

Forno elettrico ad arco

Miglioramento della pulizia di acciai al carbonio mediante il controllo della scoria di processo

R. Ceccolini, U. Martini, S. Rinaldi, S. Mengaroni, S. Neri, L. Torre, A. Di Schino

Negli ultimi anni la necessità di produrre acciai di alta qualità e di ridurre i costi, ha portato l'industria siderurgica a rivalutare l'importanza delle scorie nei processi di fabbricazione dell'acciaio. Nonostante i numerosi articoli in letteratura che si sono resi disponibili negli ultimi anni sulle interazioni scoria-metallo-refrattario, i fondamenti dell'ottimizzazione delle scorie sono ancora poco conosciuti ed è ancora visto da molti come un'arte piuttosto che una scienza.

In questo lavoro è stato confrontato lo stato inclusionale in fase di affinazione di acciai al carbonio aventi due diverse desossidazioni (Al-killed, Si-killed) esaminato mediante analisi SEM-EDS, con i risultati ottenuti mediante simulazioni termodinamiche e modelli chimico-fisici. Ottimizzando le concentrazioni di CaO e CaF₂, si può ottenere un duplice vantaggio: un miglioramento della qualità dell'acciaio, tramite una scoria in grado di catturare le inclusioni senza che ne formi di nuove ed un beneficio ambientale, riducendo la fluorina.

PAROLE CHIAVE: METALLURGIA SECONDARIA - PULIZIA ACCIAIO - SCORIA - INCLUSIONI - MODELLI TERMODINAMICI

INTRODUZIONE

L'obiettivo dei produttori di acciaio è quello di ottenere acciaio pulito, cioè con basse quantità di inclusioni dannose per le prestazioni del prodotto finito.

La scoria assolve varie funzioni di considerevole importanza durante il processo di affinazione; le sue caratteristiche chimico-fisiche determinano il successo o meno delle operazioni metallurgiche fondamentali, come la desolforazione e la cattura delle inclusioni.

La formazione di inclusioni non metalliche è inevitabile e quando non vengono accuratamente controllate, possono causare problemi dal punto di vista della qualità e delle caratteristiche del prodotto. In siderurgia è noto che le inclusioni vengono assorbite dalla scoria. Per la buona riuscita di tale processo è richiesta tuttavia una adeguata flottazione delle inclusioni e delle altrettanto adeguate caratteristiche chimico/fisiche della scoria.

La genesi di inclusioni non metalliche è influenzata da vari parametri di processo durante la produzione di acciaio. Lo scopo dello studio in oggetto è una migliore comprensione del processo di affinazione in siviera relativamente all'interazione acciaio-scoria ed alle inclusioni.

PROCEDURA SPERIMENTALE

In Acciai Speciali Terni S.p.A, gli acciai al carbonio vengono spillati dal forno elettrico e trasferiti presso l'impianto ASEA-SKLB per essere affinati fino all'analisi voluta. Tra gli impianti

di affinazione secondaria, l'ASEA-SKLB è uno dei più completi dal punto di vista delle funzioni metallurgiche che può assolvere. Caratteristica peculiare dell'ASEA-SKLB è la contemporanea presenza di due sistemi per l'agitazione del bagno: stirring ad induzione elettromagnetica e stirring con gas inerte (argon). Il bagno viene agitato principalmente per accelerare l'omogeneizzazione e favorire al massimo le reazioni tra le superfici

**Romina Ceccolini, Luigi Torre,
Andrea Di Schino**

Università degli Studi di Perugia

Umberto Martini

Centro Sviluppo Materiali SpA

**Stefano Neri, Simone Rinaldi,
Sabrina Mengaroni**

Acciai Speciali Terni SpA

Electric arc furnace

(bagno-scoria) e per la rimozione di inclusioni non metalliche. In questo lavoro sono stati prelevati dei campioni in fase di affinazione per analizzare il panorama inclusionale in questa fase del processo. Si è, quindi, effettuata la verifica della capacità captante della scoria in riferimento alla tipologia di inclusioni riscontrata nei campioni stessi.

A tale scopo, l'utilizzo di modelli termodinamici è un metodo utile per effettuare una valutazione della capacità di una scoria di assorbire le inclusioni da un punto di vista chimico.

Per effettuare i calcoli termodinamici, si considera come dato di input la composizione della scoria in termini di concentrazione dei suoi principali ossidi costituenti, CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, MnO, FeO, tralasciando invece gli ossidi in tracce (Cr₂O₃ e TiO₂) dato che la rilevanza di questi ultimi sulle proprietà della scoria è ritenuta trascurabile. In questo lavoro è stato utilizzato nello specifico Thermo-Calc [1].

Altro aspetto da considerare riguarda la capacità di cattura delle inclusioni da parte della scoria da un punto di vista fisico. Questo aspetto consiste (in modo semplificato) nel passaggio delle fasi ossido che costituiscono le inclusioni dalla fase metallica liquida ove sono disperse alla massa di scoria. In questo caso, si possono fare delle considerazioni tenendo conto di proprietà fisiche della scoria quali viscosità e tensione superficiale.

La temperatura di riferimento considerata è 1650°C, tipicamente quella raggiunta prima della fase di vuoto.

La valutazione è stata fatta per due differenti tipi di calmaggio, Al-killed e Si-killed. Per ciascuno di questi sistemi l'approccio è riassumibile come segue:

- approccio termodinamico: considerando le fasi solide e liquide presenti nel tipico range operativo, vengono valutate la capacità desolforante della scoria e la sua capacità di assorbimento delle inclusioni dal punto di vista dell'affinità chimica;
- approccio chimico-fisico: viene valutata la capacità di cattura delle inclusioni da parte della scoria sulla base delle sue proprietà fisiche di viscosità e tensione superficiale utilizzando un metodo messo a punto dal CSM che permette di calcolare un indice di cattura delle inclusioni.

ACCIAI Al-KILLED

In una prima fase, la composizione della scoria ASEA ottenuta dall'analisi chimica di campioni di scoria prelevati durante le operazioni di affinazione, viene utilizzata come input per i calcoli termodinamici. Un aspetto da considerare a tal proposito è la presenza di fluorina (CaF₂) che viene usata per aumentare la fluidità della scoria. Nei calcoli termodinamici, la fluorina non viene considerata e ciò comporta la necessità di una correzione della composizione scoria ottenuta dall'analisi chimica. Pertanto, nei calcoli si considera una composizione scoria in cui il CaO equivalente al quantitativo di fluorina presente viene sottratto al CaO totale, quest'ultimo ottenuto dall'analisi chimica del campione di scoria stessa. Il quantitativo di fluorina utilizzato è stimabile al 3.6% considerando un quantitativo di scoria di 2500 kg. Dai calcoli termodinamici fatti con la composizione scoria così ottenuta, risulta che un 10% circa della massa totale del sistema scoria si separa come fasi solide di CaO (Fig.1- A) e MgO (Fig.1- B).

```
SLAG#1          Status ENTERED          Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.4119E+00, Mass 8.4933E+01          Mass fractions:
CAO  5.96536E-01  SI02  1.34223E-01  FEO  5.88696E-03  O  1.17739E-11
AL2O3 1.88383E-01  MGO  7.14388E-02  MNO  3.53218E-03

CAO#1          Status ENTERED          Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.3078E-01, Mass 7.3341E+00          Mass fractions:
CAO  1.00000E+00  FEO  0.00000E+00  O  0.00000E+00  SI02  0.00000E+00
AL2O3 0.00000E+00  MNO  0.00000E+00  MGO  0.00000E+00

MGO#1          Status ENTERED          Driving force 0.0000E+00
Number of moles 9.7569E-02, Mass 3.9325E+00          Mass fractions:
MGO  1.00000E+00  FEO  0.00000E+00  CAO  0.00000E+00  SI02  0.00000E+00
AL2O3 0.00000E+00  MNO  0.00000E+00  O  0.00000E+00
```

Fig. 1 - Output della simulazione al ThermoCalc per acciai calmati all'alluminio.
Masses of phases present at equilibrium calculated with Thermocalc (slag system in Al-killed steel case).

La separazione di CaO solido si spiega con l'utilizzo di un quantitativo eccessivo di tale specie nella formazione della scoria. La separazione di MgO solido si spiega con un arricchimento di tale specie nella scoria sino al raggiungimento della saturazione; tale arricchimento è dovuto all'usura dei refrattari base MgO. L'uso della fluorina permette di ovviare al problema dell'eccesso di CaO, mantenendo quindi la scoria con condizioni di fluidità accettabile. Esso costituisce tuttavia un problema perché contribuisce ad aumentare l'usura dei refrattari. In una seconda fase, i calcoli termodinamici vengono utilizzati per definire una composizione obiettivo ideale della scoria. Tale scoria ideale deve avere una elevata attività chimica della CaO (almeno superiore a 0.85),

in modo da assicurare una buona capacità desolforante della scoria stessa senza arrivare alle condizioni di saturazione della CaO. Tale situazione porta al vantaggio di usare un quantitativo più limitato di fluorina con ovvi vantaggi sia dal punto di vista economico che ambientale. La Fig. 2 riporta il range di composizione ottenuto per la scoria obiettivo tramite calcoli effettuati tenendo conto di quanto detto sopra. Sul lato destro della figura sono anche riportati i risultati relativi alle inclusioni attese per il tipico acciaio Al-killed prodotto in ASEA-TR. Tali composizioni sono calcolate a partire dalla composizione acciaio e dal valore misurato di ossigeno alla temperatura operativa di riferimento.

Forno elettrico ad arco

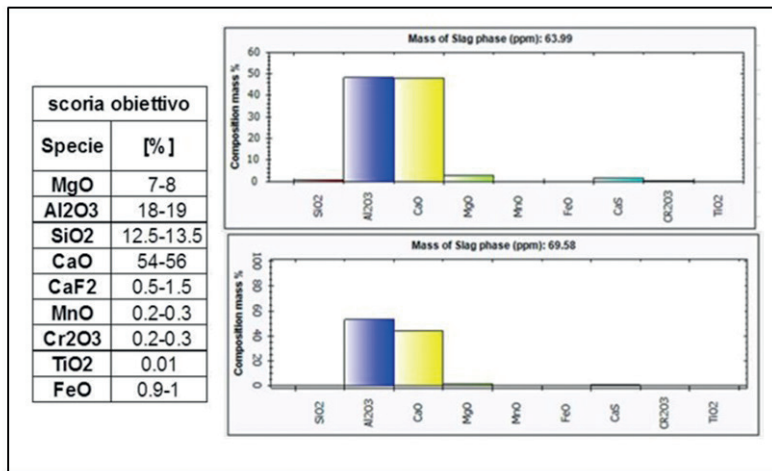


Fig. 2 - Composizione scoria obiettivo (a sinistra) ottenuta da calcoli termodinamici (utilizzando Thermo-Calc). Composizione e massa inclusioni in acciaio Al-killed calcolate tramite software sviluppato da CSM utilizzando un "core termodinamico" basato su Thermo-Calc.

Composition aim slag (left) obtained from thermodynamic calculations (using ThermoCalc). Composition and mass inclusions in Al-killed steel computed using software developed by CSM utilizing a "thermodynamic core" based on Thermo-Calc.

La Fig. 3 mostra per confronto una tipica inclusione trovata tramite analisi microscopica, a conferma del buon accordo tra i valori calcolati ed i risultati reali.

Con la scoria obiettivo, ci si aspetta una diminuzione della necessità del quantitativo di fluorina da utilizzare, verso un dimezzamento rispetto al quantitativo attuale.

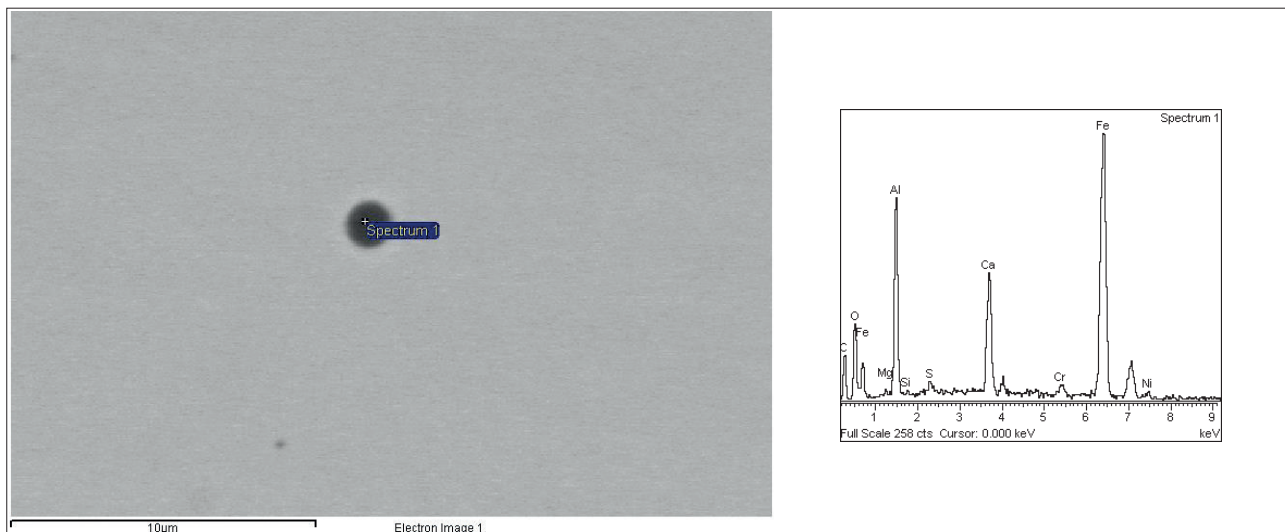


Fig. 3 - Inclusione tipica della fase di affinazione (calcio-alluminati).
Typical inclusion of refining phase (calcium aluminate).

Una volta stabilita la composizione chimica ideale per la scoria obiettivo, si è passati alla valutazione teorica della sua capacità captante per le inclusioni.

È noto da esperienze impiantistiche che una scoria con una buona capacità captante ha una consistenza che può essere definita come "cremosa" [2].

L'indice di basicità IB_5 può essere utilizzato per una valutazione a priori della cremosità di una scoria:

$$(1) \quad IB_5 = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%CaF_2 + (\%FeO + \%MnO)}$$

È comune aggiungere anche FeO e MnO ai componenti acidi nel rapporto IB_5 , a condizione che la loro somma (FeO + MnO) sia inferiore al 5%.

Electric arc furnace

Quindi la scoria obiettivo ha un IB_5 di $1.8 \div 1.9$; tale valore rientra nel range ottimale di cremosità per una scoria tipo alluminocalcica con basso quantitativo di fluorina.

Un ulteriore metodo è stato utilizzato per stimare la capacità captante della scoria. Tale metodo è stato messo a punto dal CSM nell'ambito di progetti per clienti industriali (confidenziali). In pratica, a partire da approcci descritti in letteratura [3-6], il CSM ha costruito un sistema di calcolo per arrivare alla definizione di un indice che è poi stato verificato sperimentalmente. Tale indice (definito come "di cattura delle inclusioni") viene calcolato

tenendo conto della viscosità e tensione superficiale della scoria e di opportuni coefficienti di correzione.

Confronti tra questo indice calcolato ed un corrispondente indice sperimentale (ottenuto con prove di laboratorio) hanno permesso di accertare un range ottimale (praticamente realizzabile) per l'indice calcolato tra 50-70% su di una scala di 100% ove quest'ultimo valore rappresenta la capacità captante assoluta. Come si può notare dalla Fig.4, l'indice di cattura delle inclusioni per la scoria obiettivo si posiziona nella zona medio/alta (vedere punto rosso) del range ottimale.

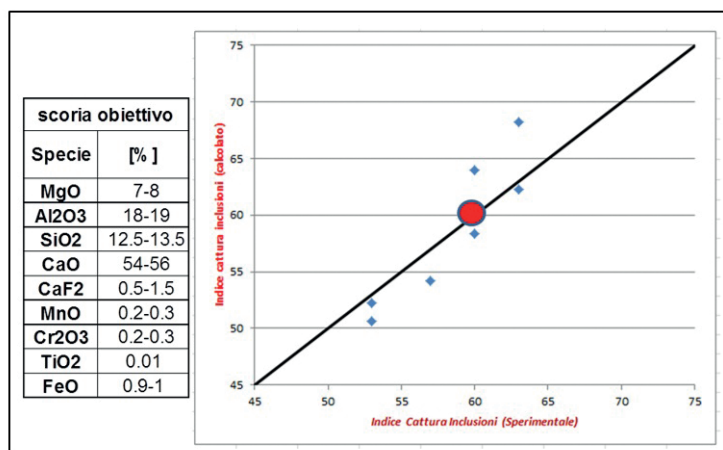


Fig. 4 - Rappresentazione dell'indice di cattura delle inclusioni per la scoria obiettivo (Al-killed).
Representation of inclusions capture index for the aim slag (Al-killed).

ACCIAI SI-KILLED

Un approccio analogo a quanto esposto sopra, è stato condotto per il caso degli acciai calmati al silicio. Alla temperatura tipica

pre-vuoto (1650°C) la scoria presenta anche in questo caso un eccesso di fasi solide. La presenza di Ca-Silicato (Fig.5 - A), è spiegabile con un eccesso di CaO.

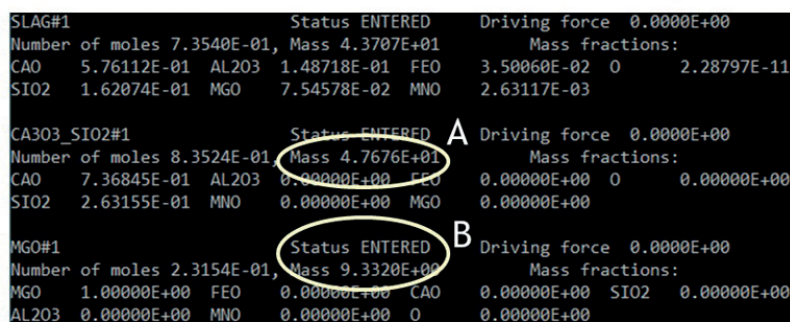


Fig. 5 - Output della simulazione al ThermoCalc per acciai calmati al silicio.
Output of ThermoCalc simulation for silicon killed steels.

Anche per gli acciai calmati al silicio viene impiegata fluorina per fluidificare la scoria.

Il quantitativo di CaF_2 utilizzato è stimabile al $6 \div 7\%$ considerando un quantitativo di scoria di 2500 kg.

Analogamente agli acciai Al-killed, i calcoli sono stati fatti considerando una composizione della scoria in cui il CaO equivalente della fluorina presente è sottratto al CaO totale.

Svolgendo delle considerazioni sui risultati dei calcoli termodina-

mici, la situazione è analoga al caso degli acciai calmati all'alluminio: in fase di affinazione viene utilizzato un eccesso di CaO, che rende necessario l'utilizzo di maggiori quantità di CaF_2 per mantenere la scoria più liquida causando una maggiore usura dei refrattari (eccesso di MgO nella scoria). Pertanto il minor impiego di fluorina avrebbe un duplice vantaggio:

- economico (minor usura dei refrattari);
- ambientale (effetti fitotossici dei fluoruri).

Forno elettrico ad arco

I calcoli termodinamici sono stati fatti con l'obiettivo di mantenere l'attività di CaO sufficientemente alta ma tale da evitare la formazione della fase Ca-Silicato (la formazione di tale fase avviene a 1650°C per una attività chimica di CaO di circa 0.6). Quest'ultima situazione condurrebbe ad una scoria con tendenza

alla formazione di fasi solide separate e ad una conseguente necessità di utilizzo di maggiori quantitativi di fluorina.

La scoria proposta è adeguata per l'assorbimento delle inclusioni tipiche da un punto di vista della affinità chimica (Fig.6,7).

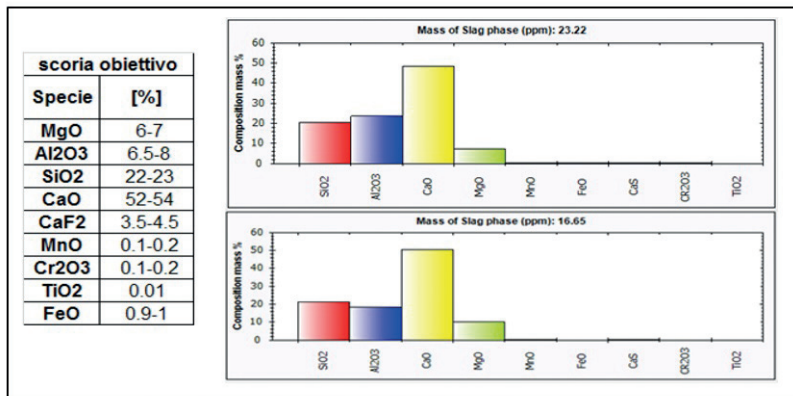


Fig. 6 - Composizione scoria obiettivo (a sinistra) ottenuta da calcoli termodinamici (utilizzando Thermo-Calc).

Composizione e massa inclusioni in acciaio Si-killed calcolate tramite software sviluppato da CSM utilizzando un "core termodinamico" basato su Thermo-Calc.

Slag aim composition (left) obtained from thermodynamic calculations (using Thermo-Calc). Composition and mass inclusions in Al-killed steels calculated using software developed by CSM employing a "thermodynamic core" based on Thermo-Calc.

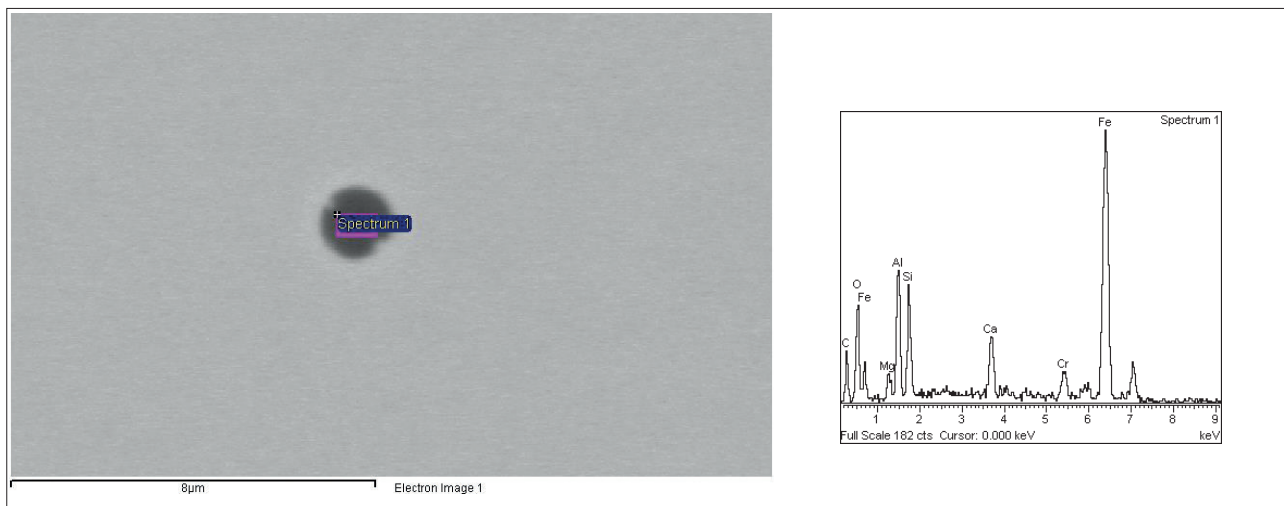


Fig. 7 - Inclusione tipica della fase di affinazione (calcio-silicati).
Typical inclusion on the refining phase (calcium-silicate).

Come si può vedere nella Fig.8, l'indice di cattura delle inclusioni della scoria obiettivo calcolato a 1650°C tenendo conto della viscosità e della tensione superficiale attese per la fase liquida si posiziona nella zona medio/bassa del range ottimale. Tuttavia, questa situazione è da ritenersi perfettamente normale per

una scoria tipo silicato-calcica, per cui la scoria stessa può essere ritenuta come adeguata. Tale aspetto viene anche confermato dal valore di IB_5 di $1.6 \div 1.7$ calcolato per la scoria obiettivo. In questo caso infatti, il valore minimo raccomandato è di 1.5.

Electric arc furnace

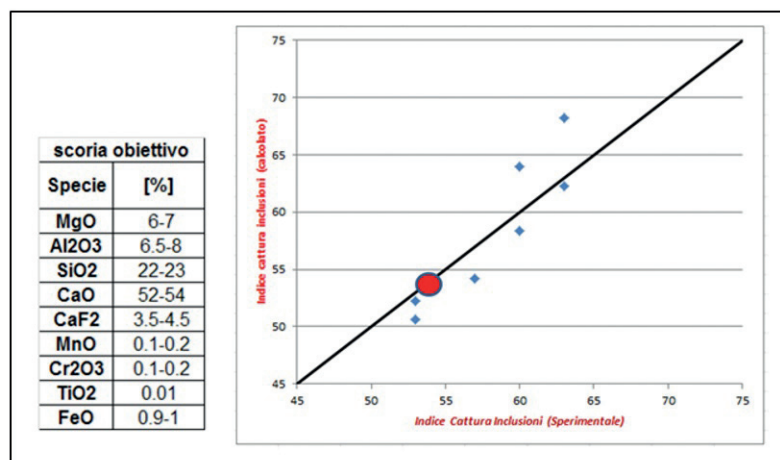


Fig. 8 - Rappresentazione dell'indice di cattura delle inclusioni per la scoria obiettivo (Si-killed).
Representation of inclusions capture index for the aim slag (Si-killed).

CONCLUSIONI

In questo lavoro, le caratteristiche della scoria di siviera di ASEA-TR sono state analizzate criticamente mediante un approccio sinergico di tipo teorico/sperimentale. La valutazione è stata condotta per due diversi tipi di calmaggio, Al-killed e Si-killed. Uno studio termodinamico ha permesso di valutare un possibile miglioramento della composizione scoria rispetto a quello attuale ai fini della riduzione del quantitativo di fluorina da utilizzare pur mantenendo adeguate caratteristiche della scoria stessa in termini di fluidità e capacità desolforante. Ciò ha consentito di definire una composizione obiettivo ideale per ciascun tipo di calmaggio.

L'applicazione di modelli teorico/sperimentali precedentemente messi a punto dal CSM per la valutazione della capacità della scoria di captare le inclusioni di processo, ha permesso la verifica della adeguatezza della composizione obiettivo anche per tale finalità. Sulla base delle considerazioni di cui sopra, si può assumere che la composizione obiettivo formulata per ciascun tipo di calmaggio consenta di ottenere dei benefici sia in termini economici che ambientali a causa del minore impiego di fluorina pur garantendo delle adeguate caratteristiche di processo.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Thermo-Calc Software - <http://www.thermocalc.com/>
- [2] K. BATHY, V. MATH, Optimization of Steel Production: Ladle Furnace Slag and Caster Productivity, Department of Mechanical Engineering McGill University Montreal, Canada (December 2012).
- [3] L. ZHANG, W. PLUSCHKELL, Nucleation And Growth Of Alumina Inclusions During Steel Deoxidation, 85th Steelmaking Conference, Mar.10-13, (2002), Nashville, TN, Vol.85, ISS, Warrendale, PA, pp463-476.
- [4] L. ZHANG, B. THOMAS, Inclusions In Continuous Casting Of Steel, XXIV National Steelmaking Symposium, Morelia, Mich, Mexico, 26-28, (Nov.2003), pp. 138-183.
- [5] A. CRAMB, Inclusion Formation During Foundry Processing - Funded by Department of Energy and the American Foundrymen's Society
<http://neon.mems.cmu.edu/afs/afs2/window2.html>
- [6] V. GRIGORYAN, L. BELYANCHIKOV, A. STOMAKHIN, Theoretical principles of electric steelmaking, MIR Publishers, Moscow.

Steel cleanliness: process optimization by slag control

KEYWORDS: LADLE TREATMENT - CLEAN STEEL - SLAG - INCLUSIONS - COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS - REFINING

Inclusions, when not properly controlled, are harmful to the mechanical properties of every kind of steel produced. Slag is one of the resources available to carry out this control.

In steelmaking, it is generally understood that inclusions are naturally absorbed by slag when flotation is sufficient. However, separation and dissolution may define the inclusion absorption capacity of slag.

In this study an evaluation of the slag optimization has been done by means of an integrated approach involving both experimental data and theoretical calculations.

The theoretical approach concerns both the use of thermodynamic calculations and of physical models. All the activities are aimed at the optimization of the slag composition. In particular, by means of a "tailoring" of CaO and CaF₂ concentrations in the slag it is possible to achieve good results in terms of inclusions capture and environmental benefits, too. These lasts, in particular, are directly related to the decrease of fluorine to be used.