

# AVALIAÇÃO POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL DE ESCÓRIAS DE REFINO SECUNDÁRIO DA PRODUÇÃO DE AÇOS ESPECIAIS <sup>1</sup>

Marcelo Carboneri Carboni<sup>2</sup>  
João Batista José de Souza<sup>3</sup>  
Exedito Briet da Silva<sup>4</sup>  
Ivan Luiz de Matos Scipnic<sup>5</sup>  
Denise Croce Romano Espinosa<sup>6</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>7</sup>  
José Roberto Bolota<sup>8</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar através da ferramenta de termodinâmica computacional, algumas composições químicas de escórias siderúrgicas de refino em termos de fases formadas em equilíbrio. Objetiva-se também realizar estudos termodinâmicos da influência destas composições químicas no processo de aciaria para a produção de aços especiais. A metodologia empregada neste trabalho consiste no estudo da redução de óxidos presentes em escórias siderúrgicas. Este estudo é conduzido, avaliando-se a composição química do aço e escória em função do tempo durante processo de refino. Utilizando-se um modelo termodinâmico de escórias (modelo do duplo sub-reticulado do IRSID) implementado pelo software termodinâmico Thermo-Calc, pode-se avaliar os equilíbrios termodinâmicos envolvidos em práticas de refino de aços especiais e simular novas composições químicas objetivadas para escórias. Os resultados esperados consistem no desenvolvimento e adequação de uma rotina de cálculo para a análise termodinâmica de sistemas envolvendo escórias de refino secundário de aciaria, pela utilização do software Thermo-Calc.

**Palavras-chave:** Escórias siderúrgicas; Termodinâmica computacional; Refino secundário de aços.

## COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS SLAG ANALYSIS ON SECONDARY REFINING IN THE PRODUCTION OF SPECIAL STEELS

### Abstract

This work aims to study through computational thermodynamics some slag chemical compositions used on secondary refining for steelmaking, in terms of determination of phase equilibria. It also aims to study the influence of these chemical compositions in the production of SBQ (special bar quality) steels. The methodology used in this work consists in the reduction of oxides from steelmaking slags. The study is conducted evaluating the variation of chemical composition of steel and slag along the refining process in the meltshop. A slag thermodynamical model is employed (IRSID's double sublattice model) implemented by the Thermo-Calc software. By means of this software it is possible to determine the thermodynamic equilibria involved in the secondary refining practice for clean steel, and also to simulate new slag compositions. The results obtained are the development and implementation of a calculation routine for systems with secondary steelmaking refining slags, by means of the Thermo-Calc software.

**Key words:** Steelmaking slags; Computational thermodynamics; Secondary refining of steels

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica – Supervisor Técnico de Processo de Aciaria da Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.

<sup>3</sup> Técnico em Metalurgia – Supervisor Operacional de Aciaria da Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.

<sup>4</sup> Engenheiro Mecânico – Assistente Técnico de Aciaria da Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista – Supervisor Técnico de Aciaria da Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.

<sup>6</sup> Doutora em Engenharia. Pós-Doutoranda do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP; Professor Cooperador do Programa de Materiais da REDEMAT-UFOP.

<sup>7</sup> Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

<sup>8</sup> Engenheiro Metalurgista – Gerente de Aciaria da Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.

## INTRODUÇÃO

A produção de aços especiais para a construção mecânica via lingotamento contínuo têm apresentado uma série de desafios aos metalurgistas, principalmente no que diz respeito à capacidade de atendimento às demandas dos consumidores deste tipo de aço. Estes consumidores estão fundamentalmente ligados à cadeia automobilística que busca continuamente a redução dos custos, melhoria de qualidade e redução nas faixas de variação tanto de seus produtos como de seus insumos. Um constante desafio para os produtores de aços especiais está ligado ao desenvolvimento e produção de aços de composições químicas complexas, principalmente no que diz respeito à relação entre Al, S, Ca e O. Estes elementos têm suas faixas definidas pelos clientes em função de atendimento de propriedades mecânicas, respostas à tratamentos térmicos, usinabilidade e limpeza interna dos aços. Infelizmente algumas destas faixas de composição química não são as mais favoráveis aos processos de aciaria, sendo necessário análise e desenvolvimento de novos métodos e seqüências de atividades que minimizem os problemas ligados à produção destes aços.

Uma questão fundamental em relação ao controle de processo de aciaria é o controle das escórias de refino secundário, pois estas terão participação muito importante na definição das características das inclusões não metálicas presentes no produto final. Escórias são soluções iônicas de óxidos metálicos e fluoretos fundidos, que existem sobre a superfície de banhos metálicos. Suas principais funções são:

- Cobrir o arco elétrico do forno elétrico, protegendo os revestimentos refratários e aumentando a transferência de calor para o banho metálico.
- Melhorar a limpeza do metal pela absorção de inclusões não metálicas geradas a partir de reações químicas ou do contato com outros materiais.
- Proteger o banho metálico contra reoxidação da atmosfera.
- Prevenir a absorção de nitrogênio e hidrogênio pelo banho metálico.
- Reduzir as perdas térmicas do banho metálico (principalmente por radiação)
- Promover a defosforização e dessulfuração de aços.

O controle da escória durante os processos de refino do aço tem ganhado destaque na produção de aços da alta qualidade. O conhecimento da termodinâmica que rege as escórias é de grande importância para o conhecimento das fases em equilíbrio com o aço que está fabricado e de sua variação em função das alterações de composição química, pressão e temperatura. Esta análise termodinâmica pode ser feita através de cálculos e descrições termodinâmicas, baseados nos princípios e leis fundamentais, utilizando como principais ferramentas os diagramas de fase ou diagramas de equilíbrio. Ferramentas computacionais vêm ganhando bastante espaço na análise de termodinâmica nos últimos anos<sup>[1]</sup>, possibilitando a implementação de modelos em sistemas bastante complexos e com muitos componentes, como escórias siderúrgicas de refino, procedimentos muito demorados e trabalhosos sem estas ferramentas. Destacam-se os softwares de cálculo de equilíbrio termodinâmico, que realizam cálculos de minimização de energia livre para sistemas com muitos componentes simultaneamente.

Este trabalho tem como objetivo principal discutir aplicações computacionais de modelos de escórias para um caso particular de produção de aços especiais para construção mecânica via lingotamento contínuo, tendo como base escórias siderúrgicas de refino. Os aços a serem estudados contêm faixas de Al e S controladas. A partir deste modelo torna-se possível a compreensão de processos

de fusão e refino de metais sob o ponto de vista de avaliação termodinâmica, bem como sua utilização para estudos termodinâmicos de sistemas de escórias, e o respectivo comportamento das inclusões durante a solidificação do aço.

### **Produção de Aços com S e Al via Lingotamento Contínuo**

O processo de lingotamento contínuo é fortemente afetado pelo tipo e quantidade de inclusões presentes no aço. Problemas de obstrução de válvulas submersas (fenômeno conhecido como clogging), estão bastante relacionados com a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CaS}$  que, na forma de inclusões sólidas nas temperaturas de lingotamento, podem formar depósitos nas válvulas, causando sua obstrução. Como resultado desta obstrução pode-se chegar a problemas de lingotabilidade<sup>[2, 3]</sup>, que causam descontrole de nível de aço no molde e podem resultar em macro inclusões indesejáveis no produto.

Para este tipo de aço acalmado ao alumínio, com diferentes teores de enxofre visando melhora no processo de usinagem posterior, e com inclusões modificadas por injeção de cálcio, existe uma janela ótima de processo<sup>[4]</sup> para garantir limpeza do aço e inclusões de óxidos e sulfetos modificadas para morfologias que não prejudiquem a performance do produto final.

O tratamento com cálcio é uma prática amplamente difundida para controle de forma e composição química de inclusões em aços acalmados ao alumínio. O cálcio reage com as inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , produto da desoxidação do aço, produzindo aluminatos de cálcio de mais baixo ponto de fusão. O ponto crítico para este tratamento é que parte do cálcio adicionado para a modificação das inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode reagir com o enxofre dissolvido no aço, formando sulfetos.

No lingotamento contínuo de tarugos com a utilização de jato protegido é bastante difundida a prática de análise da lingotabilidade pela avaliação de cartas de registro da posição do tampão ou abertura de válvula gaveta durante o período de lingotamento.

### **Tratamento com Cálcio**

Durante o tratamento com cálcio de aços acalmados ao alumínio, o cálcio adicionado reage com as inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes no banho formando cálcio aluminatos<sup>[4]</sup>. Com o aumento da adição de cálcio, as inclusões tendem a ficar mais ricas em  $\text{CaO}$ , baixando seu ponto de fusão de acordo com o diagrama de fases binário  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentado na Figura 1<sup>[5]</sup>.

Parte do cálcio adicionado, porém, reage com o enxofre dissolvido no banho, podendo formar  $\text{CaS}$  ou sulfetos de  $\text{Ca-Mn}$ , que podem se formar a temperaturas mais baixas<sup>[5]</sup>. De acordo com Engh<sup>[6]</sup>, o teor de enxofre de equilíbrio para a precipitação de  $\text{CaS}$ , ou seja, para atividade de  $\text{CaS}$  atingir 1, é de 35 ppm de enxofre dissolvido no aço. Isto considerando-se o equilíbrio entre  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumínio e enxofre presentes no aço e escória. Este cálculo leva em consideração uma atividade muito baixa de oxigênio na escória, típica de final de processo de refino para aços especiais. Considerando-se este ponto, é muito importante o teor de enxofre dissolvido no aço no momento da injeção de cálcio.

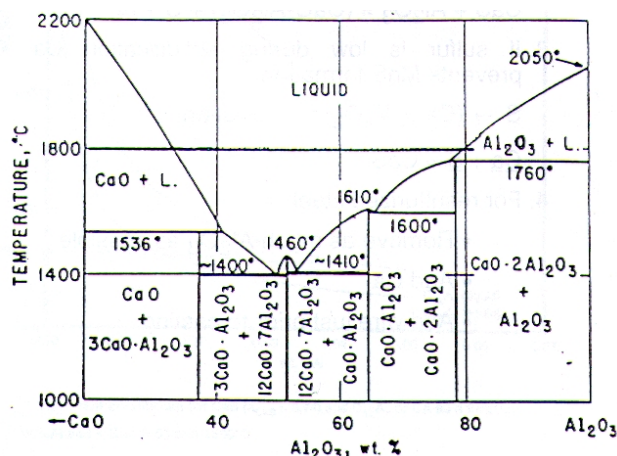


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio Binário CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>

## Modelos Termodinâmicos de Escórias

O estudo do equilíbrio termodinâmico de escórias fundidas tem sido objeto de estudo da metalurgia há muitos anos tanto por modelos teóricos quanto pelo estudo de dados experimentais, devido à grande importância deste tema para o desenvolvimento dos processos metalúrgicos.

Desde a década de 1950<sup>[7-9]</sup> modelos matemáticos vêm sendo aprimorados e detalhados. Os principais resultados dos modelos termodinâmicos de escória referem-se à determinação das fases previstas pelo equilíbrio. Para estas escórias objetiva-se determinar os diagramas de fase e a atividade termodinâmica de todos os componentes.

Historicamente, um dos primeiros e principais modelos termodinâmicos de escória desenvolvidos foi o modelo de Flood e Grjotheim<sup>[7]</sup>, do qual deriva toda uma linha de pesquisa em modelamento de escórias. O desenvolvimento deste modelo resultou na teoria chamada de modelo do Duplo Sub-Reticulado<sup>[8]</sup> aprimorado, que considera presença de oxissulfetos, e a formação e a interação entre células catiônicas e aniônicas. O software termodinâmico utilizado neste trabalho foi o Thermo-Calc<sup>[1]</sup>, que implementa, através de seu módulo SLAG, o modelo do duplo sub-reticulado para oxissulfetos líquidos<sup>[8]</sup>.

## METODOLOGIA

Foram realizados cálculos termodinâmicos de equilíbrio metal-escória para dois grupos distintos de corridas: corridas com boa lingotabilidade e corridas com má lingotabilidade. As corridas que apresentaram má lingotabilidade também apresentaram a formação de clogging na válvula submersa do lingotamento contínuo. Para todas as corridas analisadas o aço utilizado foi um aço ligado ao Cr e Mo denominado SAE 4140 modificado. As faixas de composição química deste aço estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Faixas de composição química do aço SAE 4140 Mod (% em peso)

%C	%Si	%Mn	%S	%Cr	%Mo	%Al	%Ca
0,35	0,15	0,60	0,020	0,90	0,15	0,015	0,0000
0,45	0,40	0,90	0,035	1,20	0,25	0,040	0,0010

O processo de refino secundário destes aço foi realizado com a seguinte seqüência de operações:

- Adição da escória sintética.
- Primeira correção de composição química.
- Aquecimento da corrida.
- Segunda correção de composição química.
- Desgaseificação à vácuo.
- Ajuste fino de composição química (terceira correção).
- Tratamento com Ca-Si.
- Lingotamento contínuo.

Os resultados de análise de escórias para os grupos de corridas com boa lingotabilidade e má lingotabilidade estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3 respectivamente. Destaca-se nesta análise a diferença entre os teores de  $Al_2O_3$  e CaO nas escórias dos dois grupos.

**Tabela 2** – Composição de escória de refino das corridas com boa lingotabilidade (% em peso)

% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% MgO	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% MnO	% FeO
17,0	65,0	2,0	3,0	0,1	0,3
22,0	75,0	5,0	5,0	0,3	0,7

**Tabela 3** – Composição de escória de refino das corridas com má lingotabilidade (% em peso)

% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% MgO	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% MnO	% FeO
15,0	58,0	2,0	10,0	0,1	0,3
18,0	68,0	5,0	15,0	0,3	0,7

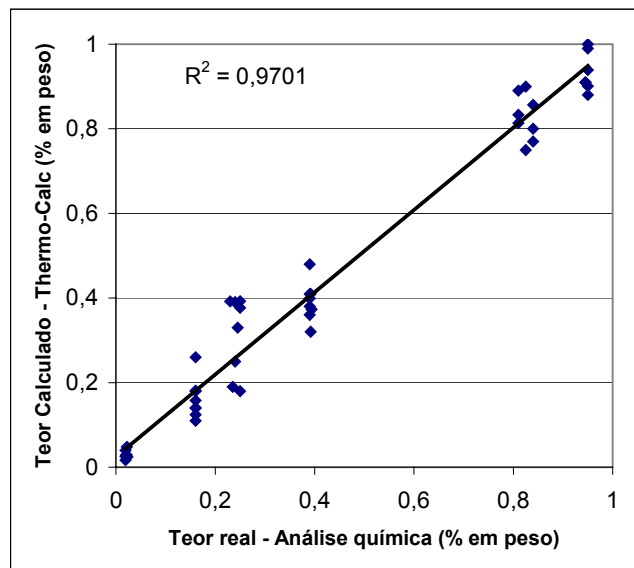
A partir da avaliação preliminar dos processos de produção dos dois grupos de corridas que à primeira vista não apresentou diferenças significativas nos controles atuais de processo existentes, iniciou-se o estudo termodinâmico mais aprofundado deste caso. As simulações termodinâmicas foram feitas com o software comercial Thermo-Calc, em seu módulo SLAG, que implementa o modelo do duplo sub-reticulado para oxissulfetos líquidos[8]. As simulações consideraram os elementos Al, C, Ca, Cr, Fe, Mn, Mo, O, S, e Si e seguiram as etapas de processo realizando-se cálculos intermediários de equilíbrios para as seguintes situações:

- Adição de escorificantes
- Adição de ferro ligas
- Mudança de Temperatura
- Mudança de Pressão
- Eliminação de fase gasosa

Uma vez realizada a simulação do refino secundário, seguiu-se com o processo, simulando-se a precipitação das fases em função da diminuição da temperatura de modo a calcular quais fases precipitariam e qual a fração de cada uma destas fases durante a diminuição da temperatura dentro do tundish e das válvulas submersas do lingotamento contínuo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

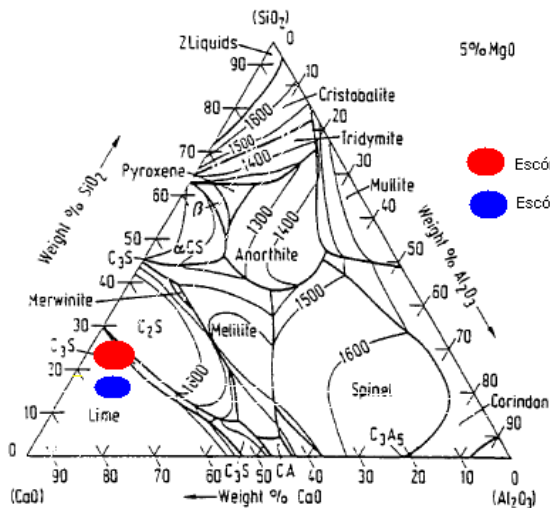
Avaliou-se os resultados obtidos em termos de composição química da fase ferro líquido calculada pela simulação em relação à análise química real, composição da escória obtida e precipitação de fases não metálicas durante a solidificação do aço. A Figura 2 apresenta a correlação entre os valores calculados e os valores obtidos por análise química para os elementos C, Si, Mn, Cr, Mo e Al. Não foram considerados os valores do S presente no aço pois este apresenta influência de fatores cinéticos, portanto os resultados de equilíbrio calculados pelo software Thermo-Calc apresentam uma partição de S entre metal e escória que não corresponde exatamente à partição encontrada no caso real de produção de aço em uma aciaria. A correlação entre resultados reais e calculados pode ser considerada bastante significativa demonstrando boa aderência do modelo à prática real.



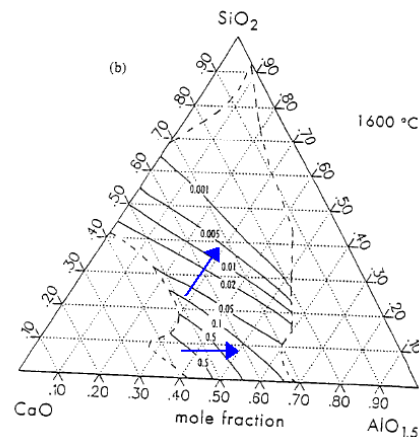
**Figura 2** – Correlação entre os valores de composição química calculada e experimental para as corridas em estudo.

Considerando-se as composições de escória obtidas, representadas na projeção da superfície *liquidus* do sistema quaternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5\%MgO}$ <sup>[5]</sup> representadas na Figura 3, observa-se que não apenas os teores de alumina e sílica na escória têm variação, como também que a fase de precipitação primária é alterada, passando de CaO em qualquer dos casos de corridas com boa lingotabilidade para  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  em alguns dos casos de corridas com má lingotabilidade. Estes resultados são coerentes com cálculos termodinâmicos realizados posteriormente, porém este diagrama de equilíbrio desconsidera a presença de S no sistema, desconsiderando portanto a precipitação de CaS.

A Figura 4 mostra as linha de isoatividade para o CaO no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[5]</sup> demonstrando a influência dos teores de sílica e alumina na redução da atividade deste componente, alterando as condições termodinâmicas para a precipitação de fases contendo cálcio. Este diagrama demonstra que ocorre redução na atividade do CaO com o aumento dos teores de sílica e alumina na escória. A influência do teor de alumina sobre a precipitação de CaS e, conseqüentemente, sobre a lingotabilidade foi discutida por Simões et alli<sup>[10]</sup>, apontando que teores de alumina muito baixos na escória aumentam o potencial termodinâmico para a precipitação de CaS.

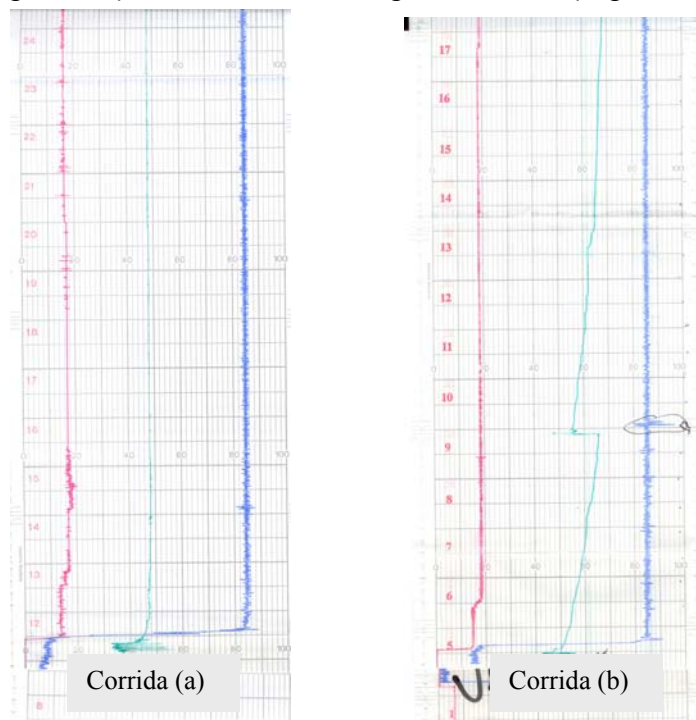


**Figura 3** – Representação das composições químicas de escórias obtidas na projeção da curva *liquidus* do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%MgO<sup>[5]</sup>



**Figura 4** –Diagrama de isoatividade do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>

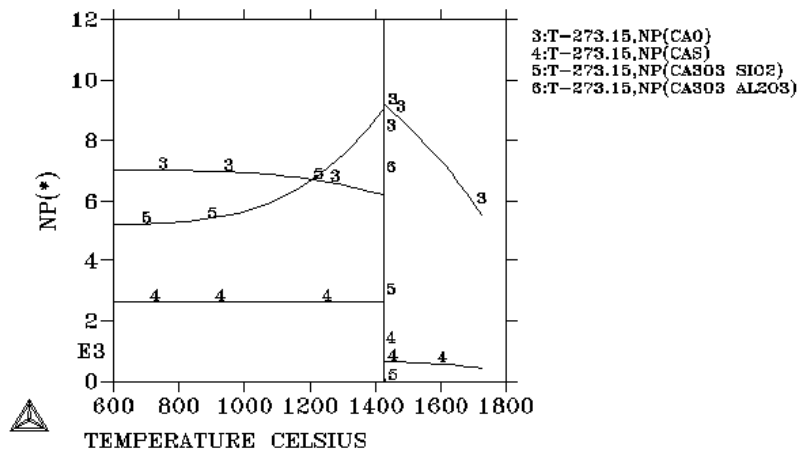
A Figura 5 apresenta os resultados de duas cartas gráficas lingotadas na usina de Mogi das Cruzes da Aços Villares, demonstrando uma corrida com boa lingotabilidade (Figura 5a) e uma com má lingotabilidade (Figura 5b)



**Figura 5** – Registro gráfico do lingotamento contínuo. (a) corrida com boa lingotabilidade; (b) corrida com má lingotabilidade.

Em casos similares à corrida da Figura 5b, a má lingotabilidade está também associada à formação de clogging nas válvulas submersas do lingotamento contínuo. Através de cálculos termodinâmicos realizados no Thermo-Calc, foi obtida a Figura 6 que demonstra a fração de fases presentes no sistema em função da temperatura. A partir da solidificação da escória, tem-se precipitação da fase

$\text{Ca}_3\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  como fase primária, conforme possibilidade já prevista no diagrama de equilíbrio. Em caso de lingotabilidade boa a predominância será de cálcio-aluminatos líquidos, diminuindo o risco de ocorrência de clogging.



**Figura 6** – Variação da fração das fases presentes em função da temperatura para uma corrida com má lingotabilidade.

Cumprir comentar que uma provável fonte de erros nestes cálculos é o fato do sistema não considerar a presença de F e Mg. O flúor presente no sistema real tem influência na fluidez da escória, podendo afetar condições cinéticas que favoreçam atingir as condições equilíbrio. Por outro lado, o magnésio além de sua participação como praticamente 5% da escória, tem influência na precipitação de CaS, mesmo que em variações da ordem de 3 a 5 ppm de Mg dissolvido no aço<sup>[11]</sup>. Desta forma pode-se propor trabalhos posteriores para avaliar a influências deste dois elementos no sistema em estudo.

## CONCLUSÕES

Com base na análise dos dados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- O modelo utilizado para o cálculo apresenta excelente correlação dos teores calculados dos elementos C, Si, Mn, Cr, Mo e Al em relação aos teores experimentais medidos em laboratório. ( $R^2=0,97$ )
- Pequenas variações, mesmo dentro da faixa especificada, em parâmetros de processo como adição de ferro ligas e escorificantes podem gerar alterações no resultado final da composição química de escória.
- Alterações nos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em escórias de refino influenciam na atividade do CaO na escória, favorecendo a precipitação de CaS, e portanto aumento o risco de ocorrência de clogging em lingotamento contínuo.
- Alterações nos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em escórias de refino podem provocar mudanças na fase primária durante a solidificação da escória, passando de cálcio-aluminatos a silicatos de cálcio, aumentando, assim o risco da ocorrência de clogging no lingotamento contínuo.



## REFERÊNCIAS

- 1 ANDERSSON, J-O., HELANDER, T., HÖGLUND, L., SHI, P., SUNDMAN, B. *THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools for Materials Science. Calphad*, vol. 26 (2), p. 273-312, 2002
- 2 BOLENDER, T.; CAPPEL, J.; WÜNNENBERG, K.; PLUSCHKELL, W. *Metallurgical process engineering for castability-improvement in steel with elevated sulfur contents. Steel Research*, v. 72, n. 11+12, p. 477-483, 2001.
- 3 KOROUSIC, B.; TEHOVNIK, F.; ARH, B. *Production of aluminium killed steels with high sulphur contents for automotive industry. Steel Research*, v. 72, n. 2, p. 35-39, 2001.
- 4 JANKE, D.; MA, Z.; VALENTIN, P.; HEINEN, A. *Improvement of castability and quality of continuously cast steel. ISIJ International*, v. 40, n. 1, p. 31-39, 2000.
- 5 ALLIBERT, M., GAYE, H., GEISELER, J., JANKE, D., KEENE, B. J., et al. **Slag Atlas**. 2nd ed. 1995. Dusseldorf, Alemanha.
- 6 ENGH, T. A. **Principles of Metal Refining**. McGraw Hill, 1992 p. 187-189
- 7 FLOOD, H., GRJOTHEIM, K. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 64 a 70, 1952
- 8 ELLIOT, J. F., et al. *Metallurgical Transactions B*, vol. 6B, p. 495 a 501, 1975
- 9 BLANDER, M. *Metallurgical Transactions B*, vol. 8B, p. 529 a 530, 1977
- 10 SIMÕES, J., CARBONI, M. C., *Estudo termodinâmico preliminar sobre a influência do teor de  $Al_2O_3$  das escórias de refino em forno panela e da composição do material de cobertura do distribuidor na formação de inclusões para aços acalmados ao Al com faixa de S, Relatório Interno Aços Villares S/A*, 12pp, 2006
- 11 GUILLO, P., SIMÕES, J., *Inclusion Composition Influence in Castability Effect of Marginal Steel Composition Changes*, em publicação.