

REDE DE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL: INCLUSÕES EM AÇOS

Roberto Ribeiro de Avillez¹

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva²

Flávio Beneduce Neto³

Carlos Alberto Mendes Moraes⁴

Resumo

Uma rede de pesquisa cooperativa nacional, denominada TECOMAT, foi estabelecida visando desenvolver a termodinâmica computacional, em seus vários aspectos, ao desenvolvimento de materiais avançados. Em vista do papel estratégico do aço para o País e, em especial, os aços de maior valor agregado, a rede optou por abordar, como primeiro tema pré-competitivo, duas iniciativas ligadas às inclusões não-metálicas em aços, tema que tem sido decisivo na produção eficiente de aços de alto valor agregado. A rede é composta por um grupo de instituições acadêmicas e de pesquisa e indústrias siderúrgicas que atenderam ao convite, por ocasião da constituição da rede cooperativa. Neste trabalho são apresentados os principais passos para a constituição da rede, identificação dos objetivos e um resumo da metodologia de trabalho e das atividades até aqui realizadas. São apresentados comentários sobre os primeiros resultados na área de caracterização de inclusões e destacados os próximos passos. O caráter aberto da rede e seu foco em temática pré-competitiva são salientados.

Palavras-chave: Tecomat; Termodinâmica computacional; Fabricação de aço; Inclusões.

COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC NETWORK: INCLUSIONS IN STEEL

Abstract

A cooperative research network, called TECOMAT, was created in order to develop the computational thermodynamic in the development of advanced materials. Having in mind the strategic position of steels in Brazil and, in particular, those with high value, the network decided to start with non-metallic inclusions as they play an important role for the quality of these steels. The network is composed by a group of academic and research Institutions as well as some steelmaking industries. This paper presents the main steps for the network creation, the identification of some objectives, and finally a short exposition of the adopted methodology as well as the results of the works carried out up to now. Some comments were introduced for the first results of the inclusion characterization and the next steps were highlighted. The open nature of the network as well as its focus in a pre-competitive matter was emphasized.

Key words: Tecomat; Computational thermodynamic; Steelmaking; Inclusions.

1 INTRODUÇÃO

Na década de 1970 teve origem a aplicação de métodos computacionais à solução de problemas termodinâmicos dentro de um enfoque consistente e prático que permitiu o desenvolvimento hoje observado. Já na década de 1980, pesquisadores brasileiros participaram dos esforços internacionais no sentido de a) estabelecer as bases para um esforço internacional consistente e b) desenvolver técnicas e pesquisas nesta promissora área. Na década de 1990, a comunidade da área de Metalurgia e Materiais se organizou, para desenvolver de forma sistemática a termodinâmica computacional (TC) no Brasil realizando em 1997 o 1º Workshop Brasileiro de TC, com a presença de três das maiores autoridades mundiais na área. Em 1998, foi estabelecido o Comitê Brasileiro de Diagramas de Fases de Materiais (CBDFM) com apoio da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Este comitê atualmente conta com a participação voluntária de representantes de diversas instituições de pesquisa e ensino, e de duas empresas. Em 1999 realizou-se o 2º Workshop Brasileiro de TC. Em 2002, realizou-se um Workshop na PUC-Rio dedicado à disseminação dos conceitos de cálculos por primeiros princípios e métodos para modelamento estrutural. Dessas reuniões, o Comitê concluiu que as bases para a implantação, no Brasil, de uma comunidade ativa em TC estavam lançadas e que o desafio estava em progredir para as duas áreas de modelamento que fazem importantes interfaces com a TC: a) área de cálculos por primeiros princípios; e b) a área

cional (TC) no Brasil realizando em 1997 o 1º Workshop Brasileiro de TC, com a presença de três das maiores autoridades mundiais na área. Em 1998, foi estabelecido o Comitê Brasileiro de Diagramas de Fases de Materiais (CBDFM) com apoio da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Este comitê atualmente conta com a participação voluntária de representantes de diversas instituições de pesquisa e ensino, e de duas empresas. Em 1999 realizou-se o 2º Workshop Brasileiro de TC. Em 2002, realizou-se um Workshop na PUC-Rio dedicado à disseminação dos conceitos de cálculos por primeiros princípios e métodos para modelamento estrutural. Dessas reuniões, o Comitê concluiu que as bases para a implantação, no Brasil, de uma comunidade ativa em TC estavam lançadas e que o desafio estava em progredir para as duas áreas de modelamento que fazem importantes interfaces com a TC: a) área de cálculos por primeiros princípios; e b) a área

¹ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, PhD, Prof. da PUC-Rio, Rio de Janeiro-RJ, e-mail: avillez@dcm.puc-rio.br.

² Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD, Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF, Volta Redonda RJ, e-mail: andre@metal.eeimvr.uff.br, andre@metal.eeimvr.uff.br

³ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Doutor, Prof. do Centro Universitário da FEI – UNIFEI, Pesquisador do IPT-LMMC, e-mail: fbene@ipt.br

⁴ Membro da ABM, Prof. Dr. - Engenharia Mecânica - Núcleo de Caracterização de Materiais- Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS, e-mail: cmoraes@unisinos.br

de modelamento de transformações (difusionais ou não). Em 2004, o 1º TECOMAT (Workshop de Termodinâmica Computacional Aplicada a Materiais Avançados) reuniu quase todos os atuais colaboradores do Comitê Brasileiro de Diagramas de Fases de Materiais e pesquisadores acadêmicos e da indústria interessados em desenvolver ligas especiais, para discutir os temas de desenvolvimento potenciais da termodinâmica aplicada ao desenvolvimento do aço. Embora o escopo da termodinâmica computacional no desenvolvimento de materiais e otimização de processos seja amplo, os organizadores entenderam que o tema aços tem importância estratégica para o Brasil e, por isso, requer um desenvolvimento científico apropriado. No encontro, foi apresentada a situação atual de cada grupo envolvido e as necessidades das indústrias brasileiras presentes. O resultado final deste “workshop” foi um documento contendo as direções para as futuras ações do CBDFM e para a formação de uma rede cooperativa de pesquisa. Verificou-se que um dos grandes temas atuais na indústria siderúrgica no qual a TC poderia ser útil é o controle das inclusões não-metálicas.

Este artigo apresenta os principais pontos norteadores da Rede TECOMAT esperando que esta rede possa ser ampliada com a participação de novas indústrias e novos pesquisadores.

2 FUNDAMENTOS PARA A FORMAÇÃO DA REDE TECOMAT

O encontro de 2004 foi organizado por três dos autores (ACS, RRA e FB) com o patrocínio de um projeto CNPq e sediado na PUC-Rio. Ele teve a participação de mais de 15 pessoas oriundas de 8 instituições de ensino e pesquisa e 7 indústrias. Neste encontro três palestras da indústria, sobre aspectos importantes para a siderurgia brasileira abriram os trabalhos; em seguida, os participantes foram divididos em dois grupos de trabalho que deveriam discutir e responder perguntas de um questionário elaborado pelos organizadores do encontro. O resultado deste encontro foi uma visão de áreas que se beneficiariam do desenvolvimento científico e tecnológico.

Os resultados dos Grupos de Processos de Aciaria e de Produtos de Aciaria estão nos Quadros 1 e 2, não necessariamente na ordem de importância. Ainda no primeiro Encontro, foram discutidos conceitos gerais para a organização da rede que estão apresentados nos Quadros 3 e 4. A escolha final das áreas de pesquisa que foram submetidas dentro do projeto apresentado ao CNPq foi realizada num segundo Encontro sediado no IPT-SP

Em função da importância com a qual o tema “refino-aciaria” apareceu nos resultados dos trabalhos dos grupos e, dentro deste tema, a importância atribuída às inclusões não-metálicas, o grupo decidiu focar os esforços em atividades que fossem importantes para a indústria brasileira na direção de melhorar o controle de inclusões nos processos de elaboração e refino. A tecnologia de fabricação do aço teve um grande avanço durante os últimos 25 anos. Uma das áreas que mais avançou foi o controle e redução do nível de impurezas e inclusões não-metálicas. A idéia de aço limpo (clean steel) muitas vezes inclui requisitos especiais para as inclusões com respeito à sua composição, morfologia, tipo, tamanho e distribuição no aço líquido, na solidificação dos lingotes ou placas e no produto final.⁽¹⁾ Esses requisitos especiais são

Quadro 1. Temas de pesquisa sugeridos em Processos de Aciaria-Resultado do 1º TECOMAT

Análise química em tempo real
 Evolução das transformações das inclusões ao longo do processo
 Controle automático das inclusões no distribuidor
 Propriedades físico-químicas das escórias
 Pesagem de sistemas de grande porte para controle de adições e correções
 Modelagem dos processos para a previsão da composição química
 Equilíbrios importantes: formação de nitretos, fosfatos, metal-refratário e metal-escória
 Sistemas de ligas estratégicas (preço ou disponibilidade): V, Co, Ni, Ti, Mo, Nb, W e CaF₂
 Impurezas e elementos de combinação: Gases, S, P e Ti, Al, C, V, Ca, Mn, B, Zr, Zn e Sn como impureza, caso a parcela de aço produzido por FEA aumente

Quadro 2. Temas de pesquisa sugeridos em Produtos de Aciaria- Resultado do 1º TECOMAT

Aços para indústria automobilística, com a restrição da globalização sistêmica
 Desenvolvimento de aços planos avançados: Dual Phase, Martensíticos, TRIP e Complex Phase
 Aços especiais para a indústria petrolífera resistentes à corrosão na presença de H₂S
 Aços inoxidáveis contendo 13% de Cromo
 Aços contendo V, Mo, Ti e Nb
 Controle de impurezas (MnS, H e P)
 Difusividade dos gases

Quadro 3. Características negativas em uma rede cooperativa de pesquisa.

Fonte de recursos para pesquisa (apesar de poder contemplar uma pequena quantidade de material de consumo e/ou equipamentos pequenos)
 Grupo para solucionar problemas específicos de cada empresa
 Meio para apoiar atividades comerciais tais como uma metodologia de análise, um programa ou uma base de dados particular

Quadro 4. Características positivas importantes em uma rede cooperativa de pesquisa.

Concentrar esforços em um ou mais temas comuns às instituições participantes
 Compartilhar o conhecimento, os recursos humanos e a infra-estrutura laboratorial das instituições participantes
 Realizar Workshops e Conferências
 Realizar cursos
 Apoiar a participação de pesquisadores em conferências
 Facilitar a obtenção de recursos para pesquisa
 Permitir o intercâmbio dos pesquisadores entre as instituições participantes por curtos períodos de tempo
 Evitar a duplicação e superposição de competências e recursos
 Desenvolver aplicações de termodinâmica computacional em casos pré-competitivos

obtidos através da chamada engenharia de inclusões, ou seja, no controle de processos de modo a obter inclusões adequadas à aplicação prevista para o aço,⁽²⁾ uma abordagem atualmente consolidada e essencial para diversas famílias de produtos. Finalmente, um aspecto que contribui fortemente para os temas inclusão e refino é o desenvolvimento de ferramentas mais precisas e rápidas para o controle da limpeza dos aços com o potencial de reduzir a geração de resíduos durante o processo e diminuir os custos, portanto, aumentar o valor agregado do aço e sua qualidade para aplicações críticas, contribuindo assim para melhorar a satisfação do cliente.^(3,4)

Com relação à termodinâmica computacional, Kang et al.⁽⁵⁾ ressaltam que a termodinâmica em alta temperatura deveria ter uma participação importante na otimização do controle de inclusões em aços, já que a maioria das reações químicas entre aço/escória/ inclusões/ refratário ocorre próxima ao estado de equilíbrio termodinâmico. Entretanto, eles observam que cálculos termodinâmicos associados à fabricação de aço pelo método CALPHAD não têm sido amplamente aplicados, talvez por um menor interesse com nesta aplicação específica, ou pela complexidade das interações envolvendo óxidos que tem dificultado a construção de bancos de dados termodinâmicos mais confiáveis. A Figura 1 apresenta, porém, uma visão da pesquisa desenvolvida internacionalmente sobre o tema, e mostra que vem ocorrendo um crescimento substancial quanto ao controle de inclusões pelo maior conhecimento destas e pela utilização da termodinâmica (em especial a computacional). Estas observações corroboram com a linha escolhida pela rede TECOMAT.

Os resultados do primeiro e segundo Encontros que antecederam a formação da rede nortearam o projeto apresentado ao CNPq e aprovado com o número 400617/2004-8. Os objetivos foram delimitados a dois aspectos dentre aqueles apresentados nos Quadros 1 e 2. “O projeto pretende desenvolver uma metodologia pré-normativa de caracterização de inclusões capaz de efetivamente ajudar a prever o tipo e tamanho das inclusões formadas nos aços em desenvolvimento no Brasil e criar um banco de dados de metal líquido rico em ferro contendo alguns dos elementos críticos na formação de inclusões e de ligas ferrosas. Os dois principais produtos serão a metodologia de caracterização de inclusões e o banco de dados de metal líquido rico em ferro.”

O conceito chave para a formação da rede é desenvolvimento pré-competitivo, pois a rede

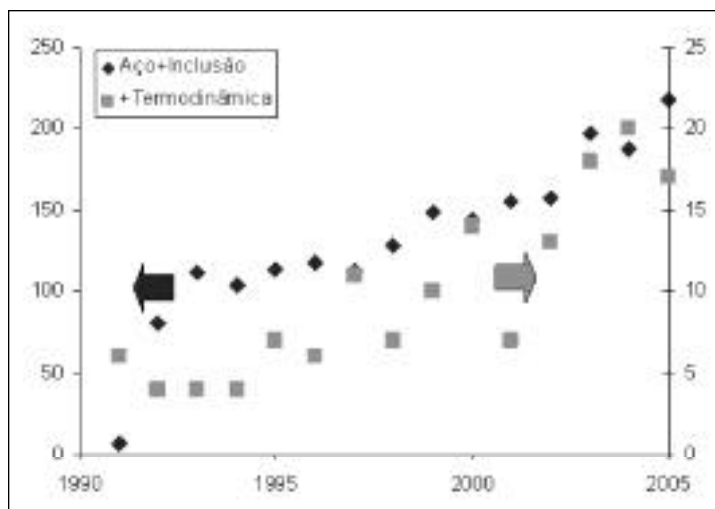


Figura 1. Evolução do número de referências indexadas pelo “Citation Index” contendo os termos “steel AND inclusions” e “steel AND inclusions AND thermod”. O incremento da pesquisa na área é evidente. Abscissa: ano de publicação – Ordenada: nº de publicações

envolve indústrias, atividade naturalmente competitiva, que possuem interseções de interesses comerciais. A pesquisa pré-competitiva tem por característica não abordar detalhes particulares de qualquer indústria. Com isto, evita-se ter efeito direto na competitividade de uma das indústrias em detrimento de outras e também permite a livre disseminação das informações entre todos os participantes da rede.

O primeiro foco da rede, “caracterização de inclusões” é desenvolver e validar metodologias de caracterização em etapa pré-competitiva. Uma caracterização confiável é o passo inicial para qualquer ação de melhoria. Uma série de amostras de aços foi fornecida pelas empresas participantes e distribuída somente entre as instituições de pesquisa e ensino. Estas amostras foram identificadas por códigos sem nenhuma correlação com a composição ou empresa que forneceu.

O objetivo desta etapa é avaliar a capacidade de identificação e quantificação de inclusões empregando a metodologia da norma ASTM E45A e outras metodologias disponíveis nos diferentes laboratórios

O segundo foco da rede é a “criação ou atualização seletiva de banco de dados para cálculo de equilíbrio aço-escória-inclusões”. Esta condição é necessária para o desenvolvimento de aplicações confiáveis da termodinâmica computacional nos processos de aciaria. O caráter estratégico decorre da tendência internacional de restringir o acesso aos bancos de dados comerciais: brevemente, antecipa-se que não será possível conhecer a origem dos dados nem os modelos empregados nos principais bancos de dados comerciais. Estes bancos de dados atingiram estágio competitivo e “fecham-se” como defesa em relação à competição. Isto torna seu emprego dependente da confiança no fornecedor e limita o desenvolvimento para aplicações de interesse local.

O projeto aprovado e em andamento envolve atualmente as instituições e os pesquisadores apresentados na Tabela 1 por ordem alfabética. Estes pesquisadores são as interfaces de suas organizações com a rede.

Tabela 1. Instituições e pesquisadores coordenadores associados ao projeto.

CSN	Katsujiro Suzuki
FAENQUIL - DEMAR	Carlos A. Nunes Gilberto C. Coelho
FEI	Luiz Carlos Martinez
GERDAU - Aços Finos Piratini	Luis A. Colembergue Klujszo
INT-RJ	José B. de Campos
IPT-SP	Flávio Beneduce Neto
PUC-Rio - DCMM	Fernando C. Rizzo Assunção Roberto R. de Avillez
UFF – EEIMVR	André L. V. da Costa e Silva
UFRGS - LASID	Antônio Cezar F. Vilela
UNISINOS - NucMat	Carlos Alberto M. Moraes
VILLARES	Alberto Imoto Denise C. de Oliveira

3 BREVE RELATO DA 1ª OFICINA DA REDE TECOMAT

O primeiro Encontro para discussão de resultados ocorreu no Centro Universitário FEI, Campus Liberdade, em São Paulo, 26 de setembro de 2005. Este Encontro contou com a participação de todas as instituições e empresas envolvidas. O evento foi aberto e divulgado, através de carta convite, para outras empresas. Enviaram representantes as empresas: Aços Villares, CSN e Gerdau. Alguns dos principais resultados deste encontro estão resumidos a seguir:

- O grupo da UNISINOS e da UFRGS fez um trabalho conjunto de caracterização de inclusões nas amostras de aços distribuídas, empregando microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. O teor de oxigênio total de cada uma das amostras também foi analisado. A microscopia eletrônica permitiu identificar o tipo de óxido por espectroscopia por dispersão de energia e constatar a dificuldade de observar inclusões de alumina, em alguns aços, com o aumento de 100X determinado pela norma, utilizando microscopia óptica. Não se observou uma correlação evidente entre quantidade de inclusões e teor de oxigênio total, discrepância que pode estar associada à limitação imposta pelo aumento de 100X, que impede de quantificar todas as inclusões, assim como com a padronização dos planos a serem amostrados na microscopia óptica. Os resultados deste grupo ainda precisam ser comparados com os resultados dos demais grupos.
- O grupo da PUC-Rio e da UFF apresentou resultados preliminares do desenvolvimento de um banco de dados envolvendo sistemas pseudo-binários contendo TiO_2 e os óxidos Al_2O_3 , FeO , MgO e MnO . A escória líquida foi descrita pelo modelo quasi-químico de Kapoor-Frohberg-Gaye e os óxidos sólidos como compostos estequiométricos. Esta ação é importante no desenvolvimento de banco de dados a ser empregado na modelagem do sistema escória-metal líquido.
- O grupo do IPT e da UNIFEI, além de contribuir com os trabalhos da PUC-Rio e UFF, apresentou a caracterização de inclusões utilizando a técnica Electron Beam Button Melting Test mostrando a impossibilidade da utilização dessa técnica quando há inclusões menos estáveis termodinamicamente mas perfeitamente aplicável a materiais contendo inclusões de alumina.
- Os demais relatos não apresentaram resultados experimentais mas

abordaram alguns aspectos teóricos e práticos associados com a caracterização de inclusões.

- Foram sugeridos três temas para pesquisas futuras com características mais tecnológicas: redução do tempo de análise do tamanho e da composição de inclusões, em particular, aquelas contendo Ca; emprego de estatísticas de valor extremo; e definição de procedimentos para a preparação de amostras.
- A importância crítica dos protocolos de análise, sobre os resultados foi evidenciada. Decidiu-se estabelecer um protocolo detalhado com respeito a nomenclatura dos planos de amostragem em diferentes tipos de semi-acabados e de todo o procedimento de preparação de amostras para caracterização de inclusões para garantir, entre outros aspectos, que o efeito da anisotropia das inclusões seja o mesmo para todos os observadores.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os primeiros resultados práticos relativos à caracterização de inclusões já apontam para a necessidade de uma atenção especial na utilização da NORMA ABNT E45 nas análises via Microscopia Ótica. Em especial, a necessidade de um protocolo único de preparação e análise foi detectada e será definida pela rede. Os resultados iniciais indicam que a escolha dos temas foi acertada em vista do potencial de benefícios pré-competitivos esperados de (a) definição de um protocolo único, uniforme, para os exames por Microscopia Ótica conforme ASTM E45, (b) potencial de realização de uma avaliação interlaboratorial ("round robin") das técnicas mais empregadas, visando qualificar sua confiabilidade e reprodutibilidade, características básicas de uma técnica de caracterização efetiva e (c) confirmação das dificuldades antecipadas na comparação e correlação entre diferentes tipos de análises que visam caracterizar a limpeza interna, em especial considerando as diferentes práticas de elaboração e desoxidação empregadas nos aços usados como amostras.

Antecipa-se que, até a conclusão desta etapa do projeto, estes problemas estarão bem caracterizados e resultados conclusivos serão disponibilizados aos participantes da rede.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto e aos demais participantes da rede pela colaboração.

REFERÊNCIAS

- 1 HOLAPPA, L.; HELLE, A. S. Inclusion control in high-performance steels. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 53, n. 1-2, p. 177-186, Aug. 1995.
- 2 COSTA E SILVA, A. Refino dos Aços: avanços e perspectivas. In: SIMPÓSIO AÇOS: PERSPECTIVAS PARA OS PRÓXIMOS 10 ANOS, Rio de Janeiro, 2002. Rio de Janeiro: RECOPE, 2002. p. 55-62
- 3 STORY, S.; FRUEHAN, R.; CASUCIO, G.; LERSCH, T.; POTTER, M. Application of rapid inclusion identification and analysis. *Journal of Iron and Steel Technology*, v. 2, n. 9, p. 41-49, 2005.
- 4 STORY, S.; PICCONE, T.J.; FRUEHAN, R.; POTTER, M. Inclusion analysis to predict casting behavior. *Journal of Iron and Steel Technology*, v. 1, n. 9, p. 163-169, 2004.
- 5 KANG, Y-B; KIM, H.A.; ZHANG, J.; LEE, H-G. Practical application of thermodynamics to inclusions engineering in steel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, n. 2-4, p. 219–225, Feb.-Apr. 2005.

Recebido em: 01/02/2007

Aceito em: 08/03/2007

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DAABM, 61., 2006, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2006.