

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE INCLUSÕES DE ALUMINA COM CÁLCIO EM ESCALA LABORATORIAL¹

Wagner Viana Bielefeldt²
Leomar Marcon³
Antônio Cezar Faria Vilela⁴

Resumo

A simulação em laboratório do processo industrial, usando experimentos em fornos associados a cálculos termodinâmicos, é importante pela possibilidade de estudar as reações e interações químicas no aço líquido sob o ponto de vista termodinâmico e cinético. Os objetivos deste trabalho foram: 1) Avaliar, em escala laboratorial, a evolução de inclusões modificadas com a adição de cálcio no banho de um aço para construção mecânica. 2) Comparar os resultados obtidos com simulações via termodinâmica computacional. 3) Consolidar uma metodologia para estudo de inclusões em escala laboratorial. Foram executadas corridas em um forno resistivo de escala de laboratório. As matérias-primas utilizadas foram: ferro com alta pureza, ferroligas, injeção de alumínio e cálcio no banho. Na análise química do aço foram considerados os elementos de liga de rotina de produção bem como o teor de cálcio e oxigênio total. Nas análises de inclusões foram avaliadas: composição química, morfologia, distribuição de fases e tamanho via MEV/EDS. Para calcular o equilíbrio termodinâmico entre aço líquido e inclusões não-metálicas - via simulação via termodinâmica computacional - foram utilizados os bancos de dados do software FactSage. Observou-se a modificação química das inclusões com a adição de cálcio, formando diferentes tipos de cálcio-aluminatos, como previsto. Devido à presença de enxofre verificou-se a formação de sulfetos de cálcio e manganês associados aos cálcio-aluminatos. Também se obteve uma boa correlação entre esses resultados e os calculados via termodinâmica computacional. Novos experimentos utilizando a metodologia proposta neste trabalho deverão ser conduzidos futuramente.

Palavras-chave: Aço SAE 8620; Caracterização; Cálcio; Inclusões; FactSage.

STUDY OF MODIFICATION OF ALUMINA INCLUSIONS WITH CALCIUM IN LABORATORIAL SCALE

Abstract

The laboratorial simulation of the industrial process, using furnace experiments, associated to thermodynamics calculations, is important to the study of the chemical reactions in the liquid steel, in the thermodynamic and kinetic point of view. The aims of this paper were: 1) to evaluate, in laboratorial scale, the inclusion evolution modified with calcium addition in the engineering steel bath. 2) to compare the obtained results with simulations through computational thermodynamics. 3) to consolidate a methodology for inclusion study in laboratorial scale. Heats were carried out in a laboratorial scale resistive furnace. The raw materials used were: high purity iron, iron-alloys, aluminium and calcium injection in the steel bath. In the chemical analysis the routine alloys elements of steelmaking as well as the oxygen and total calcium content were considered. In the inclusion analyses, the following were considered: chemical composition, morphology, phase distribution and size via SEM/EDS. To calculate the thermodynamic equilibrium between liquid steel and non-metallic inclusions - through computational thermodynamic simulation - the software FactSage databases were used. The chemical modification of inclusions with calcium was observed, forming different types of calcium aluminates, as anticipated. Due to the presence of sulphur, the calcium and manganese sulphites formation associated with calcium aluminates was observed. The good correlation between these results with the calculated through computational thermodynamics was obtained. New experiments using the methodology proposed in this paper will be carried out in the future.

Key words: SAE 8620; Characterization; Calcium; Inclusions; FactSage.

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

² Eng. Metalúrgico, MSc e Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Minas e Materiais/PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS; wagner@ct.ufrgs.br

³ Eng. Metalúrgico, Mestrando do PPGEM/UFRGS; marcon@ufrgs.br

⁴ Prof. Dr. Ing. DEMET e PPGEM/UFRGS; vilela@ufrgs.br

1 INTRODUÇÃO

Nos aços acalmados ao alumínio, o cálcio é usado com o objetivo primário de modificar as inclusões de alumina para cálcio-aluminatos de menor ponto de fusão e maior deformabilidade. As adições de cálcio ou ligas a base de cálcio são usadas para controlar a composição, a distribuição e a morfologia das inclusões remanescentes no aço. O maior benefício desta prática está em minimizar a ocorrência de *clogging* na etapa de lingotamento contínuo. A modificação de inclusões de alumina sólida em cálcio-aluminatos líquidos reduz significativamente esse problema. Outros benefícios são: melhoras nas propriedades mecânicas dos aços, em geral, como tenacidade e ductilidade, entre outros.

É de conhecimento geral que o cálcio é difícil de ser usado por ser altamente reativo e ter baixa solubilidade no aço, desta forma diferentes modelos são propostos na literatura para explicar a modificação das inclusões por este elemento. Alguns autores ^[1] estudaram a mudança da composição química das inclusões de alumina com o tempo através do modelo do núcleo não reagido. Nesse modelo, o processo é controlado pela difusão do cálcio através de camadas de cálcio-aluminatos que se formam na superfície das inclusões, porém negligenciaram a vaporização do cálcio solúvel. Por outro lado, outros autores ^[2] assumem que essa difusão é extremamente rápida, e não dão atenção às reações que ocorrem durante a modificação química. Esses autores se baseiam nas taxas de evaporação e nos fenômenos de transporte do cálcio no banho. Estudos recentes apontam que a interação entre o cálcio e as inclusões de alumina continua não sendo entendida por completo^[3,4]. Levando em conta as considerações acima, o presente trabalho tem como objetivos: 1) Avaliar, em escala laboratorial, a evolução de inclusões modificadas com a adição de cálcio no banho de um aço para construção mecânica. 2) Comparar os resultados obtidos com simulações via termodinâmica computacional. 3) Consolidar uma metodologia para estudo de inclusões na produção de aço em escala laboratorial.

2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

2.1 Aparato Experimental e Testes de Produção de Aço

O aparato experimental está esquematizado na Figura 1. O forno consiste basicamente num tubo de grafita vertical, com diâmetro de 145 mm, incluso em uma câmara composta por isolante térmico. O tubo e a câmara recebem injeção de argônio de alta pureza. O forno tem como características relevantes: temperatura máxima de operação: 2100°C, temperatura contínua de operação: 1950°C; vácuo máximo: 10⁻⁵ mbar; potência aparente: 18 kVA; potência ativa: 16 kW; tensão de operação (no primário) 3x380 V / 50 - 60 Hz. O presente trabalho foi conduzido usando tubo de grafita e cadinho de alumina com 99% de pureza com 1l de volume. O aço escolhido para estudo foi o SAE 8620, cuja composição química dos testes realizados está apresentada na Tabela 1. É um aço comumente empregado no estado cementado em peças para a indústria automotiva, aviões, máquinas operatrizes, entre outros. A evolução da composição química ao longo do processo de elaboração foi estudada em outros trabalhos dos presentes autores ^[5; 6].

Tabela 1 - Composição química para o aço SAE 8620 em % em massa.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al _{total}	Ca*	N ₂ *	O _{total} *
Teste 1	0,18	0,24	0,88	0,007	0,035	0,63	0,51	0,007	0,019	5	22	20
Teste 2	0,24	0,25	0,89	0,008	0,019	0,52	0,51	0,007	0,021	7	18	24
Teste 3	0,26	0,22	0,86	0,007	0,017	0,59	0,51	0,007	0,027	8	22	20

*Ca, N₂ e O_{total} em ppm. Mg ≈ 1ppm.

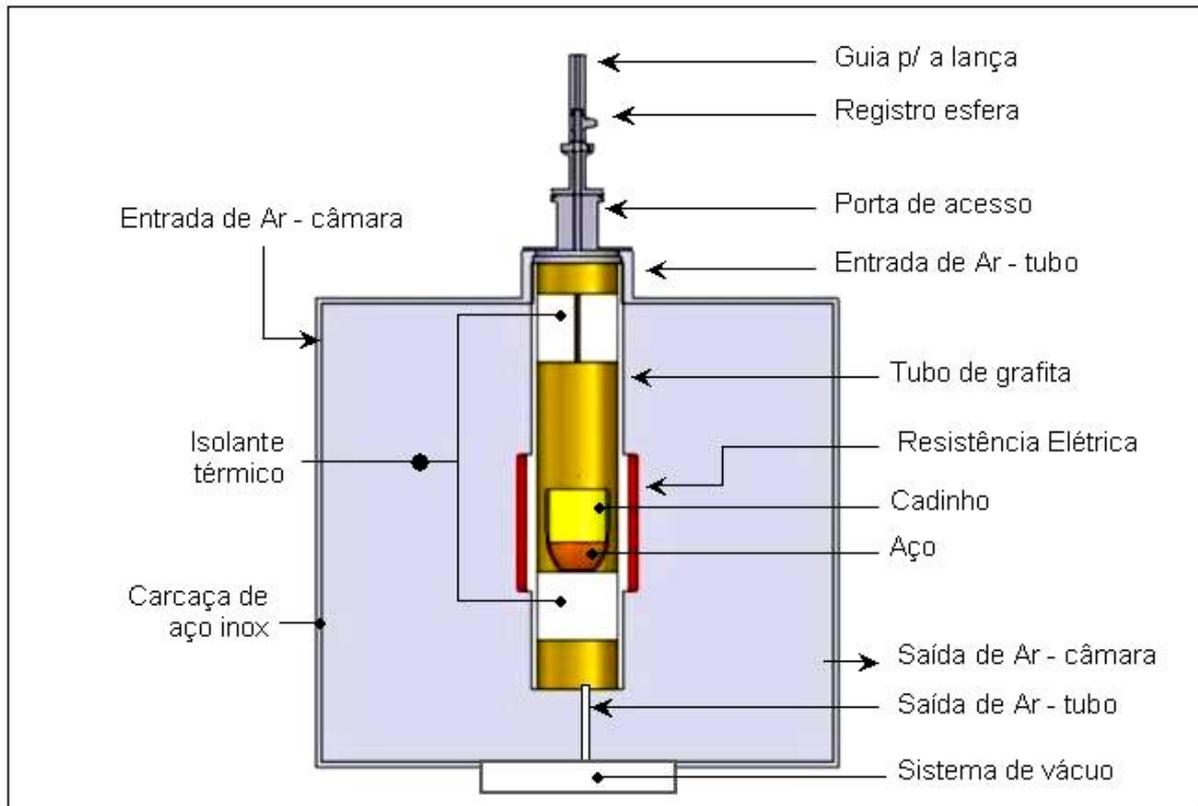


Figura 1 - Aparato experimental usado neste trabalho.

Foram realizados três ensaios, nos quais foram analisadas seis amostras por ensaio, mais o aço restante no cadinho. Os testes foram chamados de Teste 1, Teste 2 e Teste 3. O procedimento experimental seguiu as seguintes etapas: 1) Preparação da carga (1kg para os testes 1 e 2 e 2kg para o teste 3); 2) Programação de aquecimento e resfriamento no controle do forno; 3) Retirada de amostras do aço líquido; 4) Injeção de Al e CaSi; 5) Retirada de amostras do aço líquido; 6) Resfriamento do forno; 7) Preparação das amostras; 8) Análises. A figura 2 ilustra a metodologia do ensaio indicando os pontos de amostragem.

A carga foi preparada a partir da mistura de ferro de alta pureza com as ligas comumente usadas na indústria para a produção do aço SAE 8620. Essas ligas são: grafita; ferro-silício (FeSi75); Mn eletrolítico; Ni eletrolítico; enxofre; ferro-cromo com baixo carbono. Oxigênio foi incorporado à carga na forma de Fe₂O₃. Foram coletadas amostras - na forma de pinos - pesando aproximadamente 8g cada - antes e após a injeção de Al e CaSi. Utilizou-se amostradores de sucção de quartzo, encontrados no mercado.

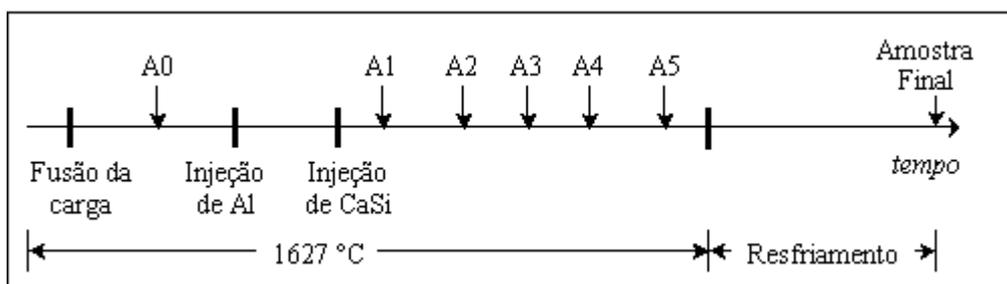


Figura 2 - Esquema dos ensaios indicando os pontos de amostragem, A0 até a amostra final.

2.2 Análises Realizadas

Para avaliar a composição química final do aço, das inclusões e oxigênio total, foram realizadas análises na seção transversal das amostras de aço remanescente no cadinho. Nos pinos foram realizadas somente análises de inclusões. Para a composição química final do aço foi usado um espectrômetro de emissão ótica. Para o teor de oxigênio total, usou-se um determinador simultâneo de oxigênio e nitrogênio LECO. As inclusões foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS acoplado e elétrons retroespalhados.

3 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Para o estudo termodinâmico inicial realizado neste trabalho, foi utilizado o software comercial FactSage, versão 5.4.1. A descrição das suas principais funções e aplicações foi apresentada por Bale e colaboradores^[7]. A aplicação de bancos de dados termodinâmicos (utilizando programas computacionais) em engenharia de inclusões foi apresentada por Jung e colaboradores^[8]. Para o cálculo do equilíbrio aço-inclusões foram utilizados:

- O banco de dados para aço líquido, que se baseia no modelo associado^[9];
- O banco de dados de escórias, para simular a formação de inclusões, que se baseia no modelo quase-químico modificado por Pelton. Este modelo foi descrito por Eriksson e Pelton^[10], entre outros trabalhos.

Como dados de entrada foram utilizados os dados de composição química do aço (Tabela 1) e a temperatura de 1627 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises realizadas. Nem todos os testes estão representados em cada tópico. Isso porque, estatisticamente, não há diferença significativa entre testes.

4.1 Análise de Inclusões via MEV/EDS

Na amostra T1A0, antes das adições de Al e CaSi, foram encontrados dois diferentes tipos de inclusões. Elas foram classificadas em dois grupos: um contendo CaO, chamado de T1A0cCa e outro não contendo CaO, chamado de T1A0sCa, apresentadas na Figura 3. Na amostra T1A0, as inclusões se enquadram no sistema CaO (ou MnO)-Al₂O₃-SiO₂. Importante salientar que o grupo de inclusões sem cálcio representa aproximadamente 80% das inclusões analisadas na prova A0.

A desoxidação dos aços com Si/Mn produz inclusões do tipo MnO-SiO₂, porém na presença de outros desoxidantes fortes como Al e Ca, mesmo que em

pequenos teores, aparecem agregados a esse tipo de inclusão os óxidos desses respectivos desoxidantes^[11]. A principal fonte desses elementos residuais está na liga FeSi75, que possui como impurezas aproximadamente 1,1% de Ca e 1,4% de Al.

O histograma da Figura 4 apresenta a média e desvio-padrão dos componentes das inclusões analisadas para as amostras do Teste 1, após o tratamento com Al e CaSi. Na Figura 5 estão agrupados os resultados da prova final (aço solidificado no forno) para os três ensaios. Em ambas as figuras (4 e 5) as inclusões enquadram-se no sistema ternário CaO-Al₂O₃-MgO, com traços de SiO₂ e MnO.

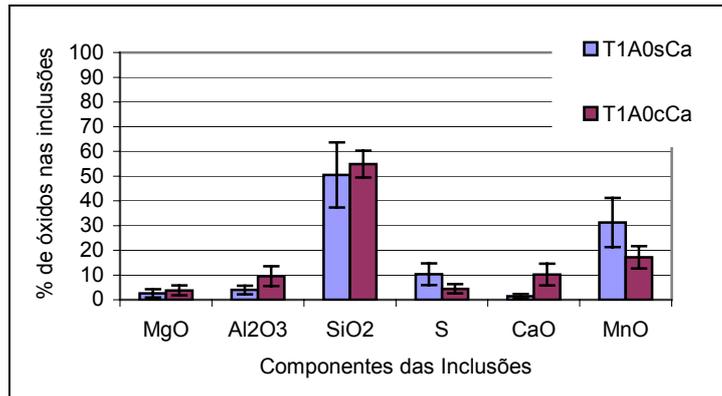


Figura 3 - Média e desvio-padrão da % em massa dos componentes das inclusões analisadas na T1-A0, sem(s) e com(c) a presença de CaO(Ca).

Nota-se que as inclusões evoluem do sistema MnO-SiO₂ para cálcio-aluminatos ricos em alumina (entre CaO6Al₂O₃ e CaO2Al₂O₃). O baixo rendimento do cálcio pode ser atribuído ao fato dos experimentos terem sido conduzidos sem a presença de escória. Das et al^[12] afirmam em seu trabalho que uma grande quantidade de CaSi deve ser usada para a modificação de inclusões quando for usado sem escória. Segundo o autor, a influência positiva da escória está relacionada ao fato da evaporação do cálcio ser minimizada pela escória. A liga de cálcio é dispersa na escória a qual, provavelmente, dá um efeito protetivo. A concentração de cálcio no banho é fortemente influenciada pelas reações de vaporização durante e após o tratamento com cálcio^[13].

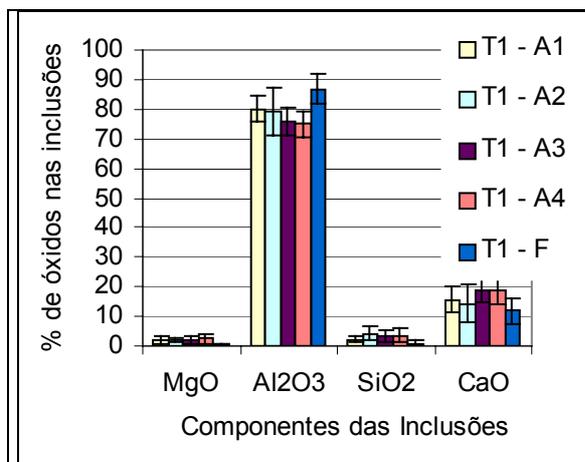


Figura 4 - Média e desvio-padrão da % em massa dos componentes das inclusões analisadas no teste 1, após o tratamento com Al e CaSi.

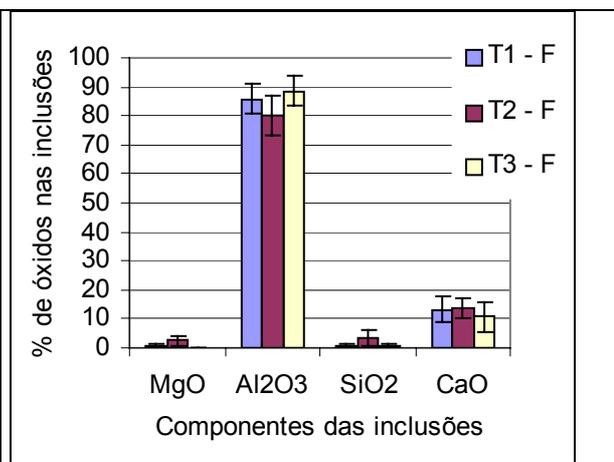


Figura 5 - Média e desvio-padrão da % em massa dos componentes das inclusões nas amostras finais (F).

A Figura 6 relaciona a composição média das inclusões (CaO e Al₂O₃) no banho de aço antes e depois das adições de Al e CaSi com o tempo. A faixa entre -4 e -2 minutos corresponde à adição de Al. O tempo zero corresponde à adição de CaSi. Os pontos antes do tempo zero correspondem à amostra A0. Os pontos após o tempo zero correspondem às amostras A1 até A4.

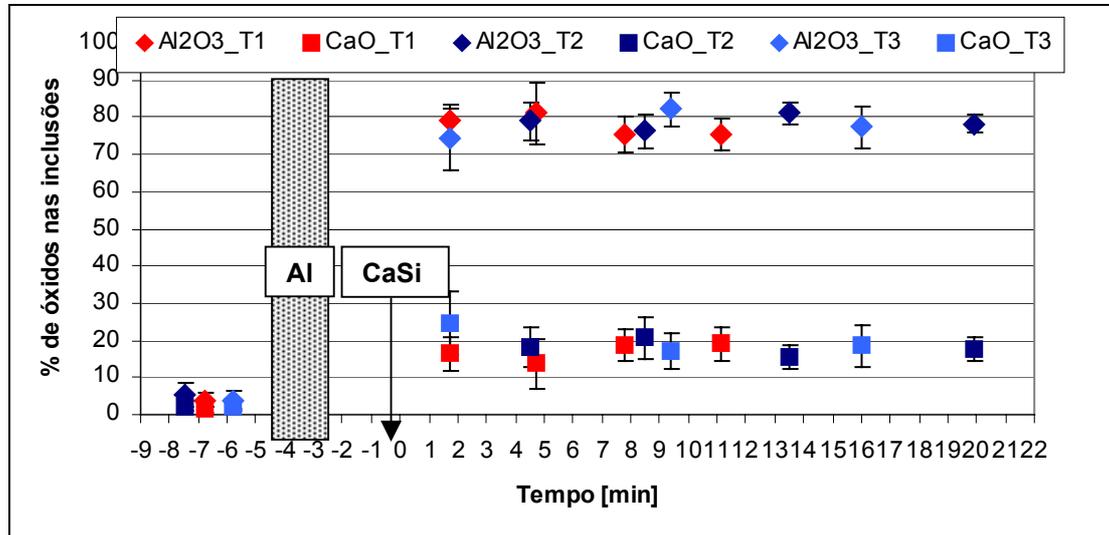


Figura 6 - Teores de CaO e Al₂O₃ nas inclusões ao longo do tempo de ensaio.

Pela análise da Figura 6, verifica-se que os teores de CaO e Al₂O₃ nas inclusões permanecem constantes, desde 2 minutos após o tratamento com cálcio, até o final do experimento (20 min). Lu et al^[1] em um estudo sobre a cinética de modificação de inclusões com cálcio, observou que 1 (um) minuto após a adição de cálcio já não é mais possível observar a presença de inclusões de alumina, havendo apenas cálcio-aluminatos presentes no banho.

Comparando as Figuras 5 e 6, pode-se observar uma diferença significativa entre o teor final de alumina das inclusões da T1-F em relação às demais. Por consequência, existe uma diminuição no teor de CaO nesta amostra. O Mg é proveniente como impureza da liga de Al.

4.2 Análise de Inclusões via Mapas de Raios-x

As Figuras 7 e 8 apresentam mapas de raios-x de inclusões características das amostras retiradas do aço líquido e do aço resfriado no cadinho, respectivamente. No primeiro caso, observa-se que são homogêneas e esféricas, portanto líquidas a 1627°C. No segundo caso, o qual a solidificação se procedeu de maneira lenta, aparecem compostos formados por (Ca,Mn)S na superfície dos cálcio-aluminatos.

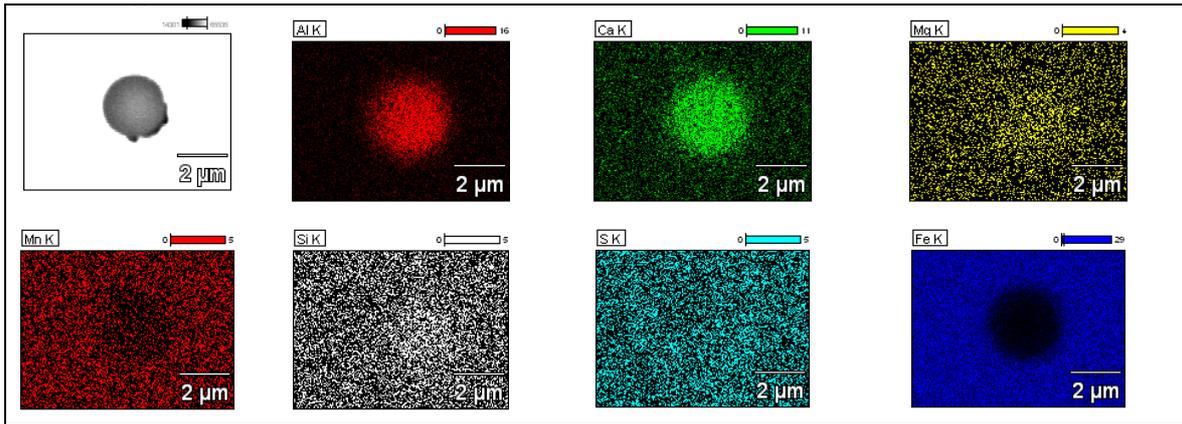


Figura 7 - Mapa de raios-x característico de uma inclusão da amostra T2-A1.

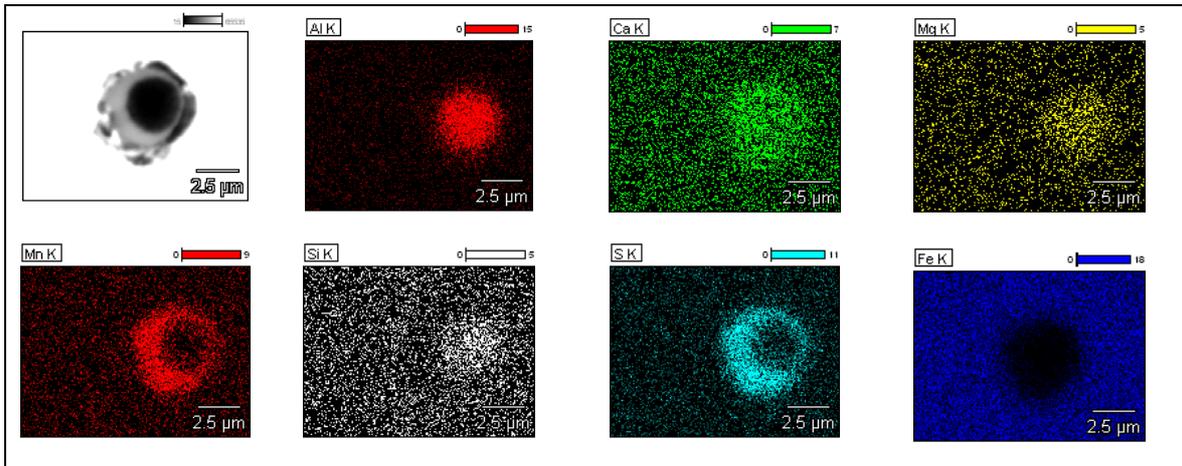


Figura 8 - Mapa de raios-x característico de uma inclusão da amostra T2-F.

4.3 Distribuição de Tamanhos das Inclusões via MEV

A Figura 9 mostra o tamanho médio das inclusões por amostra analisada via MEV. Dois minutos após a injeção de CaSi, as inclusões de cálcio-aluminatos apresentam um tamanho que se mantém constante com o tempo. Essa distribuição de tamanhos foi observada nos experimentos em laboratório conduzidos por [13; 14]. O aumento do diâmetro médio nas amostras F se deve à precipitação dos compostos de (Ca,Mn)S na superfície das inclusões durante a solidificação lenta, como mostram os mapas de raios-x (Figuras 7 e 8).

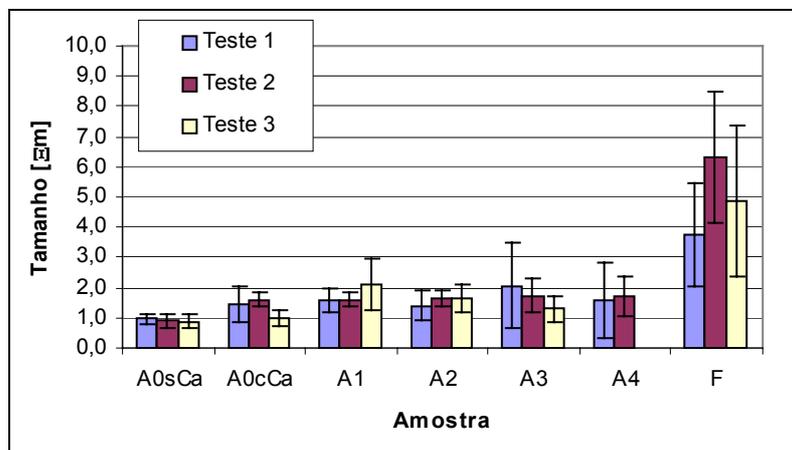


Figura 9 - Média e desvio-padrão de tamanhos das inclusões analisadas nos ensaios.

4.4 Simulações via FactSage

A Figura 10 apresenta uma comparação entre a composição das inclusões das amostras F e os cálculos termodinâmicos para cada amostra F. Através da análise dos gráficos observa-se uma boa aproximação entre os resultados. Isso indica que o equilíbrio termodinâmico foi atingido ou se está bastante próximo e que o programa termodinâmico empregado possui dados termodinâmicos compatíveis com os resultados dos experimentos. Correlações entre resultados industriais e termodinâmica computacional foram realizadas por Bielefeldt^[6] com resultados promissores.

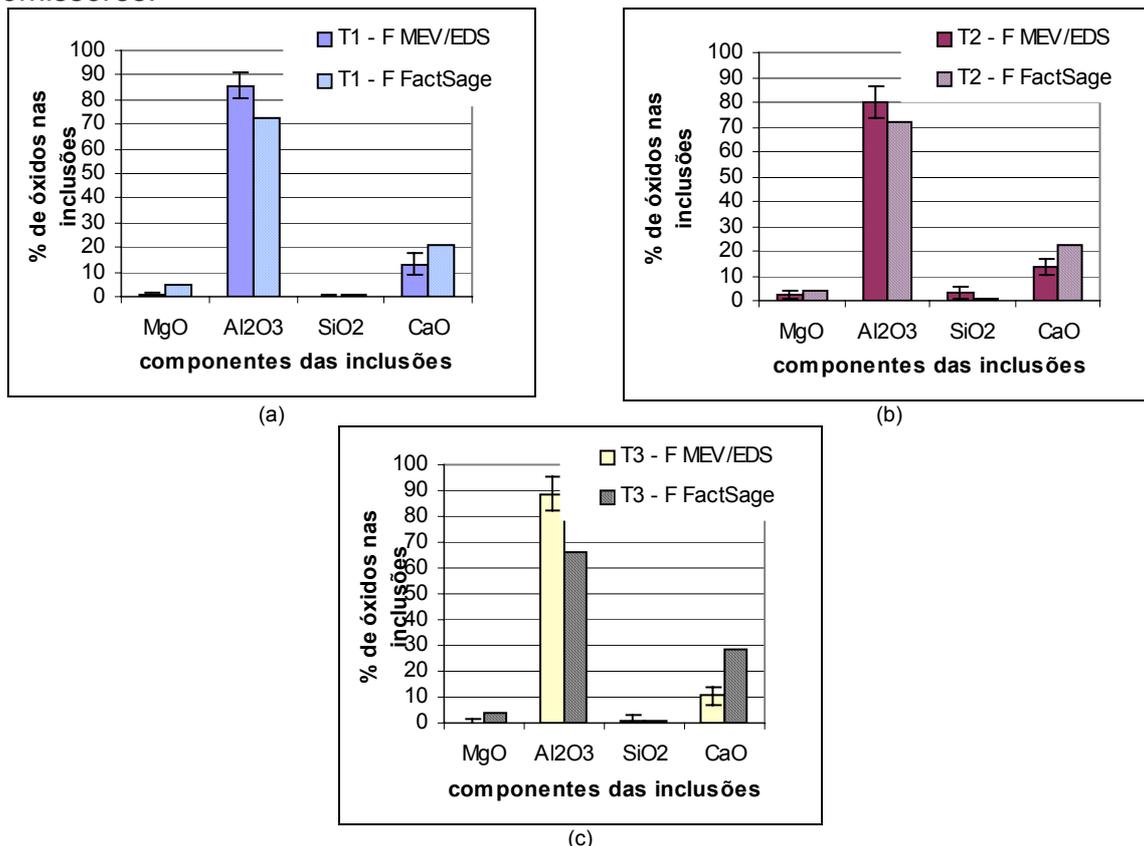


Figura 10 - Comparação entre resultados da análise via MEV/EDS e calculados via FactSage para as amostras finais dos três ensaios realizados.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada, em escala laboratorial, a evolução de inclusões com o tratamento com cálcio para o aço SAE 8620. A boa aproximação entre os resultados deste trabalho com a literatura confirma a eficiência deste tipo de estudo em escala laboratorial. Inclusões esféricas de $MnO-SiO_2$ foram modificadas pela adição de Al e CaSi no banho, para $CaO-Al_2O_3$ esféricas e quimicamente homogêneas. Também foi observada a formação de $(Ca,Mn)S$ na superfície das inclusões na solidificação da amostra no cadinho.

Não foi possível verificar a validade do modelo do núcleo não reagido na formação dos cálcio-aluminatos bem como a vaporização do cálcio ao longo do tempo. Esses podem ser tópicos para uma nova série de experimentos.

Os resultados obtidos via termodinâmica computacional mostraram-se promissores. Novos experimentos utilizando a metodologia proposta neste trabalho - com melhoramentos - deverão ser conduzidos futuramente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Gerdau Aços Especiais Piratini pela importante parceria estabelecida ao longo dos anos para o desenvolvimento de conhecimento tecnológico em siderurgia. Wagner V. Bielefeldt agradece ao CNPQ pelo financiamento de sua bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

- 1 Lu, D. et al. **Kinetics and Mechanisms of Calcium Dissolution and Modification of Oxide and Sulphide Inclusions in Steel**. Ironmaking and Steelmaking, v. 21, n. 5, 1994.
- 2 Ito, et. al. **Kinetics of shape control of Alumina Inclusions with Calcium Treatment in Line Pipe Steel for Sour Service**. ISIJ International, vol. 36, p. 148-150, 1996.
- 3 Park, J. H et al. **Inclusion Control of Fe-16%Cr Stainless Steel Melts by Aluminium Deoxidation and Calcium Treatment**. AIST Transaction, vol. 4, nº1, 2007.
- 4 Holappa, L. et al. **Mechanism and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions by Calcium Treatment**. Acta Metallurgica Sinica, v 19, nº 1, p 1-8, 2006.
- 5 Bielefeldt, Wagner V. et al. **Evolução das Inclusões no Processamento do Aço SAE 8620 via Aciaria Elétrica**. In: 59º CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Paulo - SP. p. 736-745. 2004.
- 6 Bielefeldt, Wagner V. **Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2005.
- 7 Bale, C. W. et al; **FactSage Thermochemical Software and Databases**. Calphad, vol. 3, p. 189-228, 2002.
- 8 Jung, In-Ho et al; **Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering**. ISIJ International, vol. 44, nº 3, p. 527-536, 2004.
- 9 Jung, In-Ho et al; **A Thermodynamic Model for Desoxidation Equilibria in Steel**. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 35B, p. 493-507, 2004.
- 10 Eriksson, G.; Pelton, A. D.; **Critical Evaluation and Optimisation of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Systems**. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 2B, p. 807-816, 1993.
- 11 Marcon L. et al. **Uso de diferentes técnicas para caracterização de inclusões não-metálicas em aços**. 15th IAS Steelmaking Conference, San Nicolas, Argentina, p. 707-714, 2005.
- 12 Das, N. K. et al. **Effect of Simultaneous Addition of CaO-Al₂O₃ flux and CaSi on the modification of Inclusions in Aluminium-Killed Steel**. Scandinavian Journal of Metallurgy, v 34, p 276-282, 2005.
- 13 Higuchi, Y. et al. **Inclusion Modification by Calcium Treatment**. ISIJ International, v. 36, Supplement, p. S151-S1548, 1996.
- 14 Andersson, M. et al. **The Influence of Different Calcium-based Additions on Desulphurisation and Inclusion Characteristics**. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 30, p. 127-135, 2001.