

ESTUDO DAS INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS NO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO DE UM AÇO API X65 SOUR SERVICE HTP

Diana Pérez Escobar¹
Cynthia Serra Batista Castro¹
Antonio Malynowsky²
Kenji Camey³
Ed Juarez Mendes Taiss⁴
Margareth Spangler Andrade⁵

Resumo

O presente trabalho estudou a formação de inclusões em um aço HTP (High Temperature Processing) API X65, sour service, submetido ao processo de injeção de Ca e lingotado continuamente com *soft reduction* dinâmico. Os resultados obtidos na placa foram comparados com uma amostra líquida retirada do distribuidor. A engenharia de inclusões foi respaldada pelo mapeamento com microscópio eletrônico de varredura e metodologia específica. Houve uma diferenciação no nível de limpeza (NL) e tipos de inclusões/partículas entre as amostras, sendo que as relações causa-efeito foram analisadas e discutidas. A maioria das inclusões e partículas detectadas não favorecem trincas induzidas por hidrogênio (HIC).

Palavras-chave: inclusões não-metálicas; aço HTP; distribuidor; lingotamento contínuo.

STUDY OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN THE PROCESS OF SOLIDIFICATION OF A STEEL API X65 SOUR SERVICE HTP

Abstract

This paper investigated the formation of inclusions in a steel HTP (High Temperature Processing) API X65, sour service, submitted to the Ca injection process and continuously cast with dynamic soft reduction. The results obtained on the slabs were compared with a liquid sample taken from the tundish. Inclusion engineering was supported by scanning electron microscope mapping and specific methodology. There was a difference in the clean steel level (NL) and types of inclusions / particles between the samples, and the cause-effect relationships were analyzed and discussed. Most inclusions and particles detected do not favor hydrogen-induced cracking (HIC).

Keywords: non-metallic inclusions; HTP steel; tundish; continuous casting.

¹ Doutora em Engenharia Metalúrgica, Pesquisadora em Tecnologia, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais, CIT SENAI FIEMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Doutor em Engenharia Metalúrgica, Gerente Técnico, GAB-OB-TAG - PESQUISA E DESENVOLVIMENTO, Chapas grossas, Gerdau Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.

³ Ph.D em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Gerente Técnico, GAB-OB-TAG - TECNOLOGIA AÇOS E GESTÃO, Chapas grossas, Gerdau Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.

⁴ Engenharia Metalúrgica, Consultor, Companhia Brasileira em Mineração e Metalurgia CBMM, Araxá, MG, Brasil.

⁵ Doutora em Ciências aplicadas, Professora, REDEMAT, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O estudo e a formação de inclusões e partículas em um aço HTP (High Temperature Processing) API X65, sour service, submetido ao processo de injeção de Ca e lingotado continuamente com *soft reduction* dinâmico foi o principal foco deste trabalho, no qual amostras de placa e distribuidor foram comparadas.

Os processos de precipitação de inclusões não metálicas em corridas injetadas com Ca, em aços acalmados ao Al e Si, já são bem conhecidos e discutidos, tendo sido feita de forma abrangente, uma revisão temática em dissertação [1].

Ao se fazer na Aciaria o tratamento de injeção com Ca existem dois objetivos bem definidos: evitar a formação de inclusões de Al_2O_3 e a precipitação de MnS, pois devido ao fato destes serem muito frágeis em relação a matriz, e formarem linhas de descontinuidades durante a laminação, as propriedades mecânicas do material serão deterioradas; com relação ao MnS, destaca-se este ser um sítio bastante favorável à formação de trinca induzida por H (HIC) do mesmo modo que o nitreto de Ti [2,3].

A dinâmica geral da precipitação de inclusões pode ser esquematizada conforme o modelo proposto por YE, JONSSON e LUND (1996) [1], onde a modificação das inclusões pelo tratamento com cálcio segue a seguinte sequência: $A \rightarrow CA_6 \rightarrow CA_2 \rightarrow CA \rightarrow CA_x$ (liq), onde $C = CaO$ e $A = Al_2O_3$. Quando a atividade de oxigênio em equilíbrio com CA_x fica muito baixo, começa a haver precipitação de uma camada de CaS sólido sobre CA_x . Neste processo de engenharia de inclusões, a presença de Al_2O_3 e MnS são bastante mitigadas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

No presente estudo, foi analisado um aço HTP API X65 desenvolvido pela Gerdau Ouro Branco. A composição química (em peso) deste aço é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço HTP API X65

C	Mn	Si	Nb	Al	N	Adições
0,050	0,701	0,201	0,070	0,033	0,0042	Cu, Ni, Ti, Cr

Para análise das inclusões na placa de aço com dimensões de 250 x 1800 x 6879 mm, foram utilizadas amostras longitudinais, retiradas a $\frac{1}{2}$ da largura e espessura da 5ª placa (e última), lingotada continuamente em dois veios, com tecnologia *soft reduction* dinâmico, sendo que as posições A e B correspondem respectivamente ao topo e a base da placa, conforme mostra esquematicamente a Fig. 1.

Para efeito de comparação, foi analisada uma amostra de aço líquido, retirada no distribuidor (Amostra D). As amostras foram lixadas e polidas até $1\mu m$ e as análises foram feitas sem ataque químico. No processo anterior, o aço líquido foi submetido a desgaseificação RH seguida de injeção de fio de Ca-Si na Aciaria de Ouro Branco.

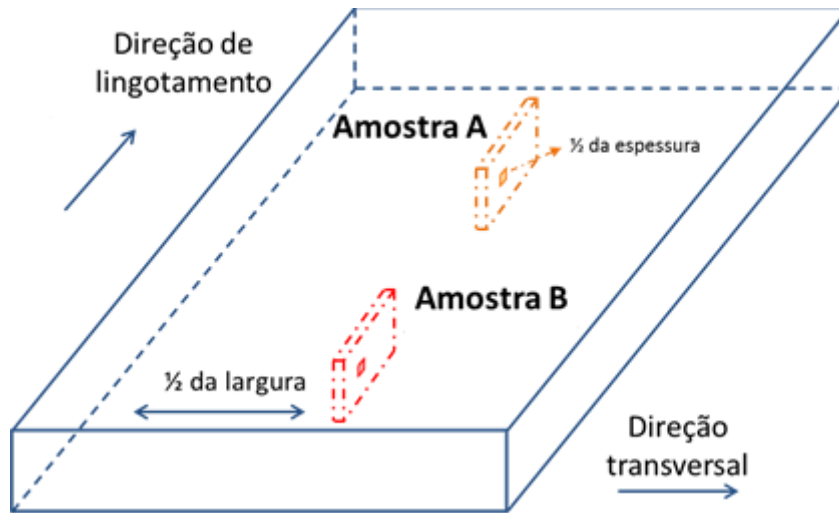


Figura 1. Esquema de retirada das amostras A e B.

As análises das partículas foram feitas no Microscópio eletrônico de varredura Modelo JEM 7100 FLV, marca JEOL, instalado no Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais (ISIMLE). Foi analisada uma área total de 36 mm² para todas as amostras visando analisar o maior número de partículas possíveis. O detector de EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) usado nas análises é da marca Oxford, modelo X-80. O software da Aztec (Oxford), instalado no ISIMLE, possui uma função de análise de partículas (Feature) que permite registrar todas as informações de cada partícula (tamanho, área, comprimento, etc.) e a sua composição química. A classificação foi feita de acordo com a metodologia descrita por Castro *et al.* [4], totalizando 6844 inclusões e partículas mapeadas nas amostras A, B e D.

2.2 Resultados

A Fig. 2 apresenta os resultados da visão geral das inclusões e partículas para as amostras A, B e D, indicando que o nível de limpeza (NL) destas foram 339, 327 e 309 ppm respectivamente.

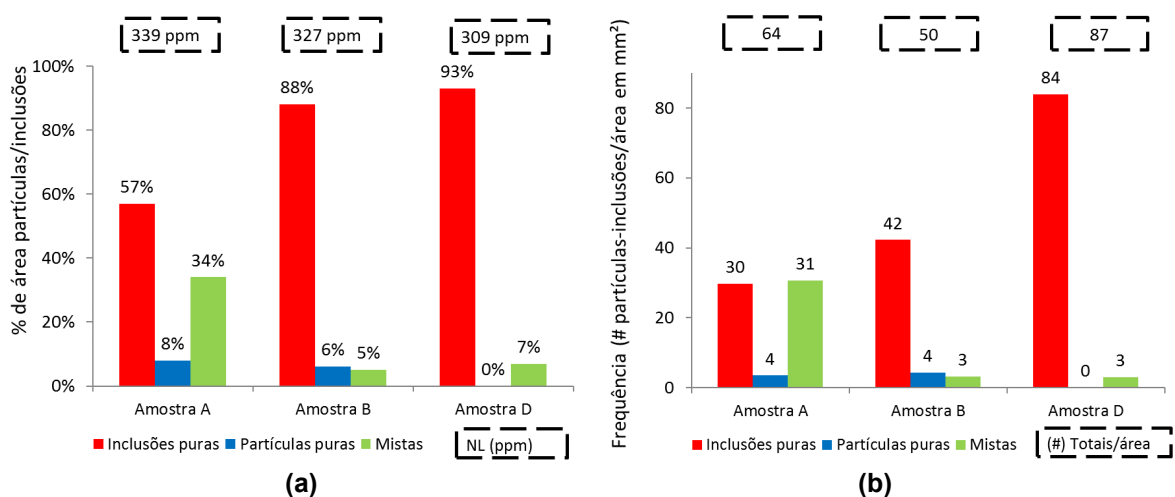


Figura 2. Visão geral da classificação das partículas para as amostras A e B retiradas da placa e amostra retirada do Distribuidor. (a) % de área de partículas/inclusões e pureza e (b) frequência de partículas/inclusões por área.

As Figs. 3 e 4 apresentam os resultados da classificação das inclusões puras e inclusões mistas, respectivamente.

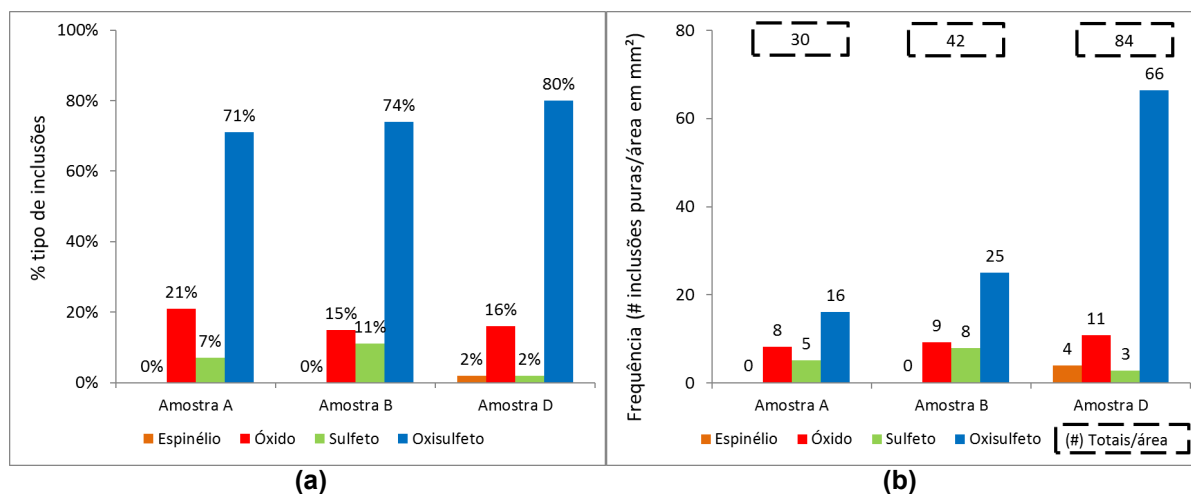


Figura 3. Classificação das inclusões puras. (a) percentagem dos tipos de inclusões e (b) frequência dos tipos de inclusões por área.

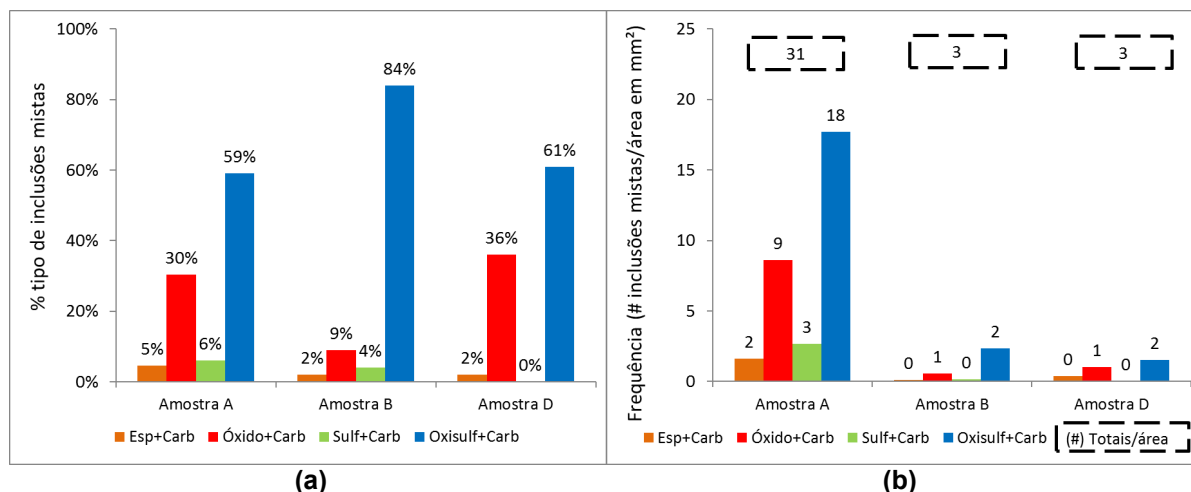


Fig. 4. Classificação das inclusões mistas. (a) percentagem dos tipos de inclusões e (b) frequência dos tipos de inclusões por área.

Nas amostras A, B e D, todas as inclusões puras (em vermelho, Fig. 2) são constituídas principalmente de oxissulfetos (acima de 70%, conforme Fig. 3, em azul) e classificadas em sua maioria (aprox. > 80%), na forma genérica de $(CaS).(Al_2O_3).(CaO)$ e $(CaS).(CaO)$; o espectro EDS típico desta fase é apresentado na Fig. 5a.

Os óxidos estão entre 15 e 21% (conforme Fig. 3, em vermelho) e foram classificados na sua maioria (> 50%), como $(Al_2O_3).(CaO)$. O espinélio, na forma de $(Al_2O_3).(MgO)$ só precipitou na amostra D (2%).

Os sulfetos representam em torno de 15 a 20% das inclusões puras mapeadas, conforme mostra a Fig. 3 (em verde) e foram classificados em sua maioria na forma de CaS (> 90%). O espectro EDS típico desta fase é apresentado na Fig. 5b.

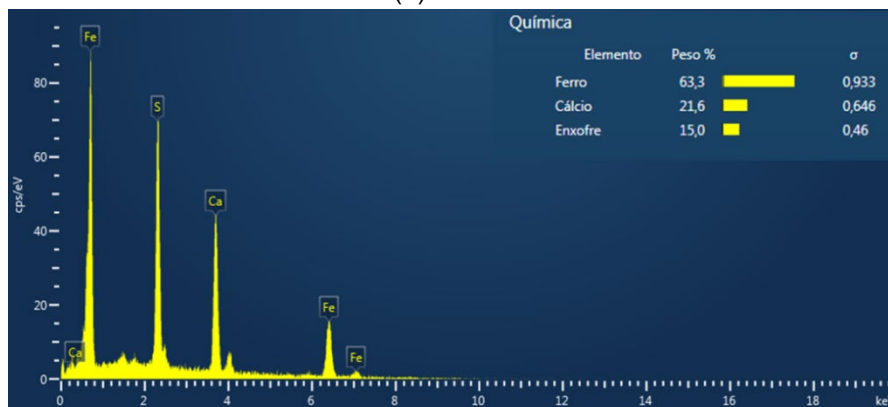
As partículas puras (em azul, Fig. 2) foram classificadas em sua maioria (> 90 %) nas amostras A e B, na forma de carbonitreto do tipo $(Ti,Nb)(C,N)$. O espectro EDS típico desta fase é apresentado na Fig. 5c, sendo que em algumas ocorrências estas fases eram ricas em Ti e em outras ricas em Nb. É possível observar na Fig. 6 que a partícula cuboide (em rosa) é mais rica em Ti, enquanto que a partícula com formato

cruciforme (em amarelo) é mais rica em Nb. Na amostra D não houve nenhuma ocorrência de partículas puras.

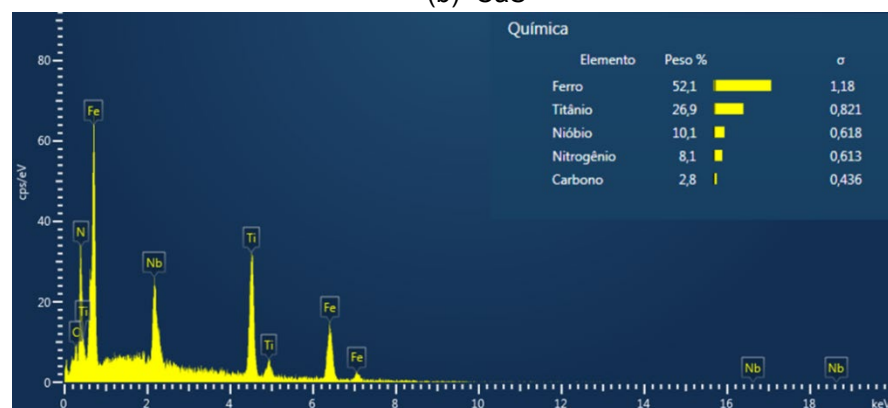
As fases mistas encontradas nas amostras A, B e D, constituídas de inclusões e partículas (em verde, Fig. 2), foram classificadas como fases predominantes como oxissulfeto de $(CaS).(Al_2O_3).(CaO)$ + carboneto de Ti (> 60%, em azul, Fig. 4). Um exemplo de uma partícula mista é apresentado na Figura 7, onde é possível observar uma partícula constituída por um núcleo de CaS e envolta por Ti,Nb(C,N).



(a) Oxissulfeto



(b) CaS



(c) Carbonitreto (Ti,Nb)(C,N)

Figura 5. Espectros de EDS das partículas e inclusões analisadas típicas (a) Oxissulfeto, (b) CaS e (c) Carbonitreto (Ti,Nb)(C,N).

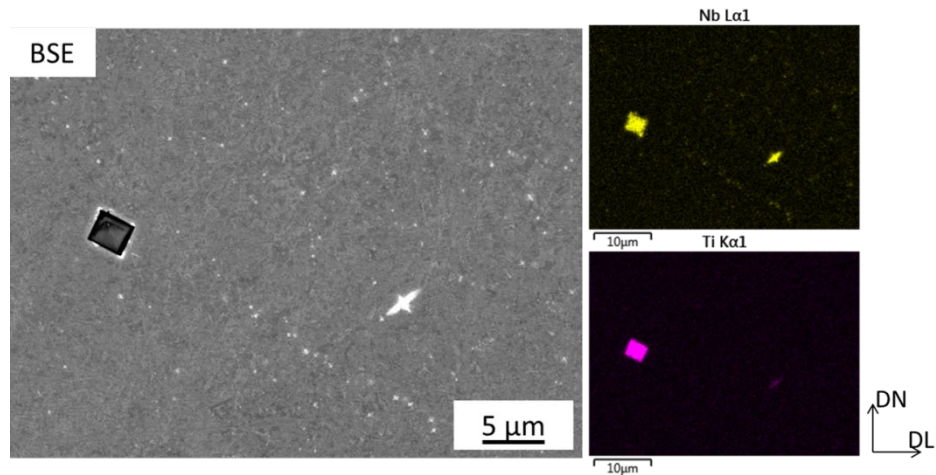


Figura 6. Mapeamento químico de partículas de Nb e Ti. BSE: imagem de elétrons retroespalhados

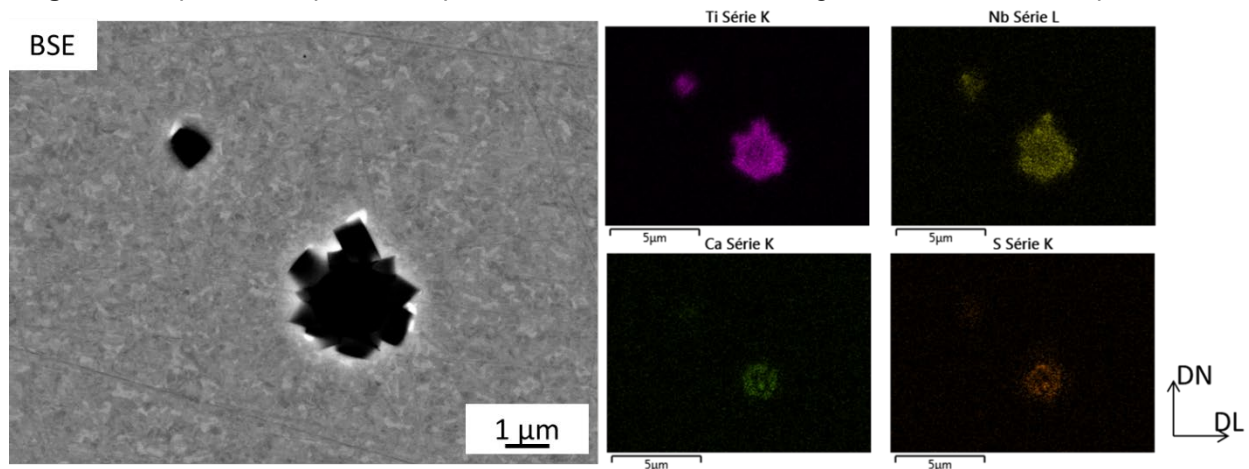


Figura 7. Mapeamento químico de inclusão mista. BSE: imagem de elétrons retroespalhados

2.3 Discussão

Os resultados da Fig. 2, mostram que no estado líquido (amostra D) existe predominância de inclusões puras ($84/\text{mm}^2$), com praticamente nenhuma ocorrência de partículas puras ou fases mistas ($3/\text{mm}^2$ apenas), indicando que no estado líquido não há precipitação destas fases. Os resultados desta figura mostram ainda que as amostras A e B tem um nível de limpeza relativamente menor (339 e 327ppm) quando comparados com a amostra D (309ppm); porém possuem um número menor de frequência inclusões/partículas (64 e $50/\text{mm}^2$) quando comparado com a amostra D ($87/\text{mm}^2$), Fig. 2b. Isto mostra que apesar do maior número de partículas, a área total das inclusões em relação amostra D é menor do que a de A e B, indicando que o diâmetro das partículas no distribuidor é menor que o das amostras de placa.

O aumento desse diâmetro ao longo do processo poderia ser explicado pela reoxidação do aço líquido com o ar atmosférico e/ou posterior precipitação de partículas sobre estas inclusões que não foram removidas do distribuidor. Estas serviriam de substrato para a formação posterior das fases mistas (inclusões + partículas).

Esta diferença entre o menor nível de limpeza das amostras de placas A e B quando comparadas com a amostra D, também pode ser explicado pela posterior precipitação de inclusões durante o processo de solidificação, pois com a queda da temperatura e aumento da concentração de soluto do líquido remanescente, a formação de inclusões e partículas fica bastante favorecida termodinamicamente,

porém com o uso da tecnologia de soft reduction dinâmico este efeito foi minimizado devido ao espalhamento desta *mushy zone*.

Pode-se ainda destacar que a amostra do distribuidor possui um número maior de inclusões puras ($84/\text{mm}^2$, Fig. 3b), mostrando que o tempo de residência do aço líquido no distribuidor favoreceu a flotação e remoção de inclusões do material no aço líquido no molde, quando comparado com as amostras A e B (30 e $42/\text{mm}^2$ respectivamente). Este estudo está sendo feito atualmente com análise de alternativas de mobiliário de distribuidor com modelamento físico e matemático cujos resultados serão divulgados em futuro próximo.

O mecanismo de precipitação de inclusões, conforme descrito no item 1 é visível nas Figs. 5a e 5b, onde os oxissulfetos estão na forma genérica de $(\text{CaS}).(\text{Al}_2\text{O}_3).(\text{CaO})$ e $(\text{CaS}).(\text{CaO})$ e os sulfetos simples na forma de CaS . Isto corrobora a necessidade do processo de injeção de Ca para evitar a precipitação de óxidos de Al e sulfetos de Mn, deletério ao material.

Na Fig. 3, observa-se uma diminuição de inclusões puras entre o distribuidor ($84/\text{mm}^2$) e as amostras A e B (30 e $42/\text{mm}^2$ respectivamente), sendo que em todas elas a fase majoritária foi o oxissulfeto ($> 70\%$). Esta diminuição não refletiu em aumento do nível de limpeza do aço, corroborando assim a hipótese de aumento do diâmetro destas inclusões. As proporções de oxissulfetos, óxidos e sulfetos nas amostras A, B praticamente mantiveram-se constantes.

Na amostra D, praticamente não houve precipitação de sulfeto puro (apenas 2% , Fig.3), sendo constituído somente CaS . Estas fases permanecem também nas amostras A e B, não tendo sido detectada a presença de MnS puro, fase bastante sensível à formação de HIC, conforme descrito no item 1.

Observou-se também na amostra D, uma pequena precipitação de espinélio (2%), óxido misto na forma de $(\text{Al}_2\text{O}_3).(\text{MgO})$. A formação de espinélio, só foi detectada no estado líquido, não tendo sido observada no processo de solidificação da placa de aço estudado. Geralmente a formação de inclusões de espinélio ($\text{MgO}. \text{Al}_2\text{O}_3$) é causada pela reação entre metal-escória. Havendo uma desoxidação muito intensa, o MgO da escória ou da linha de revestimento da panela pode ser reduzido pelo Al dissolvido. Como resultado o Mg reage com as inclusões de Al_2O_3 formando o espinélio. Como a disponibilidade de Al_2O_3 é muito pequena, fica assim explicado a baixa frequência do espinélio.

A precipitação de CaS no estado líquido, indica ser este um sítio favorável à precipitação de partículas, como mostra a Fig. 7, onde a inclusão mista formada tem um núcleo de CaS e ao seu redor partículas de (Nb,Ti) . Conforme dito anteriormente, a precipitação de CaS no estado líquido só é possível quando o nível de oxidação do metal líquido for extremamente baixo. Com a redução da disponibilidade de átomos de S, a precipitação de MnS no aço líquido é fortemente mitigada. A formação de sulfetos puros de CaS , também é um forte indicador de que a precipitação de óxidos puros de Al pode ser evitada, conforme o mecanismo descrito no item 1.

Pode-se observar que a principal inclusão pura encontrada em todas as amostras é o oxissulfeto (Fig. 3), do tipo $(\text{CaS}).(\text{Al}_2\text{O}_3).(\text{CaO})$ ou $(\text{CaS}).(\text{CaO})$. Na amostra do distribuidor, a presença de oxissulfetos foi relativamente maior, em comparação as outras amostras A e B. Este efeito pode ser explicado devido aos processos de desgaseificação RH e injeção de Ca, que mitigaram a formação de óxidos puros (principalmente a Al_2O_3) e inibiram a formação de sulfetos (principalmente o MnS), formando principalmente oxissulfetos a base de Al, Ca e S, conforme explicado

anteriormente no item 1, mas que não tiveram tempo suficiente para serem removidas.

Com relação as inclusões mistas (em verde, Fig. 2), observa-se um número muito maior na amostra A ($31/\text{mm}^2$), em comparação às outras duas amostras, B e D ($3/\text{mm}^2$ em ambas). Um resumo das fases predominantes destas inclusões mistas é apresentado na Fig. 4, onde a prevalência é a fusão de inclusão de oxissulfeto $(\text{CaS})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaO})$ com partícula de TiC. Apesar de TiN, a exemplo do MnS ser sítio favorável a formação de HIC, conforme descrito em 1, não houve a detecção destas fases nas amostras estudadas.

3 CONCLUSÃO

- No estado líquido existe predominância de inclusões puras, indicando não haver precipitação de partículas puras ou fases mistas.
- Amostras de placas tem um nível de limpeza e frequência inclusões/partículas menor quando comparados com a amostra líquida do distribuidor indicando que o diâmetro das inclusões no distribuidor é menor que o das amostras de placa, sendo a reoxidação e/ou posterior precipitação de inclusões e partículas durante a solidificação a causa provável. Com o uso da tecnologia de soft reduction dinâmico este efeito foi atenuado devido ao espalhamento desta *mushy zone*.
- A amostra líquida possui um número maior de inclusões puras do que as amostras solidificadas, mostrando que o tempo de residência do aço líquido no distribuidor favoreceu a flotação e remoção destas no molde.
- O mecanismo de precipitação de inclusões de óxidos e sulfetos com injeção de Ca foi confirmado no presente trabalho, onde a principal inclusão pura encontrada em todas as amostras é o oxissulfeto do tipo $(\text{CaS}).(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaO})$ ou $(\text{CaS})(\text{CaO})$.
- Os sulfetos da amostra líquida foram constituídos somente de CaS, e os óxidos, de aluminatos de cálcio, de forma que a presença de MnS e Al_2O_3 foram mitigadas minimizando o risco de HIC. Não foi observada também a presença de TiN. A precipitação de espinélios pode ser considerada desprezível.

Agradecimentos

Agradecemos à CBMM, Gerdau Ouro Branco – MG e Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais SENAI FIEMG, BH-MG pelo apoio e infraestrutura no desenvolvimento deste projeto de P&DI.

REFERÊNCIAS

- 1 Berlini CF. Efeito da Adição de Cálcio na Formação de Inclusões em Aços Médio Teor de Carbono Desoxidados ao Alumínio. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Área de Concentração: Metalurgia Extrativa. Orientador: Prof. Dr. Maurício Covcevich Bagatini. Escola de Engenharia da UFMG, 2017, 19-49, Brasil.
- 2 Nafisi S, Jordan J, Souza CD, Collins L, Drake T. A Study of Ca-Modification Process in Al-Killed Steels, 2012 AISTech Conference Proceedings, PR-366-123, USA.

- 3 Siciliano, F, Silveira, JHD, Camey K. Aços para a Indústria do Petróleo e Gás Resistentes ao Serviço Ácido: Desafios e Perspectivas. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 273-278, out.-dez. 2011. doi: 10.4322/tmm.2011.043, Brasil
- 4 Castro, CSB, Escobar DP, Camey K, Malynowskyj A, Taiss EJM, Spangler MA. Método de Medição de Inclusões e Partículas. 4ª edição do ABM Week; 2 – 4 de Out 2018; São Paulo, Brasil.