

ESTUDO DE INCLUSÕES NO TRATAMENTO COM CÁLCIO UTILIZANDO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL¹

Wagner Viana Bielefeldt²
Antônio Cezar Faria Vilela³
Carlos Alberto Mendes Moraes⁴

Resumo

O tratamento de modificação de óxidos (e sulfetos) com cálcio tornou-se usual na produção de aços de elevada limpeza interna. O objetivo deste trabalho foi a avaliação da composição química de inclusões ao longo do processo de refino secundário, com enfoque no tratamento com cálcio. Para tanto, foram comparados dados da literatura com simulações via termodinâmica computacional (software FactSage). A metodologia utilizada consistiu em: 1) Avaliar estudos sobre o tratamento com cálcio existentes na literatura; 2) Utilizar os bancos de dados e a rotina de minimização da Energia de Gibbs do software FactSage, para calcular o equilíbrio entre as fases aço líquido (modelo associado) e inclusões (escória - modelo quase-químico modificado); 3) Comparar os resultados obtidos na literatura com os simulados via FactSage. Como resultado deste trabalho, verificou-se que a composição química das inclusões, após o tratamento com cálcio, depende dos teores de Al, S e O objetivados para o aço. Se o teor de enxofre for baixo, resulta em inclusões de CaO-Al₂O₃ completamente modificadas pelo cálcio. Em aços de alto enxofre (>0,01 %), a conversão é parcial, resultando em cálcio-aluminatos sólidos e CaS. Também foi calculada a “janela líquida”: teor máximo e mínimo de cálcio onde se formam inclusões líquidas ou parcialmente líquidas, considerando enxofre e alumínio constantes. Com um teor de oxigênio baixo, a “janela líquida” é obtida com uma pequena quantidade de cálcio e a janela é muito estreita. Quando o teor de oxigênio aumenta, a adição de cálcio aumenta e a “janela líquida” é bastante ampliada.

Palavras-chave: Inclusões; Tratamento com cálcio; Termodinâmica computacional; FactSage.

¹ Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual da ABM - Internacional, Belo Horizonte, 25 a 28 de julho de 2005.

² Eng. Metalúrgico, Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Minas e Materiais/PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS.

³ Prof. Dr. Ing. DEMET/PPGEM - Centro de Tecnologia (Laboratório de Siderurgia)/UFRGS.

⁴ Prof. Dr. Curso de Engenharia Mecânica - Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS.

1 INTRODUÇÃO

A grande maioria dos aços comerciais é desoxidada por alumínio. A vantagem do emprego de um desoxidante forte, capaz de auxiliar no controle de grão austenítico e na remoção de nitrogênio de solução, a custos razoáveis, tornou a desoxidação por alumínio uma opção quase universal. Entretanto, o aço completamente desoxidado por alumínio tende a ter uma população de inclusões de alto ponto de fusão e baixa plasticidade.⁽¹⁾

Outro problema sério é em relação a lingotabilidade dos aços. Holappa e Helle⁽²⁾ relatam que, na década de 60, quando o lingotamento contínuo tornou-se largamente utilizado, problemas de entupimento nas válvulas, principalmente em pequenas seções, foram encontrados. A análise do material encontrado nas válvulas mostrou que era, principalmente, formado por clusters de alumina. Desde então, o tratamento de modificação de inclusões com cálcio se tornou largamente utilizado.

O potencial do tratamento com cálcio é conhecido desde a metade do século 20, quando a termodinâmica do cálcio tornou-se bem conhecida e as ligas de cálcio passaram a ser comercialmente produzidas. Na década de 70, a técnica de injeção de cálcio foi desenvolvida e os efeitos do cálcio no aço líquido foram satisfatoriamente esclarecidos. A aplicação do tratamento com cálcio para melhorar a lingotabilidade foi intensamente estudada e bem estabelecida na década de 80.⁽²⁾

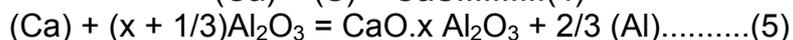
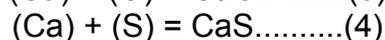
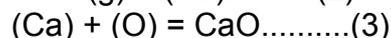
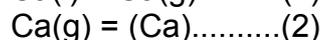
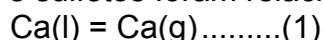
Atualmente, existe uma forte demanda por aços para construção mecânica de usinabilidade melhorada. Esses aços contêm teores de enxofre, por exemplo, entre 0,030-0,040%, mais altos do que o “normal” (por exemplo, 0,010-0,015%). Esses aços são cada vez mais desoxidados com Al, para garantir uma baixa população de inclusões no produto final e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas. No entanto, as aciarias enfrentam diversos problemas em relação a lingotabilidade desses aços. O controle dos teores de Al, Ca, S e O passa a ser crítico, pois um teor baixo de cálcio, por exemplo, implica em problemas de “clogging” por inclusões de Al_2O_3 . Altos teores de cálcio podem implicar em problemas de “clogging” pela formação de inclusões de CaS.

A proposta deste trabalho foi mostrar o potencial de utilização da ferramenta termodinâmica computacional na previsão da composição química de inclusões em equilíbrio com aços de teores de enxofre mais elevados. Para tanto, foram estudados, comparativamente, alguns casos apresentados em publicações internacionais.

2 TRATAMENTO DE INCLUSÕES COM CÁLCIO

Janke, Valentin e Heinen⁽³⁾ afirmam que é bem claro que o princípio da modificação de inclusões de alumina sólida é a reação entre o cálcio dissolvido e Al_2O_3 para produzir inclusões líquidas de CaO- Al_2O_3 evitando a formação de fases intermediárias de CA_6 , CA_2 , CA e CaO (C e A representando CaO e Al_2O_3 , respectivamente).

As principais reações que podem ocorrer em aços acalmados ao alumínio contendo inclusões de alumina e sulfetos foram relacionadas por Fruehan:⁽⁴⁾

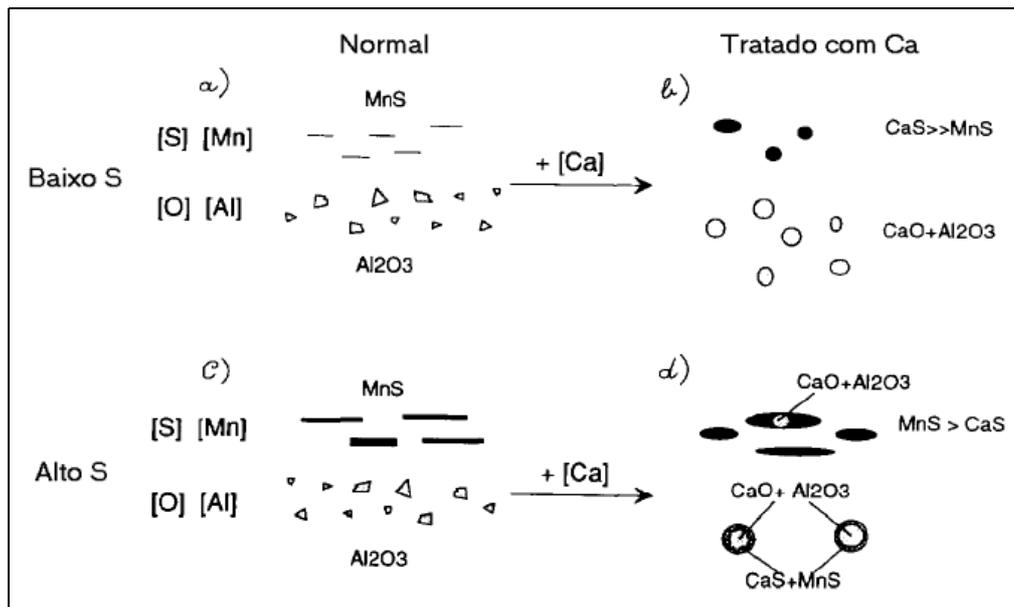




- () espécies dissolvidas no aço.
- () espécies dissolvidas na fase inclusão.

Segundo Fruehan,⁽⁴⁾ para aços com teores de S relativamente baixos, a reação (5) irá ocorrer primeiro, seguida pela reação (6). A questão crítica é o teor de enxofre para que a reação (4) seja predominante e, conseqüentemente, a quantidade de cálcio adicionada seja insuficiente para modificar as inclusões de alumina de acordo com a reação (5).

A Figura 1 mostra, esquematicamente, o tipo de óxidos e sulfetos formados em aços não tratados e tratados com cálcio, dependendo do teor de enxofre (baixo ou alto) no aço na condição de laminado.



- a) baixo enxofre, desoxidado com Al
- b) o mesmo + tratamento com cálcio.
- c) alto enxofre, desoxidado com Al
- d) o mesmo + tratamento com cálcio.

() espécies dissolvidas no aço.

Nota: a dimensão das inclusões não está em escala.

Figura 1. Inclusões de óxidos e sulfetos na condição como laminado antes e depois do tratamento com cálcio.⁽⁵⁾

O cálcio converte a alumina dura e sólida gradualmente para cálcio-aluminatos líquidos (com teor de CaO maior do que 35%), que possuem forma globular no banho de aço líquido e também durante a solidificação e laminação do aço. Boa parte do enxofre pode estar na forma de sulfetos de cálcio em aços de baixo teor de enxofre ($S \leq 0,005\%$) e somente uma quantidade mínima deve precipitar como MnS. Então, muitos desses sulfetos são não-deformáveis durante a laminação (figura 1b). Se o teor de enxofre é alto ($S \geq 0,030\%$) não é possível na prática manter todo o enxofre na forma de sulfetos de Ca, devido à reação de dessulfuração, mas na forma de MnS contendo algum CaS (figura 1d). Eles são deformáveis, mas menos do que o MnS na forma pura. Sulfetos também podem estar combinados com fases de óxidos na forma de "oxisulfetos" como mostrado na Figura 1d.⁽⁵⁾

Importante também é o rendimento da adição de cálcio. A eficiência do tratamento por Ca é baixa, por causa de seu baixo ponto de ebulição, alta volatilidade (reação (1)) e atividade química. Essas características trazem grandes

dificuldades na prática de operação e determinação do comportamento do cálcio em aço líquido.

Larsen e Fruehan⁽⁶⁾ relatam em seu trabalho que, a predição teórica baseada em dados termodinâmicos concorda com os resultados das amostras de corridas executadas em laboratório e na indústria. Isso indica que as reações entre o cálcio dissolvido e as inclusões são relativamente rápidas, o que está de acordo com outros trabalhos. Larsen e Fruehan⁽⁶⁾ afirmam ainda que, com base nos resultados e predições, para se obter a completa modificação dos óxidos para cálcio-aluminatos líquidos em aços acalmados ao alumínio, o teor de enxofre deve ser muito baixo. Por exemplo, em um aço contendo 0,04% de Al a 1550 °C, o teor de enxofre deve ser menor do que 0,007%. Outra importante consideração é a temperatura de lingotamento. Quanto maior a temperatura, mais fácil é a formação de inclusões de $C_{12}A_7$. Para 0,04% de Al, se a temperatura for de 1600 °C, o teor de enxofre deve ser menor do que 0,012%. Para 0,015% de Al, a 1550 °C o teor de S deve ser menor do que 0,013%, e a 1600 °C o teor de S deve ser menor do que 0,019%.

3 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Para o estudo termodinâmico dos casos apresentados pela literatura técnica foi utilizado o software comercial FactSage, versão 3.1. 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, Decterov e Pelton.⁽⁸⁾ Para o cálculo do equilíbrio aço-inclusões foram utilizados:

- o banco de dados para aço líquido, que se baseia no modelo associado;⁽⁹⁾ e
- 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.

4 ESTUDO DE CASOS DA LITERATURA

Cicutti e colaboradores⁽¹¹⁾ desenvolveram um modelo termodinâmico simples baseado em dados previamente publicados para prever a formação de inclusões em aços tratados com cálcio. Foi estudada a evolução da composição das inclusões dependente do teor de cálcio para um aço 0,24% C - 0,30% Si - 1,3% Mn - 0,015 P - 0,025% S - 0,040% Al - 0,0040% O a 1590 °C. Os resultados foram utilizados para analisar a composição das microinclusões na usina siderúrgica SIDERAR (atualmente do grupo Arcelor).

Para o cálculo das reações químicas foram utilizados dados de artigos publicados anteriormente. Cicutti e colaboradores⁽¹¹⁾ consideraram a formação de cálcio-aluminatos e CaS como fase pura na inclusão.

Pode ser visto na Figura 2 que, para baixos teores de cálcio, os cálcio-aluminatos contêm alta porcentagem de alumina em sua composição e são sólidos ou parcialmente sólidos. Com o aumento do teor de cálcio, a porcentagem de CaO aumenta e as inclusões tornam-se líquidas. No entanto, quando o teor de cálcio alcança um certo nível (~34 ppm), inicia a precipitação de CaS.

A composição das inclusões em equilíbrio com o aço líquido foi simulada via FactSage, utilizando os dados de Cicutti e colaboradores.⁽¹¹⁾ Pode-se observar na Figura 3 que se obteve uma boa correlação entre a simulação e o resultado apresentado por Cicutti e colaboradores⁽¹¹⁾ (Figura 2).

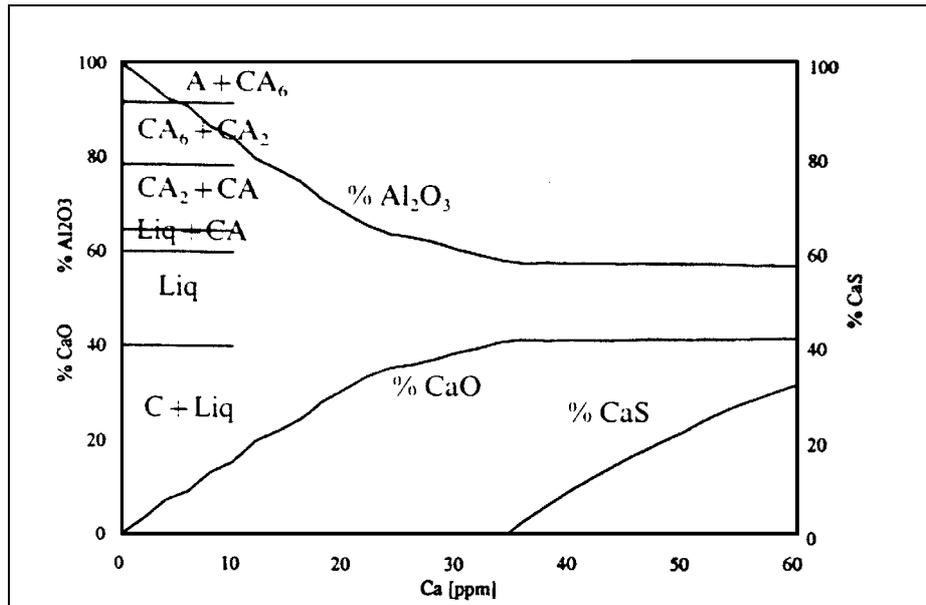


Figura 2. Variação da composição das inclusões dependente do teor de cálcio a 1590 °C.⁽¹¹⁾

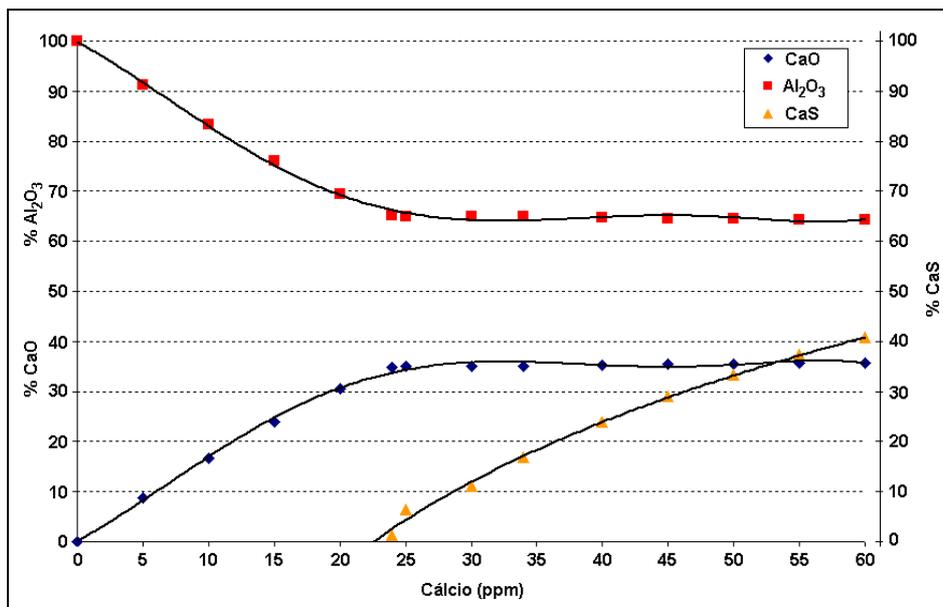


Figura 3. Composição das inclusões para distintos teores de cálcio a 1590 °C simulado via FactSage.

Existe alguma diferença de resultados na curva do CaS, devido provavelmente aos diferentes modelos de formação de CaS utilizados por Cicutti e colaboradores⁽¹¹⁾ e pelo FactSage.

Interessante observar que existe uma faixa, (ou “janela”) ótima do teor de cálcio que pode ser observada nas Figuras 2 e 3. Em cerca de 20 ppm de Ca (Figuras 2 e 3), pode-se observar a formação de cálcio-aluminatos líquidos ou parcialmente líquidos. Por outro lado, a partir de 22 ppm (Figura 3) inicia a formação de CaS.

Holappa e Helle⁽²⁾ calcularam a “janela líquida”, em um aço 0,35% C - 0,50% Mn - 0,25% Si - 0,025% S. Na figura 4, os resultados para um teor de oxigênio de 10, 20 e 40 ppm combinado com um nível de enxofre de 250 ppm são mostrados. O gráfico deve ser lido da seguinte maneira: os pontos A - B e C - D delimitam,

respectivamente, os limites das curvas superior e inferior da janela líquida, para o teor de oxigênio de 20 ppm. Os pontos da curva inferior (C - D) mostram que, acima desta curva, as inclusões começam a ter um teor de CaO próximo à região líquida do diagrama binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Ou seja, é a linha de saturação dos cálcio-aluminatos ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). Os pontos da curva superior (A - B) mostram que, acima desta curva, as inclusões tendem a ficar cada vez mais ricas em CaS, sem modificação da composição dos cálcio-aluminatos. Ou seja, é a linha de saturação de CaS. De maneira análoga, delimitam-se as janelas líquidas para os teores de oxigênio de 40 e 10 ppm. Com um teor de oxigênio baixo, a janela líquida é obtida com uma pequena quantidade de cálcio, mas a janela é muito estreita. Quando o teor de oxigênio aumenta, a adição de cálcio aumenta e a janela é bastante ampliada. Para um baixo teor de alumínio (< 100 ppm), as inclusões também possuem SiO_2 em sua composição.⁽²⁾

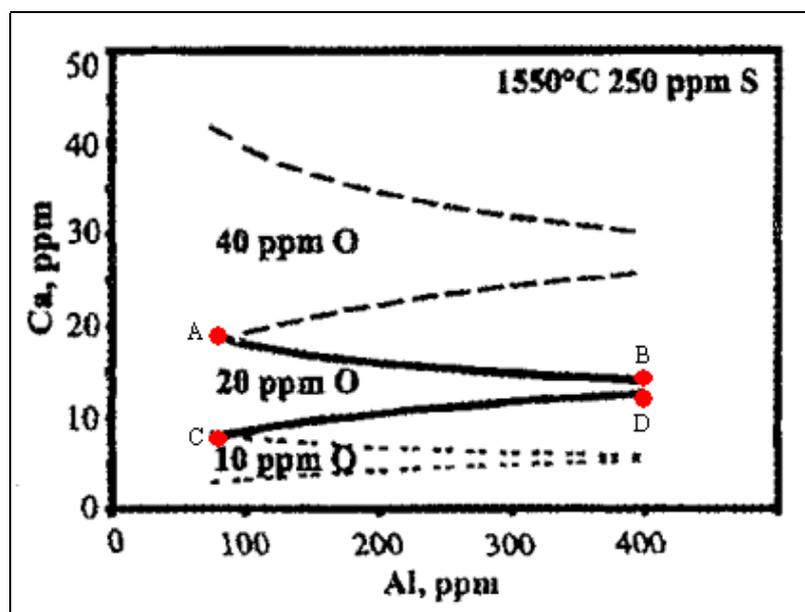


Figura 4. Efeito do oxigênio na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm a 1550 °C.⁽²⁾

O gráfico da Figura 4 para o teor de enxofre de 250 ppm foi simulado via FactSage, utilizando os dados de Holappa e Helle.⁽²⁾ Pode-se observar a excelente correlação entre o gráfico obtido via FactSage com o gráfico de Holappa e Helle⁽²⁾ na Figura 5.

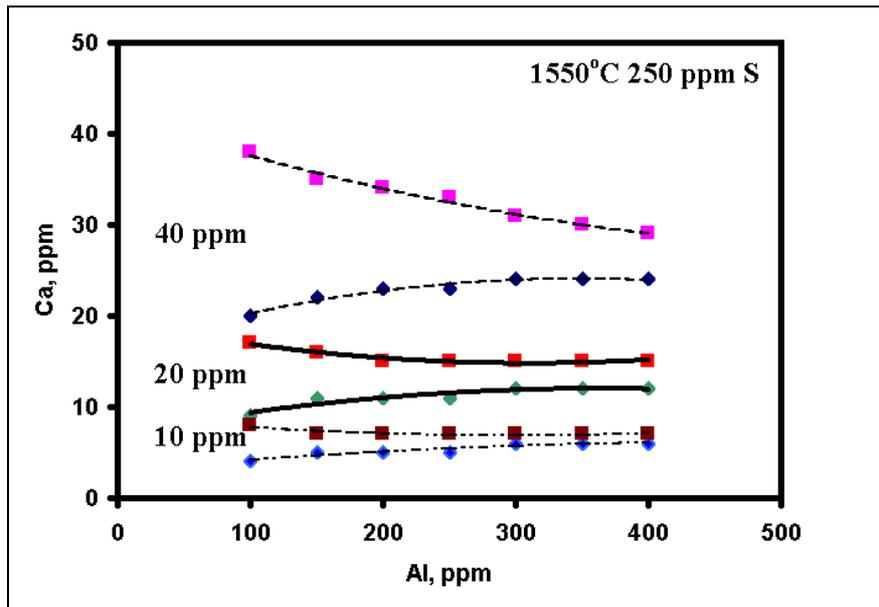
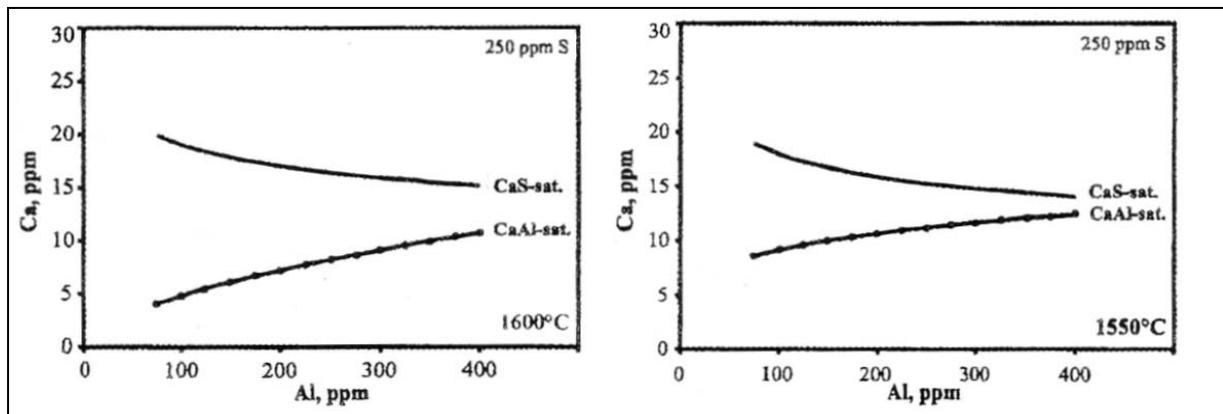


Figura 5. Efeito do oxigênio na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm a 1550 °C, simulado via FactSage.

O efeito da temperatura na formação das inclusões também foi estudado por Holappa e Helle.⁽²⁾ A Figura 6 mostra, para os teores de O = 20 ppm e S = 250 ppm, o limite superior e inferior da janela líquida. Foram consideradas as temperaturas de 1600 °C (Figura 6a) e 1550 °C (Figura 6b). Pode-se observar na Figura 7 resultados similares para as duas temperaturas. A janela líquida é maior na temperatura de 1600 °C.



(a) T = 1600 °C.

(b) T = 1550 °C

Figura 6. Efeito da temperatura na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm e oxigênio de 20 ppm.⁽²⁾

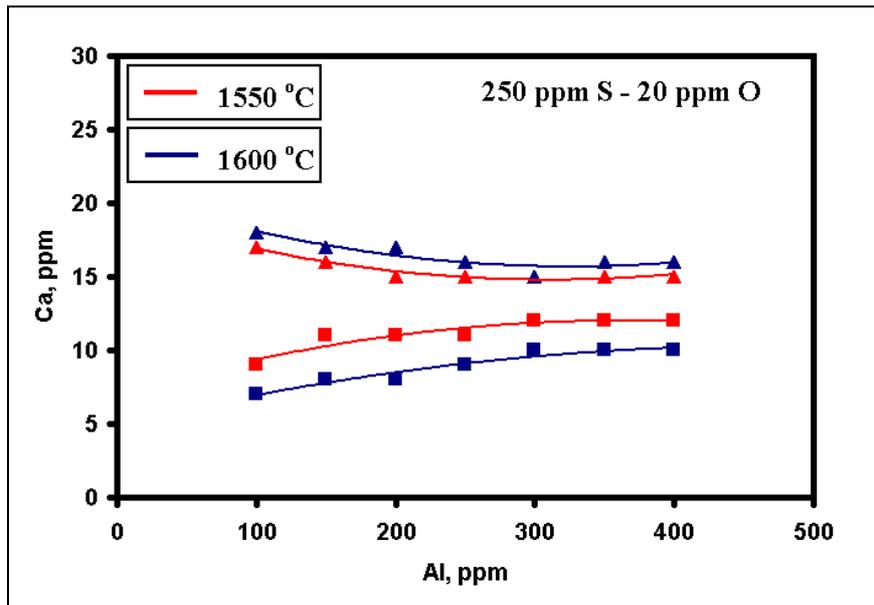


Figura 7. Efeito da temperatura na “janela líquida” para teor de enxofre de 250 ppm e oxigênio de 20 ppm, simulado via FactSage.

5 CONCLUSÕES

Para teores de oxigênio total baixos (~10 ppm) o teor de cálcio no aço deve ser baixo. Neste caso, a adição de cálcio não é necessária, pois a interação aço-escória garante um teor residual de cálcio dissolvido no aço.

Fixando os teores de S e Al no aço, e com o auxílio do FactSage, foi possível determinar os teores de O e Ca para a obtenção de inclusões menos prejudiciais a lingotabilidade e aplicação final desses aços.

Conseguiu-se avaliar o efeito da temperatura na formação das inclusões. Esse dado é importante pois, dependendo do tipo de aço, tem-se diferentes temperaturas de lingotamento. Além disso, conhecer a composição química das inclusões torna-se necessário para garantir a lingotabilidade de aços “mini-ressulfurados”.

Os resultados gerados pelos modelos empregados via software FactSage concordam com os resultados dos casos selecionados da literatura. Esse fato garante um grande grau de confiança no uso do software FactSage no cálculo do equilíbrio aço líquido-inclusões.

Agradecimentos

A Gerdau Aços Finos Piratini, pelo contínuo apoio ao LASID no desenvolvimento de conhecimento tecnológico em siderurgia, através do suporte financeiro ao projeto de pesquisa e a bolsa de mestrado do Eng. Wagner Viana Bielefeldt.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SILVA, A. C. Refino dos aços: avanços e perspectivas. In: SIMPÓSIO AÇOS: PERSPECTIVAS PARA OS PRÓXIMOS 10 ANOS, 2002, Rio de Janeiro. p. 55-62. Dados de publicação
- 2 HOLAPPA, L.; HÄMÄLÄINEN M.; LIUKKONEN, M.; LIND, M. Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 111-115, Apr. 2003.
- 3 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.
- 4 FRUEHAN, R. J. **The making, shaping and treating of steel: steelmaking and refining volume**. 11. ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998.
- 5 HOLAPPA, L.; HELLE, A. S. Inclusion control in high-performance steels. In: **ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGY**, 1995, Gliwice - Zakopane, Poland. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 53, n.1-2, p. 177-186, Aug. 1995.
- 6 LARSEN, K.; FRUEHAN, R. J. Calcium modification of oxide inclusions. **Transactions of the Iron & Steel Society of AIME**, v. 12, p. 125-132, 1991.
- 7 BALE, C. W. ; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J.; PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n.2, p. 189-228, Jun. 2002.
- 8 JUNG, I.-H.; DECTEROV, S.A.; PELTON, A.D. Computer applications of thermodynamic databases to inclusion engineering. **ISIJ International**, v. 44, n.3, p. 527-536, 2004.
- 9 JUNG, I.-H. DECTEROV, S.A.; PELTON, A.D. A thermodynamic model for desoxidation equilibria in steel. **Metallurgical and Materials Transaction B**, vol. 35B, n.3, p. 493-507, June 2004.
- 10 ERIKSSON, G.; PELTON, A. D. Critical evaluation and optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 24B, p. 807-816, 1993.
- 11 CICUTTI, C. et al; Control of microinclusions in calcium treated aluminium killed steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 24, n.2, p. 155-159, 1997.

INCLUSION STUDY IN CALCIUM TREATMENT USING COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS¹

Wagner Viana Bielefeldt²
Antônio Cezar Faria Vilela³
Carlos Alberto Mendes Moraes⁴

Abstract

The oxide (and sulphide) modification via calcium treatment became usual in the production of high clean steels. The aim of this work was the evaluation of the chemical composition of inclusions along the secondary refining process, with focusing in the calcium treatment. So, literature data was compared with computational thermodynamic simulations (FactSage software). The methodology consisted in: evaluating calcium treatment modeling studies from the literature; using the databases and the Gibbs Energy minimization routine of FactSage software to calculate the phase equilibria between liquid steel (associate model) and inclusions (slag – modified quasi-chemical model); comparing the results from the literature with the FactSage simulations. As a result of this work, it was found that the chemical composition of inclusions, after calcium treatment, depends on the content of Al, S e O required for the steel composition. If the sulphur content is low, CaO-Al₂O₃ inclusions full modified by calcium are obtained. In high sulphur steels (>0,01 %), the conversion is partial, resulting in calcium-aluminates and CaS. In addition, the “liquid window” (maximum e minimum calcium content by formation of liquid inclusions or partial liquid) was calculated considering both the content of S and Al as constant. With low oxygen content, the “liquid window” is obtained with small calcium content, and such window is very narrow. When the oxygen content is increased, the calcium addition increases and the window is enlarged.

Key-words: Inclusions; Calcium treatment; Computational thermodynamics; FactSage.

¹ Work to be presented in the 60th Annual Congress of ABM - International, held on Belo Horizonte from 25th to 28nd of July of 2005.

² Metallurgical Eng., MSc. Student of Program of Post-Graduate in Metallurgical Engineering, Mines and Materials/PPGEM - Federal University of Rio Grande do Sul/UFRGS.

³ Prof. Dr.-Ing. DEMET e PPGEM/UFRGS.

⁴ Prof. Dr. Mechanical Engineering Course - University of Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS.