
Aplicação da Termodinâmica Computacional a Siderurgia

André Luiz V da Costa e Silva
Semana Acadêmica 2008 EEIMVR-UFF



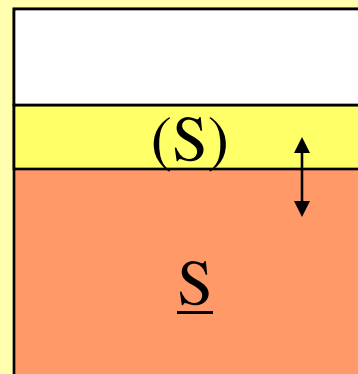
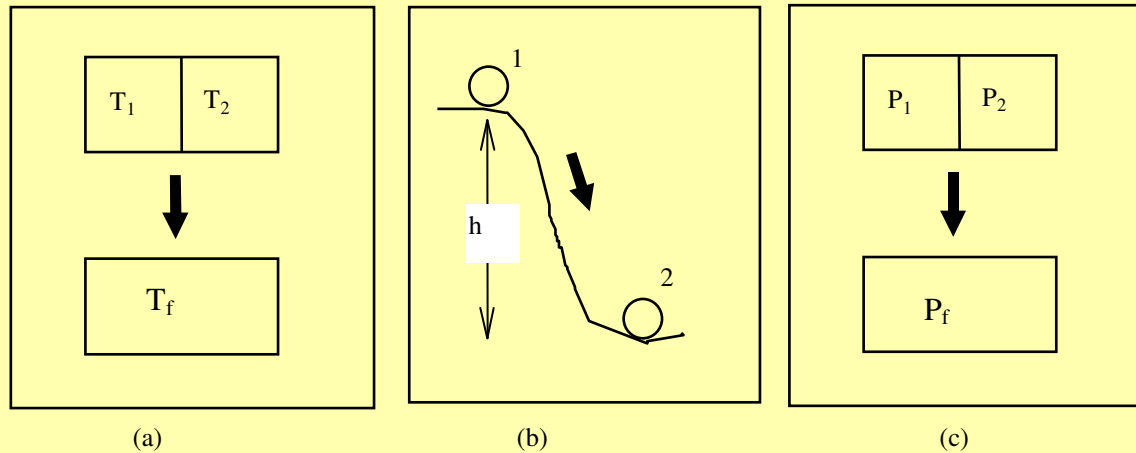
Roteiro

- **Termodinâmica- revisão (o mínimo essencial)**
- **A Termodinâmica Computacional**
- **Aplicações a transformações de fases (S->L, Liquidus)**
- **Aplicações em balanços térmicos (efeito de Fe-Ligas)**
- **Equilíbrios em Óxidos (Refratários, Escórias)**
- **Equilíbrios Metal-Óxido (desoxidação, etc.)**
- **Exercícios simples de aplicação**

Termodinâmica- Revisão

***Termodinâmica- uma ciência macroscópica, com
poder de previsão***

Processos espontâneos- Porque precisamos da termodinâmica



Potenciais Termodinâmicos
 T , P e μ

Equilíbrio e Termodinâmica

- **Porque é importante conhecer o estado final de um “sistema”:**
 - Saber o que é possível quando o processamento se realiza em determinadas condições
 - Definir o processamento para obter os resultados “estáveis”
 - Definir o processamento para evitar os resultados “estáveis”
 - Compreender como, porque e com que velocidade as transformações ocorrem nos materiais (a visão de *Matts Hillert*)

Funções, propriedades, etc.. (Termodinâmica)

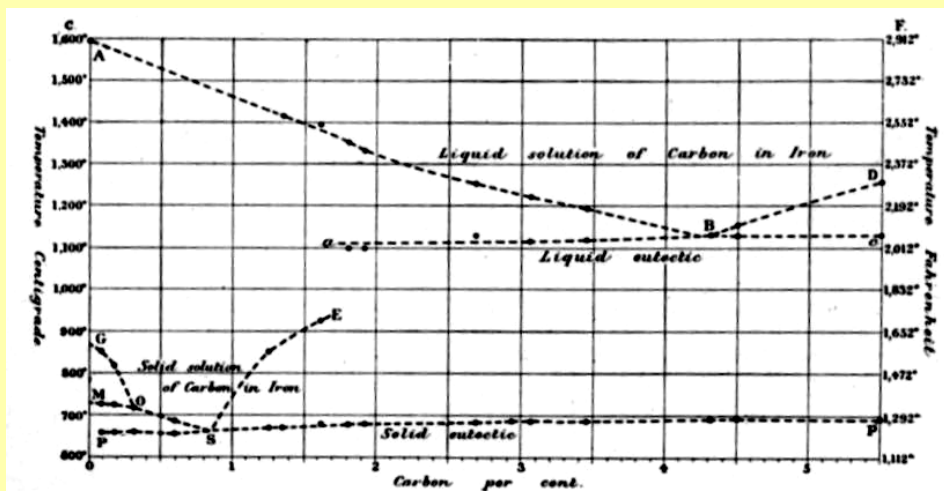
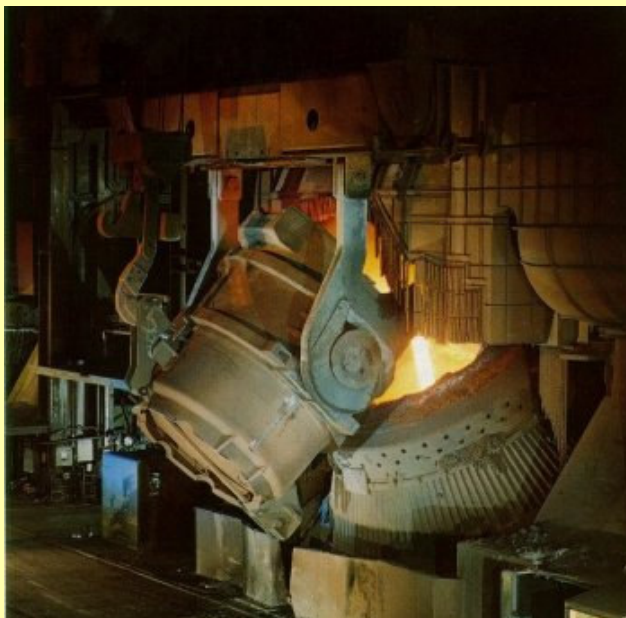
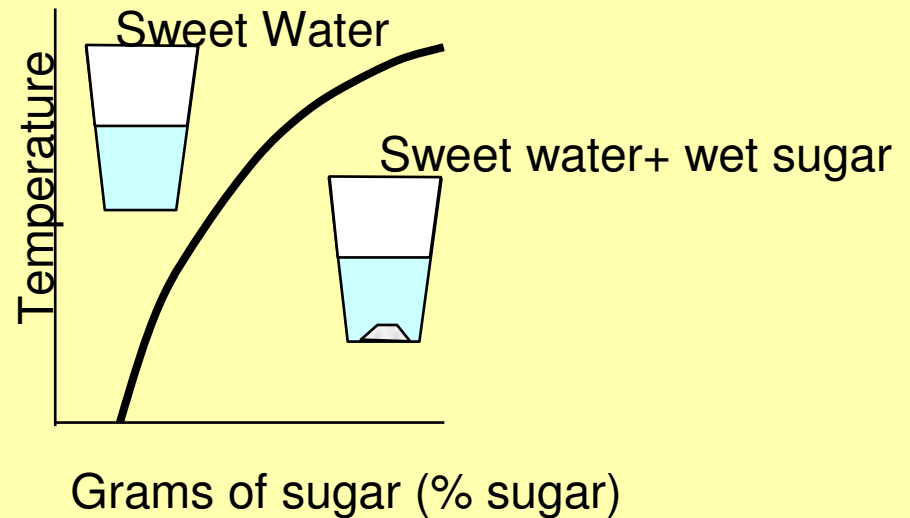
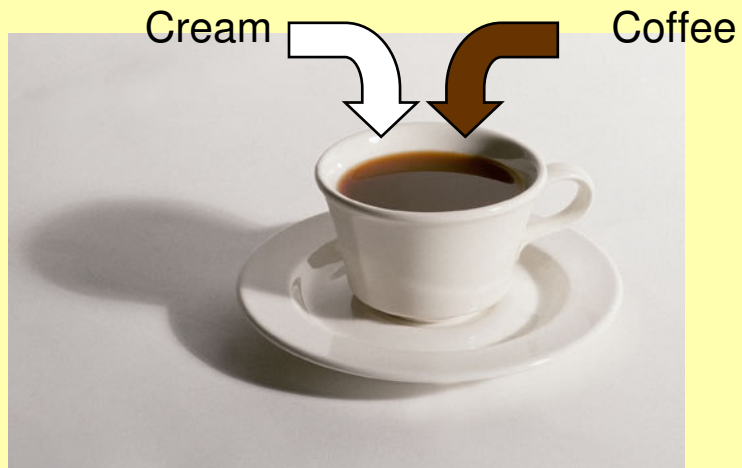
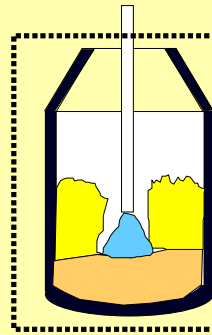


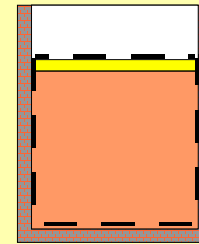
Fig. 401. — Roberts-Austen's first equilibrium diagram (1897).

Conceitos “básicos” para a Termodinâmica

- **Sistema**



Sistema inclui refratários e atmosfera



Sistema metal-escória na panela

- **Estado de um sistema (descrição macro e microscópica)**
- **Funções ou variáveis de estado**
- **Intensivas vs. Extensivas**

A “base” da avaliação do equilíbrio

- Cada elemento i , em cada fase ϕ , tem um valor de G bem definido, que depende de P e T , isto é $G_i^\phi = g(P, T)$
- Quando elementos se misturam ou reagem, ocorrem variações de energia livre, tais que a energia das misturas é função dos elementos misturados, da fase formada, de sua composição e de P e T , isto é:

$$G_{mistura\ A-B}^\phi = X_A G_A^\phi + X_B G_B^\phi + \Delta G_{mistura}(P, T, X_A, X_B)$$



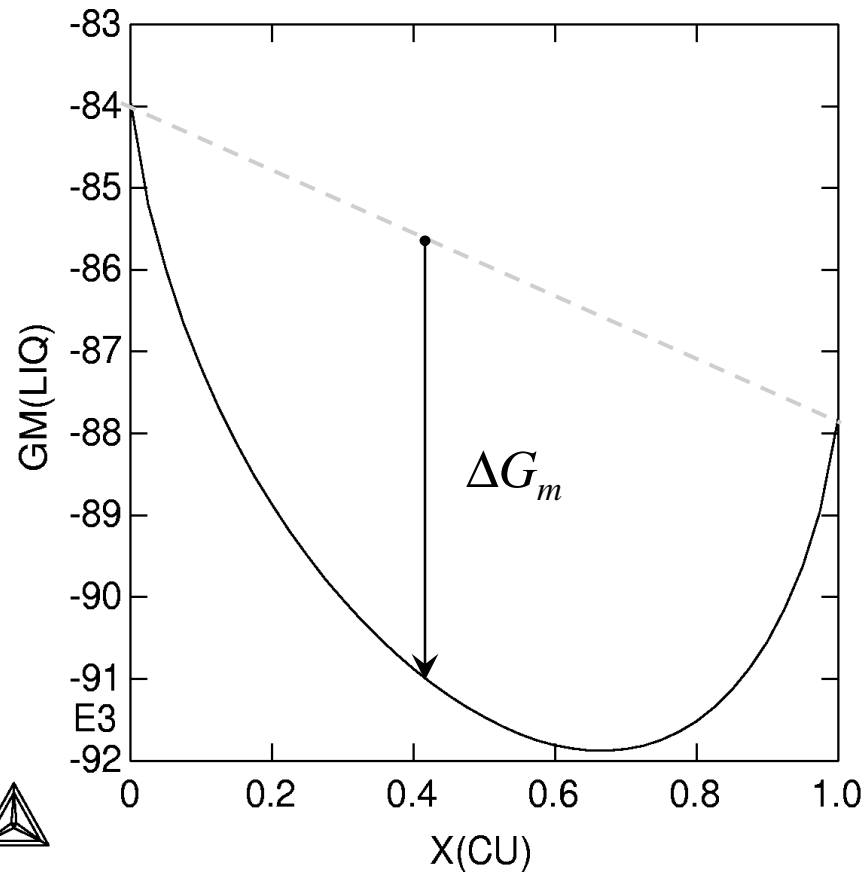
$$G_{composto\ A_a B_b}^\phi = a G_A^\phi + b G_B^\phi + \Delta G_{formação}(A_a B_b)$$

- Constituído um sistema contendo $n_1, n_2, \dots$ a P e T , o sistema buscará a configuração (quantidade e composição de fases e misturas) que resulte em um valor MÍNIMO para G total, respeitada a conservação de massa.



Sistemas Multicomponente (Binários e mais)

$$G_m^\varphi(T, P, x_1 \dots x_{n-1}) = \sum_i x_i {}^o G_i^\varphi + \Delta G_m^{ideal} + \Delta G_m^{excess}$$



Termodinâmica (de Equilíbrio)

A Pressão e Temperatura constantes, G_{total} do sistema será mínimo.

Quais fases podem existir?

G de cada fase pode ser calculado:

$$G^{\alpha} = f(P, T, \%E_1, \%E_2, \dots, \%E_{n-1})$$

$$G^{\beta} = g(P, T, \%E_1, \%E_2, \dots, \%E_{n-1})$$

$\vdots$

$$G^{\phi} = h(P, T, \%E_1, \%E_2, \dots, \%E_{n-1})$$

$$G_{TOTAL} = n_{\alpha}G^{\alpha} + n_{\beta}G^{\beta} + \dots + n_{\phi}G^{\phi}$$

$$n_1 = n_{\alpha}\%E_1^{\alpha} + n_{\beta}\%E_1^{\beta} + \dots, n_{\phi}\%E_1^{\phi}$$

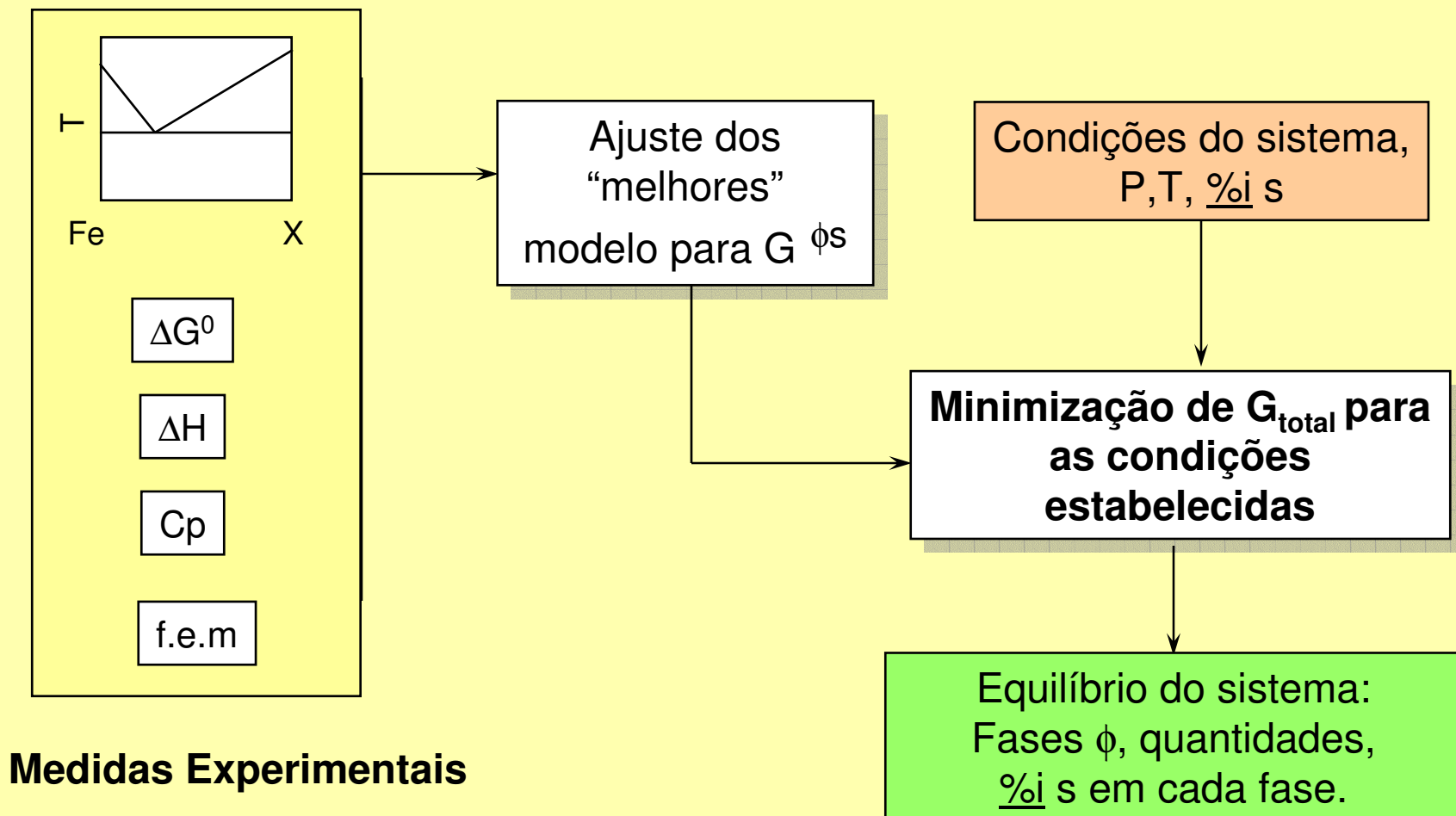
$$n_2 = n_{\alpha}\%E_2^{\alpha} + n_{\beta}\%E_2^{\beta} + \dots, n_{\phi}\%E_2^{\phi}$$

$\vdots$

$$n_c = n_{\alpha}\%E_c^{\alpha} + n_{\beta}\%E_c^{\beta} + \dots, n_{\phi}\%E_c^{\phi}$$

$$\sum_{i=1}^c \%E_i^{\phi} = 100 \quad \text{para cada fase}$$

Termodinâmica Computacional



Porque o método “CALPHAD”

- **Porque é necessário?**

- O número de sistemas binários é limitado....
- O número de sistemas ternários é imenso....
- Materiais de interesse comercial normalmente tem >4 componentes!

- **Porque funciona?**

- ENTROPIA nos ajuda!
- Raramente uma nova fase aparece em um sistema 4-rio!
- As interações importantes provém, principalmente, dos sistemas binários.



Que cálculos?

Somente cálculos de equilíbrio (Estável ou metaestável)

- \ Fases presentes, composições, quantidades etc.
- \ Diagramas de equilíbrio, produtos de solubilidade, etc.
- \ Redistribuição de soluto (via Scheil)
- \ Na versão L: pode ser chamado de outros programas

A “ARTE”: *Definir as condições termodinâmicas adequadas e interpretar os resultados*



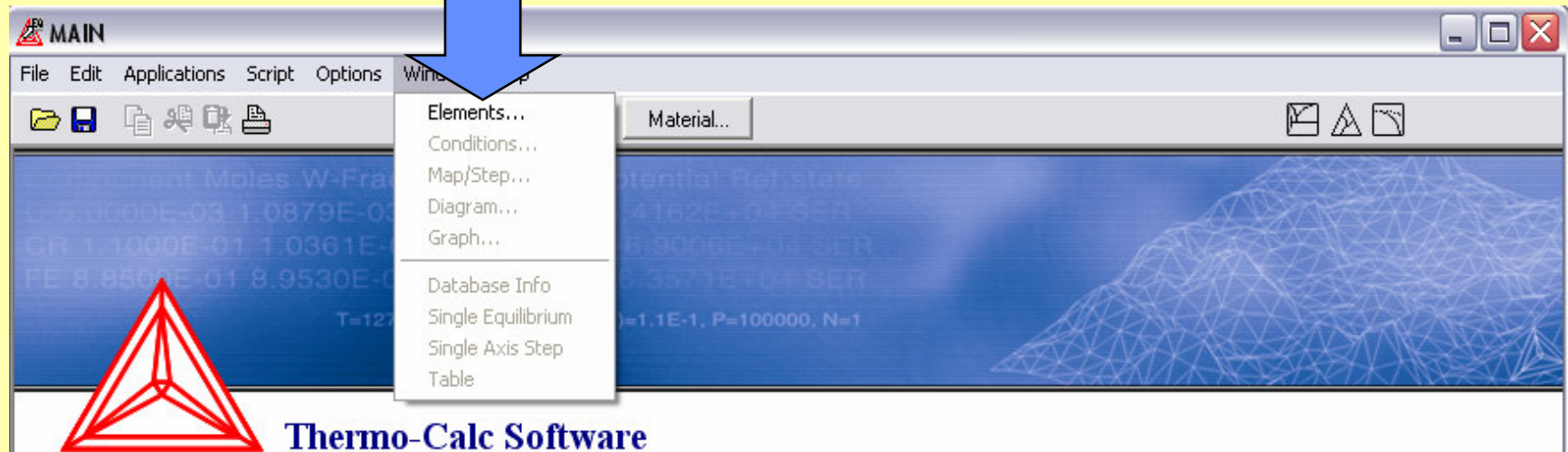
O roteiro básico de um cálculo

- **Escolher um banco de dados**
- **Definir quais os elementos no seu sistema**
- **Escolher quais as fases possíveis**
- **Definir as condições termodinâmicas (até zero graus de liberdade!)**
- **Calcular e ver o resultado**
- **Definir o “espaço” a ser amostrado**
- **Apresentar os resultados – Tabela ou gráfico**

Usando Thermo-calc

Veja o manual e os exemplos!

A seqüência no TCW



Thermo-Calc
TCW

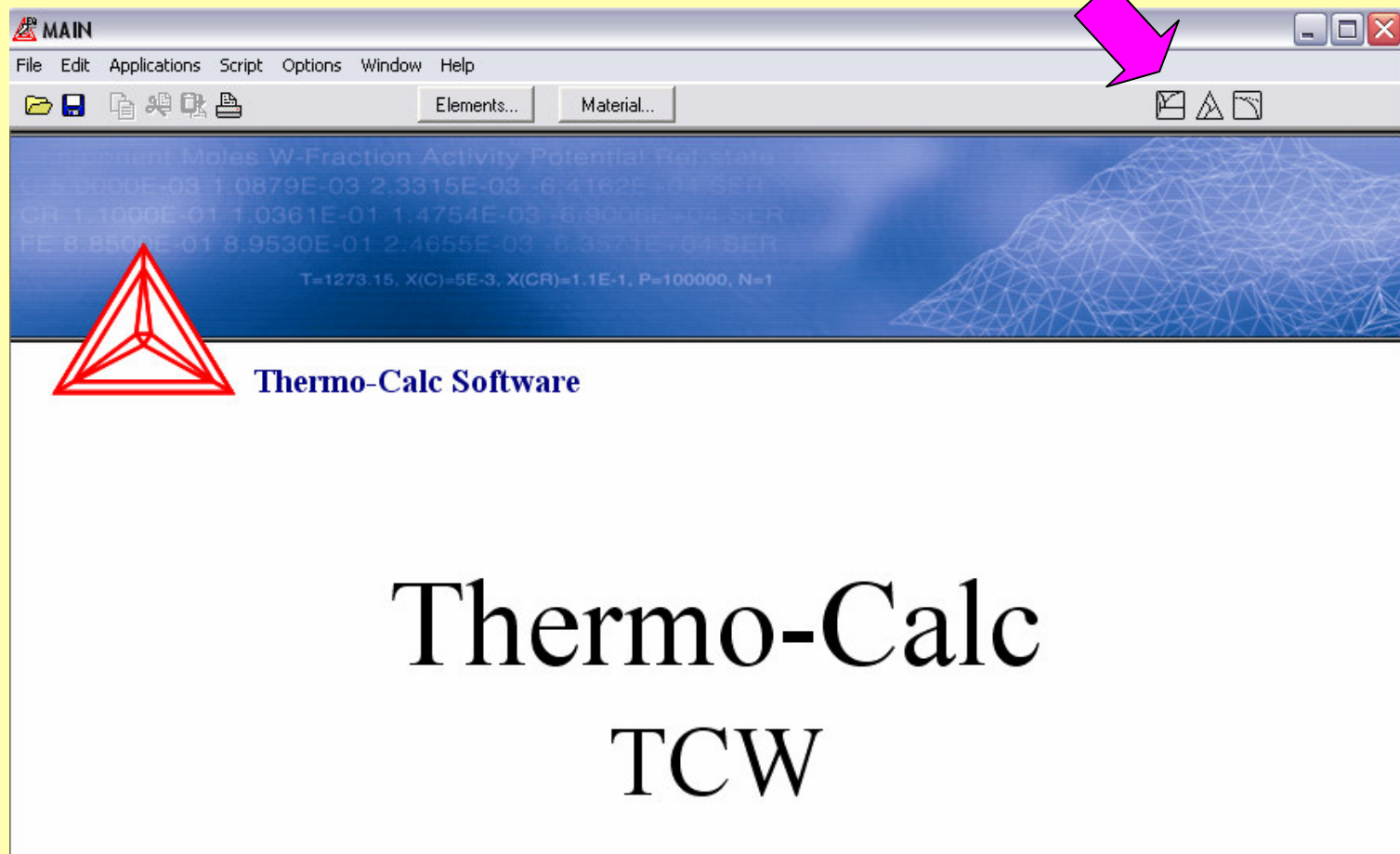
Cálculos de Equilíbrio

- **Regra Básica:** Só é possível calcular quando se tem ZERO graus de liberdade (*lembrar da regra das fases de Gibbs*)
 - Aumente o número de condições ou
 - Fixe (exija!) a presença de mais fases
- **Passos Básicos:**
 - set-conditions
 - compute-equilibrium
 - list-equilibrium
- **Comandos tipo “DO” para repetir cálculos, variando uma (ou mais condições):**
 - Step (só uma variável)
 - Map (duas variáveis)



Exemplo: Diagrama Fe-Cr

- Use o “botão” diagramas de fases
- Use o banco de dados PBIN



Exemplos de Aplicação – Transformações

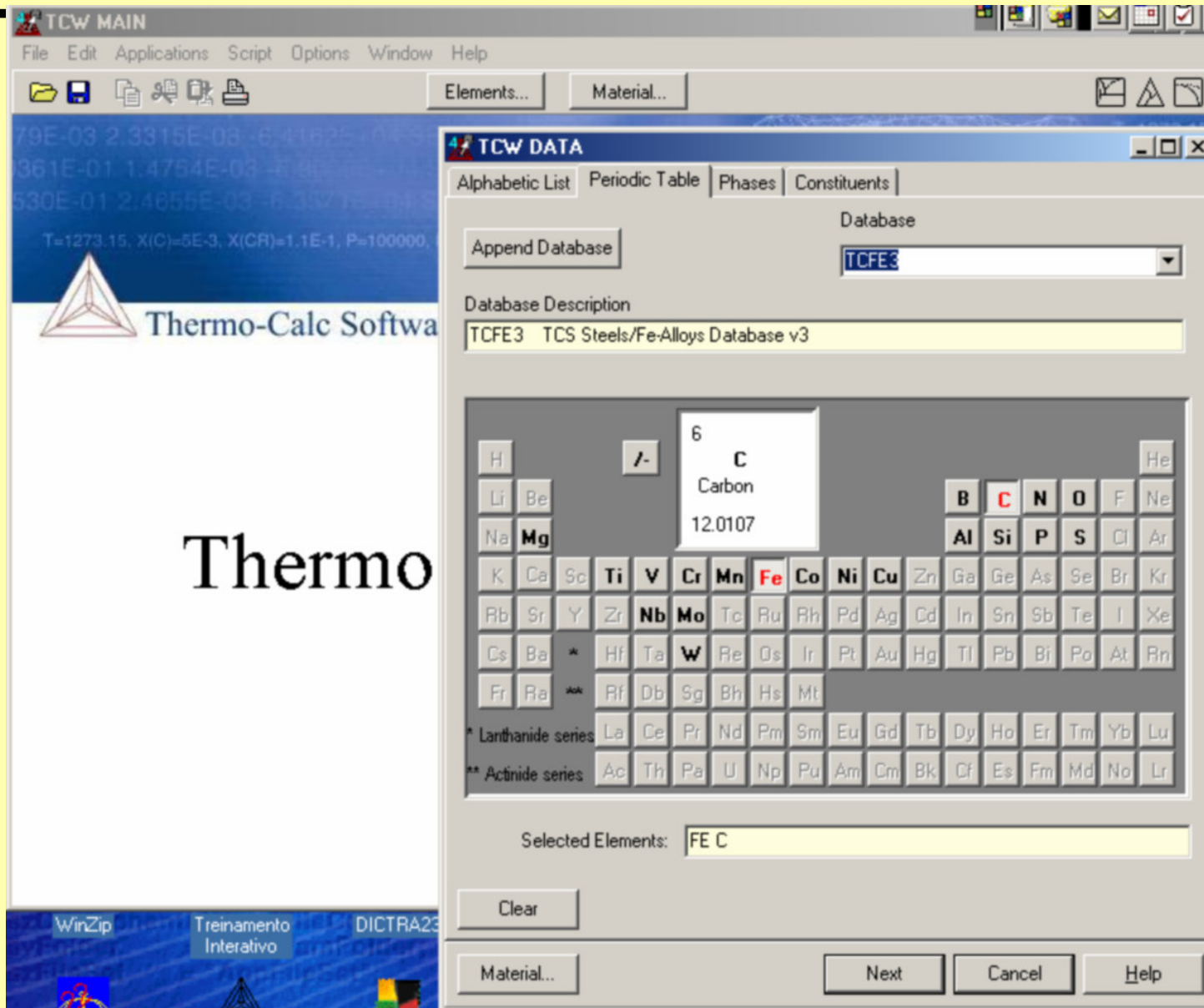


Exemplo- Diagrama Ferro Carbono

- **Define Element-** Escolher o banco de dados TCFE6
Escolher os elementos Fe e C
Eliminar as fases indesejadas (grafite, diamante?!)
- **Define Conditions-** Calcular um primeiro equilíbrio
1000C, 0,1%C, 1atm
- **Map/ Step** Definir as condições termodinâmicas que serão variadas
- O que ocorre quando aumentamos os “steps” ou diminuimos o “range”?
- Nosso interesse não é apenas em diagramas de fases!



Elements



Conditions

TCW MAIN

File Edit Applications Script Options Window Help

Elements... Material...

TCW CONDITIONS

Number of Missing Conditions: 1

Temperature: 726.85 C

Pressure: 1 atm

System Size: Moles 1 moles

All Defined Conditions in SI Units

T=1000
P=1.01325E5
N=1

Delete

Fixed Phases

Set Reference State Components

User Symbols

Start Values Phases

Composition Unit: Mass-percent

Redefine...

Component	Value	Condition
FE		Composition
C		Composition

Back... Script Management... Show Value... Compute Next Cancel Help

uff

Map/ Step

TCW MAIN

File Edit Applications Script Options Window Help

Elements... Material...

Eq 1

Component	Moles	Mass-Fraction	Activity	Poten
C	4,6327E-03	1,0000E-03	2,1818E-01	-1,265
FE	9,9537E-01	9,9900E-01	6,1900E-03	-4,227

BCC_A2
Number
Mass fr.
FE 9,99

GRAPHI
Number
Mass fr.
C 1,00

TCW MAP/STEP DEFINITION

Axis 1

Variable
w(C)

Min (%) No of steps Max (%)
0 50 100

Axis 2

Variable
T

Min (C) No of steps Max (C)
500 50 2000

☒ Overwrite Previous Calculation ☐ Step Separate
☐ Generate Automatic Start Points

Back... Script Management... Next Cancel Help

Diagram

MAIN

File Edit Applications Script Options Window Help

Elements... Material...

DIAGRAM DEFINITION

Diagram Axes | Scaling | User Symbols | Advanced Diagram Axes

Temperature Unit

☐ Celsius
☒ Kelvin
☐ Fahrenheit

Composition Unit

☐ Moles ☒ Percent
☒ Mass

Diagram Title

X-Axis

Variable
Composition

For Component
C

For Phase
SYSTEM

Y-Axis

Variable
Temperature

For Component
NONE

For Phase
SYSTEM

X-Axis Text ☒ Automatic
MASS_PERCENT C

Y-Axis Text ☒ Automatic
TEMPERATURE_KELVIN

Back... ☐ New Graph Window Next Cancel Help

Algo mais complexo- como tratar?

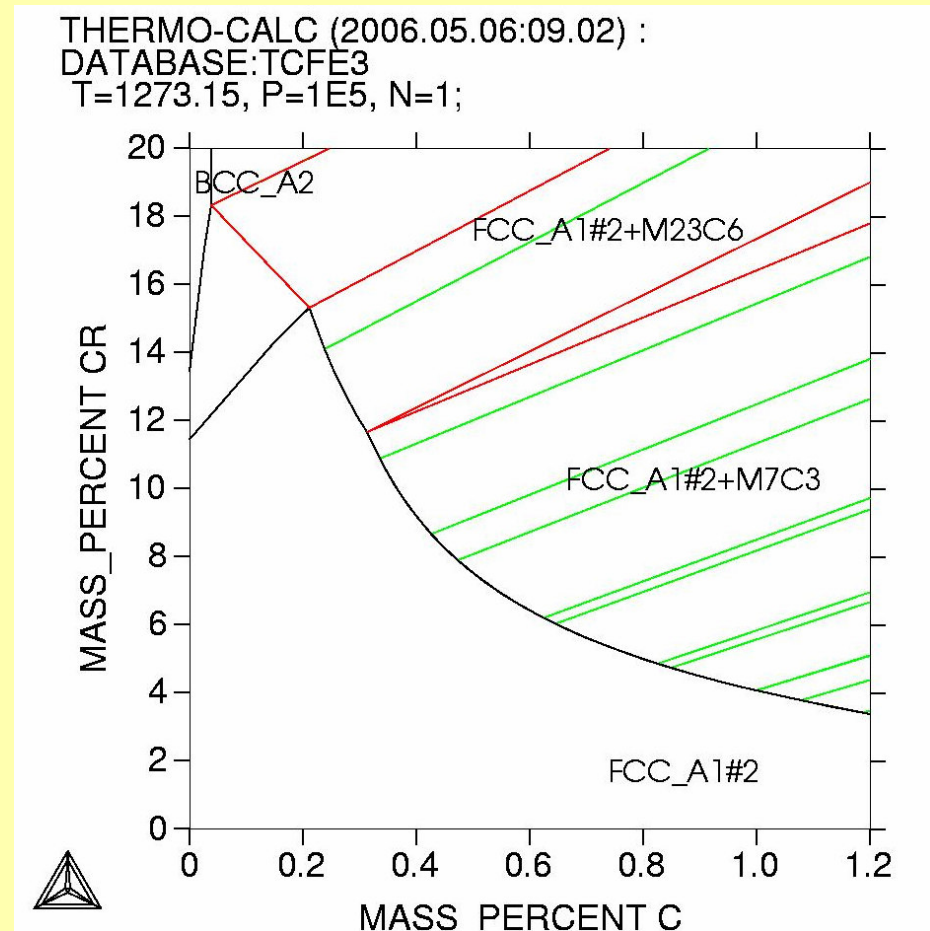
Banco de dados TCFE3

Elementos Fe, C, Cr

Rejeitar as fases: HCP, GRA, DIA

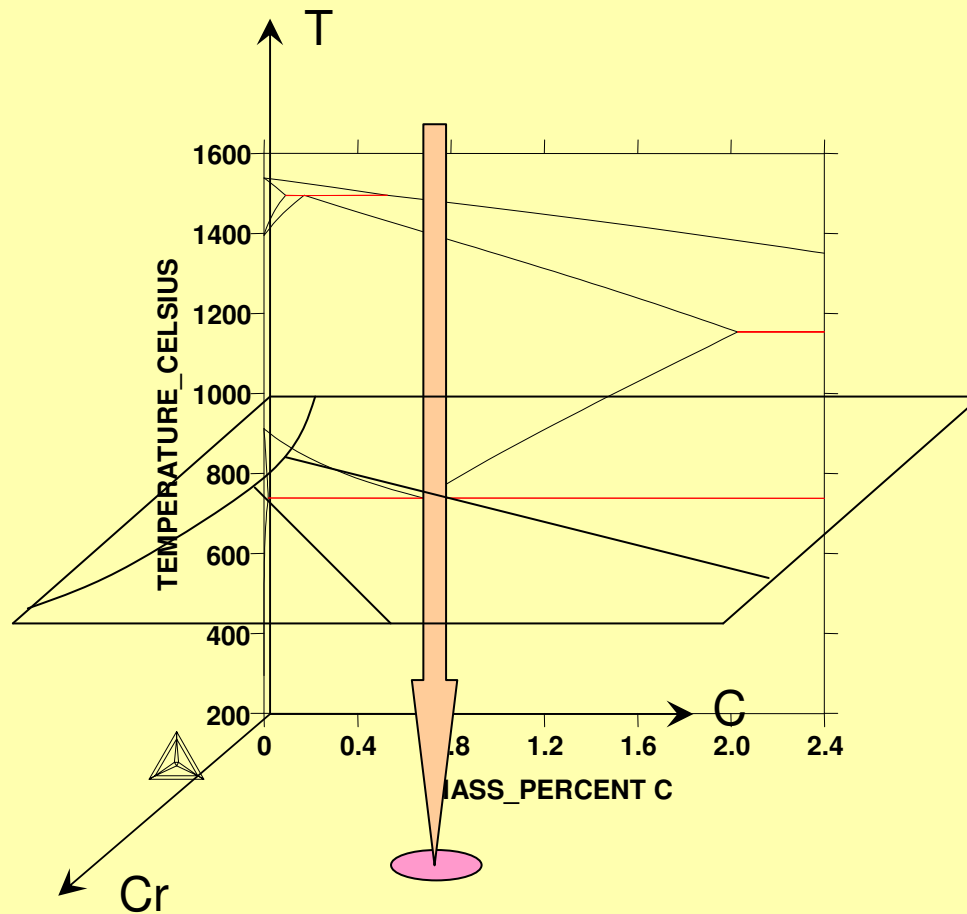
Cálculo inicial 1000C, 0,1%C, 18%Cr

E ainda mais complexo?
Liquidus, por exemplo?



uff

Liquidus e transformações em um aço mais complexo (mais próximo a realidade)



Usar banco de dados TCFE3
Definir elementos Fe, C, Cr, Ni, Mn
Rejeitar fases indesejadas
Equilíbrio inicial 1000C e 0,2%C, 0,4%Cr,
0,1%Ni, 0,4%Mn
Variar a T
Gráfico de NP(*)

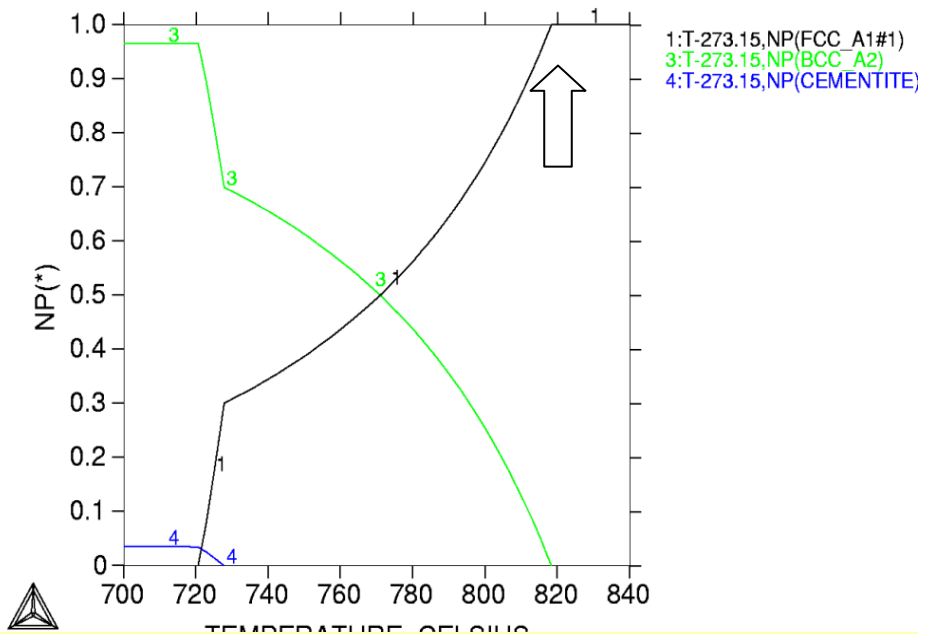
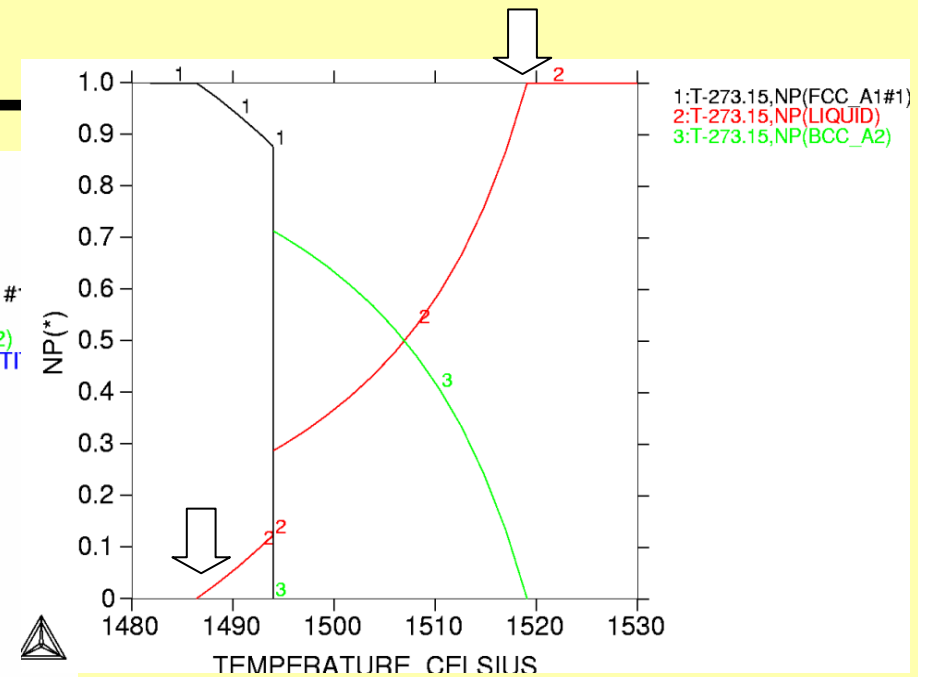
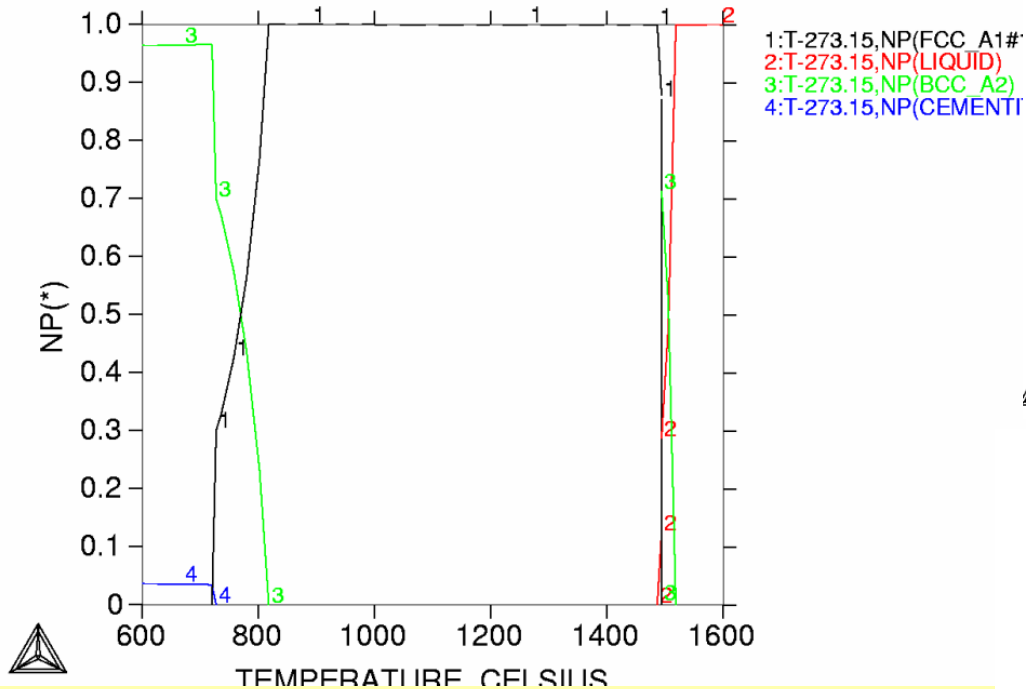
Exemplo: Cálculo da T líquidas de um Aço

- **Composição do Aço: 0,2%C, 0,4%Cr, 0,1%Ni, 0,4%Mn**
- **Definir o MATERIAL**
- **Escolher o banco de dados: TCFE6**
- **Eliminar as fases indesejadas: Grafite e Diamante (rejeitar ou suspender?)**
- **Definir CONDIÇÕES para calcular um PRIMEIRO equilíbrio**
ex: T=1000 C P=1atm N=1
- **Calcular o equilíbrio**
- **Definir o MAP/ STEP (variar a Temperatura)**
- **Fazer o GRÁFICO**



Diagrama N (Fase) versus T

THERMO-CALC (2006.05.06:10.50) :
 DATABASE:TCFE3
 P=1E5, N=1, W(C)=2E-3, W(CR)=4E-3, W(NI)=1E-3, W(MN)=4E-3;



E fração volumétrica, como plotar?

Exemplo: Dissolvendo o AlN

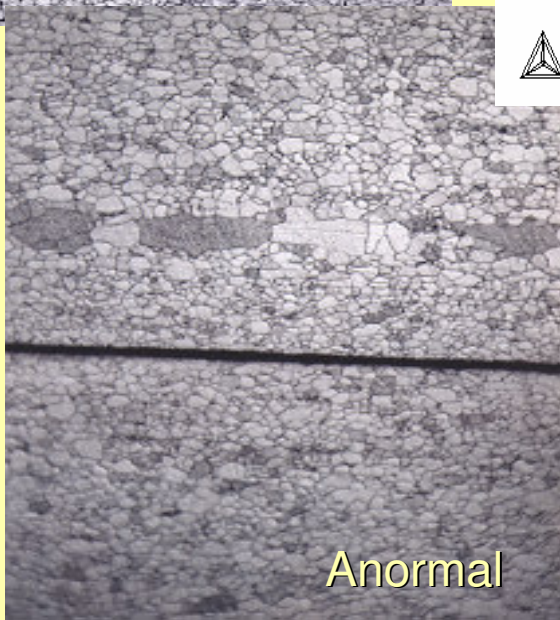
- A qual temperatura todo o AlN de um aço estará dissolvido?
- Construir um diagrama NP(*) versus T para um aço
 - %C=0,2 %Al=0,03..... %N=0,006
- Definir o MATERIAL
- Escolher o banco de dados: TCFE6
- Eliminar as fases indesejadas: Grafite e Diamante (rejeitar ou suspender?)
- Definir CONDIÇÕES para calcular um PRIMEIRO equilíbrio
 - ex: T=1000 C P=1atm N=1
- Calcular o equilíbrio
- Definir o MAP/ STEP (variar a Temperatura)
- Fazer o GRÁFICO
- Cuidados:
 - Fases “impossíveis”
 - Ponto inicial?
 - Modelo para fases como carbonitretos?



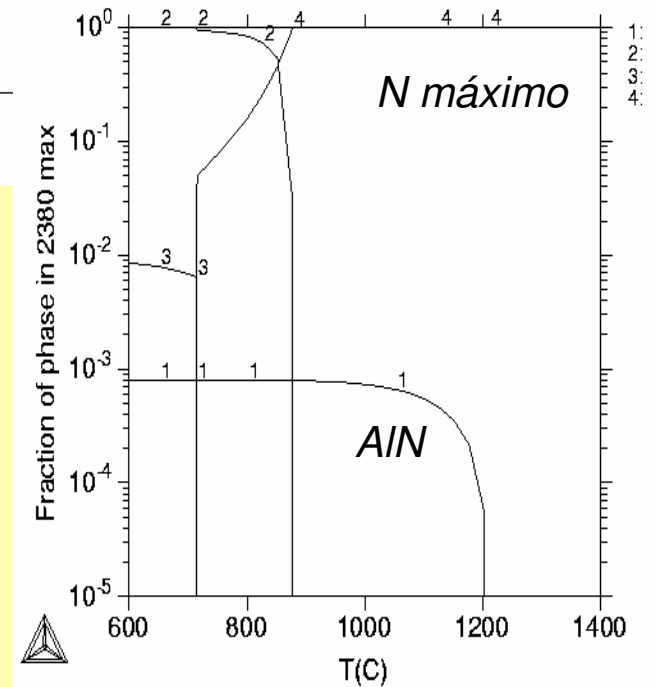
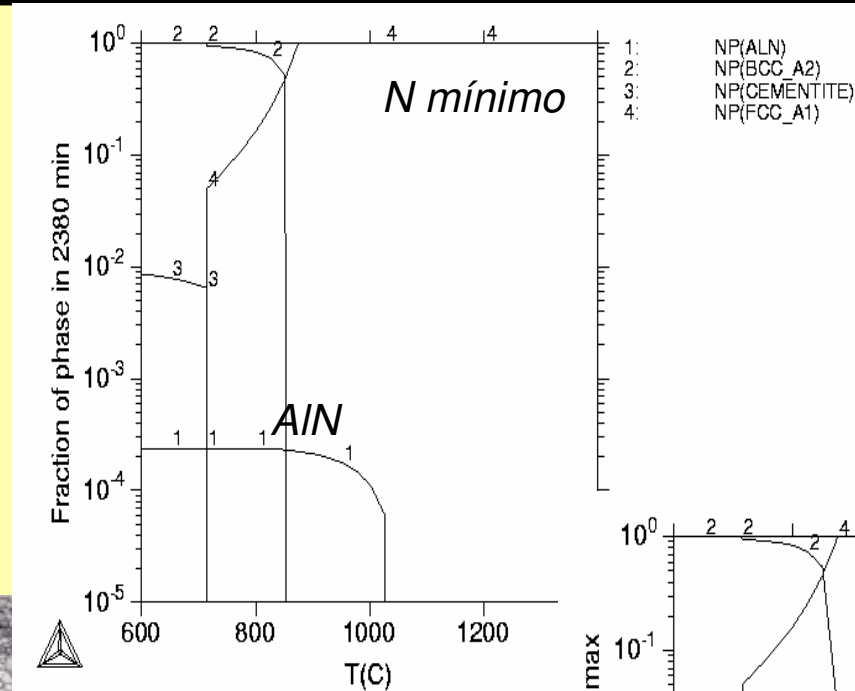
Controlando o N em aço para conformação



Normal



Anormal

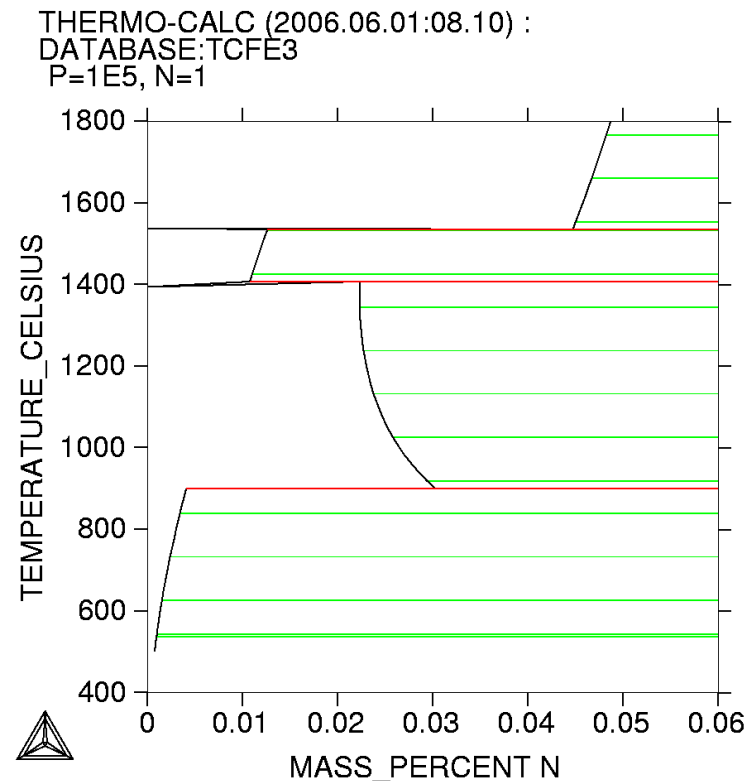


Equilíbrio Gas Metal

Calculo no Fe-N (qual a solubilidade do N no aço?)

- **Primeira opção:**

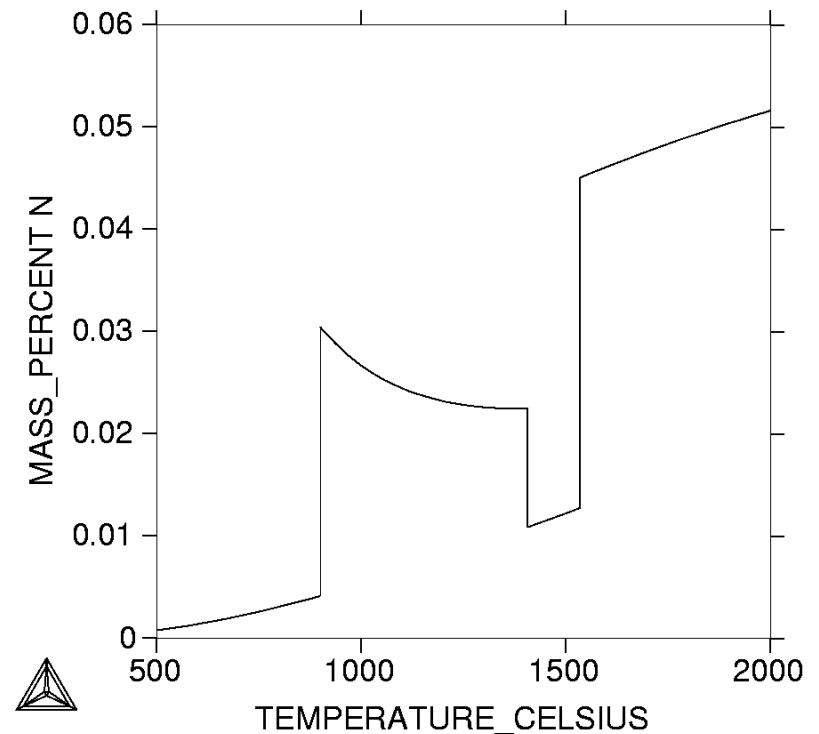
- Calcular diretamente um diagrama de fases, binário Fe-N, at 1 atm
- Database TCFE6, Elementos Fe-N
- Condição inicial $T=1000\text{ C}$, $P=1\text{e}5$ $N=1$
- Map %N e T
- Observe que as condições “default” do gráfico não mostram “nada”! A escala de %N (0-100) é inadequada.



Fe-N Outra estratégia

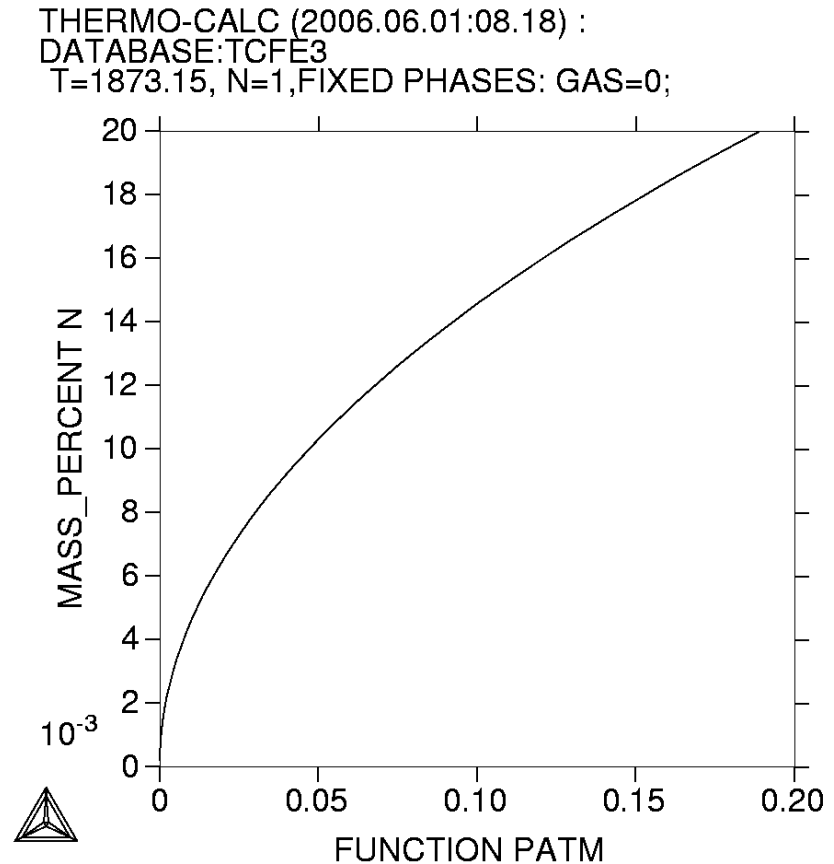
- **Segunda estratégia:**
- **Todas as linhas limite de solubilidade são linhas de “FRAÇÃO DE FASE IGUAL A ZERO” (“ZERO PHASE LINES”) linhas em que a fase está presente, mas com quantidade ZERO.**
 - Forçar a presença do gas com quantidade ZERO GAS, FIX=0
 - (não estabelecer uma condição para %N: este é o resultado do cálculo!)
 - Calcular um equilíbrio
 - STEP, variando T
 - Um gráfico de %N vs T mostra a solubilidade do N no ferro em equilíbrio com 1 atm de gás. O formato é mais comum que o anterior, mas é o mesmo gráfico.

THERMO-CALC (2006.06.01:08.14) :
DATABASE:TCFE3
P=1.01325E5, N=1 FIXED PHASES: GAS=0;



Fe-N Equilibrium- Sievert Law

- **What is the pressure of nitrogen gas in equilibrium with a certain steel composition**
 - Gas FIX=0
 - %N=0,001%
 - Calculate P for a given T
 - If you use atmospheres you should define a FUNCTION (in the USER FUNCTIONS tab of DIAGRAM Patm=P/1e5
 - Varying %N in steel will give the graph of Sievert law.

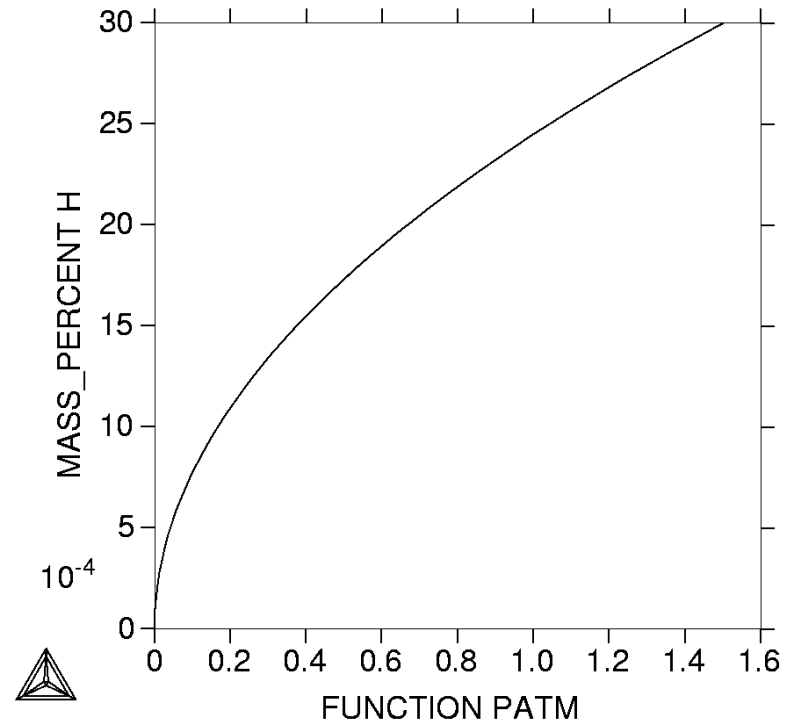


Fe-H equilibrium

- **Use SLAG2, Fe-O-H**

- Suspend all oxides and slag
- Define a certain H content
- Define %O=0
- Vary %H e calculate a P
- Define a function $P_{\text{atm}} = P/1\text{e}5$

THERMO-CALC (2006.06.01:08.28) :
DATABASE:SLAG2
T=1873.15, N=1, W(O)=1E-32, FIXED PHASES: GAS=0;



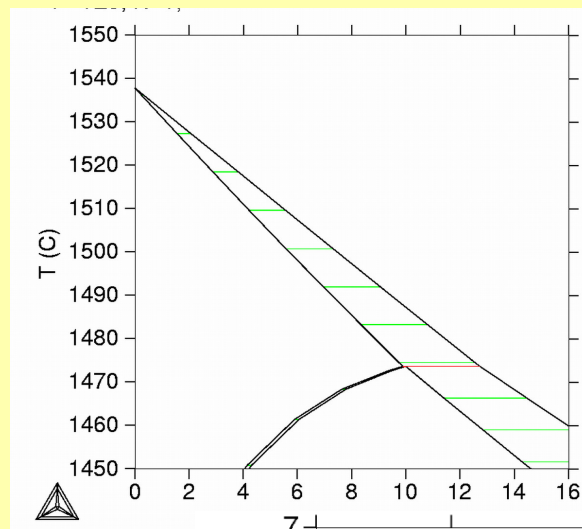
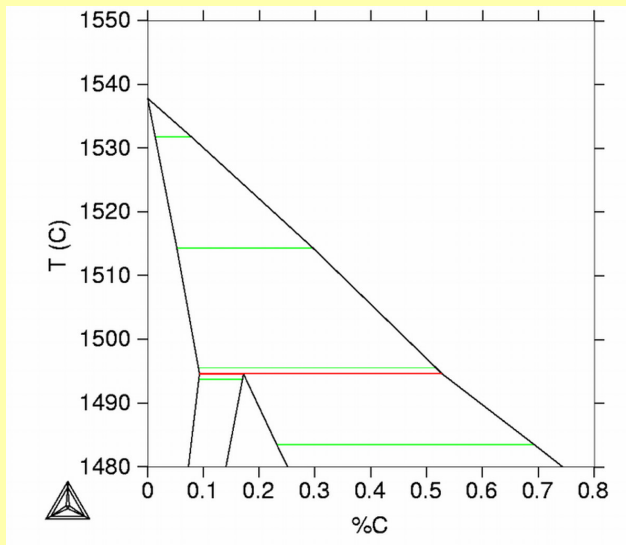
Solidificação

Exemplo: Partição de Solute na Solidificação

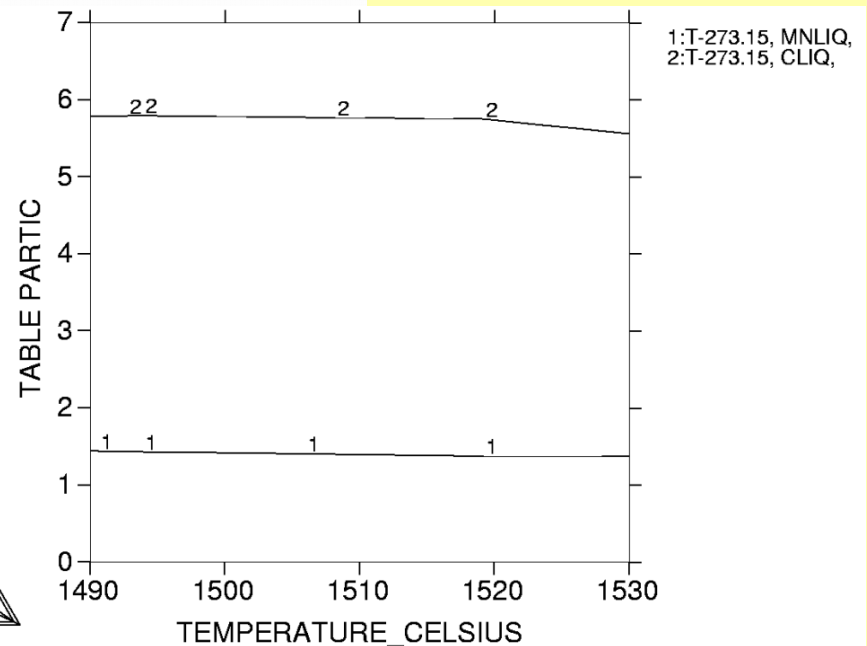
- **FAZER UM CÁLCULO DE FASES EM FUNÇÃO DE T**
 - Composição do Aço: 0,2%C, 0,4%Cr, 0,1%Ni, 0,4%Mn
 - Definir o MATERIAL
 - Escolher o banco de dados: TCFE3
 - Eliminar as fases indesejadas: Grafite e Diamante (rejeitar ou suspender?)
 - Definir CONDIÇÕES para calcular um PRIMEIRO equilíbrio
ex: T=1000 C P=1atm N=1
 - Calcular o equilíbrio
 - Definir o MAP/ STEP (variar a Temperatura)
 - Fazer o GRÁFICO
- **NA REGIÃO LÍQUIDO+CCC, CALCULAR A PARTIÇÃO**
- Na janela GRAPH, definir funções auxiliares:
 $MNLIQ = W(LIQ, MN) / W(BCC, MN)$
 $CLIQ = W(LIQ, C) / W(BCC, C)$
Tabela PART = MNLIQ CLIQ



Partição de Soluto na Solidificação



Obter dos binários?
Ou considerar o sistema real?

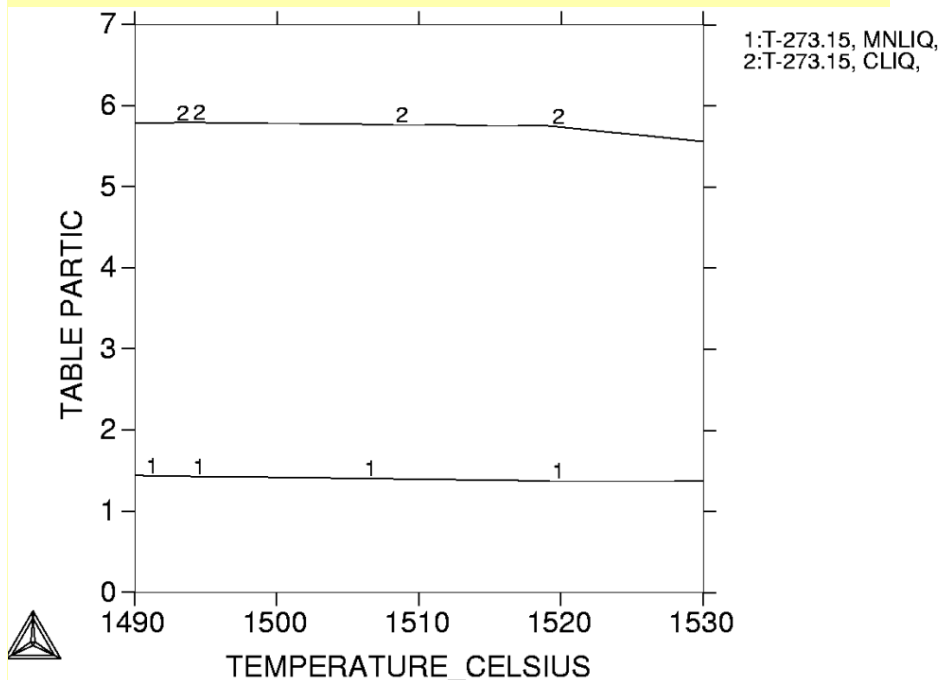
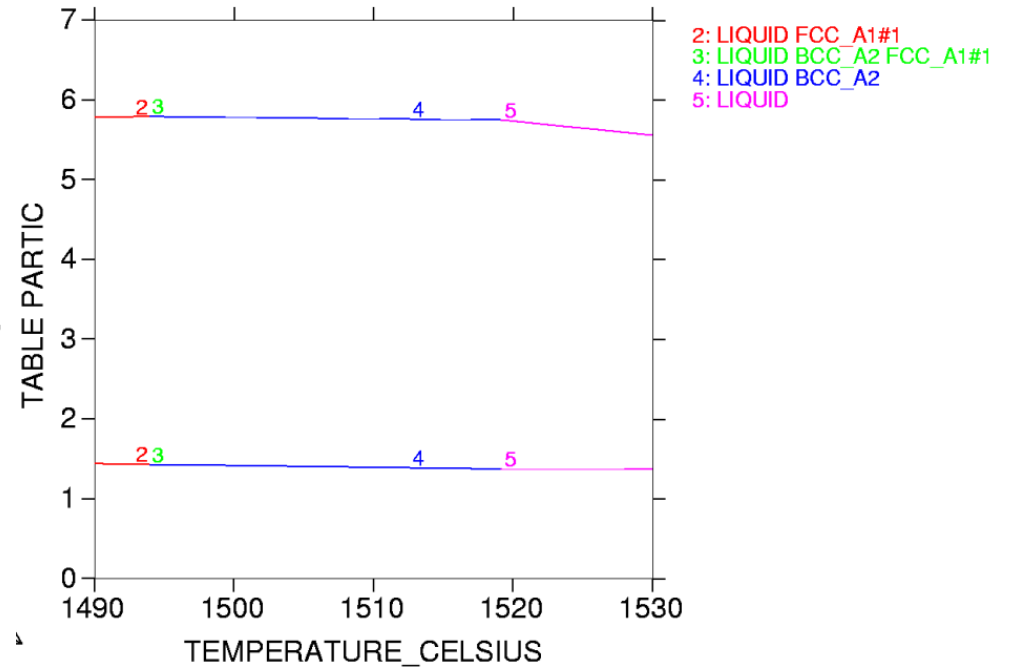


Partição de Soluto na Solidificação

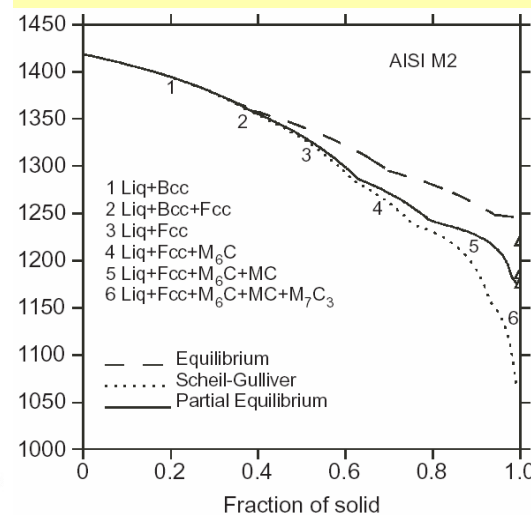
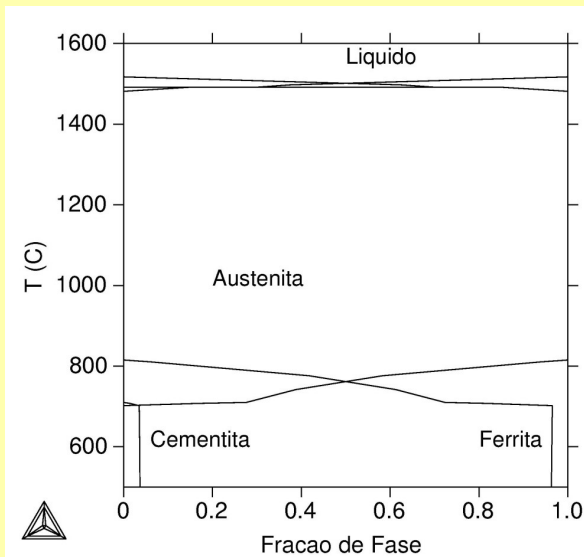
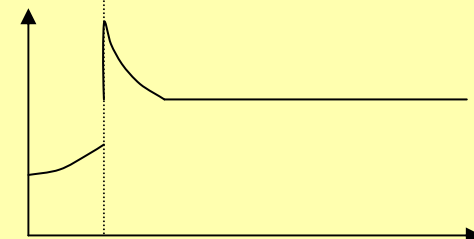
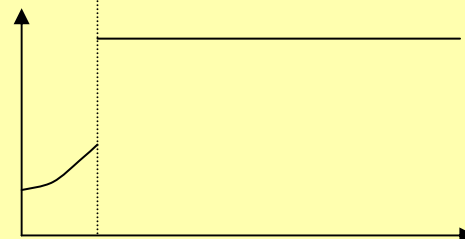
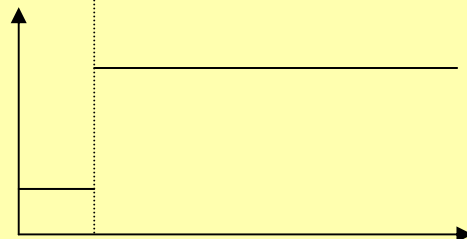
Em GRAPH, definir funções:
 $MNLIQ = W(LIQ, MN) / W(BCC, MN)$
 $CLIQ = W(LIQ, C) / W(BCC, C)$
 Tabela PART = MNLIQ CLIQ

THERMO-CALC (2006.05.06:11.07) :
 DATABASE:TCFE3

P=1E5, N=1, W(C)=2E-3, W(CR)=4E-3, W(NI)=1E-3, W(MN)=4E-3;



Solidificação (modelos simplificados)

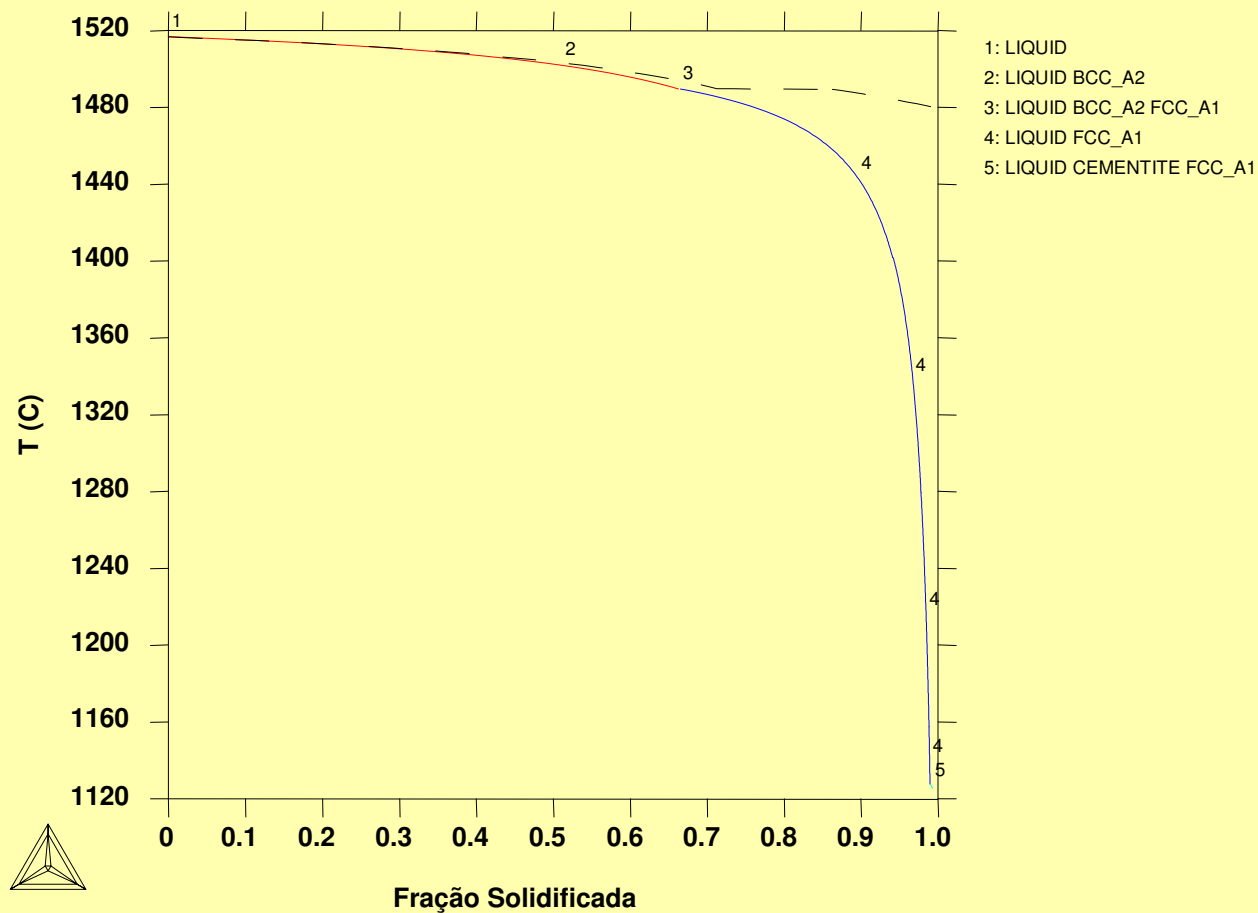


Solidificação – Equilíbrio vs Scheil

THERMO-CALC (2006.05.07:10.37) :

DATABASE:TCFE3

W(MN)=WMN, W(C)=WC, W(SI)=WSI, P=1.01325E5, N=1;

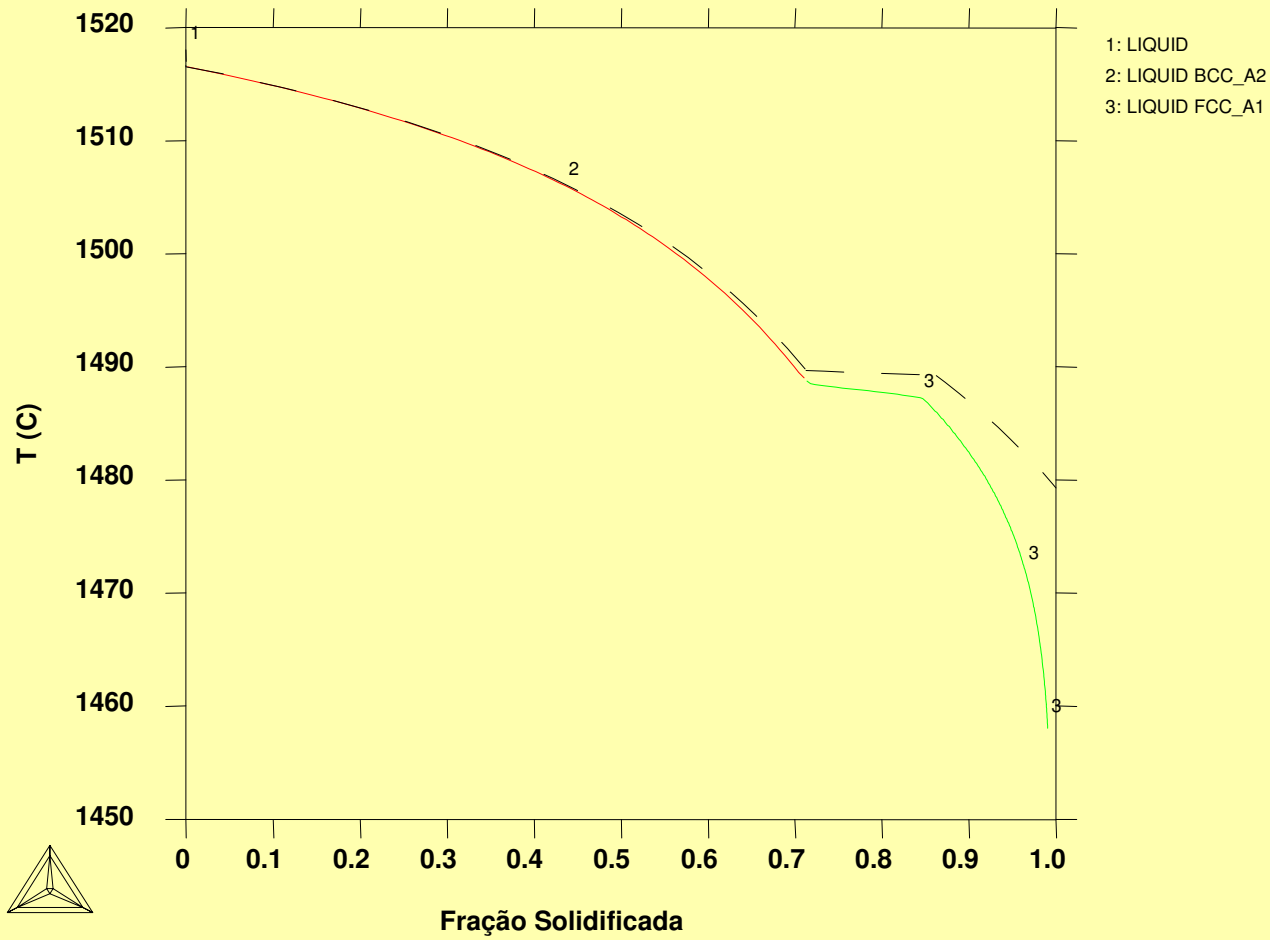


Solidificação – Equilíbrio vs. Scheil com Difusão do C

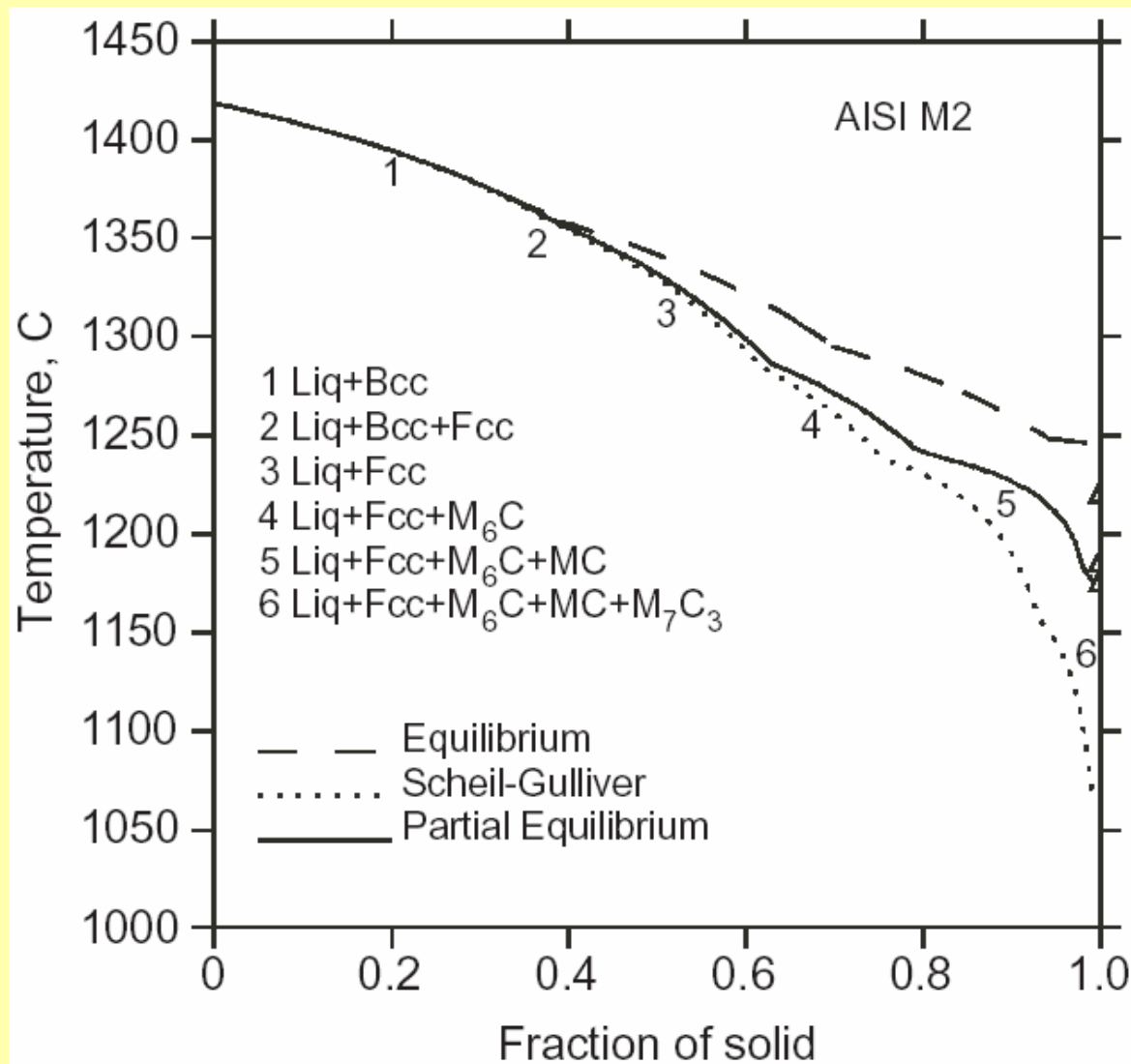
THERMO-CALC (2006.05.07:10.43) :Back Diffusion

DATABASE:TCFE3

W(MN)=7E-3, W(SI)=2E-3, W(C)=2E-3, P=1.01325E5, N=1;



Exemplo de aço M2



Trincamento de aço peritético no lingotamento contínuo

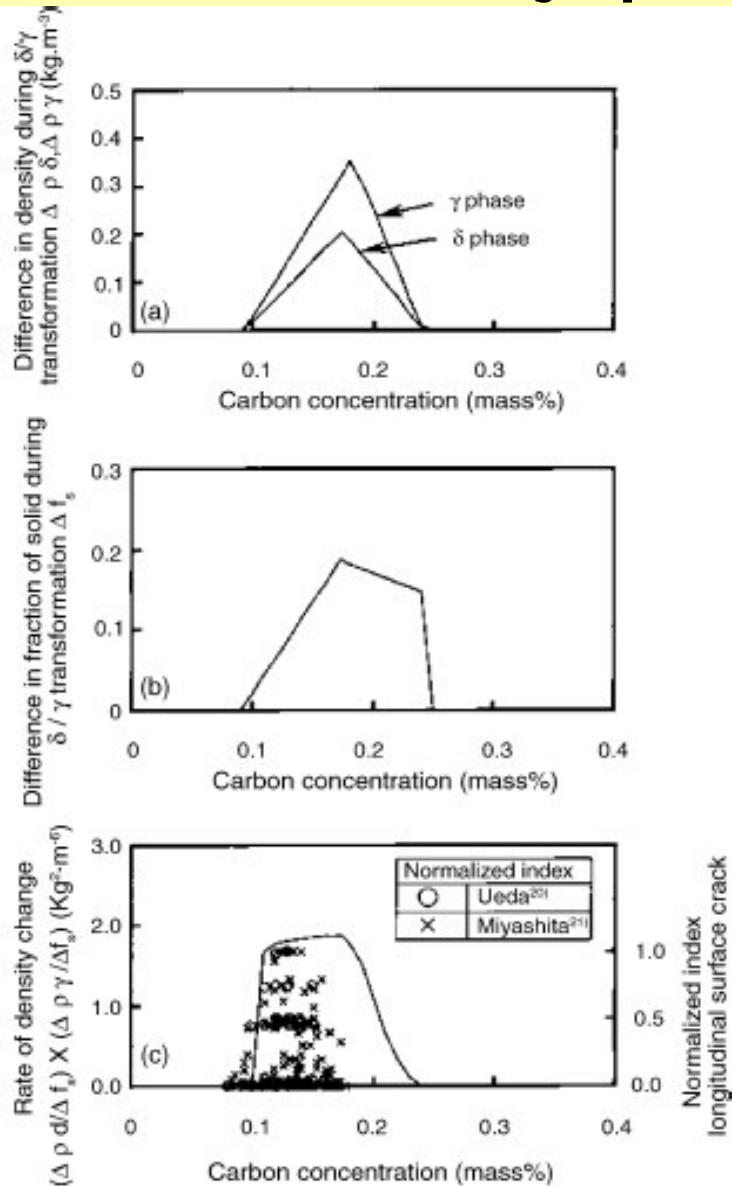


Fig. 3. Occurrence of longitudinal facial cracks vs. rate of volume contraction with carbon content of steels [7].

Emi and Fredriksson
Materials Science and Engineering
A 413-414 (2005) 2–9

The rate of volume change is one of the KEY FACTORS for the incidence of cracks in peritectic steels in continuous casting.

CALCULAR A VARIAÇÃO
VOLUMÉTRICA DE DOIS AÇOS:
C=0,05% e C=0,19%

da Costa e Silva

Como “plotar” o volume

GRAPH

Menu Layers Format Diagram

DIAGRAM DEFINITION

Diagram Axes | Scaling | User Symbols | Advanced Diagram Axes

Diagram Title

X-Axis

Temperature and Pressure: **Temperature Celsius**

Potential and Activity:

Compositional Variables:

Phase Variables:

Energy Variables:

Additional Quantities:

Partial Derivatives:

User Symbols:

Y-Axis

Temperature and Pressure:

Potential and Activity:

Compositional Variables:

Phase Variables:

For Phase: **SYSTEM**

Energy Variables:

Additional Quantities: **Volume**

Normalization: **NONE**

Partial Derivatives:

User Symbols:

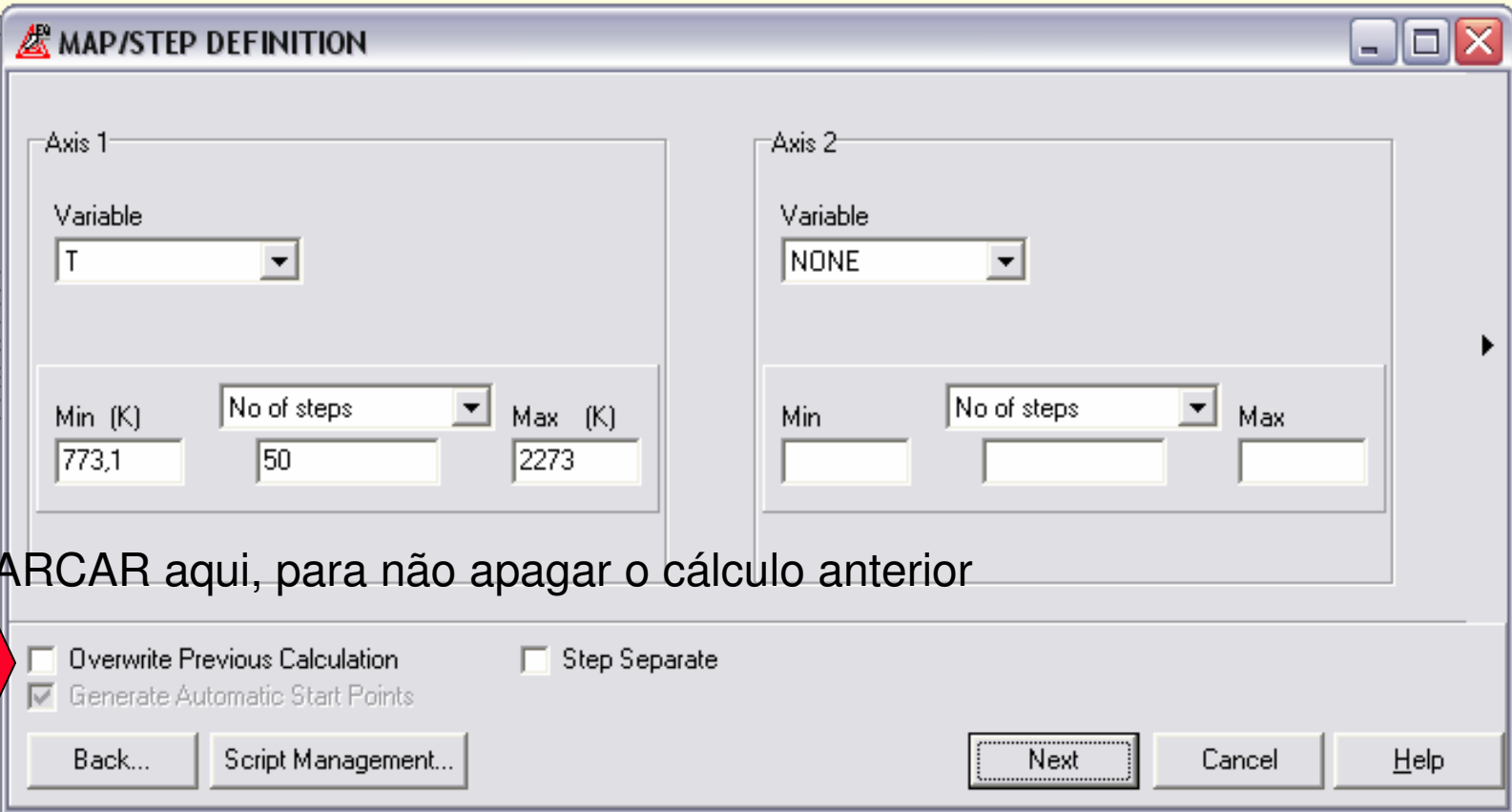
X-Axis Text: ☒ Automatic
TEMPERATURE_CELSIUS

Y-Axis Text: ☒ Automatic
V

Back... ☐ New Graph Window Next Cancel Help

Precisamos superpor o cálculo de 2 eixos:

_A1
1703K----
_A2 FO
1733K
_A2
1789K
JID BC
1807K
JID
T = 22
1000K
_A2 FO
999,8k
_A2 CE
T = 773



The dialog box is titled "MAP/STEP DEFINITION". It contains two main sections for "Axis 1" and "Axis 2".

Axis 1:

- Variable: T
- Min (K): 773,1
- No of steps: 50
- Max (K): 2273

Axis 2:

- Variable: NONE
- Min: (empty)
- No of steps: (empty)
- Max: (empty)

At the bottom, there are checkboxes:

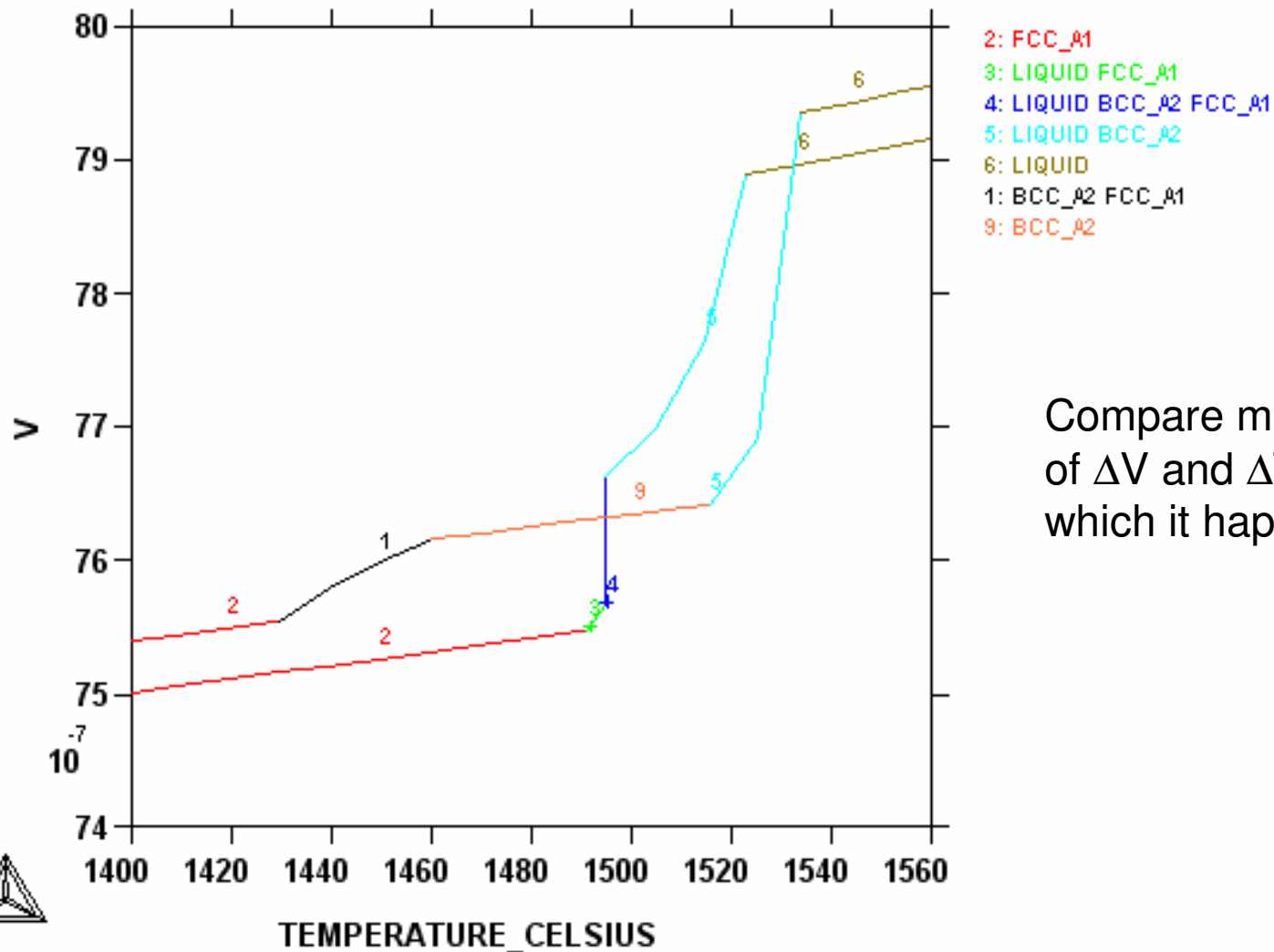
- ☐ Overwrite Previous Calculation
- ☒ Generate Automatic Start Points
- ☐ Step Separate

Buttons at the bottom: Back..., Script Management..., Next, Cancel, Help.

DESMARCAR aqui, para não apagar o cálculo anterior

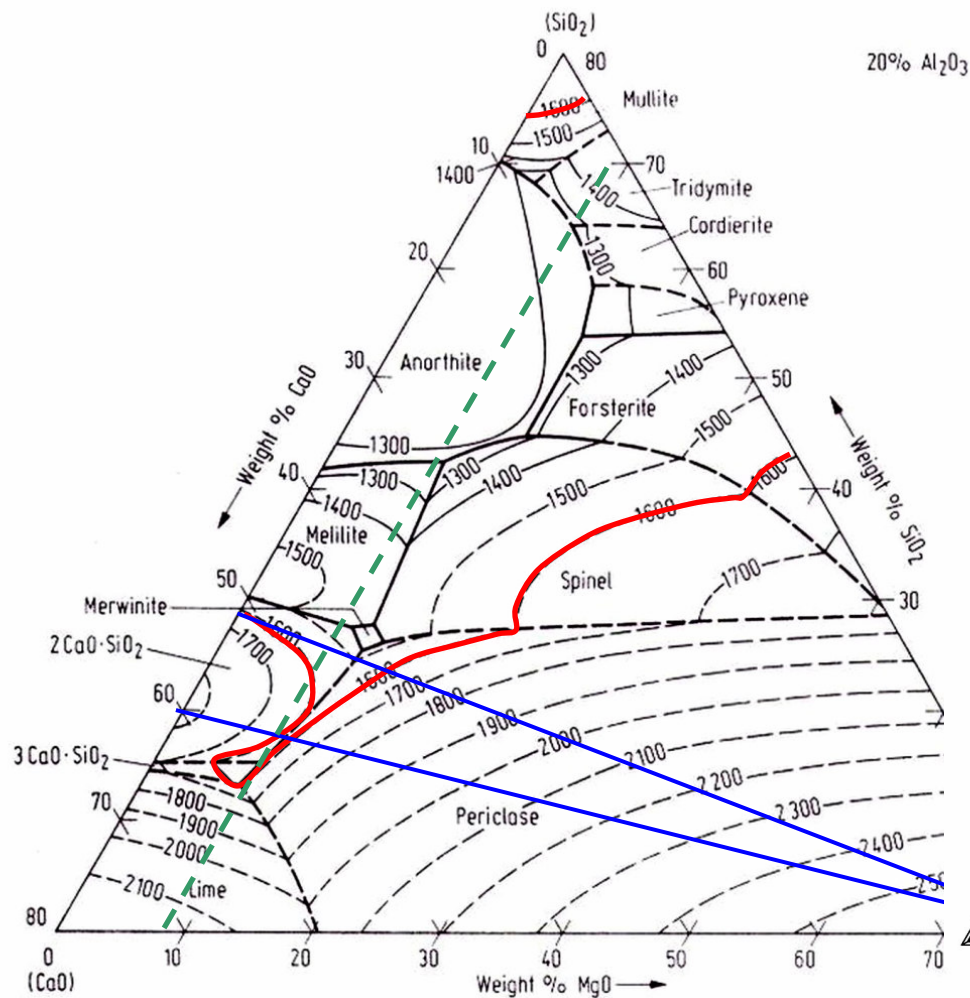
Variação volumétrica em dois aços 0.05%C e 0.19%C

THERMO-CALC (2008.11.24:18.37) :
DATABASE:TCFE6
P=1.01325E5, N=1, W(C)=1.9E-3;

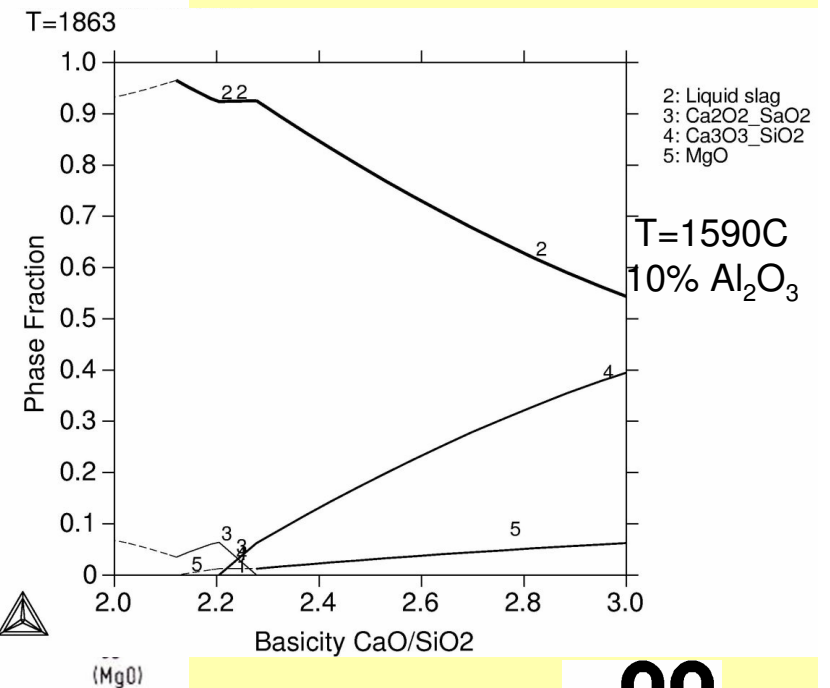


Desoxidação e Equilíbrio Metal-Escória

Escória: Como avaliar o comportamento?



$T \approx 1600^\circ\text{C}$
 B 2-3
 $\text{MgO} \approx 9$
 20% Al_2O_3



uff

Exemplo: Avaliar a saturação em MgO de escória

- **Material: Escória com Ca, Si, Fe, Mg e Al**
- **Composição:** %CaO=52, %SiO₂=25, %FeO=1,5, %MgO=8, %Al₂O₃=13,5
- **Banco de dados: SLAG2**
- **Re-definir COMPONENTES antes das CONDIÇÕES (O será COMPO)**
- **Eliminar a fase “metálica” Fe_Liquid dos cálculos**
- **Estabelecer as condições T, P, N e composição (NUNCA forçar 100%)**
Variar
 - T
 - MgO

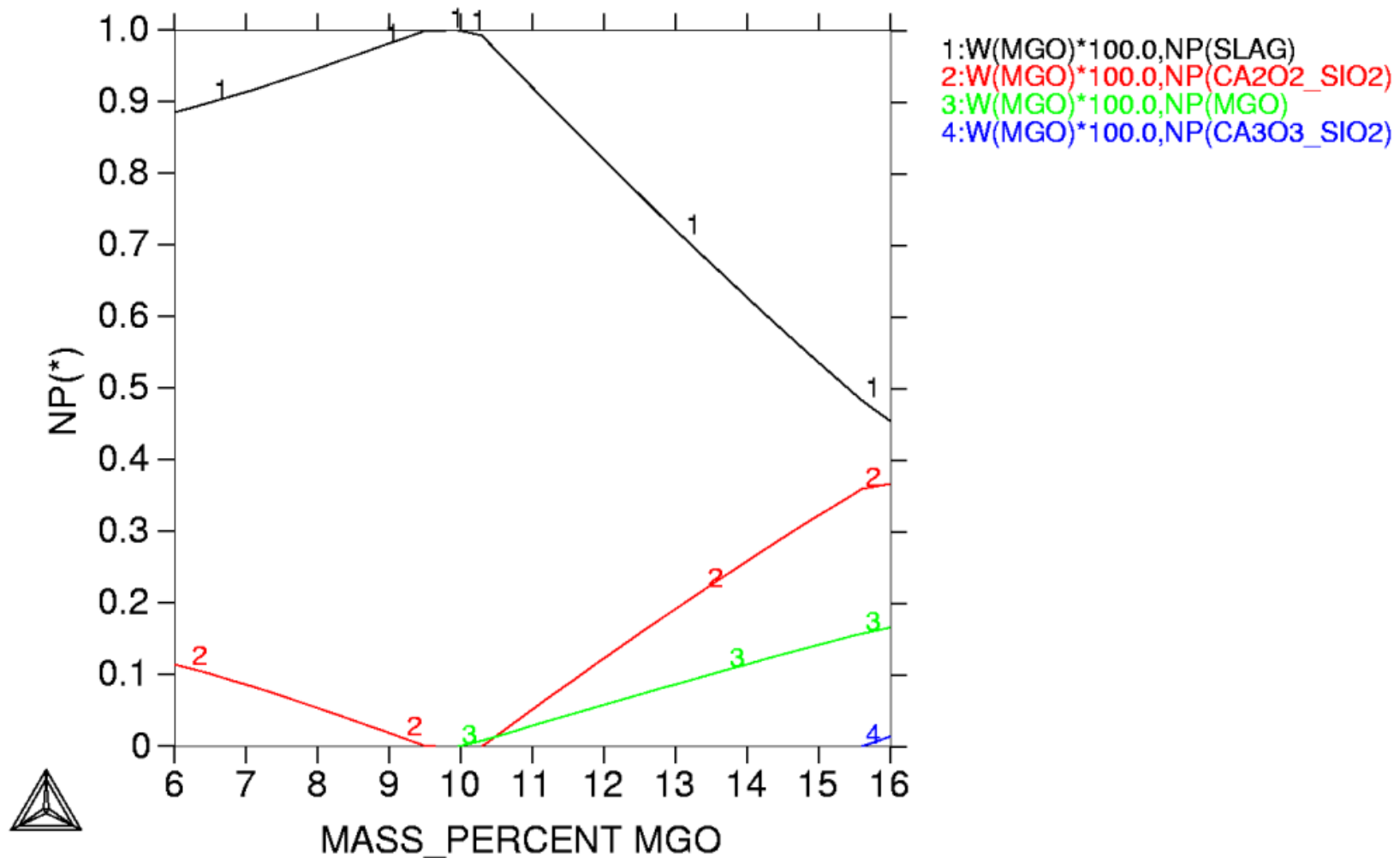


Variando a composição para achar a saturação

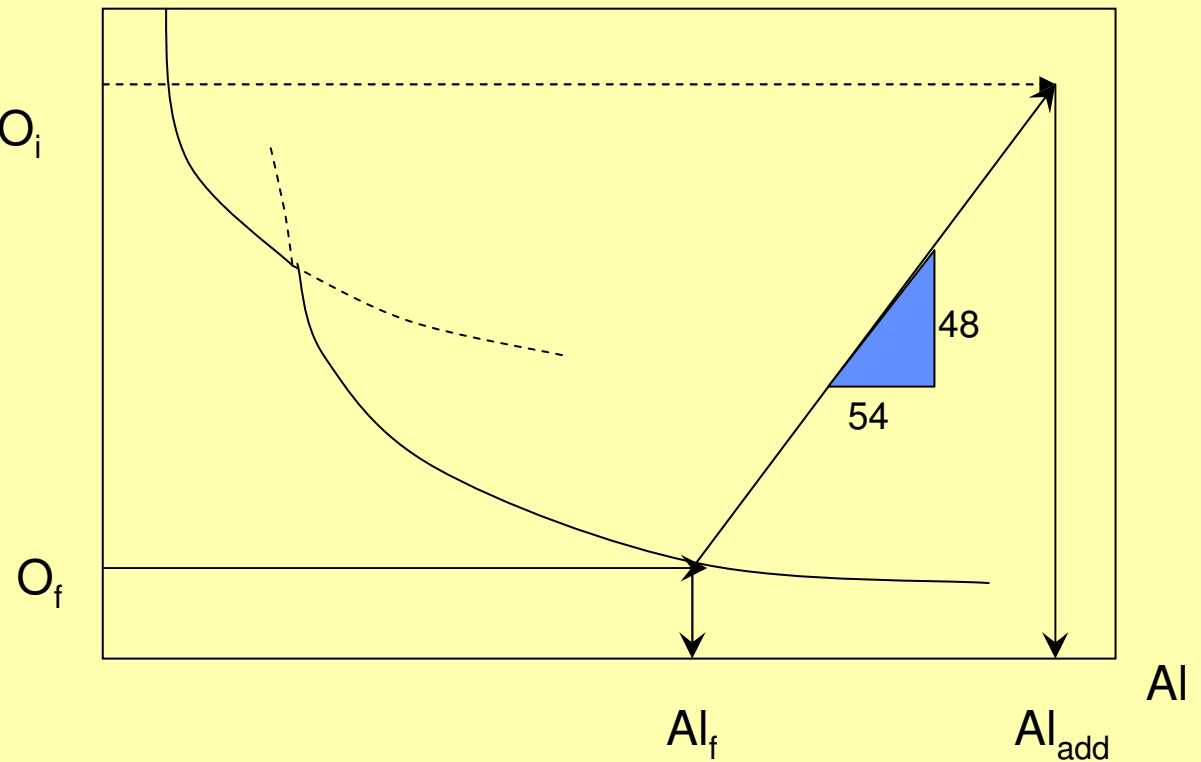
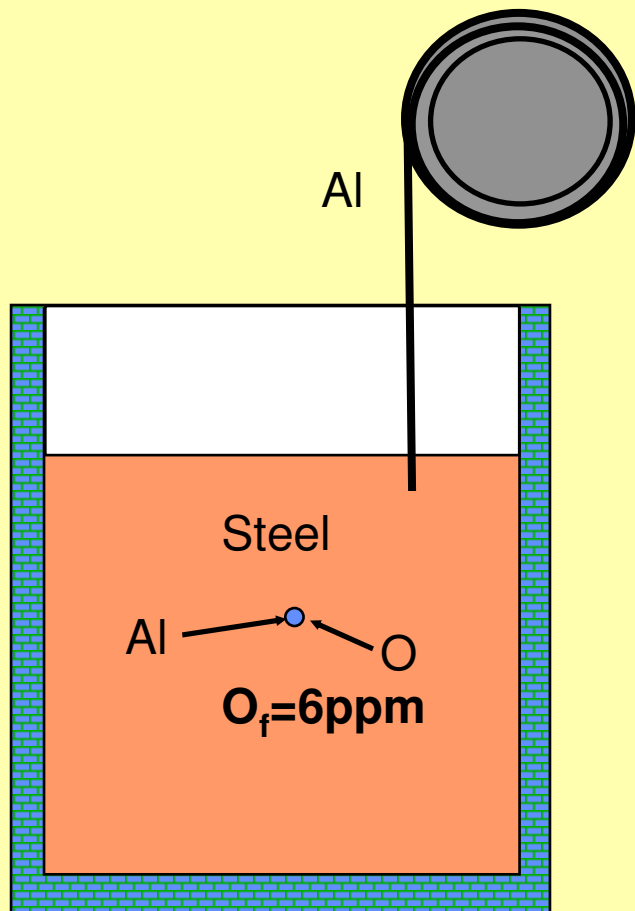
THERMO-CALC (2006.05.06:14.41) :

DATABASE:SLAG2

W(CAO)=0.52, W(FEO)=1.5E-2, W(O)=0, W(SIO2)=0.25, T=1873.15, P=1E5, N=1;



Aluminum deoxidation



Direct calculation of solubility product of alumina (phase diagram)

Database SLAG2

Elements Fe, Al, O

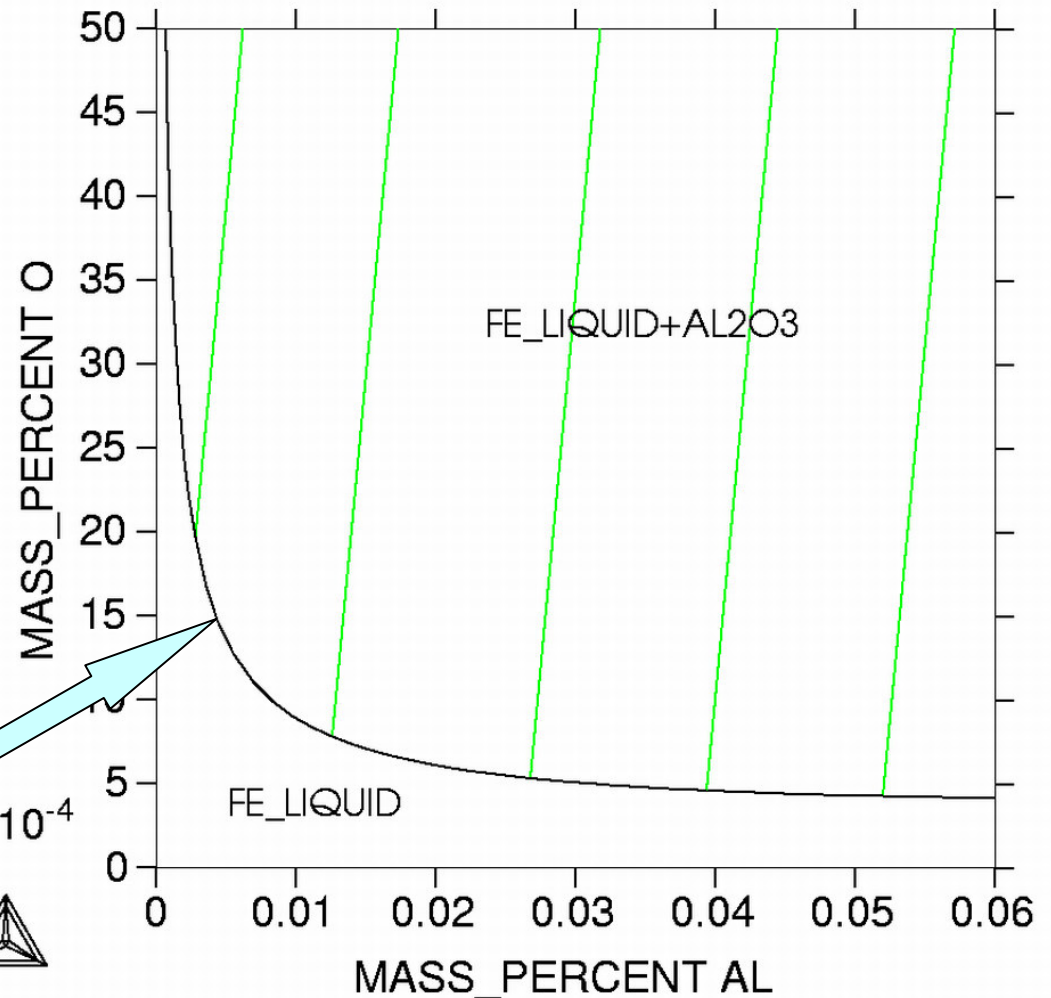
T=1600C %Al=0.05 %O=10ppm

Map

0-0,1% Al

0-0,03% O

THERMO-CALC (2006.05.06:13.30) :
DATABASE:SLAG2
T=1873.15, P=1E5, N=1;



Al deoxidation

- **Calculate Al_2O_3 solubility (Fe-Al-O diagram)**
 - Initial equilibrium 0,06%Al 0,04%O 1873K
 - Step 0->0.1% Al, 100 steps, 0->0.06% O, 100 steps
- **Calculate Al_2O_3 “solvus” (zero fraction line)**
 - Fix 0 moles of alumina
 - Initial equilibrium 0.04%Al, 1600C 1 atm N=1 (%O CANNOT be condition)
 - Step %Al
- **Calculate total Al to desoxidate**
 - Calculate equilibrium with total 0,06% O and 0,04%Al in the system
 - Eliminate the Al condition and define as a condition the final oxygen in the solution in the steel after deoxidation $W(\text{Fe_L},\text{O})=6\text{ppm}$
 - Calculation result is the total Al content in the system.



Aluminum deoxidation

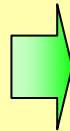
A simple way of defining the conditions:

All oxygen in the ladle will stay in the system: that is $W(O)$

We know how much oxygen we want left in solution in the steel AFTER deoxidation. That is the deoxidation objective.

It is expressed as $w(Fe_LIQUID, O)$

Fe-Al-O (C=3 F=5)
T=1873 K P=1e5 W=1 ton
%O in system= $O_i=600$ ppm
%O in steel= $O_f=6$ ppm

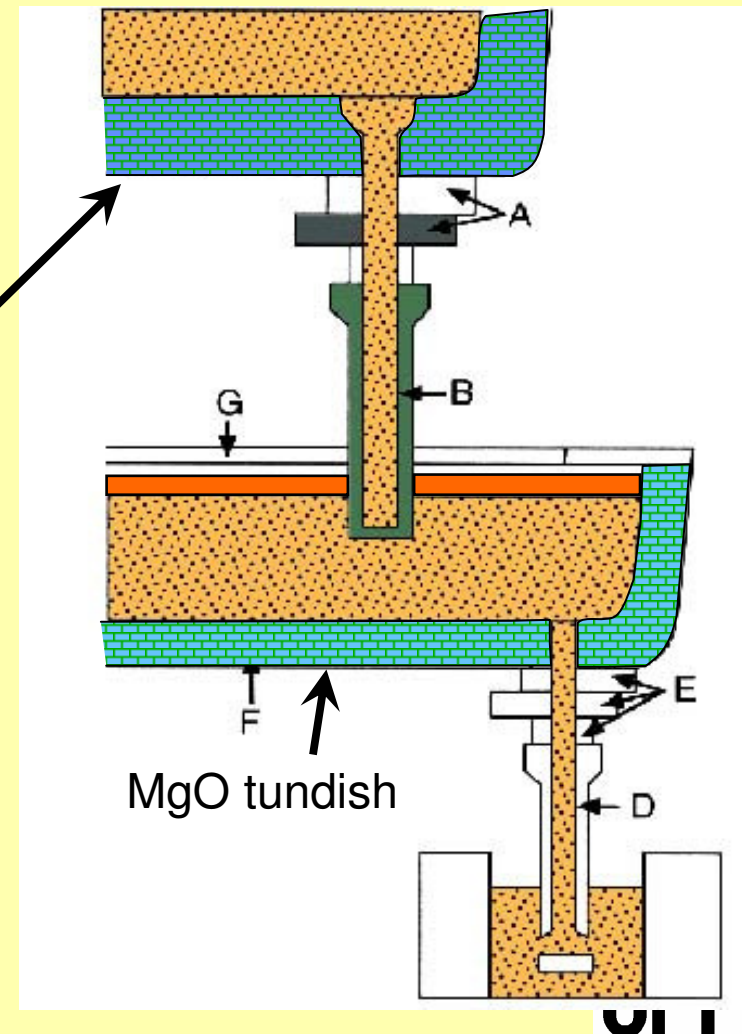
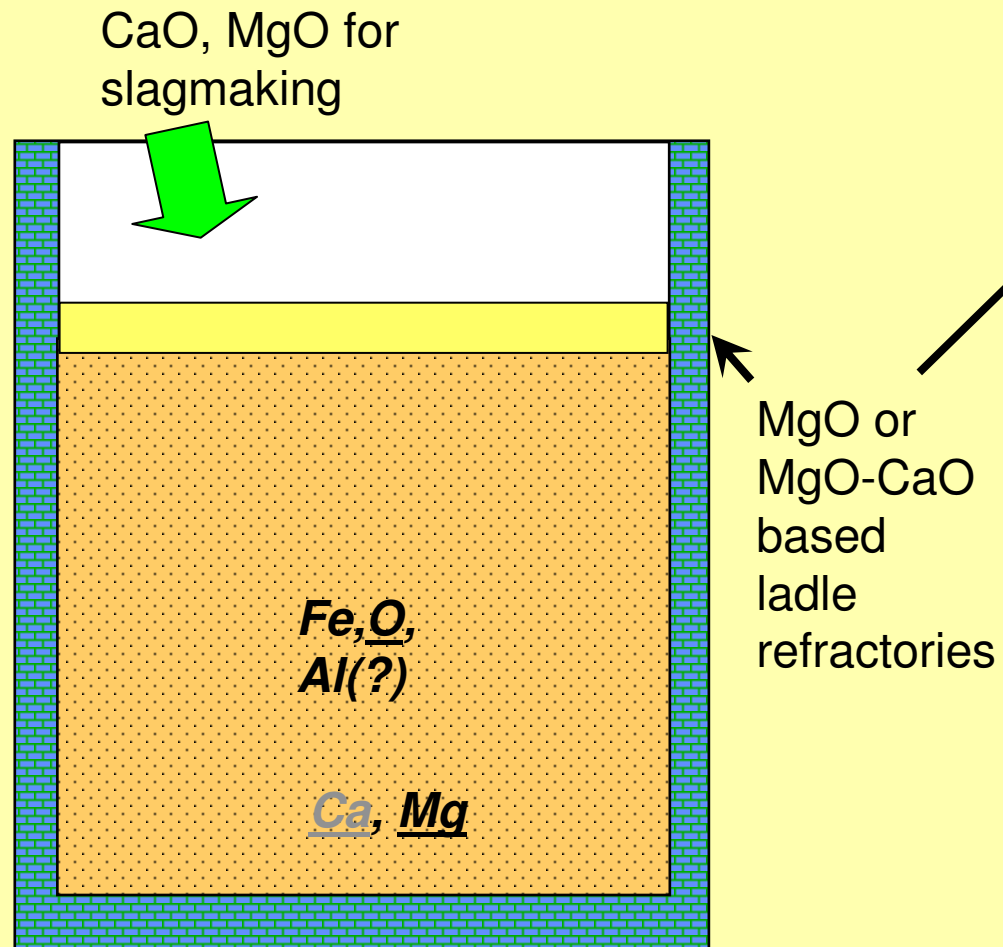


Result
998,7 kg of steel containing
%O = $O_f=6$ ppm %Al=0.02
1.3 kg Al₂O₃
875 g Al in the system

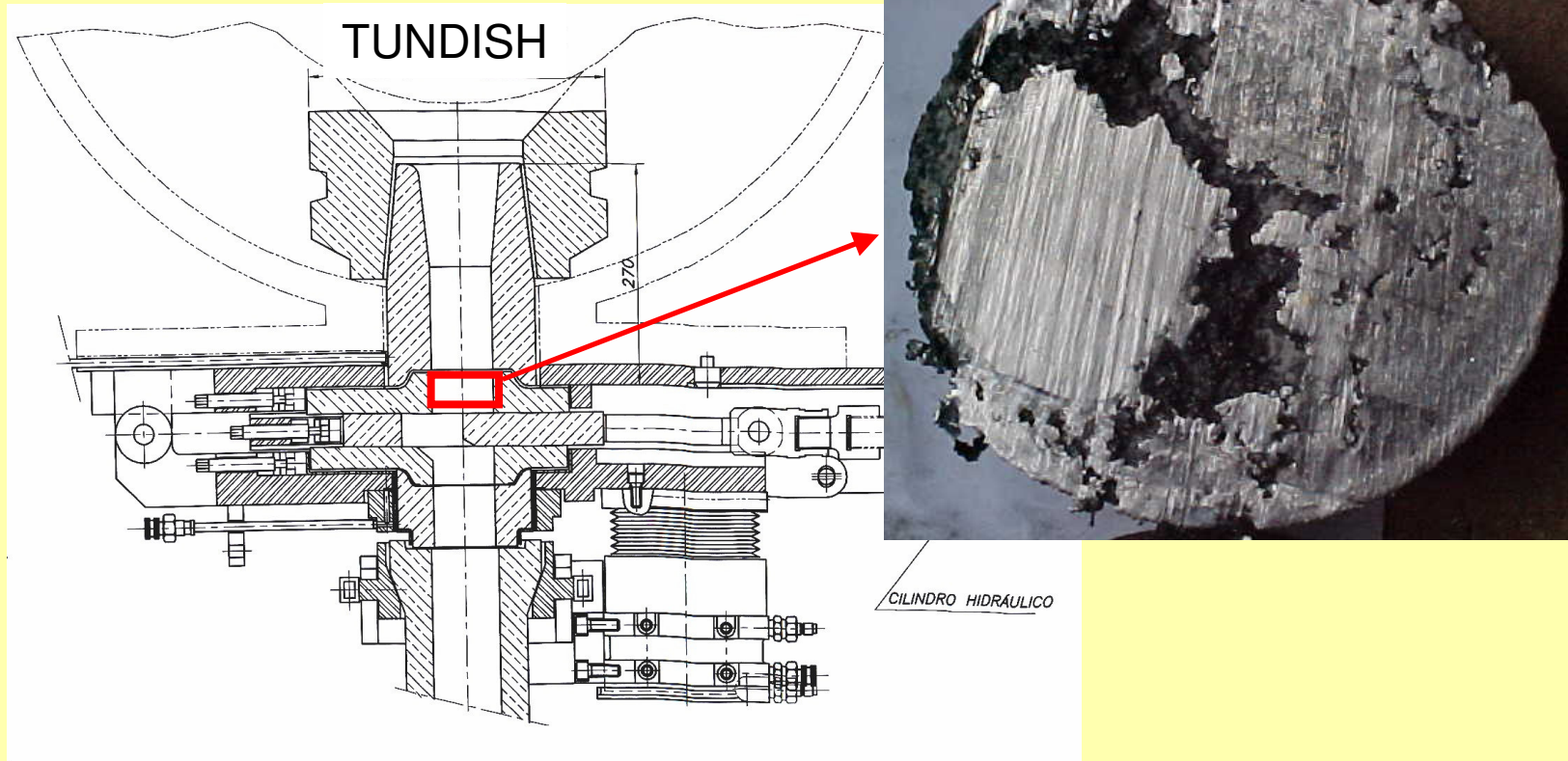
Quais inclusões não-metálicas se formam?

- **A steel with: 0.02%Al, 10ppm Ca, 15 ppm O, 0.01%S**
- **Database: SLAG2**
- **Elements: Fe, O, Al, Ca, S**
- **Suspend (or reject) GAS**
- **Define conditions: T, P,N=1 and steel composition**
- **(initial T can be, for instance 1550 C)**
- **Compute equilibrium**
- **STEP T (1450 to 1600 C) (be careful. Too many steps can lead to instability in SLAG calculation)**

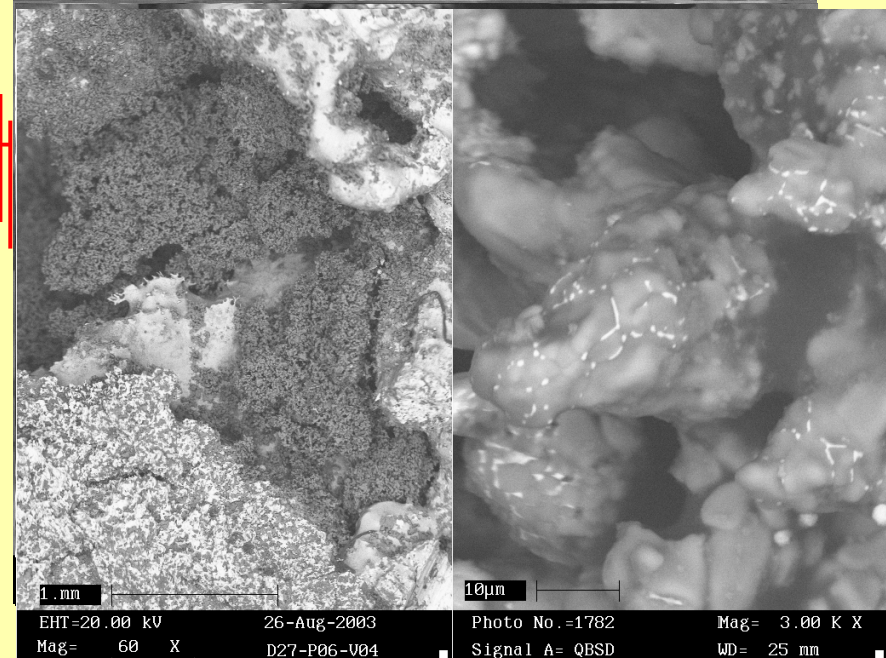
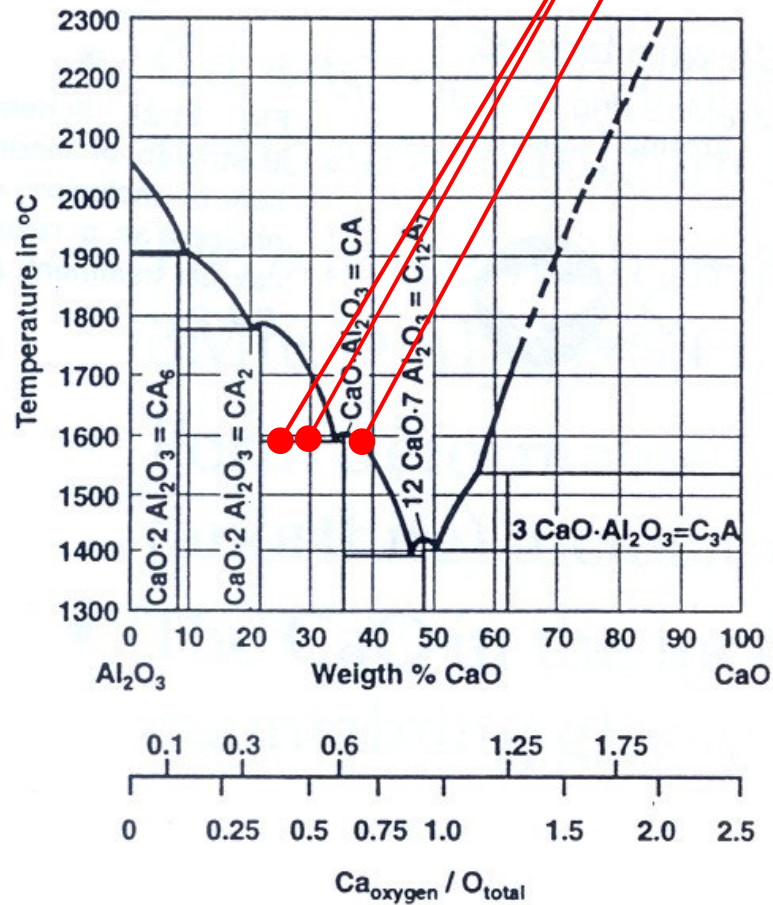
Fontes de Mg (e Ca) (e as válvulas usadas)



Preventing nozzle clogging – Semi-Empirical



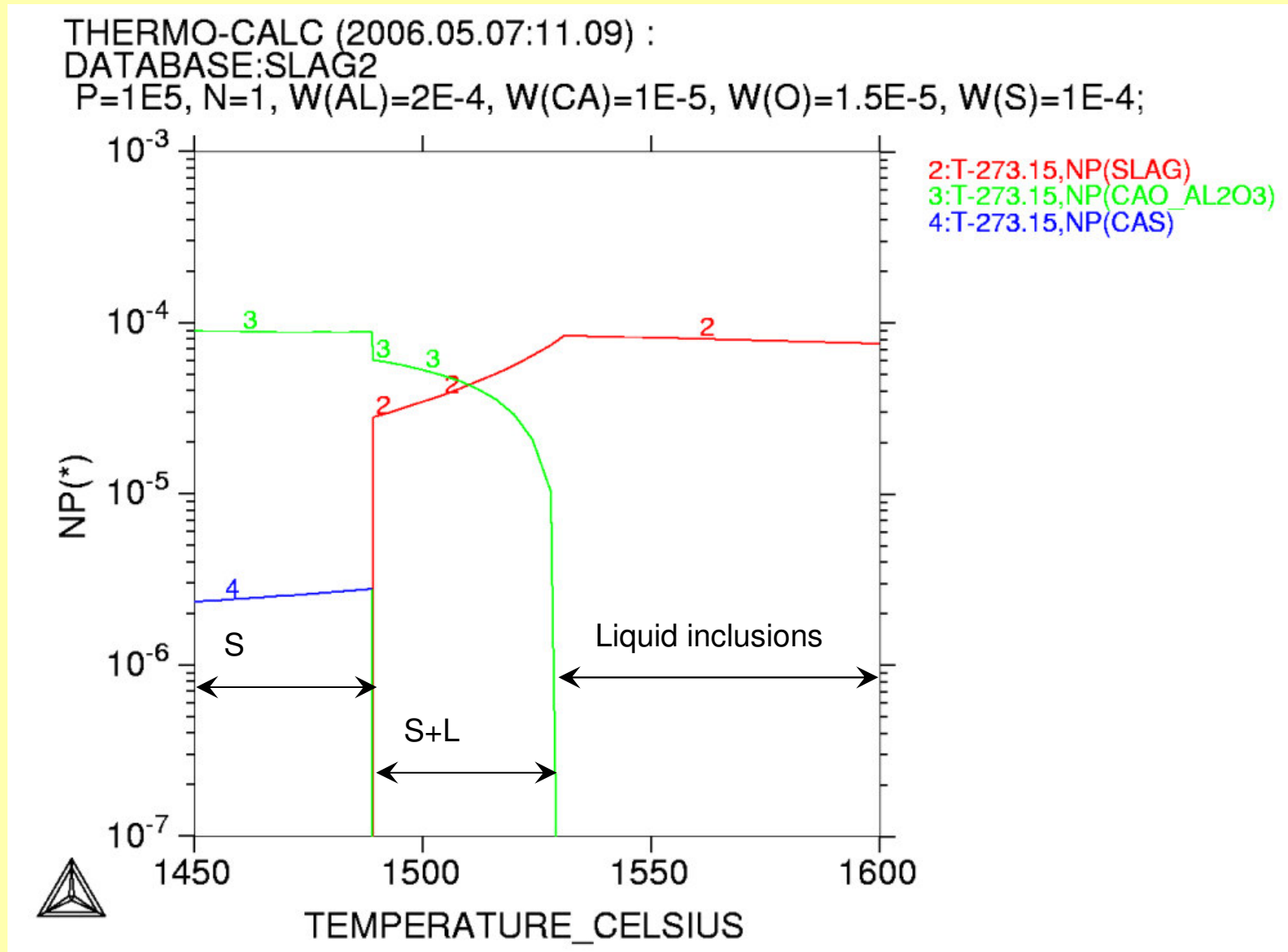
Semi-empirical- Increasing Ca additions



Total O, S and T must be constant



Find when S+L forms (end of window)



Fazendo Inox

- Banco de dados SLAG2
 - Elementos Fe, Cr, C e O (é o mínimo possível).
 - Como calcular o equilíbrio Aço-Gás-Escória saturada?
 - FIX as FASES: GAS e CR2O3
 - Variar o Cr para uma temperatura...
 - PARA TER AS DUAS T NO Gráfico DESMARQUE OVERWRITE (em MAP/ STEP
 - Calcular para outra T
-
- Salvar como EXP
 - Editar o EXP com Linetype 2
 - Repetir para outra P e superpor.

