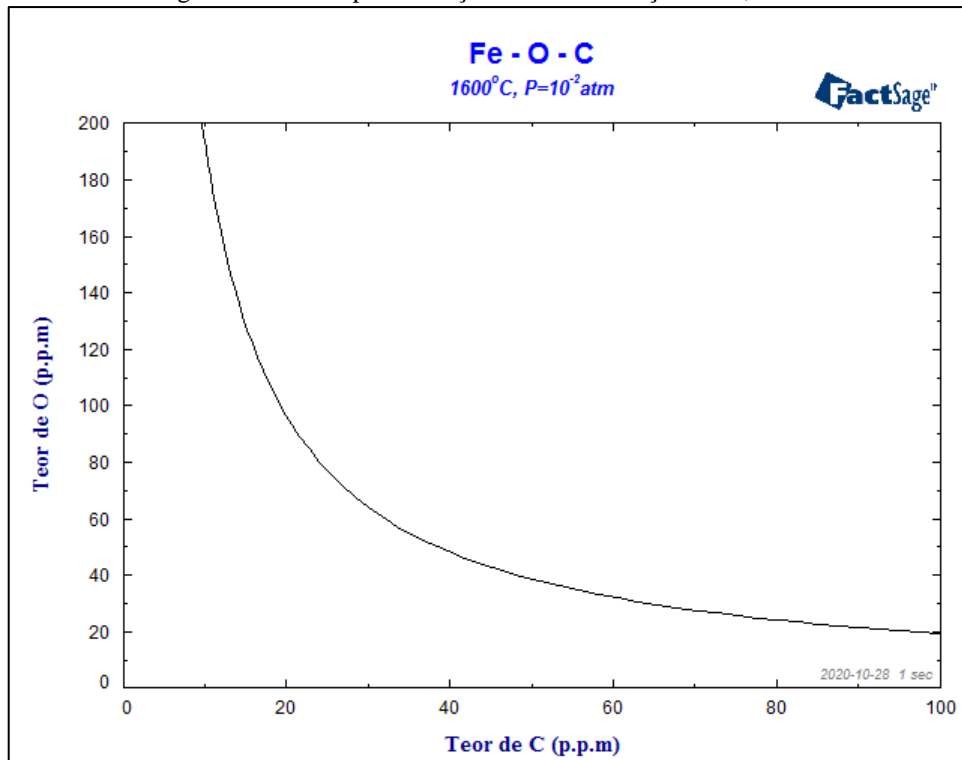
Para um teor de 200 p.p.m de C o resultado da simulação foi um teor de 9,53 p.p.m de O. Para o mesmo teor de C os cálculos estequiométricos mostram um teor de 12 p.p.m de O

Figura 41 Curva para a reação de descarburização em 0,01 atm em escala logarítmica



Fonte: Autor (2020)

Figura 42 - Curva para a reação de descarburização em 0,01 atm



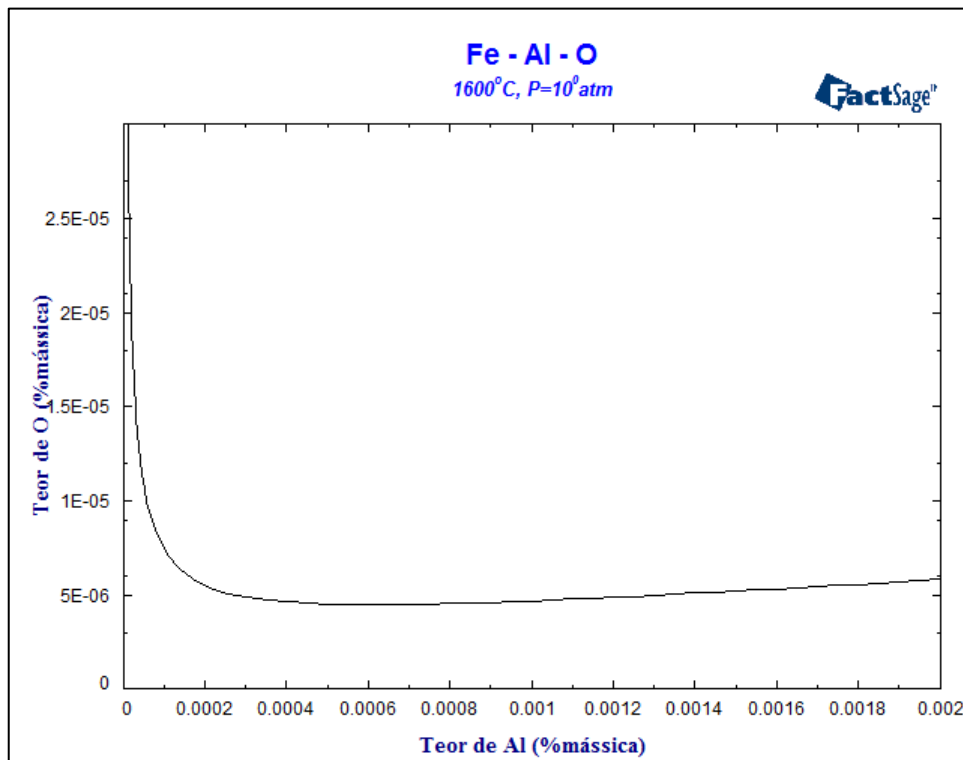
Fonte: Autor (2020)

5.2.4 Desoxidação por alumínio

A Fig.43 mostra a curva de equilíbrio da reação de desoxidação pelo Al em diferentes teores de oxigênio e alumínio obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional na pressão 1 atm e 1600°C e a Fig.44 em escala logarítmica. Ambas as curvas apresentaram comportamento diferente ao obtido neste trabalho. Observa-se que a curva da Fig.44 mostra uma curvatura, ou desvio da linearidade, não prevista na curva elaborada a partir dos cálculos estequiométricos, como observado na Fig.29. Isto se deve ao fato de o modelo utilizado pelo software refletir melhor os fenômenos envolvidos na reação de desoxidação pelo Al. Ghosh (2001) comenta em seu capítulo sobre desoxidação que as linearidades nem sempre são esperadas se equações mais robustas forem empregadas nos cálculos de equilíbrio. A Fig.45 mostra as curvas de equilíbrio para diferentes desoxidantes.

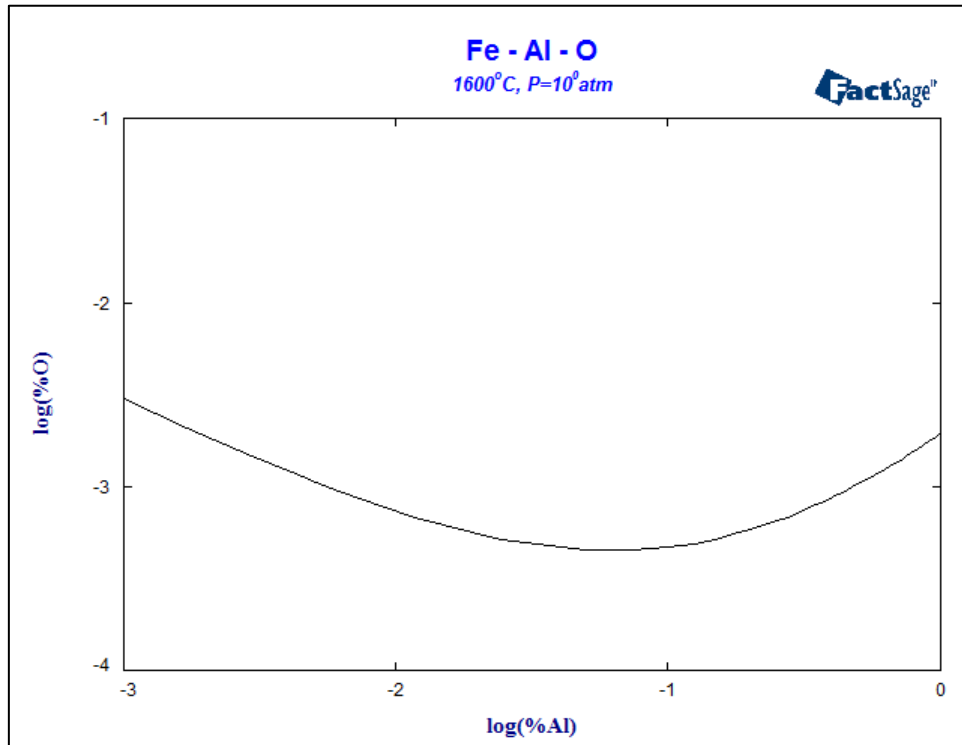
Para um teor de 0,2% de Al o resultado da simulação foi um teor de $8,4 \times 10^{-5}$ % de O. Para o mesmo teor de Al os cálculos estequiométricos mostram um teor de $8,58 \times 10^{-5}$ % de O.

Figura 43 - Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Al a 1600°C



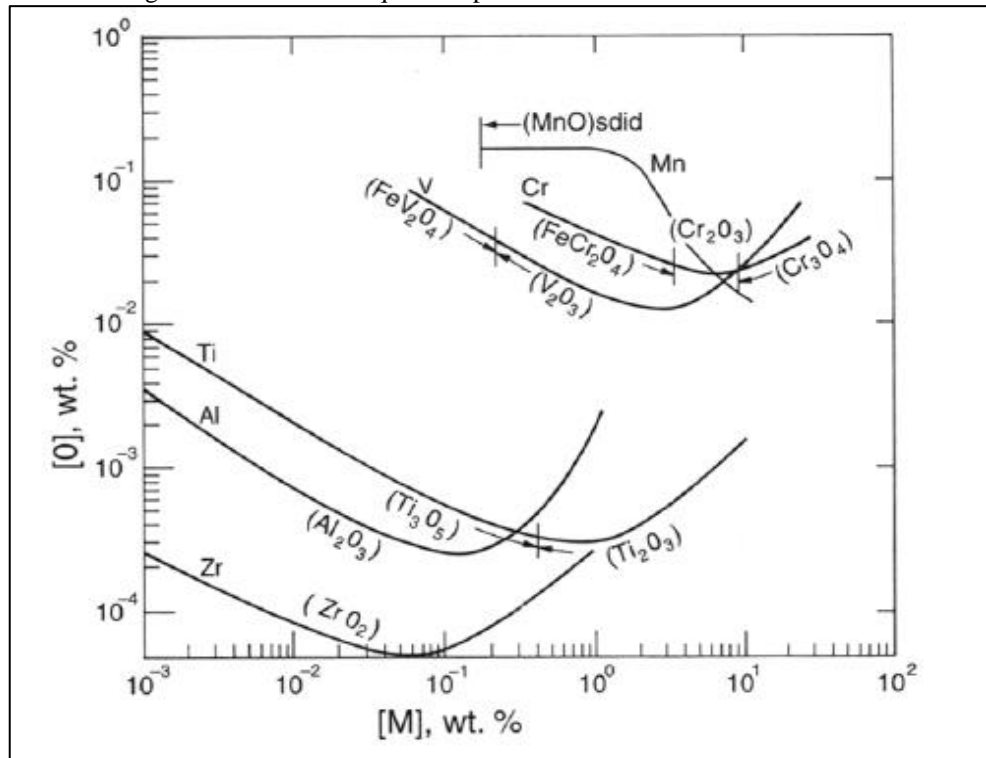
Fonte: Autor (2020).

Figura 44 - Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Al a 1600°C em escala logarítmica



Fonte: Autor (2020)

Figura 45 - Curvas de equilíbrio para diferentes desoxidantes a 1600°C



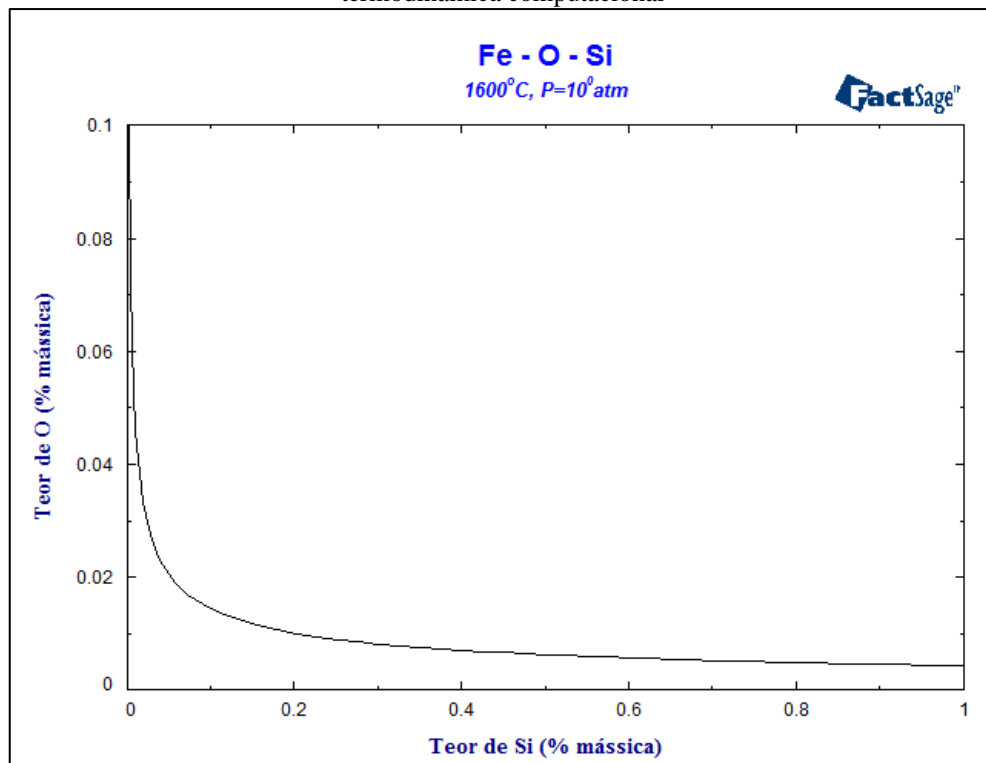
Fonte: Ghosh (2001)

5.2.5 Desoxidação por silício

A Fig.46 mostra a curva de equilíbrio da reação de desoxidação pelo silício em diferentes teores de oxigênio e silício obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional na pressão 1 atm e 1600°C e a Fig.47 em escala logarítmica. O comportamento é semelhante ao observado na Fig. 30.

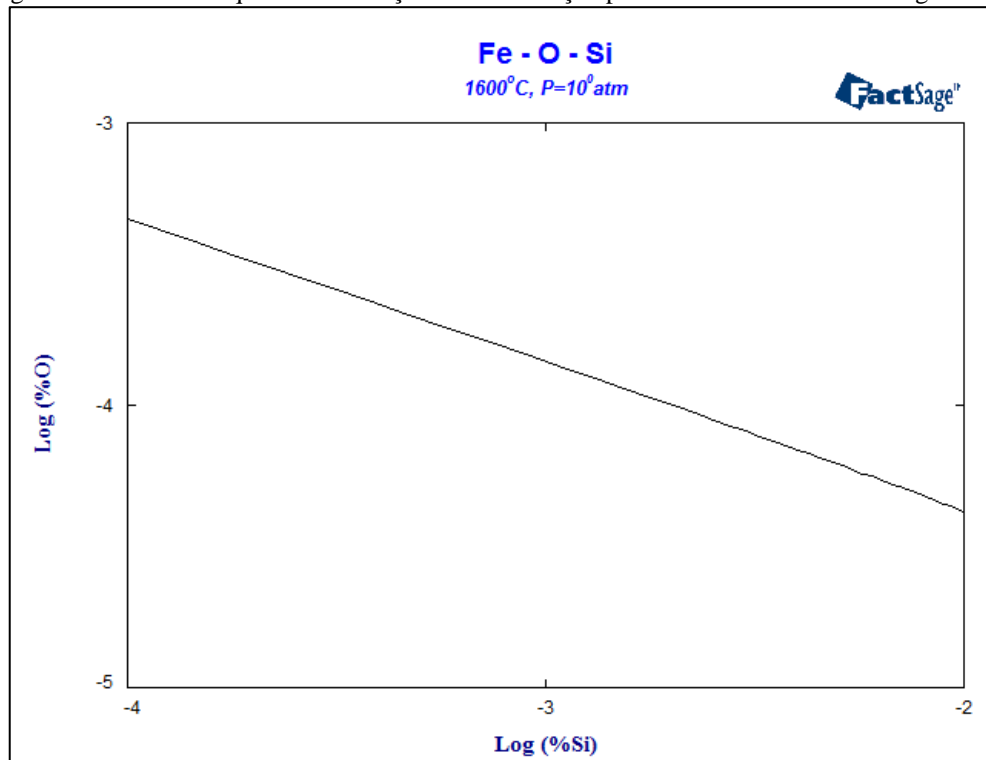
Para um teor de 0,2% de Si o resultado da simulação foi um teor de 0,00995 % de O. Para o mesmo teor de Si os cálculos estequiométricos mostram um teor de 0,0103 % de O.

Figura 46 - Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Si a 1600°C obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional



Fonte: Autor (2020)

Figura 47 - Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Si a 1600°C em escala logarítmica



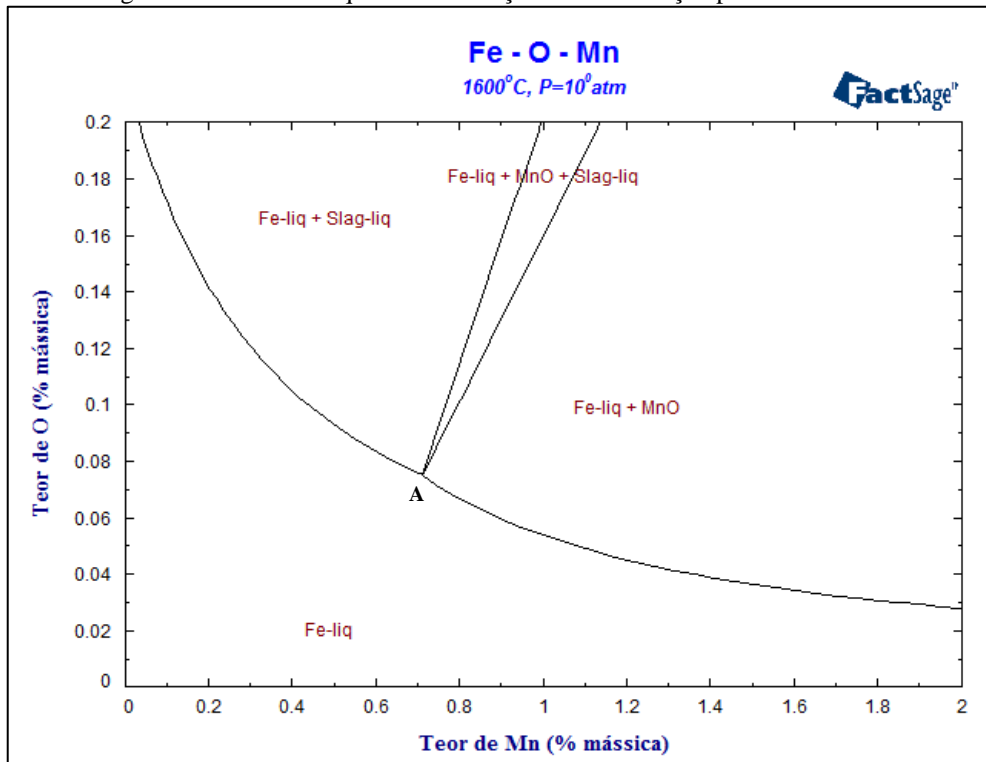
Fonte: Autor (2020)

5.2.6 Desoxidação por manganês

A Fig.48 mostra a curva de equilíbrio da reação de desoxidação pelo manganês em diferentes teores de oxigênio e manganês obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional na pressão 1 atm e 1600°C. A curva traçada pela ferramenta computacional levou em consideração a formação de MnO sólido e líquido e mostra um ponto tríplice (Ponto A) onde as fases líquidas e sólidas do MnO se encontram, o que não se observa na Fig.31, pois o modelo levava em consideração apenas a formação de MnO sólido. Ao limitar os compostos a apenas ao MnO sólido, obteve-se a curva representada pela Fig. 49, esta sim demonstra comportamento semelhante ao observado na Fig. 31. Pode-se comparar a Fig.45 com a Fig. 48 e perceber que o comportamento é o mesmo ao se plotar a Fig.48 em escala logarítmica.

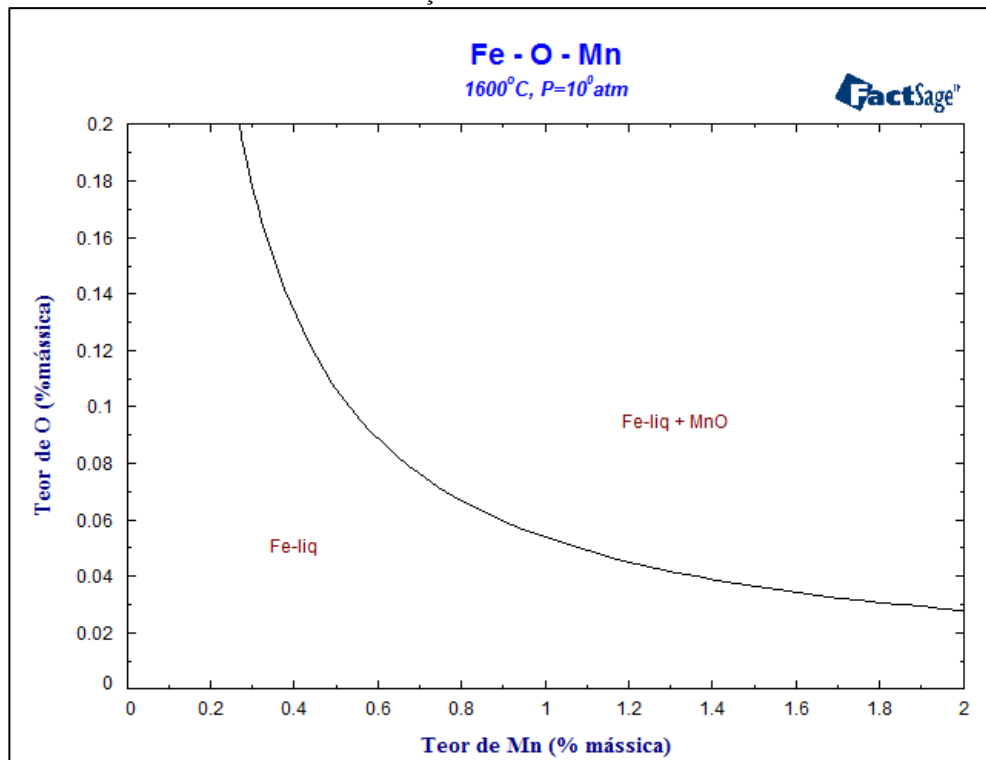
Para um teor de 0,8% de Mn o resultado da simulação foi um teor de 0,06452 % de O. Para o mesmo teor de Mn os cálculos estequiométricos mostram um teor de 0,0432 % de O

Figura 48 - Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Mn a 1600°C



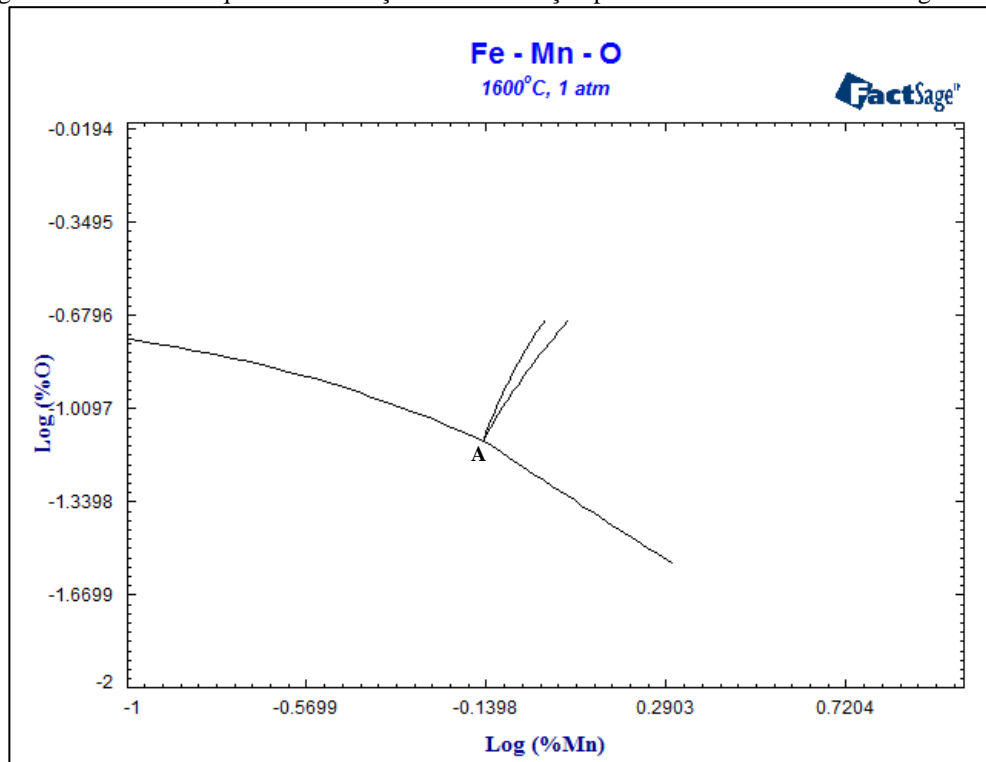
Fonte: Autor (2020)

Figura 49 - Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Mn a 1600°C levando em consideração apenas a formação do MnO sólido.



Fonte: Autor (2020).

Figura 50 - Curva de equilíbrio da reação de desoxidação por Mn a 1600°C em escala logarítmica



Fonte: Autor (2020)

5.2.7 Solubilidade do nitrogênio

A Fig.52 mostra a curva de solubilidade do nitrogênio em diferentes temperaturas no equilíbrio com o ferro líquido obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional. Percebe-se que o comportamento da mesma foi semelhante ao obtido com a termodinâmica clássica.

A Fig. 51 mostra os resultados do módulo *Equilib* para o cálculo da solubilidade do N no ferro líquido a 1600°C. O valor fornecido pela ferramenta foi um teor de 0,046845% em massa, resultado semelhante ao obtido pela termodinâmica clássica (0,0458% para a equação recomendada pelo Steelmaking Data Sourcebook (1988) e 0,0442% utilizando a equação do trabalho de Burja (2019)). Este valor se encontra em destaque na Fig.49.

Figura 51 - Resultados do módulo Equilib para a solubilidade do N no ferro líquido a 1600°C

Page 1 - 1600 C

(gram) Fe + N2 =

T = 1600.00 C
P = 1.0000E+00 atm
V = 5.4848E+00 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/g			
Fe	1.0000E+00			
N2	1.0000E+00			

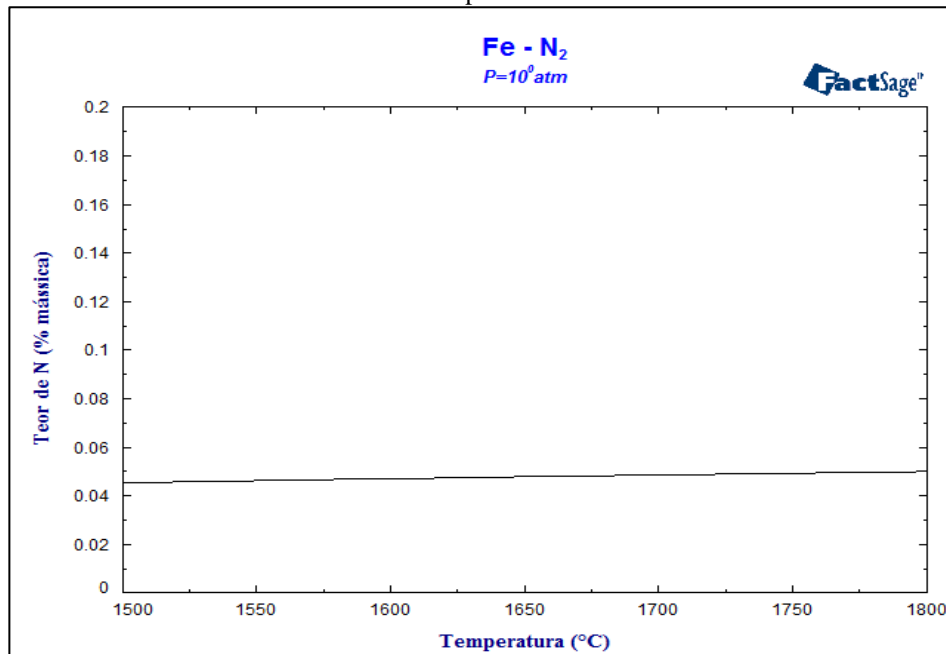
PHASE: Gas	EQUIL AMOUNT	VOL %	FUGACITY
	l		atm
N2_FactPS	5.4843E+00	9.9992E+01	9.9992E-01
Fe_FactPS	4.5481E-04	8.2923E-03	8.2923E-05
N_FactPS	6.9589E-10	1.2688E-08	1.2688E-10
N3_FactPS	1.6124E-14	2.9398E-13	2.9398E-15
TOTAL :	5.4848E+00	1.0000E+02	1.0000E+00

PHASE: Fe-liq	gram	WEIGHT %	ACTIVITY
Fe_FTmisc	9.9983E-01	9.9953E+01	9.9813E-01
N_FTmisc	4.6859E-04	4.6845E-02	1.0020E+00
TOTAL :	1.0003E+00	1.0000E+00	1.0000E+00

DELTA_Cp	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.11447E+00	3.19186E+03	1.07260E+01	-1.68996E+04	5.48478E+00

Fonte: Autor (2020)

Figura 52 - Curva da variação do teor de N com a temperatura feita com a ferramenta de termodinâmica computacional

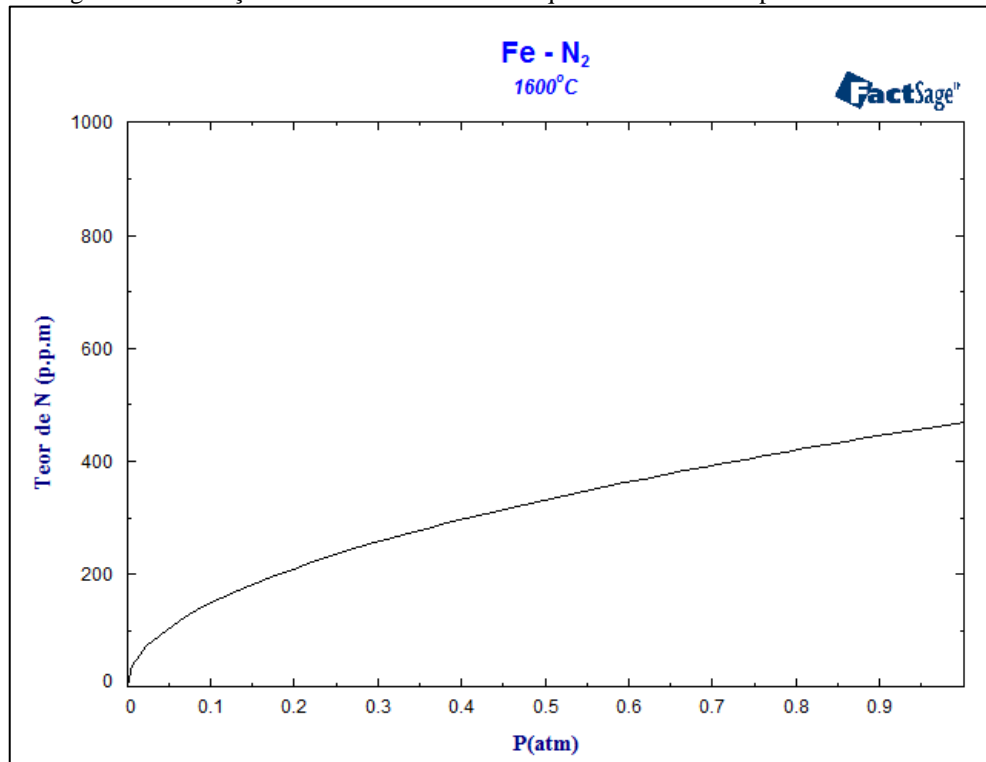


Fonte: Autor (2020)

O platô observado na Fig.8, correspondente ao intervalo do ferro líquido, é semelhante ao intervalo da Fig.52 onde os valores de solubilidade são muito próximos mesmo em um intervalo grande de temperaturas.

A Fig.53 mostra a variação dos teores de N no ferro líquido em diferentes pressões. Observa-se um comportamento semelhante ao obtido nos resultados da termodinâmica clássica.

Figura 53 - Variação dos teores de N no ferro líquido em diferentes pressões a 1600°C



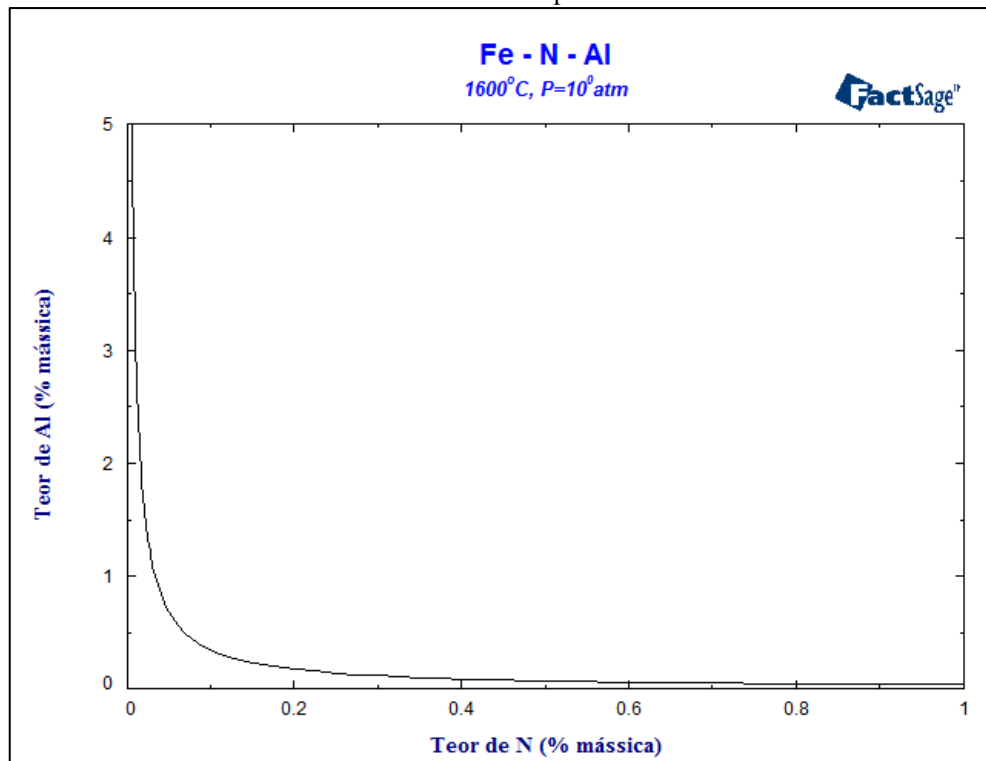
Fonte: Autor (2020)

5.2.8 Precipitação do nitreto de alumínio

A Fig.54 mostra a curva de equilíbrio da reação de precipitação do nitreto de alumínio em diferentes teores de nitrogênio e alumínio obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional na pressão 1 atm e 1600°C. A curva possui semelhança com as obtidas por Burja (2019) (Fig.35) e a obtida neste trabalho com os cálculos estequiométricos (Fig.34).

Para um teor de 0,6% de N o resultado da simulação foi um teor de 0,057 % de Al. Para o mesmo teor de N os cálculos estequiométricos mostram um teor de 0,0902 % de Al.

Figura 54 - Curva de equilíbrio da reação de precipitação do AlN a 1600°C obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional



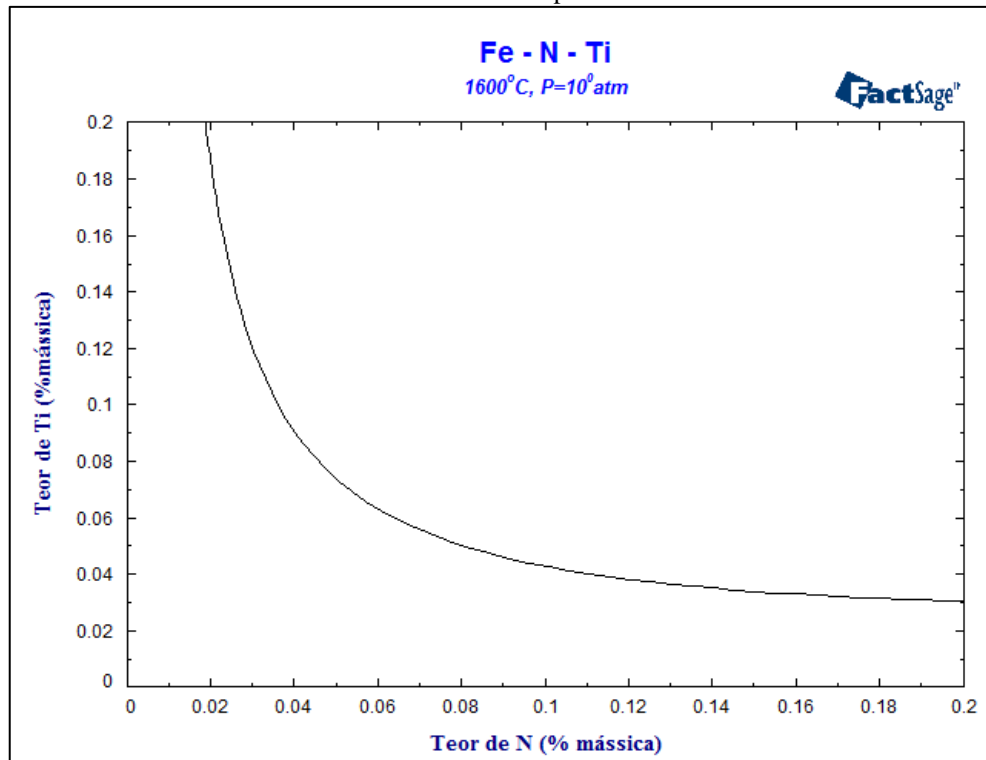
Fonte: Autor (2020)

5.2.9 Precipitação do nitreto de titânio

A Fig.55 mostra a curva de equilíbrio da reação de precipitação do nitreto de titânio em diferentes teores de nitrogênio e titânio obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional na pressão 1 atm e 1600°C. A curva possui semelhança com as obtidas por Burja (2019) (Fig.37) e a obtida neste trabalho com os cálculos estequiométricos (Fig.36).

Para um teor de 0,2% de N o resultado da simulação foi um teor de 0,03 % de Ti. Para o mesmo teor de N os cálculos estequiométricos mostram um teor de 0,054 % de Ti.

Figura 55 - Curva de equilíbrio da reação de precipitação do TiN a 1600°C obtida com a ferramenta de termodinâmica computacional



Fonte: Autor (2020)

5.3 Avaliação do Software Quanto à Experiência do Usuário

Num primeiro momento, foram feitas simulações sem consulta aos tutoriais e sem qualquer orientação de um profissional já treinado na ferramenta. A tela principal é autoexplicativa e não houve dificuldade no acesso aos módulos.

Uma vez nos módulos, as dificuldades se iniciaram, quando várias funções necessárias na configuração das condições de contorno não são acessadas de maneira intuitiva. Foi necessário um treinamento prático com um profissional experiente e também ler os tutoriais disponíveis no menu Info → Information → Slide Shows dos módulos *Phase Diagram* e *Equilib*, resolvendo os exemplos disponíveis no material.

O FactSage Education 8.0 se mostrou um software pouco amigável ao usuário, que requer um certo grau de treinamento para entender melhor sua dinâmica.

5.4 Avaliação do Software como Ferramenta de Ensino

Como ferramenta de ensino, o FactSage Education 8.0 se mostra uma ferramenta bastante interessante. Possui vários módulos de cálculo, uma base de dados ampla e um módulo de geração de diagramas de fases rápido e dinâmico.

O docente poderá proporcionar ao discente uma melhor compreensão da termodinâmica de uma maneira bastante interativa, possibilitando uma fácil visualização dos fenômenos e como eles são afetados pelas variáveis.

5.5 Avaliação do Software Como Ferramenta Auxiliar do Aciarista

O FactSage Education possui várias limitações que deixam sua utilização pouco atrativa ao aciarista. O fato de ter apenas 3 elementos disponíveis não permite, por exemplo, realizar simulações de escórias. A base de dados exclusiva de aços, a FSstel, não está disponível nesta versão.

Se o intuito for o de familiarização com a ferramenta ou treinamento, ela é ideal para que o aciarista compreenda o funcionamento da ferramenta e todas as suas nuances.

Pode também ser uma forma de avaliar o custo-benefício da ferramenta antes de se optar pela compra da versão completa, pois ela é relativamente onerosa.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho se propôs em traçar um comparativo entre os resultados obtidos através de métodos tradicionais e uma ferramenta termodinâmica computacional, além de avaliar a praticidade e o potencial do uso desta ferramenta no dia-a-dia de um aciarista ou estudante.

Por possuir um banco de dados bastante amplo e um modelo de cálculo mais robusto, a ferramenta consegue prever melhor as fases de um sistema em estudo que os métodos utilizados tradicionalmente no estudo termodinâmico das reações escolhidas.

Os diagramas foram gerados em questão de segundos assim como os cálculos de equilíbrio. Este fato é outra grande vantagem em relação ao método tradicional, neste é necessária uma consulta à literatura, elaboração de tabelas e posterior plotagem do diagrama.

Os resultados se mostraram semelhantes para a maioria das reações. Exceção para as reações de desoxidação por Al e por Mn. Na primeira o método tradicional não previu a não-linearidade da curva e a segunda não se levou em consideração a formação de MnO no estado líquido.

O FactSage Education 8.0 não é uma ferramenta de uso intuitivo, sendo necessário ler atentamente a documentação disponível, ler os tutoriais disponíveis no site do desenvolvedor e realizar simulações com resultados conhecidos para se familiarizar com a ferramenta. Esta versão possui várias limitações, o que dificulta sua utilização em algumas situações para o uso por um aciarista. As reações escolhidas são relativamente simples e, no caso de uso profissional, serviriam apenas como um guia.

O FactSage Education 8.0 é uma excelente ferramenta para o uso educacional, tal qual ele se propõe, permitindo um contato dinâmico e com resultados consistentes para o aluno de termodinâmica. Para o aciarista, o mais interessante seria a aquisição da versão completa da ferramenta, devido às limitações da versão aqui estudada; porém se mostra muito útil na familiarização e/ou treinamento do profissional nesta ferramenta antes da aquisição da versão completa, permitindo também uma avaliação custo-benefício.

REFERÊNCIAS

ASHT, Hudson Guerra. **DESENVOLVIMENTO DE ESCÓRIAS DE REFINO SECUNDÁRIO PARA O FORNO PANELA DA V&M DO BRASIL**. 2011. 146 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

BARATI, Mansoor *et al.* **SLAG ENGINEERING ASPECTS OF THE CRISP STEELMAKING TECHNOLOGY**. Disponível em: <https://pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2009/0875-Barati.pdf>. Acesso em: 28 out. 2020.

BARRETOS, Marcelo dos Santos. **Aciaria Elétrica: nitrogênio em aços sae 1045**. 1995. 72 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

BURJA, J.; KOLEŽNIK, M.; ŠUPERL, Š.; KLANČNIK, G.. Nitrogen and nitride non-metallic inclusions in steel. **Materiali In Tehnologije**, [S.L.], v. 53, n. 6, p. 919-928, 19 dez. 2019. Institute of Metals and Technology. <http://dx.doi.org/10.17222/mit.2019.247>.

ELY, Lucas Lapis. **TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO DA DESOXIDAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES NOS AÇOS**. 2017. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

GHOSH, Ahindra. **Secondary Steelmaking: Principles and Applications**. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2001.

GHOSH, Ahindra; CHATTERJEE, Amit. **IRONMAKING AND STEELMAKING: Theory and Practice**. New Delhi: Phi Learning Private Limited, 2008.

GUEDES, Thiago César Souza. **AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS INCLUSÕES NÃO METÁLICAS DE UM AÇO PERITÉTICO DURANTE AS ETAPAS FINAIS DE REFINO**. 2017. 71 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

HECK, N. C. **Termodinâmica para Processos da Siderurgia**. Porto Alegre, 2013. (Apostila).
HECK, N. C.; VILELA, A. C. F.; SILVA, A. L. DA. Aplicação da ferramenta termodinâmica computacional na simulação da produção de aço inoxidável. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 89–94, mar. 2007.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **A INDÚSTRIA DO AÇO NO BRASIL**. Brasília: Confederação Nacional da Indústria, 2017.

LEÃO, Pablo Bruno Paiva. **CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS DE AÇOS PERITÉTICOS PRODUZIDOS COM DIFERENTES TÉCNICAS DE DESOXIDAÇÃO**. 2018. 171 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

LI, Zushu; DAVIS, Claire (ed.). **Ironmaking and Steelmaking**. Basel: Mdpi, 2019.

LINCHEVSKII, B. V.; DASHEVSKII, V. Ya.; ALEKSANDROV, A. A.. Reducing properties of carbon in iron-nickel melts. **Steel In Translation**, [S.L.], v. 38, n. 3, p. 191-194, mar. 2008. Allerton Press. <http://dx.doi.org/10.3103/s0967091208030017>.

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

MAKAROV, M. A.; ALEKSANDROV, A. A.; DASHEVSKII, V. Ya.. Deep decarburization of iron-based melts. **Russian Metallurgy (Metally)**, [S.L.], v. 2007, n. 2, p. 91-97, abr. 2007. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036029507020012>.

SHIL'NIKOV, E. V.; PADERIN, S. N. Thermodynamic analysis of the oxidation reactions in making an alloyed steel. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2011, n. 12, p. 1156–1161, dez. 2011.

SILVA, André Luiz Vasconcelos da Costa e. CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO EM ACIARIA ATRAVÉS DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 45-52, 2006. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.00301010>.

SILVA, André Luiz Vasconcelos da Costa e; BENEDUCE, Flávio; AVILLEZ, Roberto Ribeiro de. LIQUID IRON DEOXIDATION BY ALUMINUM: a brief review of experimental data and thermodynamic description. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 267-273, 2015. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0935>.

THE JAPAN SOCIETY FOR THE PROMOTION OF SCIENCE (ed.). **Steelmaking Data Sourcebook**. New York: Gordon And Breach Science Publishers, 1988. 325 p.

TURKDOGAN, E. T.; INSTITUTE OF MATERIALS (LONDON, E. **Fundamentals of steelmaking**. London: Maney Pub., 2010.

SAMARIN, A. M.; KARASEV, R. A.. **The desoxydizing ability of carbon in vacuum**. Disponível em: <http://www.mathnet.ru/links/90ac56c33655414809aa01a1672bf54a/dan22955.pdf>. Acesso em: 25 out. 2020.