

COMPARAÇÃO DE ROTAS DE METALURGIA SECUNDÁRIA PARA A PRODUÇÃO DE AÇO TRATADO AO CÁLCIO *

Andreza Freire Marques¹

Isabella Leite Ferraz¹

Fernando Paulucio Quinelato²

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva³

Resumo

Adições de cálcio são usadas para a modificação de inclusões não-metálicas em aços com demanda de propriedades isotrópicas, boa lingotabilidade e limpeza interna. Entretanto, o cálcio tem elevada pressão de vapor, baixa solubilidade no aço líquido e elevado custo. Embora a maneira mais efetiva, atualmente, de adicionar cálcio seja através da injeção de arames de ligas CaSi ou CaFe, o momento da adição, na rota de elaboração na metalurgia secundária tem importância no rendimento e eficiência do cálcio. Neste trabalho, são discutidas e comparadas três rotas de processamento de aços desoxidados ao alumínio na metalurgia secundária (forno panela (FP) e/ou vácuo (RH): FP-injeção de Ca-Lingotamento, FP-injeção de Ca-RH-Lingotamento, FP-RH-injeção de Ca-Lingotamento). Cada rota apresenta vantagens e limitações de processo. Foram avaliadas corridas processadas pelas três rotas visando identificar o efeito da rota sobre o rendimento do cálcio e sobre a limpeza interna do produto. As comparações foram realizadas através de cálculos por termodinâmica computacional, empregando a análise química e a temperatura de lingotamento. As vantagens e desvantagens observadas para cada rota são discutidas e comentadas.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Aços; Inclusões; Forno panela.

COMPARISON OF DIFFERENT SECONDARY METALLURGY PROCESSING ROUTES FOR THE PRODUCTION OF CALCIUM TREATED STEELS

Abstract

Calcium additions are used to modify non-metallic inclusions in steels with requirements for isotropic properties, good castability and cleanness. Calcium, however, has high vapor pressure, low solubility in liquid steel and high cost. While the most effective way of adding calcium is through the injection of calcium-cored wires containing alloys such as CaSi or CaFe the timing of the addition during secondary metallurgy is important both concerning calcium yield and its effectiveness. In this work three routes for the refining of Al-killed steels are compared: ladle furnace (LF)-injection-casting; LF-injection-RH-casting and LF-RH-injection-casting. Each route has some process advantages and limitations. Heats processed by each route were evaluated to determine the effect of the route on calcium yield and effectiveness of Ca treatment, evaluated through computational thermodynamics. Heat analysis and casting temperature were used for the calculations. The advantages and limitations of each route, with respect to calcium treatment are discussed.

Keywords: Inclusions, computational thermodynamics, steel, ladle furnace

¹ Aluna de Engenharia Metalúrgica, EEIMVR-UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil

² Engenheiro Metalúrgico, Engenheiro de Processos, CSN, Volta Redonda, RJ, Brasil

³ Engenheiro Metalúrgico, MAsc, PhD, Professor, EEIMVR-UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Inclusões não-metálicas tem efeitos importantes sobre várias propriedades dos aços. (1). A compreensão destes efeitos conduziu a vários desenvolvimentos importantes no refino dos aços. Um destes desenvolvimentos foram os tratamentos de modificação de inclusões com cálcio (2). A combinação de baixos teores de enxofre e a formação de sulfetos de baixa plasticidade permitiu a produção de produtos com elevada isotropia (2) (3) (4) (5). O uso do cálcio foi estendido para a modificação de inclusões em aços acalmados ao alumínio, visando a formação de inclusões liquidas e o controle de problemas de entupimento de válvulas no lingotamento contínuo (6) (7) (8) (9) (10). A solubilidade do cálcio no ferro líquido, entretanto, é muito baixa (11) (12) e sua pressão de vapor, a temperaturas de elaboração do aço, elevada (12) (13). Por isto, diversas variáveis influenciam o rendimento das adições de cálcio ao aço (14) (15) e a evolução deste teor ao longo do tempo de tratamento (16). O entendimento destas variáveis é fundamental para a definição da rota de processo mais adequada para aços tratados ao cálcio. Da mesma forma, a compreensão dos processos que ocorrem durante a modificação das inclusões, no aço líquido, (17) (18) (19) tem importância para o correto projeto do processamento destes aços. Otimizar o método de adição, maximizar o rendimento do cálcio e minimizar o “fading” (perda do efeito do tratamento com o tempo) tem sido desafios constantes, portanto (20). Neste trabalho são avaliadas três rotas de processamento no refino secundário de aços de baixo carbono acalmados ao alumínio, visando determinar e comparar o rendimento das adições de cálcio e a efetividade do tratamento. Como as rotas têm custos e características metalúrgicas diversas, sob vários aspectos além da população inclusionária, a escolha da rota não é baseada apenas nestes resultados, mas considera os demais fatores como tempo de trânsito na aciaria, custo do processo e aspectos ambientais.

2 ADIÇÃO DE CÁLCIO

2.1 ASPECTOS GERAIS

O cálcio tem ponto de fusão de 842°C e ponto de ebulição de 1484°C (21). Possui alta afinidade com o oxigênio e o enxofre (6). Tem também baixa solubilidade nas fases condensadas do ferro, a todas as temperaturas (11). Assim, o cálcio, no aço normalmente é encontrado associado a óxidos ou sulfetos (22). Tais características tornam o cálcio um material de grande interesse na indústria siderúrgica, seja ele puro ou em ligas de cálcio para tratamentos de desoxidação, dessulfuração, controle e forma das inclusões e melhoria da lingotabilidade em lingotamento contínuo (6).

O cálcio é amplamente empregado para modificar inclusões e afetar a limpeza do aço. Além disto, o cálcio é importante na modificação das inclusões de alumina, oriundas da desoxidação do aço para favorecer a lingotabilidade. Com a adição de cálcio a alumina, com ponto de fusão superior a 2000°C, pode ser convertida em aluminatos de cálcio de menor ponto de fusão. Paralelamente, pode ocorrer uma modificação da forma das inclusões de sulfeto (23,24). Uma adição insuficiente de cálcio leva a uma modificação incompleta das inclusões de alumina, formando aluminatos de cálcio sólidos (ponto de fusão superior a temperatura de lingotamento). Já a adição excessiva de cálcio gera inclusões de CaS sólidas a temperatura de lingotamento do aço (25) que podem deteriorar a lingotabilidade do aço devido a erosão dos refratários das válvulas de lingotamento(26).

A modificação das inclusões de alumina se dá pela reação entre o cálcio dissolvido e a Al_2O_3 . O produto dessa reação são inclusões no sistema $CaO-Al_2O_3$. A Figura 1 mostra o diagrama binário $CaO-Al_2O_3$ onde é possível observar que há uma região de composições, neste sistema, onde se formam inclusões líquidas, que não causam a obstrução de válvulas de lingotamento (27).

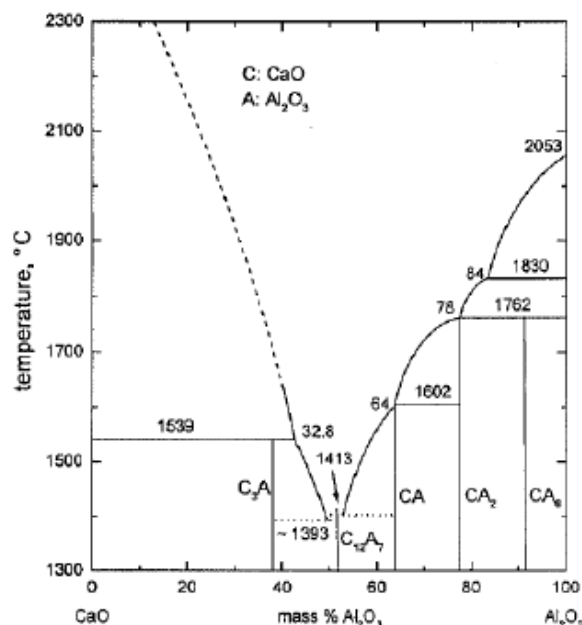


Figura 1 - Diagrama Binário $CaO-Al_2O_3$ (27)

Diversos autores (28–32) propuseram modelos que buscam explicar os mecanismos de modificação das inclusões por tratamento de cálcio do aço, que dependem da cinética das diversas reações. As informações de equilíbrio, entretanto, são úteis para determinar a condição de lingotabilidade ideal. A faixa de composição química em que o aço apresenta, na temperatura de lingotamento, inclusões completamente líquidas, é chamada de “janela de lingotabilidade”.

A quantidade de Ca ideal, em termo de lingotabilidade, depende dos níveis de Al, S, O e da temperatura de lingotamento (e.g. (33)). A termodinâmica computacional (6) permite calcular a adição de Ca necessária para uma determinada composição de aço e temperatura de lingotamento (e.g. (34) (35) (36)).

2.2 FORMAS DE ADIÇÃO

Devido a sua elevada pressão de vapor, o cálcio é normalmente adicionado ao aço sob a forma de compostos. Alguns processos injetam CaO no aço, mas o efeito sobre as inclusões é bem mais restrito. Os compostos podem ser adicionados em pó (37) (38) (16) (sendo, em geral, injetados com lança de gás inerte) ou, mais comumente, em arames (39). Os compostos mais usuais são do sistema $Ca-Si$ (37) $Ca-Fe$ e $Ca-Al$ (40). A escolha do composto a injetar depende de vários fatores, mas, principalmente, da composição química visada do aço.

2.3 MOMENTO DA ADIÇÃO

O momento da adição do cálcio ao aço é definido pela competição da cinética de dois processos principais: a perda do cálcio, seja pelo “fading” associado a sua

evaporação ou pela contínua remoção de inclusões e reoxidação do aço, durante processos de metalurgia secundária menos protegidos, e a modificação das inclusões, isto é, o processo de reação entre as inclusões existentes no aço e o cálcio adicionado. De uma forma geral, a prática mais bem sucedida parece ser adicionar o cálcio próximo ao fim do tratamento em metalurgia secundária, seguido de uma rinsagem leve, sem abertura de “olho” e consequente reoxidação. Somente no caso de aços resulfurados alguma etapa é realizada após a adição do cálcio. Neste caso, a adição do enxofre. Entretanto, quando o tratamento do aço requer mais de uma etapa de metalurgia secundária, nem sempre é possível otimizar a combinação de logística, flexibilidade dos equipamentos e condições termodinâmicas e cinéticas. Por este motivo, quando mais de uma atividade de metalurgia secundária é empregada (tipicamente forno panela e desgaseificação) é importante conhecer o efeito do momento da realização do tratamento com cálcio sobre sua eficácia.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Cálcio foi adicionado sob a forma de arame de CaSi em diferentes etapas da metalurgia secundária de corridas industriais de 228t de aços estruturais de alta resistência com composição descrita na Tabela 1.

Tabela 1 Composição básica dos aços empregados nos testes (em % em massa)

C	Mn	Al	S
0.06-0.16	> 1.2	0.02-0.06	<0.010

As análises químicas dos aços foram realizadas por espectrometria ótica. Os cálculos termodinâmicos foram realizados empregando o software Thermo-calc versão 2019a (41) e o banco de dados termodinâmicos SLAG4 (42).

O processamento em Forno Panela foi realizado em tempos de 40-45 min com agitação por argônio. O tratamento em desgaseificador RH foi realizado a pressão de 85 mbar por cerca de 17-20 min. Em todos os casos, a injeção de arame de cálcio foi precedida e seguida de agitação moderada por argônio (rinsagem).

Foram avaliadas três rotas de processamento aplicáveis a estes aços, conforme Tabela 2. A escolha da rota, na usina, depende do aço a ser processado. Como as rotas têm custos e características metalúrgicas diversas, sob vários aspectos além da população inclusionária, a escolha da rota não é baseada apenas nos resultados relativos ao cálcio, mas considera os demais fatores como tempo de trânsito na aciaria, custo do processo e aspectos ambientais.

Tabela 2 Rotas de metalurgia secundária avaliadas neste trabalho

Identificação da Rota	Sequência de operações
FP-RH-Ca	Forno Panela, tratamento em RH, injeção de cálcio
FP-Ca-RH	Forno Panela, injeção de cálcio, tratamento em RH,
FP-Ca	Forno Panela, injeção de cálcio

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as corridas estudadas apresentaram teores de alumínio na faixa de 0.03-0.045% e de enxofre de 0.005-0.007% após o tratamento com cálcio.

A Figura 2 apresenta o rendimento de cálcio calculado como a relação entre o peso de cálcio contido no aço lingotado e o peso de cálcio adicionado, como arame.

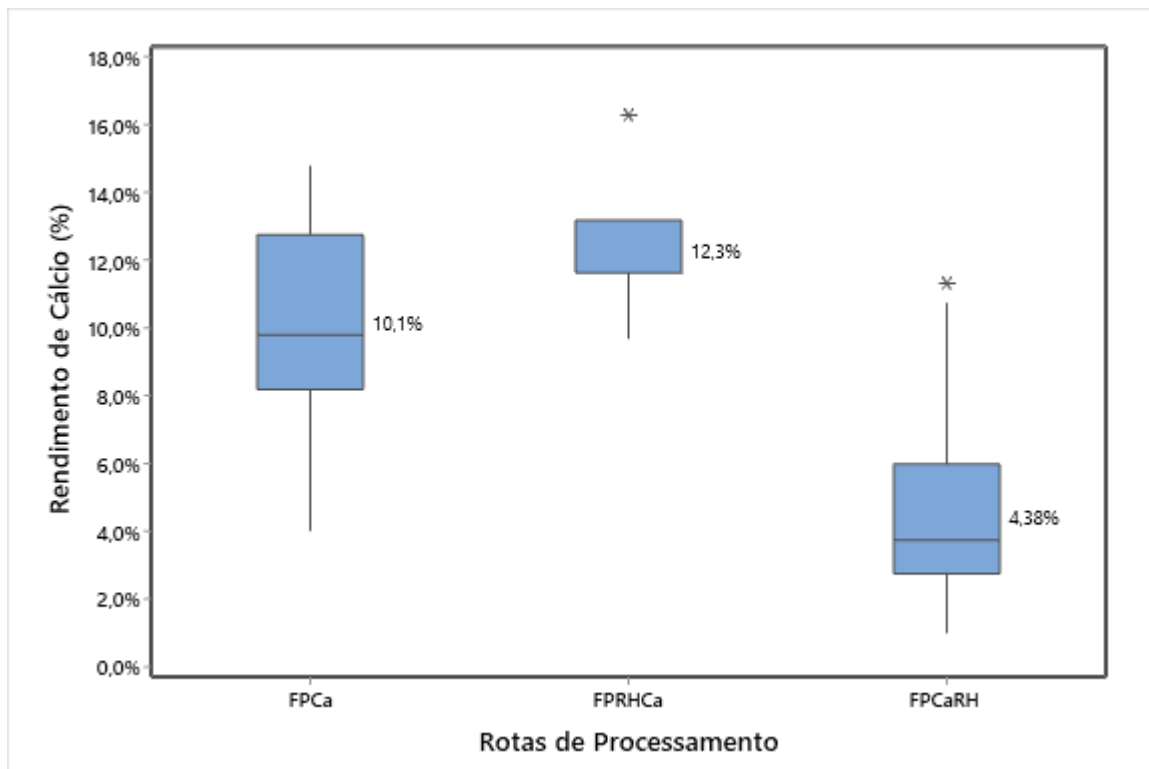
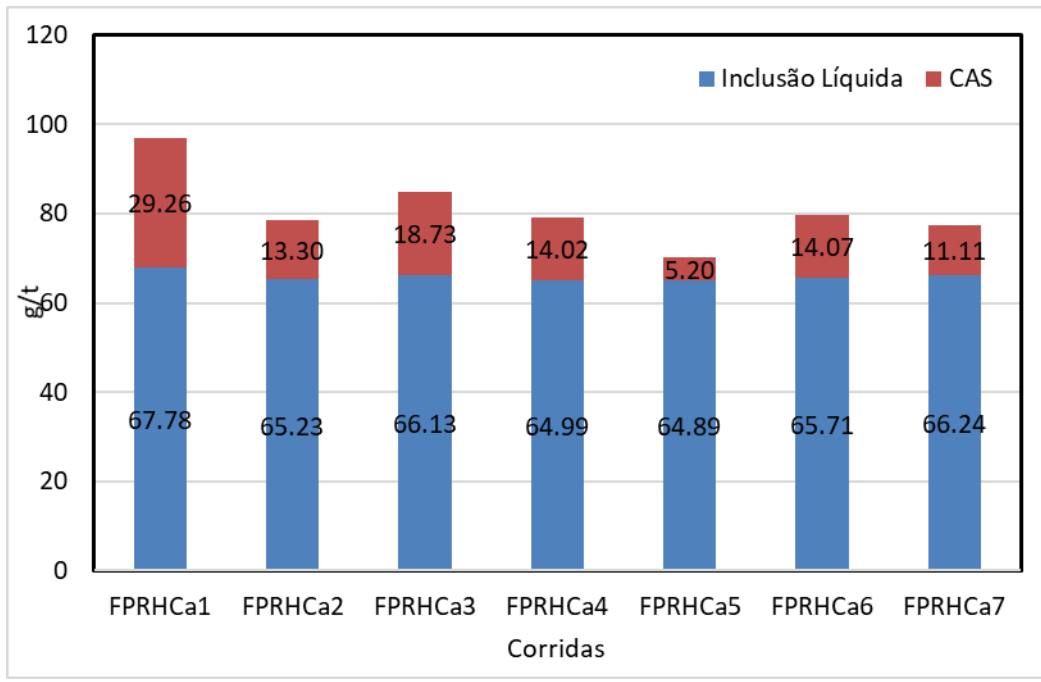


Figura 2. Rendimento do cálcio adicionado por diferentes rotas de elaboração.

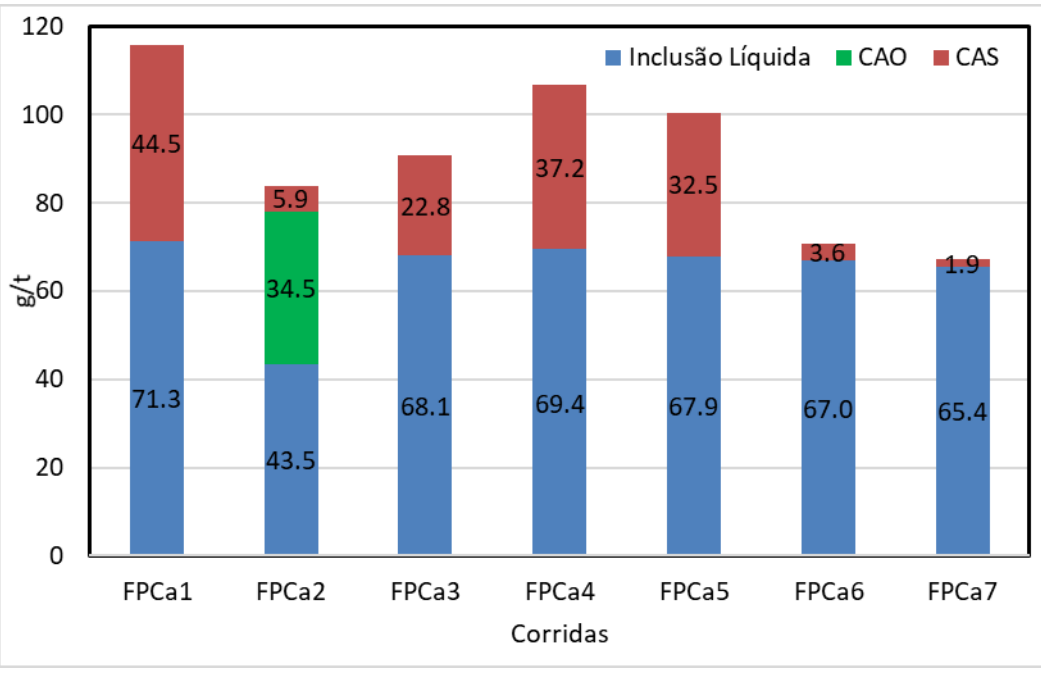
Como esperado, a adição de cálcio antes do tratamento sob vácuo resulta em menor rendimento dentre as três rotas de processamento estudadas, possivelmente em função da volatilidade deste elemento e do tempo entre a adição de cálcio e o lingotamento. Um teste de hipótese a 95% de confiança indicou que o rendimento médio da rota FP-Ca-RH é inferior ao das duas outras rotas e que a diferença entre as rotas FP-Ca e FP-RH-Ca é também significativa, embora inferior em relação a FP-Ca-RH. O menor rendimento na rota FP-Ca-RH pode estar associado ao tratamento sob vácuo (mesmo com a pressão controlada) e ao maior tempo entre a injeção e o lingotamento.

A eficácia na remoção de inclusões de alumina durante o tratamento no RH, discutida em trabalho anterior (43) ou a rinsagem mais suave no final deste processo pode ter colaborado para os bons resultados de rendimento na rota FP-RH-Ca, como visto acima. Isto porque mesmo com tempos similares entre a injeção e o lingotamento, a rota FP-RH-Ca teve melhor rendimento do que a rota FP-Ca.

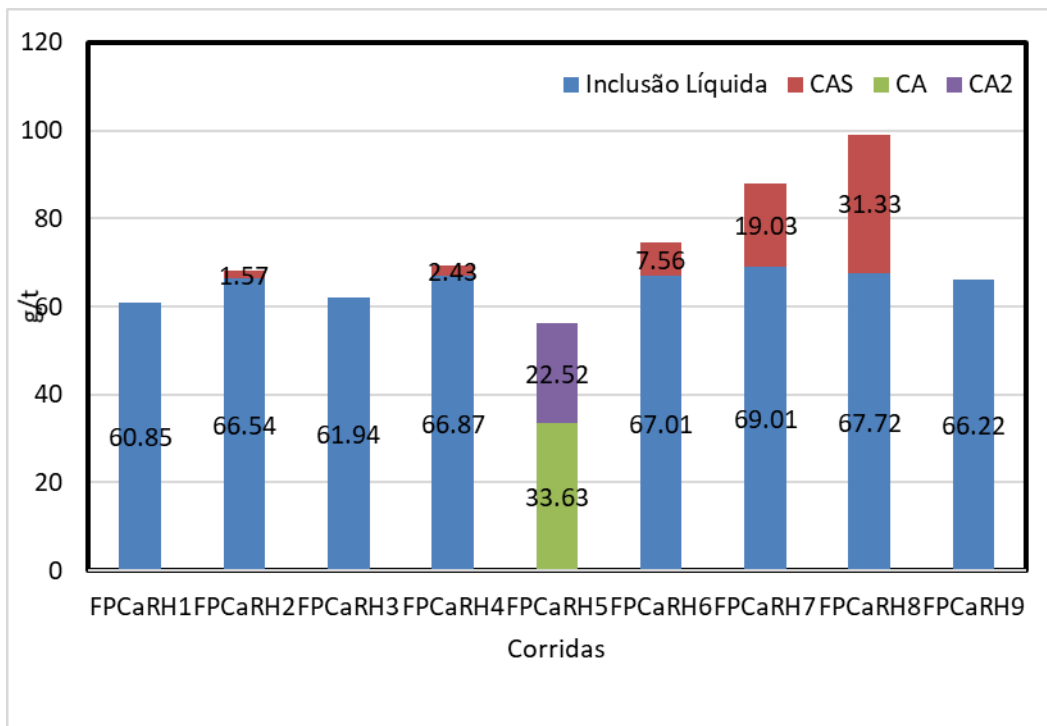
A Figura 3 compara as quantidades e tipos de inclusões não-metálicas presentes, em equilíbrio, em aço produzido por cada rota. Estes valores foram obtidos por cálculos empregando a termodinâmica computacional. Para cada corrida a composição inclusionária de equilíbrio foi calculada em gramas de inclusões por tonelada de aço, empregando as análises químicas das corridas e a temperatura de lingotamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 3 Quantidade de inclusões, por tipo, calculada através da termodinâmica computacional, para corridas produzidas por cada rota avaliada neste trabalho.

Os resultados indicam que tanto a rota FP-Ca como a rota FP-RH-Ca foram efetivas em produzir inclusões líquidas. Esta é, também, a rota que parece ter maior reprodutibilidade no tipo e quantidade de inclusões calculadas. Nas outras duas rotas (FP-Ca-RH e FP-Ca) parece haver maior oscilação da fração de inclusões líquidas entre corridas. Isto pode ter um impacto negativo na incidência de obstrução no lingotamento, embora nenhuma das rotas testadas tenha apresentado, no período avaliado, diferença significativa na incidência de obstrução de válvula. Em uma corrida (Figura 3b) foi observada a formação de CaO nos cálculos. Isto pode estar associado ao baixo teor de enxofre obtido, de 10ppm, combinado com um teor de cálcio relativamente alto (maior que 40ppm)..

5. CONCLUSÕES

Foram avaliados, para três rotas de metalurgia secundária distintas, o rendimento da adição de cálcio realizada por injeção de arame de CaSi e foram calculadas as inclusões não-metálicas esperadas no lingotamento contínuo.

Os resultados indicam que há diferença significativa entre o rendimento de cálcio obtido por cada rota. O menor rendimento foi obtido para a rota FP-Ca-RH. Este fato deve estar associado a volatilização do cálcio durante o tratamento sob vácuo e ao tempo mais longo entre a adição de cálcio e o lingotamento. As rotas FP-RH-Ca e FP-Ca apresentaram rendimentos mais elevados. Estas rotas tem o mais curto tempo de permanência em panela após a injeção de cálcio. A rota FP-RH-Ca apresentou um maior rendimento de Ca. Especula-se que este maior rendimento esteja associado a remoção de inclusões durante o tratamento no RH e/ou a rinsagem mais suave no final desta rota.

Em todas as rotas os cálculos termodinâmicos indicaram a possibilidade de ocorrência de inclusões sólidas. A rota FP-Ca-RH apresentou a maior oscilação entre as quantidades de cada tipo de inclusões e o maior número de corridas com fração sólida de inclusões significativa. As rotas FP-RH-Ca, seguida pela rota FP-Ca, apresentam maior fração de inclusões líquidas e maior estabilidade de resultados calculados de corrida a corrida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CSN pelo apoio na realização deste trabalho. André Costa e Silva agradece FAPERJ, CNPq e CAPES pelo apoio em diferentes estágios deste projeto.

REFERENCIAS

1. A Costa e Silva. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications. *Journal of Materials Research and Technology* 2019;8(2):2408-2422
2. L Luyckx, JR Bell, A McLean, M Korchynsky. Sulfide Shape Control in High Strength Low Alloy Steels. *Metallurgical Transactions*. 1970;1(12):3341–50.
3. B. Tivelius, T. Sohlgren, C. Wretling. The processing of z-steel in an ASEA-SKF ladle furnace. In: *Secondary steelmaking: proceedings of a conference / organized by Activity Group Committee V (Ironmaking and Steelmaking) of The Metals Society 5-6 May 1977*. London, England: The Metals Society; 1978.
4. TM Banks , T Gladman. Sulphide shape control. *Metals Technology*. 1979;6(1):81–94.
5. H Pircher, W Klapdar. Controlling inclusions in Steel by Injecting Calcium into the Ladle. In: *Microalloying 75*. Washington DC: Union Carbide Co; 1975.
6. A Costa e Silva. Calcium and magnesium thermodynamics in steel and its impacts on secondary steelmaking: a computational thermodynamics approach. *Revue de Metallurgie - CIT*. 2008;105(4):181–93.
7. N Bannenberg. Inclusion modification to prevent nozzle clogging. In: *78th Steelmaking Conference Proceedings*. Nashville: ISS-AIME, Warrendale PA; 1995. p. 457–63.
8. A W Cramb, Ravi Rastogi, Roger L. Maddalena. Nozzle Clogging. In: Cramb A (ed). *The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume*. 11th Edition. Pittsburgh, PA: AISE; 2003.
9. A Costa e Silva . Non-metallic inclusions in steels – origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*. julho de 2018;7(3):283–99.
10. H Pielet, D Bhattacharya. Thermodynamics of nozzle blockage in continuous casting of calcium-containing steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1984;15(3):547–62.
11. DS Sponseller, AR Flinn. The solubility of calcium in liquid iron and third-element interaction effects. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1964;230:876–88.
12. M Berg, J Lee, D Sichen. Study on the Equilibrium Between Liquid Iron and Calcium Vapor. *Metall and Materi Trans B*. 2017;48(3):1715–20.
13. A Costa e Silva. A termodinâmica do Cálcio em Aços e suas implicações sobre os tratamentos de metalurgia secundária. In: *XXXVII Steelmaking Seminar-Internacional*. Porto Alegre, RS, Brazil: ABM; 2006. p. 695–708.

14. M Mercier. Adição Dinâmica de CaSi. Dissertação de Mestrado, UFMG; Belo Horizonte, MG 2014.
15. Crawford GP. Wire Injection of Metallurgical Powders into Molten Metal. INFACON 6, Proceeding of the 6th International Ferroalloys Congress, SAIMM, Johannesburg, 1992. pp271-277.
16. D Lu . Kinetics Mechanisms and Modelling of Calcium Treatment of Steel. PhD Thesis Mc Master; 1992.
17. WV Bielefeldt, ACF Vilela, CAM Moraes , PC Fernandes. Computational Thermodynamics Application on the Calcium Inclusion Treatment of SAE 8620 Steel. steel research international. 2007;78(12):857–62.
18. Y Tabatabaei, KS Coley, GA Irons, S Sun. Model of Inclusion Evolution During Calcium Treatment in the Ladle Furnace. Metallurgical and Materials Transactions B. 2018;49(4):2022–37.
19. G Yang, X Wang, F Huang, D Yang, P Wei, X Hao. Influence of Calcium Addition on Inclusions in LCAK Steel with Ultralow Sulfur Content. Metall and Mater Trans B. 2015;46(1):145–54.
20. JMA Geldenhuis, PC Pistorius . Minimisation of calcium additions to low carbon steel grades. Ironmaking & Steelmaking. 2000;27(6):442–9.
21. Tabela Periódica [Internet]. [citado 11 de agosto de 2018]. Disponível em: <https://www.tabelaperiodica.org/>
22. K Larsen, RJ Fruehan. Calcium Modification of Oxide Inclusion. Iron & Steelmaking. 1990;45–51.
23. C Cicuti, J Madias, J Gonzalez. Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminum Killed Steels. Ironmaking and Steelmaking. 1997;24:155–9.
24. J Pires, A Garcia. Modification of Oxide Inclusions Present in Aluminum Killed Low Carbon Steel By Addition of Calcium. Rem: Revista Escola de Minas. 2004;3(57):183–9.
25. Y Kusano, Y Kawauchi, M Wajima, K Sugawara, M Yoshida, H Hayashi Calcium treatment technologies for special steel bars and wire rods. ISIJ International. 1996;36:77–80.
26. SK Choudhary, A Ghosh. Thermodynamic Evaluation of Formation of Oxide–Sulfide Duplex Inclusions in Steel. ISIJ International. 2008;48(11):1552–9.
27. N Bannenberg, B Bergmann, H Gaye. Combined decrease of sulphur, nitrogen, hydrogen and total oxygen in only one secondary steelmaking operation. Steel Research. 1992;63(10):431–7.
28. GM Faulring, W Farrel, DC Hilty. Steel flow through nozzles: Influence of Calcium. In Steelmaking Conference, AIME Warrendale, PA, USA 1979. p. 219–29.
29. Ye J, Jonsson P, Lund T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al₂O₃ Inclusions. ISIJ International. 1996;36:105–8.
30. Y Higuchi, M Numata, S Fukagawa, K Shinme. Inclusion Modification by Calcium Treatment. ISIJ International. 1996;36(Suppl):S151–4.
31. L Holappa, M Hamalainen, M Liukkonen, M Lind. Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. Ironmaking & Steelmaking. 2003;30(2):111–5..
32. B Deo, R Boom. Fundamentals of Steelmaking Metallurgy. Prentice-Hall; 1993. 265–269 p.
33. A Kirsch-Racine. Calcium Treatment of Medium Carbon Steel Grade for Machinability Enhancement: from the theory to industrial practice. Revue de Metallurgie-CIT 2007;591–7.

34. RE Lino, AMF Marins, LA Marchi, JA Mendes , LV Penna, JGC Neto, et al. Influence of the chemical composition on steel casting performance. Journal of Materials Research and Technology. 2017;6(1):50–56.
35. H Gaye, M Faral, J Lehmann. Computational thermodynamics applied to steel elaboration. Revue de Metallurgie-CIT. 2003;100(2):125–34.
36. H. Gaye. Chapter 3, Inclusion Formation in Steels. In: Cramb A, (ed). The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume. 11th Edition. Pittsburgh, PA: AISE; 2003.
37. L Holappa , AS Helle. Inclusion Control in High-Performance Steels. Journal of Materials Processing Technology. 1995;53(1–2):177–86.
38. RD Pehlke, T Fuwa. Control of sulphur in liquid iron and steel. International Metals Reviews. 1985;30(1):125–40.
39. L Delehouzee, JM Dixmier, JM Henry, N Heinen. Recent Developments in Calcium Alloy Cored Wire in Steel Production. In: Proceedings of International Symposium on Modern Developments in Steelmaking, 1981, NML, Jamshedpur
40. S Kazakov, A Neretin, S Chumakov, S Zinchenko, A Lyatin. Treatment of converter steel with calcium-aluminum wire. Metallurgist. 1998;42(5):173–5.
41. B Sundman, B Jansson, JO Andersson. The Thermo-Calc databank system. CALPHAD. 1985;9:153–90.
42. TCAB. SLAG4 Database. Stockholm, Sweden: TCAB; 2016.
43. AA Martins, CRG Carvalho, CR Freitas, EC Castro. Desenvolvimento de Processo para Fabricação de Aços de Elevada Limpeza Interna na Companhia Siderúrgica Nacional. In: trabalho a ser apresentado no XXXIII COAÇO - Seminário de fusão, refino e solidificação dos metais. Salvador - BA; 2001. p. 1–10.