

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS EM AÇO RESSULFURADO ACALMADO AO ALUMÍNIO¹

Júlia Beltrami²
 Júlio César Bonin Kirichenco³
 Wagner Viana Bielefeldt⁴
 Antônio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

Com o mercado cada vez mais exigente, as empresas siderúrgicas não têm medido esforços para aumentar a qualidade final dos aços produzidos. O conceito de qualidade está intimamente ligado com o teor de inclusões não-metálicas e com as características físicas dessas. O estudo da formação de inclusões não-metálicas em aço resulfurado acalmado ao alumínio SAE 1117 consistiu de ensaios laboratoriais e simulação termodinâmica, a fim de verificar se há semelhança entre os resultados experimentais e a ferramenta computacional. Os ensaios foram feitos em forno elétrico resistivo, durante os quais foram retiradas amostras posteriormente analisadas quimicamente via MEV/EDS, obtendo-se o perfil inclusionário do aço. As simulações foram realizadas no software *FactSage*, nas mesmas condições dos experimentos. Verificou-se que os dois métodos apresentaram composições químicas das inclusões semelhantes, o que permite a utilização da técnica de simulação termodinâmica para prever o perfil inclusionário de diferentes aços.

Palavras-chave: Inclusões; Simulação termodinâmica; *FactSage*; SAE 1117.

STUDY OF FORMATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN ALUMINUM-KILLED RESULFURIZED STEEL

Abstract

With the increasingly demanding market, steel companies have not measured efforts to increase the final quality of the steel produced. The concept of quality is closely related to the amount of non-metallic inclusions and their physical characteristics. This study of formation of non-metallic inclusions in aluminum-killed resulfurized SAE 1117 steel consisted of laboratory experiments and computational thermodynamic simulations, in order to determine whether there are similarities between the experimental results and the computational tool. The tests were carried out on resistive electric furnace, during which samples were taken. The samples were then chemically analyzed by SEM/EDX, and the composition and morphology of steel inclusions were determined. The computational thermodynamic simulations were performed on the software *FactSage* under the same conditions of the experiments. The two methods presented as results similar chemical compositions of inclusions. That allows the use of the computational simulation technique to predict the thermodynamic inclusions' profile of different steels.

Keywords: Inclusions; Computational thermodynamics; *FactSage*; SAE 1117.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduanda em Engenharia Metalúrgica – Laboratório de Siderurgia, UFRGS.

³ Engenheiro Metalúrgico – Laboratório de Siderurgia, UFRGS.

⁴ Doutor em Engenharia Metalúrgica – Laboratório de Siderurgia, UFRGS.

⁵ Prof Dr-Ing.- Departamento de Metalurgia, UFRGS.



1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma exigência crescente, principalmente na indústria automotiva, por aços de alta qualidade. O conceito de qualidade em aços está diretamente relacionado com a quantidade de inclusões não-metálicas no produto final, bem como seu tamanho, composição e morfologia. Comumente formadas por óxidos e sulfetos, inclusões não-metálicas podem prejudicar propriedades mecânicas do material. A ductilidade e a vida em fadiga, por exemplo, são altamente afetadas por inclusões.^(1,2)

As empresas têm investido em melhorias de processo a fim de diminuir o número de inclusões óxidas no aço produzido. Um método largamente utilizado é a desoxidação com alumínio no refino secundário. Este processo gera, no entanto, partículas sólidas de alumina (Al_2O_3). Devido ao pequeno tamanho, parte delas pode não ser eliminada pela escória. Permanecendo no banho, elas podem causar, posteriormente, o entupimento das válvulas do distribuidor de lingotamento contínuo, um grave problema para a produtividade da aciaria.^(3,4) A alternativa empregada com sucesso em aços desoxidados com alumínio é a modificação das inclusões de alumina através de tratamento com cálcio. Ligando-se ao cálcio para formar cálcio-aluminatos, as inclusões passam de sólidas a líquidas ou parcialmente sólidas, melhorando a lingotabilidade do aço líquido, além de se tornarem mais favoráveis aos processos de conformação mecânica.^(5,6)

Aços com alto teor de enxofre, chamados aços resulfurados, possuem a propriedade de usinabilidade melhorada. Um dos fatores metalúrgicos que influenciam a usinabilidade no aço é a presença controlada de inclusões de sulfeto de manganês (MnS). Elas favorecem a usinabilidade porque causam a formação de um cavaco quebradiço e atuam como lubrificante, exigindo menos da máquina-ferramenta e melhorando o acabamento da peça.^(7,8) Aços resulfurados apresentam um desafio extra ao tratamento com cálcio. O cálcio tem grande afinidade pelo enxofre, e se adicionado em excesso forma inclusões sólidas de sulfeto de cálcio (CaS), que também causam entupimento das válvulas. Por outro lado, se a quantidade adicionada for baixa, nem todas as inclusões de alumina são transformadas. Existe, assim, para os aços resulfurados, um teor ótimo de cálcio que impede a obstrução das válvulas.^(5,6)

Portanto, apesar de ser um método amplamente conhecido e utilizado industrialmente, o tratamento com cálcio pode ser otimizado de acordo com as diferentes composições químicas dos aços. Utilizar modelos empíricos para estudar os diferentes casos, porém, pode ser demorado e ter um custo elevado. Além disso, os modelos empíricos na maioria das vezes são simplificados, não levando em conta parâmetros importantes para o caso real. Isso é especialmente verdade em processos de aciaria, que envolvem reações químicas a altas temperaturas e sistemas com muitos componentes e fases.⁽⁶⁻⁸⁾

Essas condições favoreceram, juntamente com a rápida evolução da computação, o desenvolvimento de vários programas capazes de realizar cálculos termodinâmicos complexos.⁽⁹⁾ Utilizando modelos matemáticos apurados e bancos de dados cada vez mais completos, os softwares têm conquistado espaço na pesquisa e entendimento de processos metalúrgicos, economizando tempo e custos. Softwares podem, no entanto, apresentar respostas erradas se mal operados (é muito importante a seleção de modelo matemático e banco de dados corretos).^(10,11)

Este trabalho teve os objetivos de: 1) obter o perfil inclusionário do aço SAE 1117 acalmado ao alumínio e; 2) comparar os resultados obtidos via simulação

termodinâmica com resultados experimentais, a fim de avaliar e consolidar uma ferramenta confiável capaz de prever o perfil inclusionário do aço em questão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia foi baseada em estudos realizados anteriormente por Bielefeldt, Marcon e Vilela.⁽¹²⁾ A qualidade de aço escolhido para o estudo foi a SAE 1117, aço resulfurado, de usinagem fácil, usado para construção mecânica. A tabela 1 apresenta a composição química do SAE 1117:

Tabela 1 – Composição química do aço SAE 1117 em % em massa⁽¹³⁾

C	Mn	P máx	S
0,14 – 0,20	1,00 – 1,30	0,040	0,08 – 0,13

2.1 Ensaios em Laboratório

Os ensaios em laboratório foram realizados a fim de se obter o perfil das inclusões formadas como função da composição química do aço, e poder comparar resultados experimentais com os resultados da simulação termodinâmica. As condições utilizadas foram escolhidas para se aproximarem das condições reais de aciaria.

A fusão da carga foi realizada em Forno Elétrico resistivo em atmosfera inerte de Argônio. Foi utilizado um cadinho de Al_2O_3 (99,7% de pureza) com um volume de 1l. Para a carga, utilizou-se ferro de alta pureza e ligas (manganês, silício, enxofre e grafite). Não foi utilizada escória nos experimentos.

A taxa de aquecimento foi de 5°C/min até se atingir a temperatura desejada, que permanecia constante 1 h. Durante esse tempo, se adicionou em primeiro lugar alumínio, para reproduzir a desoxidação, e depois CaSi, para reproduzir o tratamento com cálcio. Iniciou-se então a retirada de amostras, uma a cada 2 minutos, em um total de seis por ensaio, para posterior análise de inclusões no Microscópio Eletrônico de Varredura com sistema para microanálise química (MEV/EDS). Foram utilizados amostradores de quartzo na forma de pinos. Após o patamar de temperatura constante, o forno foi desligado.

Foram realizados seis ensaios com pequenas modificações de composição química entre eles. Neste trabalho, serão analisados dois ensaios, chamados J4 e J6. A massa utilizada em cada ensaio foi de 1 kg. O ensaio J4 atingiu a temperatura de 1.560°C e o J6 atingiu temperatura de 1.600°C.

A análise química do aço remanescente no cadinho foi feita por Espectrometria de Emissão Óptica, a fim de se verificar se a composição está de acordo com a do aço SAE 1117, além de análise de oxigênio total, realizada no Determinador Simultâneo de Nitrogênio e Oxigênio, marca LECO modelo 436. Os pinos retirados durante o ensaio passaram por processo metalográfico convencional (lixamento e polimento) e depois foram analisadas por MEV/EDS (Elétrons Retroespalhados), marca JEOL modelo 5.800, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. O processo consistiu em localizar inclusões, verificar sua morfologia e composição química. Os resultados de composição química utilizados foram os de porcentagem elementar em massa, que foram convertidos para os óxidos mais estáveis. Nestes cálculos, o ferro foi desconsiderado.

2.2 Simulação Termodinâmica

A simulação termodinâmica computacional foi realizada no software comercial *FactSage*, versão 6.2. O programa contém diferentes módulos que permitem ao usuário acessar e modificar bancos de dados, realizar diversos cálculos termoquímicos complexos, além de gerar gráficos e diagramas de fases. Por sua versatilidade e facilidade de uso, já é utilizado em mais de 400 universidades, companhias industriais e laboratórios governamentais em todo o mundo. O programa possui dois tipos de bancos de dados termoquímicos:⁽¹⁴⁻¹⁶⁾

- banco de dados de substâncias puras; e
- banco de dados de soluções reais.

O *FactSage* possui 14 diferentes modelos de soluções reais. Nas simulações realizadas neste estudo foram utilizados dois bancos de dados:

- FSstel-FeLIQU – Ferro líquido, baseado no modelo associado, descrito por Jung et. al.,⁽¹⁷⁾
- FToxid-SLAGA – Para a simulação das inclusões, que utiliza o modelo quase-químico modificado, proposto por Pelton e descrito em ⁽¹⁸⁾ entre outros trabalhos.

O módulo do software utilizado para a simulação foi o *Equilib*, o módulo de minimização da energia livre de Gibbs. Os passos principais para a realização de uma simulação são:

- a definição dos reagentes e suas quantidades. Os dados de entrada foram os resultados da análise por Espectrometria de Emissão Óptica e Determinador Simultâneo de Nitrogênio e Oxigênio do aço experimental.
- a definição das condições finais de temperatura e pressão. Para a temperatura escolheu-se 1.560°C (J4) e 1.600°C (J6) e pressão de 1atm (as mesmas condições dos ensaios).

3 RESULTADOS

3.1 Ensaios Laboratoriais

3.1.1 Análise do aço

Os resultados da análise química do aço ensaiado remanescente no cadinho encontram-se nas Tabelas 2 e 3. São apresentados a média e desvio-padrão de 6 pontos de análise.

Tabela 2 – Composição química do aço do ensaio J4 em % massa

J4	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Ca*	O _{total} *	N*
Média	0,123	0,137	1,058	0,012	0,139	0,050	0,020	0,010	0,041	28,0	43,5	6,0
Desvio	0,005	0,015	0,008	0,001	0,006	0,000	0,000	0,000	0,021	18,0	4,5	2,7

*Al, Ca e O_{total} em ppm.

Tabela 3 – Composição química do aço do ensaio J6 em % massa

J4	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Ca*	O _{total} *	N*
Média	0,100	0,157	1,012	0,011	0,133	0,050	0,030	0,004	0,017	4,7	21,0	3,5
Desvio	0,002	0,001	0,008	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,001	0,8	5,9	0,6

*Al, Ca e O_{total} em ppm.

3.1.2 Análise química das inclusões – MEV/EDS

A análise química pontual das inclusões está apresentada nas Figuras 1 e 2. A análise é feita de forma elementar e depois convertida em óxidos. Foram analisadas 40 inclusões no ensaio J4 e 30 inclusões no ensaio J6. Nas Figuras 1 e 2, estão representados os percentuais para cada pino (amostra) retirado durante o ensaio. Foram analisados três pinos do ensaio J4 e 2 do ensaio J6 porque as outras amostras tiveram problemas de preenchimento, ficando ocas e impedindo a análise. Nos ensaios não foram encontradas inclusões de CaS.

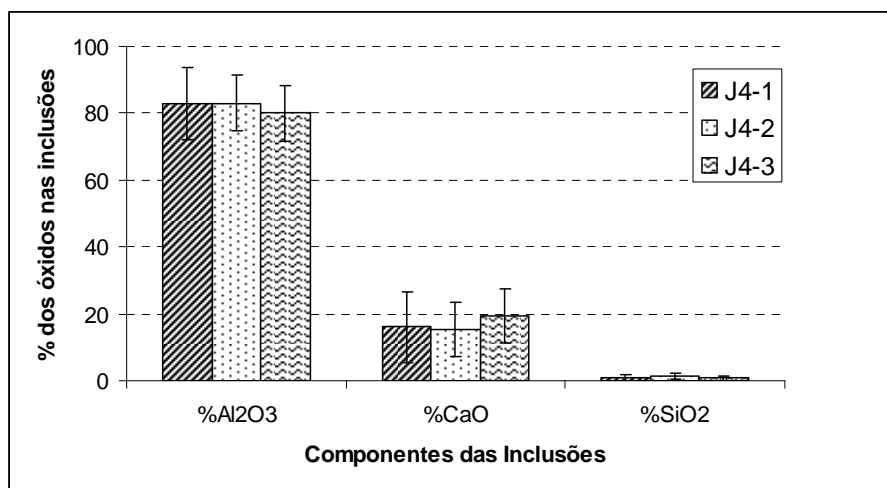


Figura 1 – Composição química das inclusões do ensaio J4, % em massa.

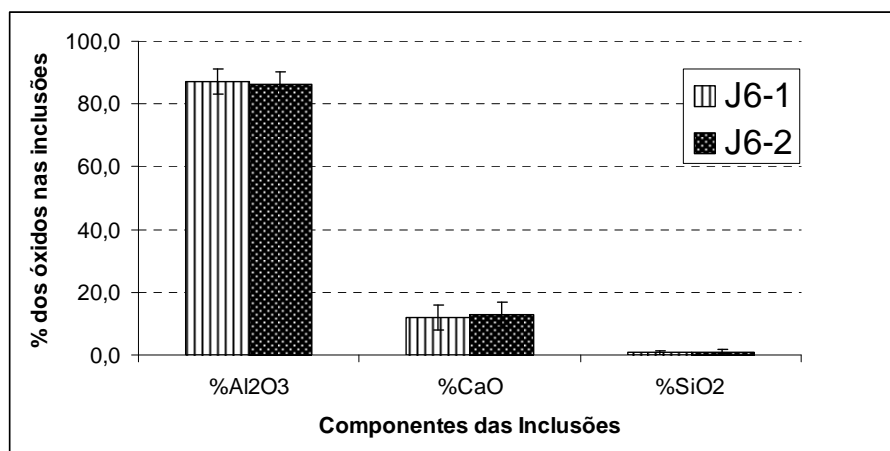


Figura 2 – Composição química das inclusões do ensaio J6, % em massa.

3.1.3 Análise morfológica das inclusões – MEV/EDS

As imagens obtidas através do MEV mostram que as inclusões formadas são pequenas (o tamanho médio ficou em 0,8 µm para o ensaio J4 e 1,08 µm para o J6) e têm forma globular. A Figura 3 mostra duas das inclusões analisadas.

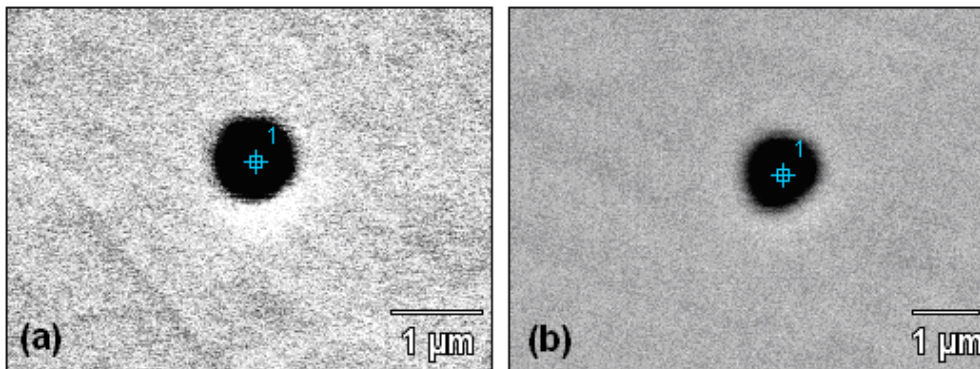


Figura 3 – Inclusões analisadas por MEV/EDS (Elétrons Retroespalhados). a) ensaio J4 b) ensaio J6.

3.2 Simulações Termodinâmicas

Os resultados das duas simulações termodinâmicas realizadas (J4S e J6S) estão mostrados na Tabela 4. Os resultados da simulação estão expressos na forma apresentada pelo banco de dados FToxid-SLAGA. Para determinar se as inclusões são formadas, por exemplo, por diferentes cálcio-aluminatos, um banco de dados que contenha essas espécies deve ser usado. Isso será tópico de futuros desenvolvimentos. Estudos nesse sentido já foram realizados pelos autores para outros aços.⁽¹⁹⁾

Tabela 4 – Resultados das simulações em % em massa

Simulação	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CaS
J4S	61,56	0,34	34,18	3,92
J6S	77,53	1,35	21,13	0,00

4 DISCUSSÃO

4.1 Análise Química do Aço

Os dois ensaios laboratoriais conseguiram atingir a faixa de composição do aço SAE 1117, tendo resultados semelhantes em todos os elementos padrão de análise. O ensaio J4 apresentou valores mais altos de alumínio e cálcio, e também apresentou desvio-padrão alto para estes dois elementos. O alto desvio-padrão indica que a composição do aço não está homogênea. O ensaio J6 não apresentou esse problema. A diferença de temperatura na qual foram conduzidos os dois ensaios (o ensaio J6 foi conduzido aproximadamente 50°C acima do J4) pode ser um fator que influenciou na homogeneidade dos aços. Outro fator pode ser alguma supersaturação de alumínio no ensaio J4 devido à convecção insuficiente de calor.

O ensaio J4 também apresentou maior teor de oxigênio total. Como o ensaio é conduzido em atmosfera inerte e oxigênio não é adicionado na composição do aço (na forma de Fe₂O₃, por exemplo), o oxigênio encontrado é provavelmente residual das ligas utilizadas na elaboração da carga. A presença do oxigênio é necessária para que existam inclusões de alumina que depois serão modificadas pelo cálcio.

4.2 Análise das Inclusões

A análise química mostrou que as inclusões encontradas foram modificadas pela injeção do cálcio e são formadas por cálcio-aluminatos com pequenas quantidades de sílica. A ausência de inclusões de CaS mostra que não foi injetado cálcio em excesso. Além disso, sua morfologia globular é um indício de que as

inclusões no banho eram líquidas, condição que no caso real não provocaria entupimento de válvulas. A composição de inclusões do ensaio J4 apresentou desvio-padrão alto, pelo mesmo motivo de não-homogeneidade citado anteriormente, enquanto o J6 apresentou pouca variação.

4.3 Ensaio Laboratorial x Simulação Termodinâmica

A comparação entre o ensaio J4 e a simulação J4S está apresentada na Figura 4. Houve uma diferença de aproximadamente 15% para a Al_2O_3 e CaO entre os resultados dos dois métodos. Ainda assim, a simulação aproximou-se da composição experimental, mesmo considerando o alto desvio-padrão dos resultados de MEV/EDS. Para se fazer uma avaliação mais segura da comparação, seria necessário que o ensaio J4 fosse homogêneo. Para a simulação J4S, o programa calculou também uma pequena quantidade de CaS , o que está de acordo com análise de MEV/EDS.

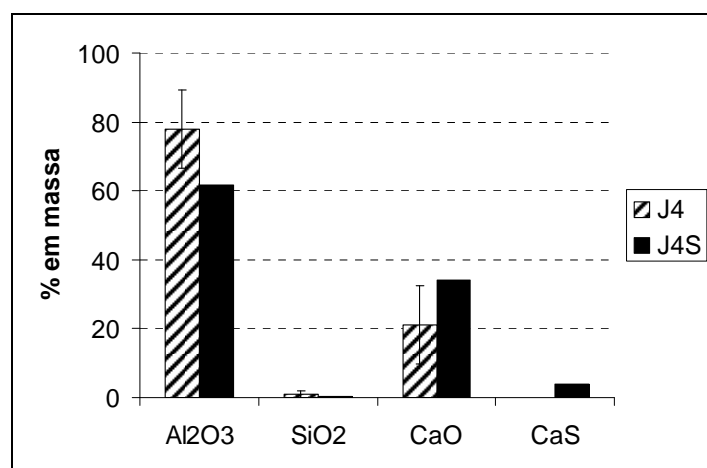


Figura 4 – Percentual em massa das inclusões para o ensaio J4 e resultados da simulação termodinâmica (J4S).

Já o ensaio J6 (Figura 5) apresentou maior concordância entre os resultados simulados e a composição experimental, com aproximadamente 10% de desvio dos valores experimentais para a Al_2O_3 e CaO . A baixa variação nos resultados de MEV/EDS permite que se faça uma avaliação mais precisa, e é possível afirmar que a ferramenta termodinâmica conseguiu prever satisfatoriamente (a partir da composição do aço, temperatura e pressão) a composição das inclusões que estariam presentes nesse aço. Na simulação J6S, a quantidade de CaS calculada ficou na faixa de $10^{-2}\%$, sendo desconsiderado na análise. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Bielefeldt et al, em outras variedades de aço, em estudos anteriores.^(12,19)

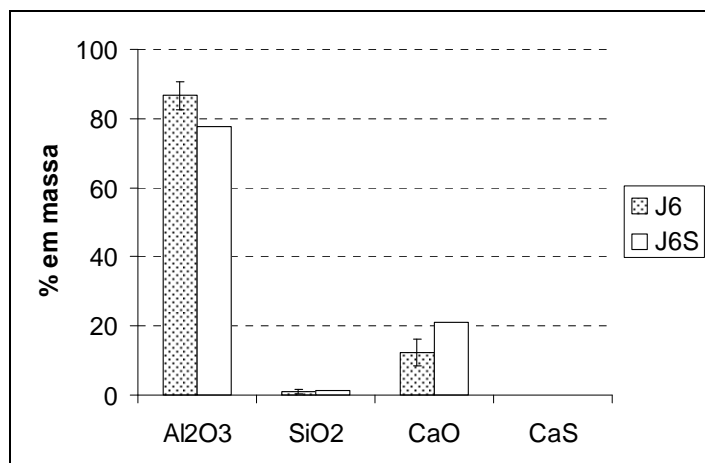


Figura 5 – Percentual em massa das inclusões para o ensaio J6 e resultados da simulação termodinâmica (J6S).

O aço do ensaio J4, apesar de apresentar mais alumínio em sua composição em comparação ao J6, apresentou menor teor de alumina em suas inclusões. Ele possui também mais cálcio, que reagiu causando uma maior modificação da alumina em cálcio-aluminatos. Comparando J4 e J6, é possível perceber a forte influência da adição de um teor maior de Ca na composição final das inclusões. Nas duas simulações realizadas, foram calculadas as quantidades de todos os outros óxidos e sulfetos, mas foram desconsiderados devido aos baixos valores.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho conseguiu reproduzir em escala laboratorial o aço SAE 1117, e mostrou-se eficaz para o estudo de inclusões não-metálicas. As inclusões analisadas por MEV/EDS são formadas por cálcio-aluminatos globulares, provando que a desoxidação e posterior tratamento com cálcio também foram reproduzidos com sucesso.

Para os ensaios avaliados, houve maior teor de Al₂O₃ nas inclusões do aço com menor teor de alumínio. No aço com maior teor de alumínio, que possui também maior teor de cálcio, este agiu modificando mais as inclusões, causando uma maior formação de CaO. Foi possível perceber a forte influência da adição de um teor maior de Ca na composição final das inclusões.

A ferramenta computacional *FactSage* conseguiu prever satisfatoriamente o perfil inclusionário do aço do ensaio J6, e aproximou-se do ensaio J4, mesmo este apresentando grande variação nos resultados de MEV/EDS. As diferenças entre os resultados experimentais e simulados do ensaio J4 mostram a necessidade de se obter um aço homogêneo para que possa ser feita uma comparação mais confiável.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (bolsa de mestrado de Júlio Kirichenco) e PIBIC-CNPq (bolsa de iniciação científica de Júlia Beltrami) e pelo apoio financeiro ao CNPq (edital Universal 14/2009).

REFERÊNCIAS

- 1 ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. *ISIJ International*, v. 43, p. 271-291, 2003.



- 2 ZHANG, L. Indirect Methods of Detecting and Evaluating Inclusions in Steel – A Review. *Journal of Iron and Steel Research*, vol.13, p. 1-8, 2006.
- 3 RACKERS, K. G.; THOMAS, B. G. Clogging in Continuous Casting Nozzles. *Steelmaking Conference*, 78. Proceedings... p. 723-734, 1995.
- 4 THOMAS, B. G; BAI, H. Tundish Nozzle Clogging – Application of Computational Models. *Process Technology Conference*, 18. Proceedings... p. 895-912, 2001.
- 5 DEO, B.; BOOM, R. *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy*. Prentice Hall International. p. 265-269, 1993.
- 6 TURKDOGAN, E. T. *Calcium Treatment Symposium. Calcium Treatment of Steel for Castability*. The Institute of Metals (now The Institute of Materials), London, 1988.
- 7 CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. São Paulo: ABM, 6ed, p.289-294, 1988.
- 8 BARRETOS, M; MACHADO, S.; EVANGELISTA, N; BAS, J. Influência das Inclusões nas Propriedades dos Aços de Construção Mecânica de Usinabilidade Melhorada. *Congresso Anual da ABM*, 55. Anais... p. 2133-2142, 2000.
- 9 COSTA E SILVA, A. L. V. Aplicações da Termodinâmica Computacional à Aciaria. *Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais*, 36. Anais... p 386-398, 2005.
- 10 KANG, Y.-B.; HAN, S. K.; ZHANG, J.; LEE, H.-G. Practical Application of Thermodynamics to Inclusions Engineering in Steel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, p. 219-225, 2005.
- 11 JUNG, I.-H. Overview of the Applications of Thermodynamic Databases to Steelmaking Processes. *Calphad*, v.34, p. 332-362, 2010.
- 12 BIELEFELDT, W. V. MARCON, L.; VILELA, A. C. F. Estudo Experimental do Tratamento de Inclusões com Cálcio em Escala Laboratorial. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 77-82, 2008.
- 13 *ASM Handbook. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. Vol. 1, 1990.
- 14 *FactSage*. www.factsage.com Acesso em Fevereiro/2011.
- 15 BALE, C. W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; MAHFOUD, R. B.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; PETERSEN, S. *FactSage Thermochemical Software and Databases*. *Calphad*, v. 26, No 2, p. 189-228, 2002.
- 16 BALE, C. W.; BÉLISLE, E; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; JUNG, I.-H.; KANG, Y.-B.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; ROBELIN, C.; PETERSEN, S. *FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments*. *Calphad*, v. 33, p. 295-311, 2009.
- 17 JUNG, IN-HO; DEGTEROV, S. A.; PELTON, A. D. A Thermodynamic Model for Desoxidation Equilibria in Steel. *Metallurgical and Materials Transaction B*, v. 35B, p. 493-507, 2004.
- 18 ERIKSSON, G.; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. *Metallurgical and Materials Transaction B*, vol. 24B, p. 807-816, 1993.
- 19 BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Computational Thermodynamic Study of Inclusions Formation in the Continuous Casting of SAE 8620 Steel. *Steel Research International*, v. 81, p. 1064-1069, 2010.