

ESTUDO DA TAXA DE DESOXIDAÇÃO EM AÇOS DESOXIDADOS AO SILÍCIO E MANGANÊS

Thales Botelho¹
Gabriel Evangelista Medeiros²
José Adilson de Castro³
André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁴

Resumo

O presente trabalho busca avaliar a cinética da desoxidação após o vazamento do FEA e no forno panela para a construção de um modelo de adição de ligas para aços desoxidados ao Si-Mn. A taxa de desoxidação a partir do vazamento foi determinada experimentalmente. Usando cálculos de equilíbrio e modelos cinéticos simples, buscou-se determinar se existiria um estado estacionário na desoxidação e quais seriam as concentrações de oxigênio e desoxidantes neste momento. Os resultados obtidos com diferentes modelos cinéticos são apresentados, assim como os cálculos de equilíbrio metal-escória, utilizando a termodinâmica computacional. As limitações, potenciais e aplicabilidade de cada modelo são discutidas, visando definir as próximas etapas para um modelo completo de adições de ferro-ligas a aços Si-Mn. **Palavras-chave:** Taxa de desoxidação, Reoxidação, Equilíbrio, Si-Mn.

A STUDY OF THE DEOXIDATION RATE IN SILICON MANGANESE DEOXIDIZED STEELS

Abstract

This work aims at evaluating the kinetics of the deoxidation starting at EAF tapping and in the ladle furnace. The objective is the development of a model for alloy additions to Si-Mn deoxidized steels. The rate of deoxidation from the EAF tapping was determined experimentally. Using equilibrium calculations and simple kinetic models, it was sought to determine if a steady state was achieved for deoxidation, and what would be the concentrations of oxygen and deoxidants at this moment. The results obtained with different kinetic models are presented, as well as the calculations of metal-slag equilibrium, using computational thermodynamics. The limitations, potentials and applicability of each model are discussed, aiming at defining the next steps for a complete model of ferro-alloys additions to Si-Mn steels.

Keywords: Deoxidation rate, Reoxidation, Equilibrium, Si-Mn

1. Engenheiro Metalurgista, Mestrando, PPGEM-UFF, Volta Redonda, RJ.
2. Engenheiro Metalurgista, M. Sc., Especialista em Aciaria Sênior, Gerdau COSIGUA, RJ.
3. Engenheiro Metalurgista, Ph.D., Professor, PPGEM-UFF, Volta Redonda, RJ.
4. Engenheiro Metalurgista, Ph.D, Professor Titular, EEIMVR- (UFF), Volta Redonda, RJ.

1. INTRODUÇÃO

A alta competitividade do mercado siderúrgico mundial além do cenário econômico adverso tem feito com que os grupos siderúrgicos busquem cada vez mais diminuir os custos de produção do aço a fim de se manterem competitivos.

Um dos custos de produção que impacta, diretamente, no preço final do aço é o custo de ligas adicionadas. Em uma usina integrada, este custo pode representar de 5 a 10% do custo de produção [1]. Portanto, a economia na utilização destes insumos é importante para o controle dos custos de fabricação.

Desta forma, tem sido cada vez mais frequente a utilização de ferramentas como modelos cinéticos e até mesmo inteligência artificial, visando otimizar o consumo de ligas. Entretanto, embora consigam consumos melhores, os modelos existentes ainda não são capazes de atingir resultados satisfatórios quando há grandes variações inerentes ao processo, principalmente em aciarias que tem o tempo de refino secundário relativamente curto.

Em aciarias de alta produtividade, como as de aços longos, em que o tempo tap-to-tap (tempo de processamento de uma batelada) é próximo a 30 minutos, é essencial que a tomada de decisão pelo operador do refino secundário, quanto ao ajuste de composição química, seja rápida e eficiente, otimizando o tempo de processo e o consumo das adições, além de assegurar aspectos de qualidade do produto. Entretanto, as condições de vazamento das corridas no forno elétrico a arco (FEA), principalmente em relação à concentração de oxigênio solúvel no aço e a quantidade de escória que passa durante o vazamento [2], pode variar, significativamente, mesmo com uma operação experiente e com Fornos modernos que utilizam EBT (bica excêntrica de vazamento). Estas variações têm impacto direto sobre as adições no vazamento e no forno panela e, conseqüentemente, no controle de processo, custos de produção e acerto de composição química final.

Sabendo das dificuldades para a construção de um modelo de predição de ligas que leve em consideração as condições de vazamento até a chegada da corrida ao forno panela, o presente trabalho buscou estabelecer em que momento havia uma estabilização da taxa de desoxidação a fim de servirem de base para um modelo que seja capaz estimar a quantidade de silício e manganês a serem adicionados, em aciarias de aços longos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O aço utilizado neste trabalho tem a seguinte composição química objetivada.

Tabela 1 - Composição química do aço

Elemento	% C	% Si	% Mn
Composição Objetivada	0,11	0,10	0,43

A coleta de amostras seguiu a sequência apresentada na Figura 1.

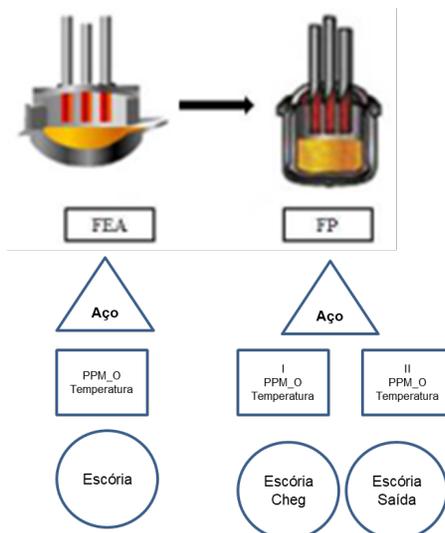


Figura 1 – Esquema de amostragem (escória de chegada é a amostra retirada assim que a panela chega ao forno e escória de saída refere-se à amostra no fim do processamento).

As amostras de aço foram analisadas através do EEO (espectrômetro de emissão ótica). Os teores de oxigênio em solução foram determinados através de medidor CELOX® Heraeus Electro-Nite. As análises químicas das escórias foram feitas através de um espectrômetro de fluorescência de Raios-X. O teor de oxigênio em solução foi medido antes do vazamento do FEA, na chegada ao FP e em outro momento antes de se iniciarem as adições no FP.

Para os cálculos de equilíbrio metal-escória e de saturação da escória foi utilizado o software Thermo-calc e o banco de dados SLAG3.

3. MODELOS EMPREGADOS

3.1. CINÉTICA “GLOBAL” DA DESOXIDAÇÃO

A abordagem sob a cinética do processo de desoxidação permite prever o tempo necessário, durante o processo, para se atingir determinada concentração de oxigênio no aço. Portanto, a compreensão dos mecanismos cinéticos é importante, pois, uma vez que parte dos elementos de ligas atuam também como desoxidantes, não apenas o oxigênio, mas também os teores de Si e Mn e a limpeza interna do aço, variam com o tempo.

A figura 2 mostra a variação do oxigênio dissolvido e total em função do tempo utilizando o manganês como desoxidante [3]. Observa-se que a desoxidação ocorre, praticamente, em dois estágios [3]. O primeiro momento de desoxidação onde a taxa é mais alta e, após atingir um teor crítico de oxigênio a ser determinado experimentalmente, ocorre uma redução acentuada na velocidade de desoxidação.

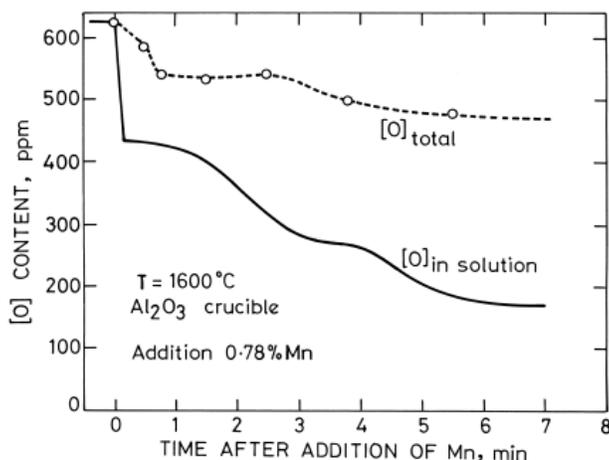


Figura 2 - Variação de Oxigênio Solúvel Seguido da adição de Manganês [3].

A taxa de desoxidação pode ser aproximada por uma equação cinética de primeira ordem.

$$\frac{dO}{dt} = k(O - O_{eq}) \quad (1)$$

Este modelo pode ser usado para aproximar tanto a redução do teor de oxigênio total, conforme os dados da figura 3 [4], como a redução do oxigênio em solução, quando o desoxidante é fraco. Além disso, quando não se conhece suficientemente o mecanismo do processo, é a primeira aproximação a ser testada em processos controlados pelo transporte.

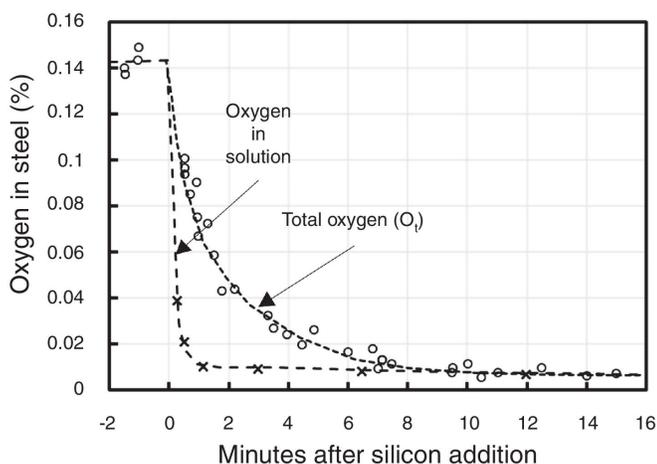


Figura 3 - Variação de oxigênio solúvel em solução e total seguido da adição de silício[4]

Integrando-se a equação (1) obtém-se:

$$\ln\left(\frac{O_t - O_{eq}}{O_0 - O_{eq}}\right) = -kt \quad (2)$$

Onde, k é constante cinética, O_0 a concentração de oxigênio inicial e O_{eq} a concentração do oxigênio de equilíbrio. As concentrações de equilíbrio são discutidas no item 3.3. Para uma avaliação preliminar da aplicabilidade da equação (2) adotou-se o valor de 25 ppm para a concentração de oxigênio em solução, no equilíbrio, determinado no trabalho de Leitão Junior [5].

$$\ln\left(\frac{O_t - 25}{O_0 - 25}\right) = -kt \quad (3)$$

O teor de oxigênio foi medido antes do vazamento do FEA, na chegada ao FP e em outro momento antes de se iniciarem as adições no FP. Ajustando-se a equação (3) aos dados observa-se que existem, aparentemente, duas constantes cinéticas diferentes para o processo de desoxidação: uma para a desoxidação entre o vazamento e a chegada ao FP e outra se forem considerados, em conjunto, o tempo entre vazamento e chegada ao FP e o tempo de processamento no FP. O valor da constante cinética estimada para o processo entre vazamento do FEA e chegada ao FP (linha vermelha na Figura 3) é maior ($5,3 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) que para o processo englobando o tempo de tratamento no FP (linha azul na Figura 3) ($3,6 \cdot 10^{-3} s^{-1}$). Isto indica que a desoxidação é mais intensa no período inicial, em acordo com os dados citados de Miyashita [4] e Ghosh [3]. Embora esta mudança no processo de desoxidação, medida pela taxa ajustada, seja claramente percebida, na prática, a determinação do momento em que ocorre a eventual mudança de mecanismo é de difícil determinação.

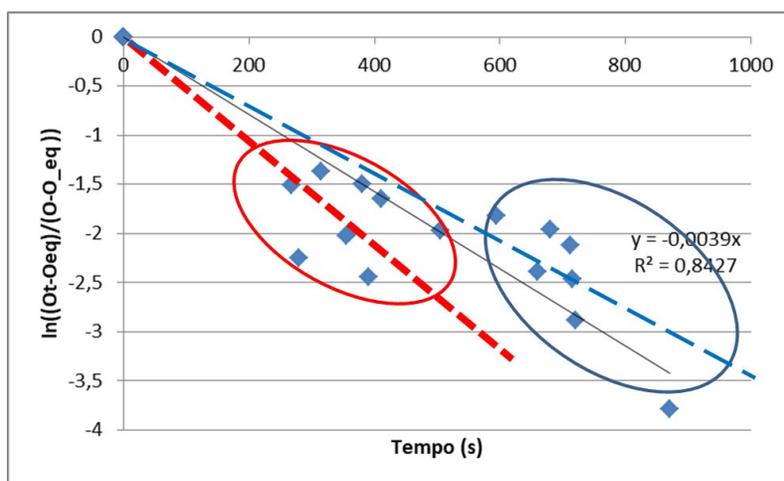


Figura 4 - $\ln((O_t - O_{eq}) / (O_0 - O_{eq}))$ versus tempo

3.2. ENERGIA DE AGITAÇÃO

Suzuki et al [3,6] mostraram a relação entre a energia de agitação e o grau de redução do teor de oxigênio total. Zang e Thomas [7] correlacionaram a energia de agitação em vários processos com o valor da constante cinética da redução do teor de oxigênio

total. A partir da constante cinética estimada, comparou-se o valor com os valores citados por Zhang e Thomas [7]. Usando a equação 4 [8] estimou-se energia média de agitação das corridas entre o vazamento e a chegada ao forno panela

$$\varepsilon = 14,23 \left(\frac{\dot{V}T}{M} \right) \log \left(\frac{1+H}{1,48P_0} \right) \quad (4)$$

Onde, ε é energia de agitação (w/ ton), \dot{V} vazão do gás (Nm³/min), T temperatura do banho (K), M massa do banho (ton), H altura do metal líquido (m), pressão do gás na superfície (atm).

Usando-se os dados coletados por Zhang e Thomas [7] estabeleceu-se uma regressão linear entre a constante de redução do teor de oxigênio total e a energia de agitação para corridas agitadas por argônio na panela, como mostra a Figura 5. Através desta regressão estimou-se, para a redução do teor de oxigênio total, nas condições experimentais deste trabalho, um valor de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Este valor é bastante inferior aos valores estimados através da equação 3, mostrados na Figura 4. Esta observação é compatível com os resultados de Miyashita [4], (Figura 3) que observou que a queda do teor de oxigênio dissolvido é muito mais rápida do que a queda do teor de oxigênio total, que depende de vários fenômenos de remoção de inclusões [4].

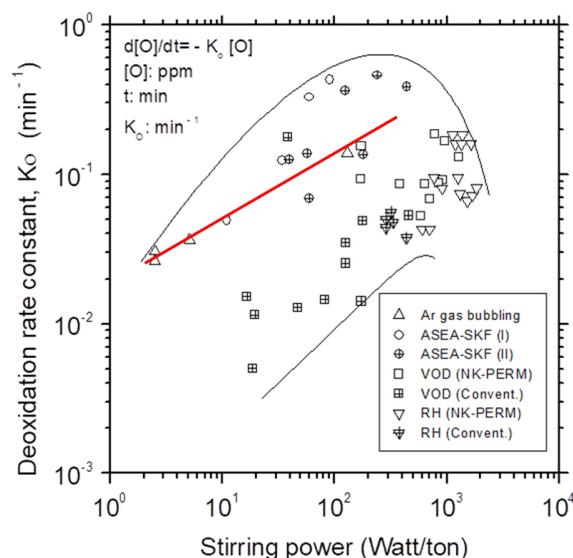
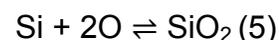


Figura 5 -Efeito da rinsagem no grau de desoxidação [6]. A linha vermelha representa uma regressão linear para corridas agitadas por injeção de argônio.

3.3. CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO

A concentração de oxigênio em solução na etapa inicial da desoxidação foi calculada através do equilíbrio metal-escória na chegada do forno panela. Os cálculos indicam que, para os teores de Si e Mn e as atividades calculadas para os óxidos, a desoxidação é controlada pelo Si. O equilíbrio entre Mn e MnO na escória só é

aproximado ao final do tratamento no FP. A reação de desoxidação, portanto pode ser expressa pela equação 5.



A equação 5 mostra que a reação de desoxidação leva a formação de sílica. Neste trabalho, assume-se que toda a sílica irá sendo incorporada a escória. A medida que é incorporada, há variação da composição da escória do vazamento até a chegada no forno panela. Assim, a composição e as atividades dos óxidos na escória variam durante este período, como será discutido a seguir.

3.4. FORMAÇÃO DE ESCÓRIA DA PANELA

A escória na chegada do forno panela é formada, basicamente, por material de três fontes: escória que vem do FEA durante o vazamento, produtos da desoxidação do aço e escorificantes adicionados, principalmente CaO. Na chegada ao FP nem toda a escória está líquida. Para viabilizar o modelamento do processo, é necessário que se conheça a variação de composição química da escória ao longo do tempo. Isto depende, das quantidades de materiais incorporados a escória ao longo do tempo e dos processos de dissolução que ocorrem na panela. As fontes de materiais consideradas neste trabalho, são:

1. Escória Passante FEA

O peso da escória passante é a variável de mais difícil medida ou estimativa. Embora existam câmeras e outras ferramentas capazes de fornecer dados para a estimativa da quantidade de escória que passa durante o vazamento (métodos térmicos, magnéticos, etc.[9]). Neste trabalho as estimativas foram baseadas em um balanço de massa conforme descrito por Botelho et al [10].

2. Produtos de Desoxidação do Aço

Assumiu-se que o oxigênio removido durante a desoxidação leva a formação de sílica da escória. Para estimar a quantidade de sílica gerada utilizou-se a equação 3. Para $t \leq 400$ s empregou-se $k = -5,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e para $t > 400$, $k = -3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

3. Adição de escorificantes

Durante o vazamento da corrida para o forno panela há a adição de formadores de escória, sendo o principal a cal calcítica. A quantidade de escorificantes é determinada antes do vazamento.

Das três fontes, apenas os escorificantes adicionados contribuem para a fração sólida da escória na chegada ao forno panela. Para os cálculos de equilíbrio metal-escória foi considerada apenas a composição da fase líquida. Para calcular a composição e quantidade da fase líquida, foi desenvolvido um modelo para a dissolução da cal na escória desde sua adição até a chegada ao forno panela.

3.5 MODELO DE FORMAÇÃO DA ESCÓRIA

Para a dissolução da cal assumiu-se que a cal adicionada é composta por 100% CaO. Para cálculo da área interfacial considerou-se esferas com $1,5 \times 10^{-2}$ m de raio e densidade de $3,3 \text{ g/cm}^3$.

Se a dissolução é controlada pelo transporte de massa e pela difusão [10], a dissolução das partículas de CaO é descrita por:

$$\frac{dr}{dt} = k_{CaO} \frac{(CaO - CaO_{sat})}{\rho} \quad (5)$$

onde k_{CaO} é a constante cinética da dissolução da cal, CaO concentração na escória, CaO_{sat} concentração de saturação na escória e ρ a densidade.

O valor de k_{CaO} utilizado é o determinado por Cheremisina et al [11] para escórias de conversores. Embora o modelo atual vise a aplicação em aciaria elétrica esta referência foi utilizada, pela semelhança da composição da escória a modelar e as escórias empregadas nos testes.

A concentração CaO_{sat} foi estimada baseando-se na quantidade e na composição da escória passante do FEA para a panela. Assumiu-se também que no vazamento:

- FeO e MnO são reduzidos instantaneamente para 7% da escória, devido à ação do CaC_2 adicionado no vazamento (este é o valor aproximado observado experimentalmente);
- Fluorita funde instantaneamente e possui 10% de SiO_2 na sua composição.

A partir das hipóteses acima a massa dos óxidos na escória e o CaO_{sat} foram estimados, ao final do vazamento. Os valores são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Escória ao final do vazamento do FEA e o teor de CaO de saturação

Corrida	Temp Cheg Fp	Estimativas por balanço de massa da escória ao final do vazamento (Kg)							CaO saturação via Thermo-calc
		Escória	CaO	SiO ₂	MgO	FeO+MnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	
1	1613	FEA	705	297	220	140	100	166	51,7%
2	1595	FEA	257	102	63	55	47	166	41,5%
3	1570	FEA	314	128	123	58	37	166	46,8%
4	1630	FEA	471	208	164	92	59	166	47,5%
5	1604	FEA	377	180	207	81	52	166	45,8%
6	1576	FEA	227	86	61	41	29	166	40,5%
7	1615	FEA	110	87	34	21	14	166	42,9%
8	1598	FEA	317	122	87	63	41	166	44,1%
9	1595	FEA	635	233	165	133	86	166	50,5%

A partir da escória da tabela 2, a escória irá absorvendo SiO_2 resultante da desoxidação, com a taxa descrita no item 3.4 e dissolvendo CaO de acordo com a equação 5 e a constante cinética de Cheremisina et al [10], até a chegada ao FP. A Figura 7 apresenta a variação da basicidade calculada entre o vazamento e a chegada ao FP. Nota-se o efeito dos dois processos simultaneamente: dissolução da cal e formação de sílica pela desoxidação. Em todas as corridas há um máximo da basicidade próximo ao final do vazamento.

Logo após a adição da cal, a taxa de dissolução da CaO é elevada, pelo valor significativo da diferença de concentração entre o CaO da escória e o CaO_{sat} . Com o aumento do CaO na escória esta diferença diminui, reduzindo também a dissolução da cal. Por outro lado a formação da sílica inicialmente é mais rápida, o que contribui para a redução da basicidade.

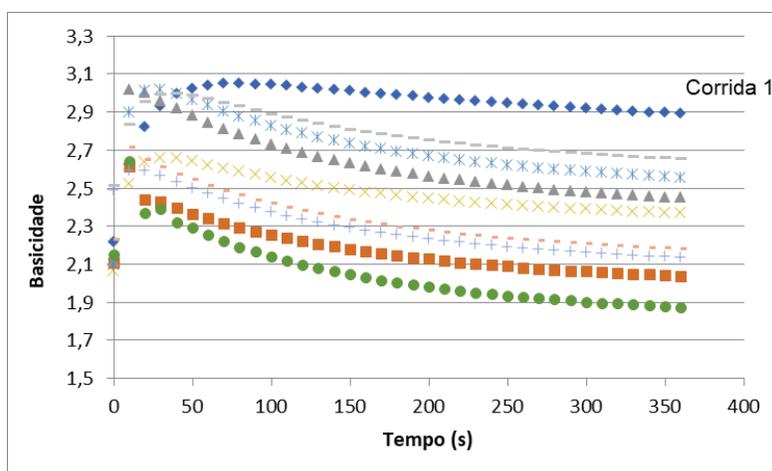


Figura 6 - Variação da basicidade da Escória

A figura 8 mostra a fração de cal sólida na escória. O modelo indica que há quantidades consideráveis de cal não dissolvida na chegada ao forno panela. Isto é observado praticamente, como mostra a figura 9.

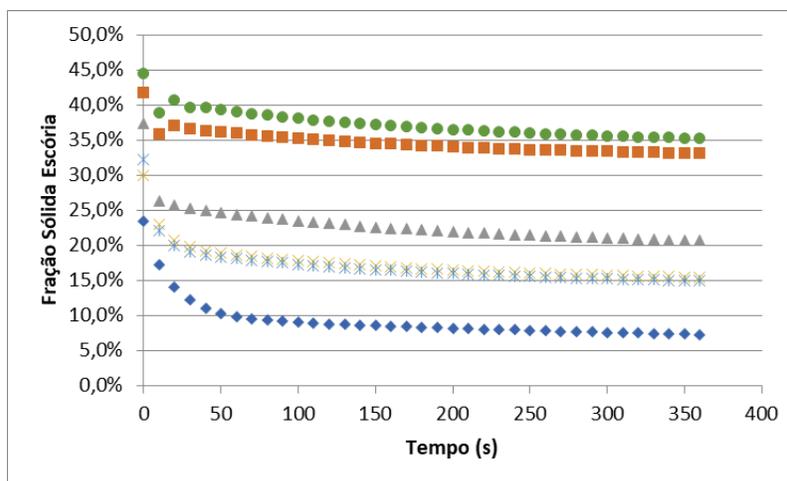


Figura 7 - Fração Sólida na Escória



Figura 8 _ Fração sólida na escória na chegada ao forno panela

3.5. Cálculo de equilíbrio

Determinada a fração líquida da escória e sua variação ao longo do tempo, calculou-se a variação da atividade da sílica desde o vazamento até a chegada ao forno panela. Este cálculo tem por objetivo verificar se o processo se aproxima do equilíbrio da reação (4) no intervalo entre vazamento do FEA e chegada ao FP. Observa-se que as atividades da sílica calculadas são bastante baixas desde o momento do vazamento até a chegada ao forno panela, para todas as corridas analisadas.

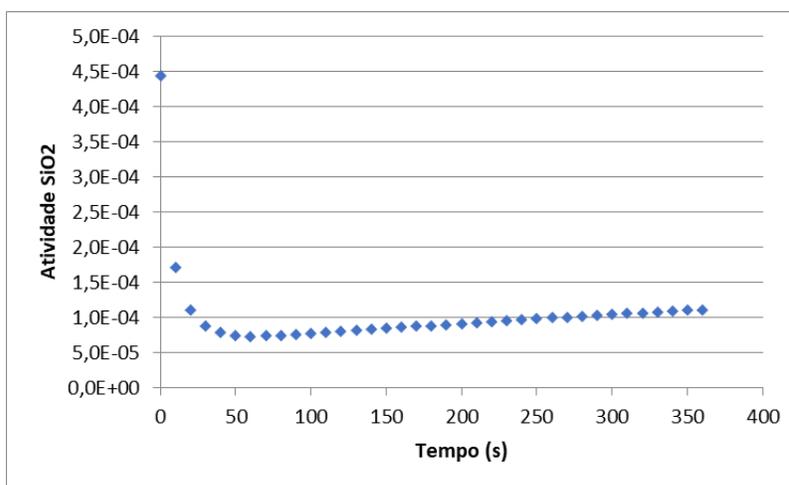


Figura 9- Variação da atividade da sílica até a chegada ao forno panela em uma das amostras

Assim, as concentrações de oxigênio em equilíbrio, calculadas, apresentaram valores bastante baixos, próximos à 3 ppm. Entretanto, como observado acima, Leitão Júnior [5], fez várias medições do teor de oxigênio desde o vazamento até o distribuidor e constatou que a concentração de oxigênio permanece próxima de 25 ppm durante o processamento no forno panela.

Os valores obtidos experimentalmente demonstram que na prática há um entrada de oxigênio no aço, em paralelo à desoxidação, impedindo que se atinja o equilíbrio. Uma das fontes de reoxidação seria agitação intensa ao longo da corrida. Com a agitação o aço ficaria exposto havendo assim a reoxidação do banho e a oxidação do silício adicionado.

A outra explicação para o não equilíbrio está relacionada a composição da escória, principalmente pela presença do MnO e FeO. As concentrações de oxigênio para o equilíbrio Si/SiO₂ na panela são muito baixas, inferiores às calculadas para os equilíbrios Mn/MnO e Fe/FeO para o mesmo aço e escória. Assim, o FeO e o MnO da escória são, também, fontes de oxigênio para o banho [5], mesmo que a concentração de MnO e FeO já tenha sido reduzida pela adição de CaC₂ no vazamento.

4. CONCLUSÃO

A compreensão do processo de desoxidação, a partir do vazamento, é fundamental para a construção de modelos que sejam capazes de estimar a adição de ligas em aciarias de alta produtividade. Estes modelos podem contribuir para a determinação de um teor de oxigênio onde ocorre um estado quase-estacionário entre desoxidação pelo silício e reoxidação através do “olho” aberto pela agitação ou pela redução de óxidos menos estáveis da escória (FeO e MnO).

Constatou-se, experimentalmente, que um modelo de primeira ordem é uma primeira estimativa razoável para a cinética de redução do teor de oxigênio em solução na panela, do vazamento até a chegada ao forno panela.

Visando melhorar a precisão deste modelo, desenvolveu-se um modelo de formação de escória na panela, visando determinar a variação da quantidade e composição de escória líquida no intervalo em questão.

Os primeiros resultados de aplicação do modelo ainda indicam uma desoxidação mais alta do que a realidade. Isto indica que, possivelmente, a reoxidação do aço (pelo ar e pelos óxidos menos estáveis) deve ser incluída no modelo, como mencionado por outros autores.

4.1. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Gerdau e ao CNPq por terem possibilitado a execução deste trabalho pela concessão da bolsa através do programa Inova Talentos de 2017 processo: 350092/2017-6.

5. REFERÊNCIAS

- 1 Das AK, Mukherjee T. Optimisation of Ferroalloy Usage in Steelmaking. Jameshpur: NML; 1997 [Acesso em 20 nov. 2017]. Disponível em: <http://eprints.nmlindia.org/2740/1/1-13.PDF>.
- 2 Kothari A, Ranjan R, Singh R, Kumar G, Kumar A, Agrawal A. A real-time ferroalloy model for the optimum ladle furnace treatment during the secondary steelmaking. Ironmak Steelmak. 2017.1-10. DOI:10.1080/03019233.2017.1368952
- 3 Ghosh, A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press; 2001.
- 4 Miyashita Y. Change of the dissolved oxygen content in the process of silicon deoxidation. Tetsu Hagane – J Iron Steel Inst Jpn. 1966; 52.1049-1057
- 5 Leitão Junior, L; Análise da reoxidação na aciaria de aços longos. [Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Metalúrgica]. Volta Redonda: Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense; 2017.
- 6 Suzuki K, Kitamura K, Takenouchi T, Funazaki M, Iwanami Y, Ironmak and Steelmak.1982;9. 33-37
- 7 Zhang L, Thomas BG. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. ISIJ International. 2003; 43(3). 271–291. [Acesso em 03 jun 2018]. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/43/3/43_3_271/article.
- 8 Kor G, Glaws P. Ladle Operations. In: Cramb A, ed.. The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume. 11th Edition. Pittsburgh, PA: AISE; 2003.
- 9 Fruehan R, editor. Making, Shaping, and Treating of Steel, Steelmaking And Refining Volume. 11th Edition. Pittsburgh PA: AISE Steel Foundation; 1998.
- 10 Botelho T, Medeiros GE, Costa e Silva A, Serra JG. Estimativa da quantidade de escória passante no vazamento do fea através de balanço de massa. In: 47th Steelmaking Seminar – International; 2016; Rio de Janeiro. São Paulo: ABM; 2016. p. 311-319
- 11 Cheremisina E, Schenk J, Nocke L, Paul A, Wimmer G. Dissolution rate of pure CaO and industrial lime in converter slags. In: 48º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos. 2017. São Paulo: ABM; 2017.p. 74-84