



Tema: Diagramas de fases e transformações de fases

CÁLCULO DE ADIÇÃO DINÂMICA DE CÁLCIO SILÍCIO PARA AÇO MICROLIGADO AO CROMO E MOLIBDÊNIO*

Marcelo Fernandes Mercier¹

Oswaldo Ferreira Neto²

Roberto Parreiras Tavares³

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁴

Resumo

A presença de inclusões nos aços está diretamente associada à sua limpidez, sendo que os diferentes tipos de inclusões não-metálicas podem prejudicar desde o processo de fabricação e conformação até as propriedades finais do aço exigidas para a sua aplicação. As inclusões se formam e se modificam ao longo do processo produtivo, e estão relacionadas principalmente às técnicas de refino secundário e lingotamento contínuo. Neste trabalho será desenvolvido um método de cálculo para a adição de CaSi em função do seu rendimento, nível de oxidação, composição química e temperatura do banho, objetivando atingir a “janela líquida” do aço. Espera-se que o cálculo da quantidade de CaSi a ser adicionada (atualmente utiliza-se uma taxa fixa) nos aços durante o processo de rinsagem, conduza, com mais segurança, a obtenção de inclusões líquidas e conseqüentemente uma melhor limpidez do produto.

Palavras-chave: Inclusões não-metálicas; Oxigênio total; Adição de cálcio.

DYNAMIC CALCULATION OF CaSi ADDITION FOR Cr AND Mo MICROALLOYED STEEL

Abstract

The presence of inclusions in the steel is directly associated to its cleanliness. Different types of non-metallic inclusions can harm the manufacturing and forming processes as well as the final steel properties demanded for its application. Inclusions are formed and modified throughout the steel manufacturing process, and their characteristics are mainly related to the techniques of secondary refining and continuous casting employed. In the present work, the relationship between the steel deoxidation (total oxygen content) and the amount of calcium added will be studied and evaluated aiming at appropriate castability and improved steel cleanliness. With this focus, a methodology to evaluate the CaSi additions depending on the calcium yield, oxidation level, chemical composition and temperature of the molten steel, aiming to target the “liquid window”. It is expected that this technique of CaSi addition (currently uses a fixed rate) to the steel, during the argon bubbling process, will result in liquid inclusions and consequently a better cleanliness on the product.

Keywords: Non-metallic inclusions; Total oxygen; Calcium addition.

¹ Engenheiro Metalurgista, UFOP, mestrando, PPGEM, UFGM, Engenheiro de Qualidade, Departamento de Qualidade e Pesquisa Siderúrgica, Vallourec Tubos do Brasil, Belo Horizonte, MG, Brasil; marcelo.mercier@vallourec.com.

² Engenheiro Metalurgista, UFGM, Gerente de Qualidade, Departamento de Qualidade e Pesquisa Siderúrgica, Vallourec Tubos do Brasil, Belo Horizonte, MG, Brasil; osvaldo.neto@vallourec.com.

³ Engenheiro Metalurgista, PhD., Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil; rtavares@demet.ufmg.br.

⁴ Engenheiro Metalurgista, PhD., Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil; andre@metal.eeimvr.uff.br.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

O produto gerado da desoxidação dos aços acalmados ao alumínio são as inclusões de alumina, que possuem um alto ponto de fusão e baixa deformabilidade nas temperaturas de fabricação do aço. Se esses óxidos não forem absorvidos pela escória, eles podem deteriorar as propriedades mecânicas do aço produzido. Além disso, podem causar obstrução nas válvulas submersas na etapa de lingotamento contínuo.

As principais morfologias dos óxidos observadas em práticas laboratoriais e industriais para os aços desoxidados ao alumínio são: dendritas e *clusters* de alumina. Essas inclusões possuem formas facetadas e semelhantes a placas. As formas das inclusões dependem do teor de oxigênio dissolvido, alumínio e também do método e tempo de agitação do aço [1].

Para evitar este tipo de inclusão, o aço é submetido ao tratamento com o cálcio na etapa de metalurgia secundária, que é um método bem estabelecido para transformar inclusões de óxido e sulfeto em inclusões menos nocivas, que podem, inclusive, ter efeitos benéficos sobre as propriedades do produto.

A transformação de *clusters* de alumina sólida em aluminatos de cálcio líquidos é uma técnica muito usada para evitar a formação de *clogging* nas válvulas submersas do lingotamento contínuo em aços desoxidados ao alumínio [2]. Alguma quantidade de cálcio também pode reagir com o enxofre dissolvido, resultando na formação de inclusões de sulfeto de Ca-Mn [3].

O teor de oxigênio total do aço fornece uma previsão sobre a concentração de inclusões de óxido em aços com baixos teores de enxofre. Portanto, o grau de modificação das inclusões pode ser monitorado através da medição dos teores de oxigênio total e Ca total no aço. Com base na estequiometria de vários compostos do sistema $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, valores de $[\text{Ca}]_{\text{total}}/[\text{O}]_{\text{total}}$ têm sido calculados para avaliar a variação dos tipos de aluminatos formados [4].

Por outro lado existe uma grande dificuldade em acertar da faixa ideal de adição de Ca no aço, devido a uma grande variabilidade no seu rendimento. Em geral esse rendimento é definido como a relação entre o cálcio remanescente e a quantidade total adicionada, e pode variar entre 10 a 30% [5]. O cálcio total é reduzido ao longo do processo, e o rendimento será diferente se medido imediatamente após a sua adição ou no produto final. Para Pellicani [6], o rendimento do cálcio depende das condições de injeção, como a qualidade do contato entre o metal e o pó que contém o cálcio, e a capacidade de dissolução desta liga.

Esse trabalho apresenta os resultados do desenvolvimento de um cálculo para a adição dinâmica de CaSi em um aço microligado ao Cr e Mo, baseado-se nas janelas de lingotamento e no rendimento do Ca, calculados à partir de diferentes níveis de oxidação, composição química e temperatura do banho líquido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço escolhido para estudo é o microligado ao Cr e Mo, para aplicação de revestimento de poços petrolíferos, conhecidos como “*casings*”. As principais propriedades requeridas para este aço são resistência à corrosão e à alta pressão, pois o mesmo trabalha imerso no fundo do mar e, portanto, precisa suportar o ataque corrosivo do H_2S presente neste ambiente. A sua rota de produção na aciaria é Convertedor LD – Forno Panela – Desgaseificador à Vácuo – Estação de Rinsagem – Lingotamento Contínuo. A composição química deste aço é apresentada na Tabela I.

Tabela I. Composição química do aço microligado ao Cr e Mo

	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr	%Mo	%Al	%Cu	%V	%Nb	%Ti	%N
Máx	0,35	1,00	0,020	0,0050	0,40	0,15	1,50	1,00	0,055	0,150	0,070	0,040	0,020	0,0130
Mín	0,25	0,30	0,000	0,0000	0,15	0,00	0,80	0,40	0,012	0,000	0,040	0,025	0,005	0,0000

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

O termo “janela de lingotamento” é utilizado para expressar as condições que irão gerar as inclusões líquidas na temperatura de trabalho do aço. As principais variáveis que influenciam a formação das janelas líquidas são: o nível de oxidação, os teores de Al, S, Ca e a temperatura de aço.

Para a obtenção das janelas de lingotamento do aço estudado, foi necessário uma simulação termodinâmica do processo. Para tal foi utilizado o *software* comercial de termodinâmica computacional *Thermocalc*. As simulações foram realizadas utilizando o banco de dados *Slag 2*, desconsiderando a fase gás. Os dados considerados foram, temperatura *líquidus*, composição química do aço e o teor de oxigênio total final.

Uma relação direta entre Ca e O_{tot} foi empregada para identificar os compostos formados. Para o aço em questão, verificou-se que as inclusões líquidas se formam quando esta relação está mais próxima de 1 representando a formação do composto $C_{12}A_7$, que é considerado a inclusão completamente líquida na temperatura de solidificação. As inclusões se enriquecem com Ca quando a relação Ca/O_{tot} é maior que 1,2 e com alumina, quando o Ca/O_{tot} é menor que 0,8 (Figura 1). Relações semelhantes foram estudadas e observadas em trabalhos realizados por vários autores [4,7-9].

$T_{liq} = 1499\text{ °C}$, $P = 1,01\text{ atm}$, $O_{tot} = 30\text{ppm}$, $C = 0,31\%$, $Mn = 0,45\%$, $P = 0,010\%$,
 $S = 0,0010\%$, $Si = 0,27\%$, $Ni = 0,03\%$, $Cr = 0,95\%$, $Mo = 0,8\%$, $Al = 0,033\%$,
 $Cu = 0,3\%$, $V = 0,05\%$, $Nb = 0,028\%$, $Ti = 0,010\%$, $N = 0,0030\%$

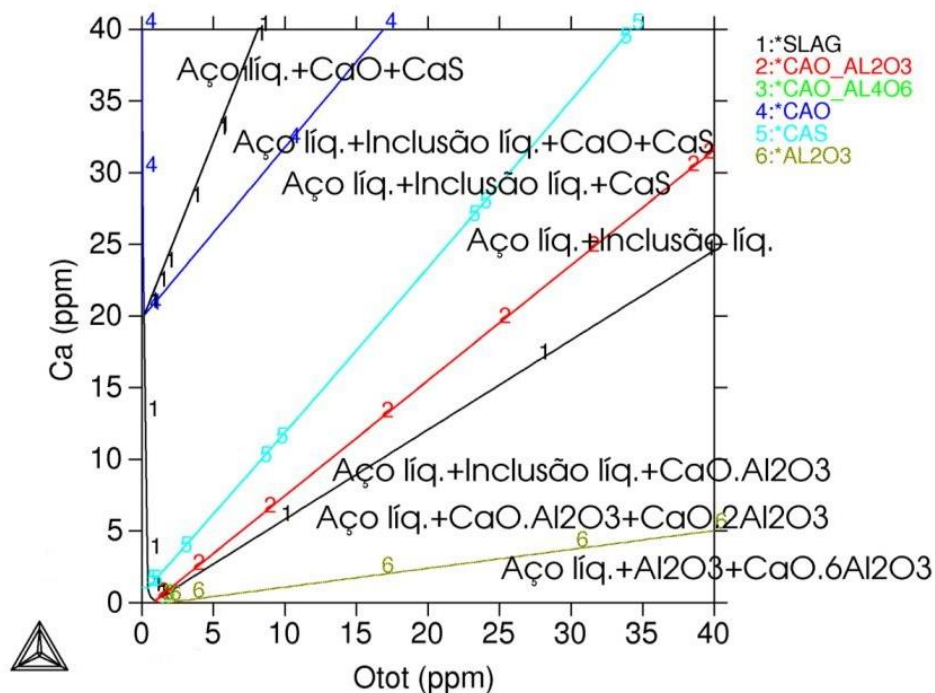


Figura 1. Relação ente Ca e O_{tot} no distribuidor para obtenção de inclusões líquidas, simuladas no *Thermocalc*.

As simulações feitas no *Thermocalc*, possibilitaram um acerto do cálcio no distribuidor, baseado na formação da inclusão 100% líquida ($12CaO.7Al_2O_3$), considerando quantidade de oxigênio presente no banho e a temperatura *líquidus* do aço.

Simulações também foram feitas variando o teor de oxigênio total e mantendo constante a composição química e a temperatura, para o conhecimento do teor de cálcio ideal a ser objetivado no produto final (cortes da Figura 1, que permitem uma avaliação mais clara da janela de lingotamento.) (Figura 2).

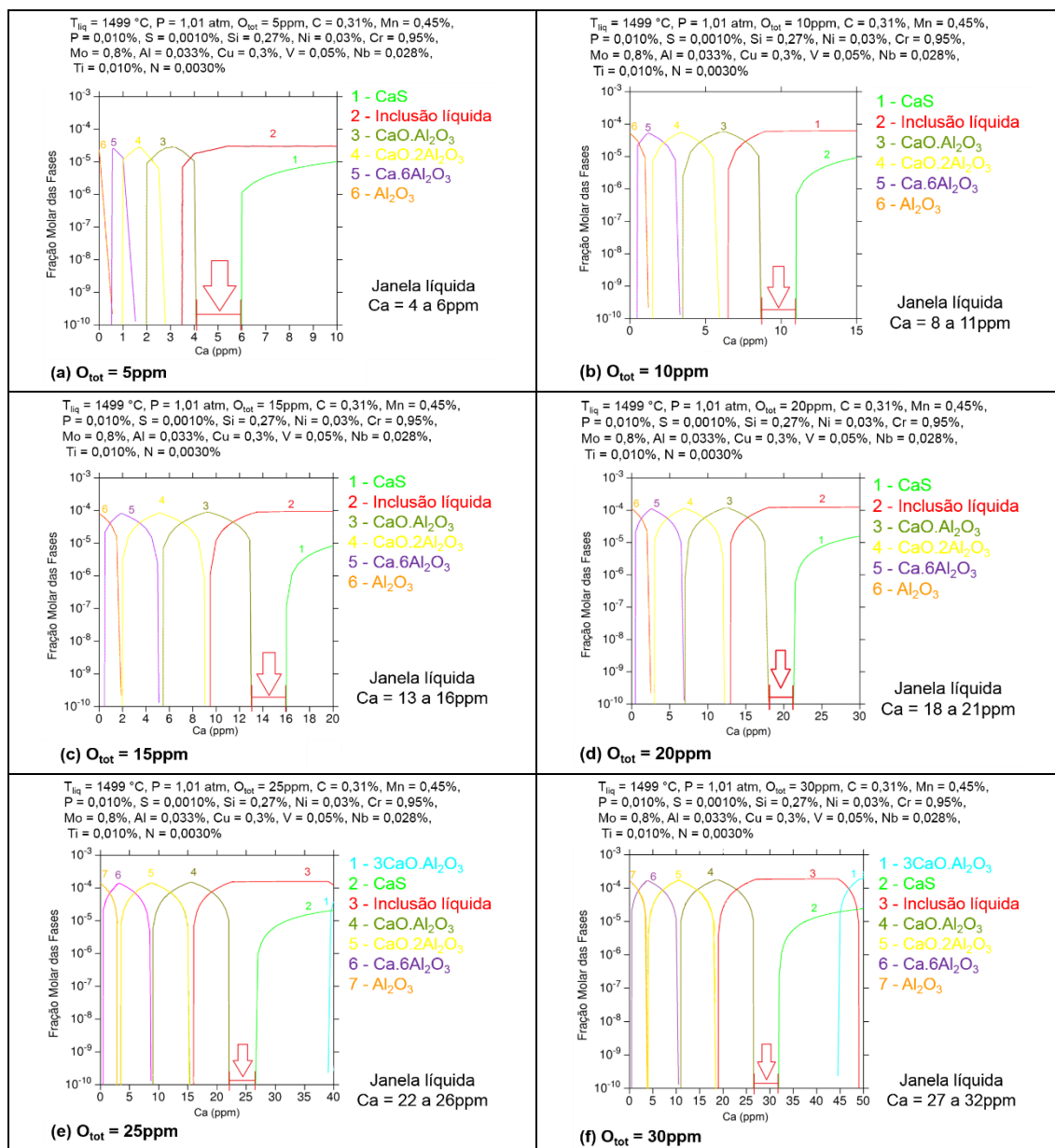


Figura 2. Janelas de lingotamento para o aço microligado ao Cr e Mo para vários teores de oxigênio total. (a) 5 ppm, (b) 10ppm, (c) 15ppm, (d) 20ppm, (e) 25ppm e (f) 30ppm.

A modificação das inclusões acontecem à medida em que o cálcio é adicionado e ocorre na seguinte sequência: $Al_2O_3 \rightarrow CaO.6Al_2O_3 \rightarrow CaO.2Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3 \rightarrow$ inclusões líquidas $\rightarrow CaS$. Portanto, a quantidade de cálcio a ser adicionada para obtenção de inclusões líquidas, aumenta à medida que o teor de oxigênio total do aço é aumentado. Experimentos semelhantes foram feitos por Bielefeldt [10].

Por outro lado, outra variável muito importante considerada neste trabalho, para atingir as faixas ideais de Ca correspondentes à “janela líquida”, é o rendimento do CaSi no banho metálico. Os rendimentos do cálcio são calculados no processo industrial considerando o cálcio retido e o cálcio adicionado no aço líquido, conforme equação 1 [11].

Cálculo do rendimento do cálcio no aço:

$$\text{Rendimento do cálcio} = \frac{(\%Ca_{final} - \%Ca_{inicial})}{\%Ca_{adicionado}} \quad (1)$$

Onde:

$Ca_{inicial}$: Teor de Ca antes da adição de CaSi;

Ca_{final} : Teor de Ca no distribuidor;

$Ca_{adicionado}$: Quantidade de Ca adicionado, considerando 30% de Ca na liga de CaSi.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Várias foram as variáveis consideradas para prever o rendimento do cálcio: entre elas estão os teores de Al, C, Ca, Mn, Ni, S, Si, Ti, O_{total} e a temperatura. A escolha dessas variáveis levou em conta a afinidade pelo oxigênio e a contribuição na solubilidade do Ca estudada por Janke et al. [12] e baseado nos experimentos realizados por Basak et al. [13].

Para a avaliação do rendimento, foi empregado um *software* de análise estatística, visando relacionar as variáveis explicativas (Al, C, Ca, Mn, Ni, S, Si, Ti, O_{total} e temperatura) que possuem maior influência na variável resposta (rendimento previsto). Para a execução do modelo foi realizada uma análise de regressão múltipla ajustada utilizando o *software* MINITAB.

Dados de 124 corridas foram usados para execução desta análise. Os dados foram coletados em amostras retiradas 1 minuto antes da adição de CaSi na etapa de rinsagem do aço, e para o cálculo do rendimento os valores de Ca utilizados foram de amostras coletadas no distribuidor.

No entanto apenas as variáveis explicativas Ca, Si, oxigênio total e temperatura, apresentaram correlação com o rendimento observado, pois apresentaram um P-valor $\leq 0,05$. A figura 3, representa a análise de regressão, utilizando estas variáveis.

Análises de Regressão: Rendimento Real da Ca em função do (%)Ca, (%)Si, Otot(ppm) e T(°C)					
Equação da Regressão					
Rendimento Real = - 105 - 11260 (%)Ca - 44,6 (%)Si + 0,173 Otot(ppm) + 0,0853 T(°C)					
Preditor	Coef	SE Coef	T	P	
Constante	-105,49	42,96	-2,46	0,016	
Ca (%)	-11260	1021	-11,03	0,000	
Si (%)	-44,60	21,29	-2,10	0,038	
Otot (ppm)	0,17259	0,06358	2,71	0,008	
T (°C)	0,08530	0,02665	3,20	0,002	
S = 3,44353 R-Sq = 54,8% R-Sq(adj) = 53,3%					
Análise de Variância					
Fonte	DF	SS	MS	F	P
Regressão	4	1711,18	427,79	36,08	0,000
Erro Residual	119	1411,09	11,86		
Total	123	3122,27			

Figura 3. Análise de regressão linear múltipla do rendimento do CaSi utilizado o *software* MINITAB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de Regressão

Baseado nas análises de regressão, as variáveis explicativas consideradas na construção do modelo foram os teores de Al, Si, oxigênio total e temperatura. A equação 2 representa o modelo que prevê o rendimento previsto do CaSi.

$$Rendimento_{previsto} (\%) = -105 - 11260 * \%Ca - 44,6 * \%Si + 0,173 * O_{total} (ppm) + 0,0853 * T(^{\circ}C) \quad (2)$$

A comparação entre o rendimento previsto e o real está representada na Figura 4. O coeficiente de correlação, R^2 foi de 0,55 que representa uma correlação moderada entre o rendimento real e as variáveis estudadas.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

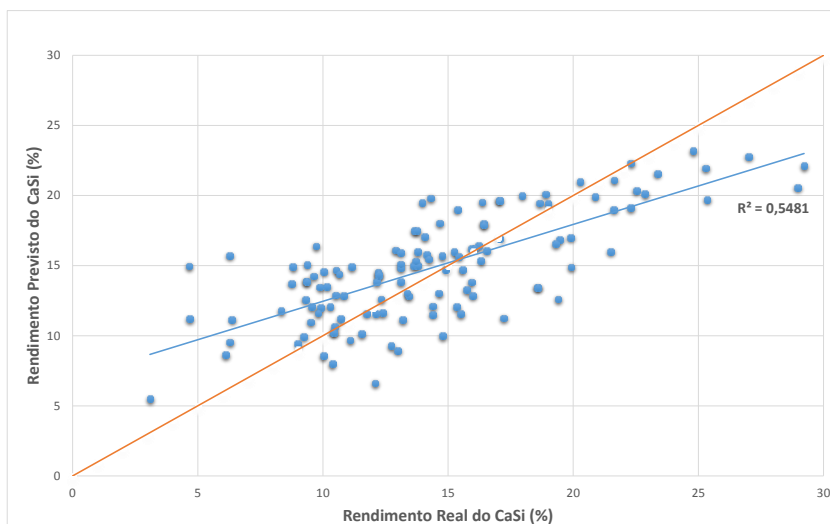


Figura 4. Correlação entre o rendimento previsto e o real (%).

A comparação entre o rendimento previsto e o rendimento real representado na Figura 4, apresenta uma correlação moderada para uso na indústria.

4.2 Modelo Numérico

De acordo com o rendimento previsto, foi possível desenvolver um modelo que contempla um cálculo de adição dinâmica de CaSi, utilizando o software EXCEL, conforme o exemplo da Figura 5.

Modelo de Cálculo de adição dinâmica de CaSi para o aço microligado ao Cr e Mo			
Dados de Entrada		Resultados	
Si(%) antes da adição do Ca	0,27	Peso de CaSi a ser adicionado (kg)	17,5
Ca(%) antes da adição do Ca	0,0005	Quantidade de Ca a ser adicionado no aço (%)	0,0070
T (°C) antes da adição do Ca	1575	Percentual de Ca na liga de CaSi (%)	30
Ototal (ppm) antes da adição do Ca	15	CaSi (kg/ton)	0,23
Peso do aço (kg)	75000	Rendimento do CaSi previsto (%)	14,3
Ca objetivado no distribuidor (%)	0,0015	Relação Ca/Ototal (ideal entre 0,7 e 1,2)	1
	Preencher		
	Fixo		
	Resultado		
Equação do rendimento considerada no modelo: $\text{Rend}_{\text{previsto}} = -105 - 11260 * \text{Ca}(\%) - 44,6 * \text{Si}(\%) + 0,173 * \text{O}_{\text{total}}(\text{ppm}) + 0,0853 * \text{T}(\text{°C})$			

Figura 5. Modelo de cálculo de adição dinâmica para CaSi para o aço microligado ao Cr e Mo.

O modelo utiliza como dados de entrada, as seguintes variáveis:

- Si (%): Teor de Si no banho antes da adição de CaSi;
- Ca_{inicial} (%): Teor de Ca no banho antes da adição de CaSi;
- T (°C): Temperatura do banho antes da adição de CaSi;
- O_{total} (ppm): Oxigênio total do aço considerado antes da adição de CaSi;
- Peso (kg): Peso do aço líquido;
- Ca_{final} (kg): Quantidade de Ca objetivada no distribuidor.

As variáveis de saída são definidas como:

- CaSi (Kg): Massa de CaSi a ser adicionado no aço;
- Ca_{adicionado} (%): Quantidade de Ca adicionada no banho;
- CaSi (Kg/ton): Relação da massa de CaSi adicionada (Kg) e a massa de aço líquido (ton);
- Rend_{previsto}: Rendimento previsto do Ca (%);
- Ca/O_{total}: Relação entre o Ca e o Oxigênio total;

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



5 CONCLUSÕES

Através de um modelo de regressão linear de múltiplas variáveis, foi desenvolvido um cálculo dinâmico de adição de CaSi, baseados em dados industriais, objetivando o atingimento da janela de lingotamento de um aço microligado ao Cr e Mo, podendo-se concluir que:

- O modelo proposto para adição dinâmica de CaSi, apresentou uma correlação moderada entre rendimento real e previsto;
- As variáveis consideradas no modelo são compatíveis com as empregadas por outros autores, conforme a literatura especializada;
- A próxima etapa do estudo inclui o teste industrial do modelo para comprovação de sua eficiência;
- As simulações das janelas de lingotamento, através da termodinâmica computacional, auxiliaram na previsão do acerto de Ca no distribuidor, baseando-se no nível de oxigênio total do aço estudado;

Agradecimento

Os autores agradecem o apoio da CAPES/PROEX ao programa de pós-graduação PPGEM/UFMG.

REFERÊNCIAS

- 1 Dekkers R, Blanpain B, Wollants P, Haers F, Vercruyssen C, Gommers B. Non-Metallic Inclusions in Aluminium Killed Steels. 2002;29:437-444.
- 2 Holappa L, Hamalainen M, Liukkonen M, Lind M. Thermodynamic Examination of Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel. 2003;30:111-115.
- 3 Cicutti Ce, Madías J, González JC. Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminium Killed Steels. 1997; p.155-159.
- 4 Choudhary Sk, Ghosh A. Thermodynamic Evaluation of Formation of Oxide-Sulfide Duplex Inclusion in Steel. In ISIJ International. 2008;p.1552-1559.
- 5 Ciccuti C, Valdez M, Pérez T, Ares R, Panelli R, Petroni J. Optimisation of Calcium Treatment to Improve Castability. Steelmaking Conference Proceedings. 2001; p. 871-882.
- 6 Pellicani F, Durand B, Gueussier A. Guidelines for Calcium Treatment of Steel and State of Calcium Retained. In Proceedings of The First International Calcium Treatment Symposium; 1988; Londres, Inglaterra. The Institute of Metals; 1988. p.15-22.
- 7 Ma Zt, Janke D. Oxide Metallurgy - It's Purposes and Practical Approaches. Acta Metallurgica Sinica. 1998; April(11):79-86.
- 8 Turkdogan ET. Metallurgical Consequences of Calcium Retention in Liquid and Solid Steel. In Proceedings of the First International Calcium Treatment Symposium. 1988; Londres, Inglaterra. The Institute of Metals; 1988. p.3-13.
- 9 Bannenberg N. Inclusion Modification to Prevent Nozzle Clogging. In Steelmaking Conference Proceedings; 1995; Nashville. p. 457-463.
- 10 Bielefeldt Wv, Vilela ACF. Estudo Termodinâmico de Inclusões Não-Metálicas em Aço Acalmado ao Alumínio e Tratado com Cálcio. Tecnologia, Metalurgia, Materiais e Mineração. 2011;8:109-114.
- 11 Lu D, Irons Ga, Lu Wk. A Kinetic Study of Calcium Wire Injection Into Steel. In Proceedings of The First International Calcium Treatment Symposium; 1988; Londres, Inglaterra. The Institute of Metals; 1988. p 23-30.
- 12 Janke D, Ma Z, Valentin P, Heinen A. Improvement of Castability and Quality of Continuously Cast Steel. ISIJ International. 2000;40:31-39.
- 13 Basak S, Dhal Rk, Roy Gg. Efficacy and Recovery of calcium during CaSi cored wire injection in steel melts. Ironmaking and Steelmaking. 2010;37:161-168.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*