



Tema: Metalurgia Secundária

ESTUDO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS EM AÇOS DURANTE TRATAMENTO EM DEGASEIFICADOR A VÁCUO E INÍCIO DO LINGOTAMENTO CONTÍNUO*

Bruna Goulart Bartosiaki¹
 Julio Aníbal Morales Pereira²
 Wagner Viana Bielefeldt³
 Antônio Cezar Faria Vilela⁴

Resumo

O atingimento de limpeza inclusionária está ligado ao entendimento de como cada etapa de processamento de aços influenciam no comportamento inclusionário. Neste estudo, retiraram-se amostras de aço antes e após o tratamento a vácuo e no distribuidor do lingotamento contínuo em uma planta siderúrgica. As amostras foram submetidas à análise via MEV/EDS automatizado e a medições de oxigênio total. O posicionamento da composição química das inclusões varridas em diagramas ternários remetidas à análise de suas morfologias, bem como a correlação do nível inclusionário com parâmetros de processo e de escórias, possibilitou o entendimento de como as inclusões se comportam. A forte agitação promovida pelo degaseificador aumenta as interações entre banho, escória e inclusões, de modo que o conteúdo de CaO e de SiO₂ nas inclusões aumenta. A transferência de elementos da escória para as inclusões por intermédio do banho é acentuado, fato observado pela geração de espinélios (MgO.Al₂O₃) ao final do processo. De modo geral, observou-se que além do efeito do abaixamento da temperatura na geração de novas inclusões, o fator reoxidação deve ser levado em conta. Em contrapartida, há a diminuição nos níveis de inclusões maiores desde o início do tratamento em vácuo até o distribuidor. O objetivo deste estudo foi verificar como ocorre a remoção, tratamento e modificação das inclusões nas etapas finais de processamento em aciaria.

Palavras-chave: Caracterização de inclusões; Escórias; Composição química; Modificação de inclusões.

STUDY OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL DURING THE VACUUM DEGASSING TREATMENT AND AT THE BEGGINING OF CONTINUOUS CASTING

Abstract

The achievement of inclusion cleanness is linked to the understanding how each step of steel process influences on inclusion behavior. In this study, steel samples were taken before and after the vacuum treatment and at the continuous casting in a steel plant (tundish). The samples were analyzed by automated SEM/EDS and total oxygen measurements were done. The positioning of the chemical composition of the inclusions swept in ternary diagrams referred to the analysis of their morphology, as well as the correlation of inclusion level with process parameters and slag, enabled the understanding how is the inclusions behave. The strong stirring promoted by degassing increases the interactions between bath, slag and inclusions, so the content of CaO and SiO₂ in the inclusions increases. The transference of elements to the slag for the inclusions through the bath is accentuated, which was observed by the generation of spinels (MgO.Al₂O₃) at the end of the process. In general, it was observed that besides the effect of lowering the temperature in the generation of new inclusions, the reoxidation factor must be taken into account. In contrast, there is a reduction in the levels of bigger inclusions from the beginning of the treatment in vacuum until the tundish. The aim of this study was to verify how the removal, treatment and modification of inclusions occur in the final stages of steelmaking processing.

Keywords: Characterization of inclusions; Slag; Chemical composition; Modification of inclusions.

¹ Mestranda, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

² Pós-Doutorando no PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

³ Professor Dr., Departamento de Metalurgia e PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

⁴ Professor Dr.-Ing., Departamento de Metalurgia e PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

* Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

A produção de aços limpos envolve o controle, eliminação e modificação das inclusões não-metálicas ao longo do processo [1-3]. Controlar a distribuição de tamanho, morfologia, e composição das inclusões não-metálicas é um dos fatores mais importantes para não comprometer as etapas de processamento subsequentes, bem como as propriedades e a qualidade do produto final [4-6].

Na produção de aços especiais (especialmente para a indústria automotiva) os requisitos de qualidade estão acima da média, se comparados aos dos aços comerciais comuns [7]. Além disso, tais aços são considerados críticos em relação a sua produção, já que a quantidade de alguns de seus elementos, tais como, Al, S, Ca e O, deve ser controlada. Assim, a caracterização e evolução da composição química das inclusões não-metálicas ao longo do processo são essenciais para um melhor entendimento e melhorar as condições do processo.

Basicamente as inclusões não-metálicas podem ser divididas em dois grupos: endógenas e exógenas. O primeiro grupo contém as inclusões que são o resultado das reações que ocorrem no banho líquido (inclusões endógenas primárias) ou durante a solidificação do aço (inclusões endógenas secundárias), ou seja, são formadas por reações homogêneas no aço, como a desoxidação. Já as inclusões exógenas são resultado de, por exemplo, incorporação mecânica de porções de escória ou erosão mecânica ou química de refratários [8-10]. Além disso, podem-se diferenciar inclusões exógenas e endógenas por sua morfologia e distribuição com certa confiabilidade. No geral, inclusões endógenas são menores, numerosas e uniformemente distribuídas, enquanto as exógenas são maiores, com distribuição heterogênea e de composição e morfologia complexas.

Em prática industrial, o alumínio é um dos desoxidantes mais utilizados e que possui maior poder de desoxidação, podendo chegar entre 2 a 4 ppm de oxigênio dissolvido no banho. A alumina é o produto de desoxidação mais comum, principalmente quando há a adição de alumínio como desoxidante inicial ou principal [11-15]. Ao final da etapa de refino secundário, as inclusões remanescentes são em sua maioria compostas por combinações de $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ devido a reações com refratários e escória e ao tratamento com cálcio (quando utilizado) [16]. Cálcio-aluminatos são combinações ricas em cal e alumina, que possuem menor ponto de fusão e morfologia mais arredondada. À medida que se aumenta a quantidade de MgO , inclusões de espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) são formadas, as quais possuem elevado ponto de fusão e morfologia mais facetada [6,17-19].

A escória utilizada no refino deve possuir propriedades adequadas para que auxilie no controle inclusionário. A basicidade pode ajustar vários parâmetros da escória, como sua viscosidade. À medida que a viscosidade da escória aumenta, diminui a capacidade da escória de absorver inclusões [16,20-22]. Além disso, os componentes da escória e suas proporções modificam como as reações entre escória e banho podem ocorrer. O aumento da basicidade binária diminui a atividade da alumina na escória enquanto a do MgO aumenta [23]. Isso significa que a dissolução de magnésio para o banho é dificultada, o que é bom para o controle da formação de espinélios. Inclusões de espinélio podem ser formadas com um mínimo de magnésio contido no aço, sendo que o MgO pode ser reduzido pelo alumínio dissolvido em basicidades menores [24]. Por outro lado, vale salientar que, em escórias onde a saturação em MgO não foi atingida, há uma maior interação com refratários [16].

* Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.



Embora o tratamento com cálcio seja feito usualmente pela injeção de fios de CaSi, o CaO presente na escória pode ser reduzido pelo alumínio, dissolvendo cálcio no banho [23]. Logo, o tratamento de inclusões por cálcio presente na escória é possível quando há um teor suficientemente alto de CaO na escória. O objetivo deste trabalho é a caracterização e o estudo da evolução da composição química das inclusões não-metálicas a partir de amostras de aço coletadas na indústria, entre o fim da etapa do processo de refino secundário (após desgaseificador a vácuo) até o lingotamento contínuo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de aço e escórias foram retiradas em uma planta siderúrgica durante uma sequência de 5 corridas (C1, C2, C3, C4 e C5) do aço SAE 52100, como esquematizado na Figura 1.

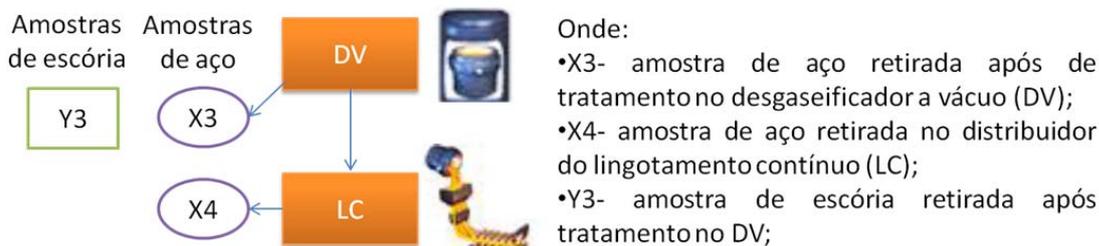


Figura 1. Esquematização de retirada de amostras.

A primeira amostra de aço considerada (X3) foi retirada logo após o tratamento em desgaseificador a vácuo. A segunda amostra de aço (X4) foi retirada já no distribuidor do lingotamento contínuo. Apenas uma amostra de escória (Y3) é considerada neste estudo e é retirada juntamente com a primeira amostra de aço (Y3), já que, após o tratamento no DV nenhuma outra operação de refino é adotada. A sequência de análises realizadas para cada tipo de amostra esta exposta na Figura 2.

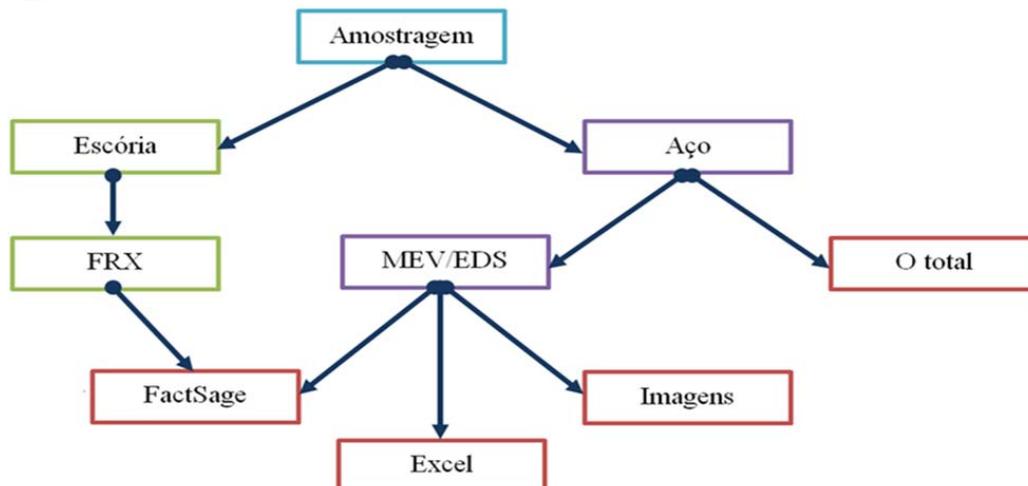


Figura 2. Sequência de análises realizadas com as amostras de aço (caixas lilás) e de escória (caixas verdes) e seus respectivos resultados obtidos (caixas vermelhas).

As amostras de escória foram submetidas à fluorescência de raios-X (FRX) para a obtenção de composição química que serviram como dados de entrada para simulação termodinâmica via FactSage. As amostras de aço foram analisadas via

* Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.



analisador simultâneo de oxigênio e nitrogênio (obtenção de Oxigênio total) e via microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS) para a obtenção de imagens metalográficas e de composição química das inclusões detectadas, que serviram de dados de entrada para simulação termodinâmica via FactSage e para plotagem em diagramas ternários em planilha Excel.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra as diferenças dos níveis de oxigênio total medidos entre a X3 e X4 e o número de inclusões encontradas por área de amostra varrida em diferentes faixas de tamanho.

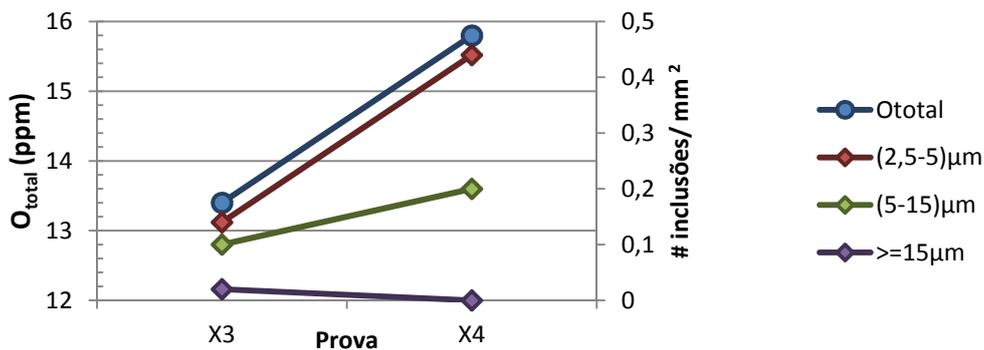


Figura 3. Oxigênio total e número de inclusões por mm^2 das provas X3 e X4.

Desde a saída do tratamento a vácuo até o distribuidor do LC há um aumento nos valores de oxigênio total, o que pode ser relacionado com o aumento do número de inclusões menores que $15\mu\text{m}$. A redução da temperatura e alguma reoxidação fazem com que novas inclusões sejam geradas [6]. Embora que as inclusões maiores sejam removidas com eficiência. Na figura 4 está exposta a mudança de composição química das inclusões ao longo das provas X3 e X4 na corrida C4.

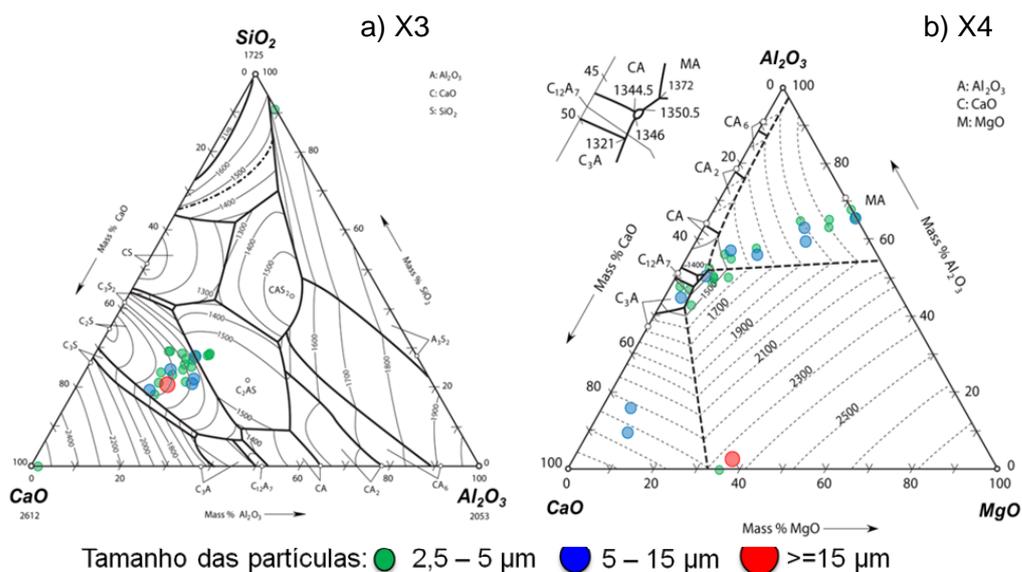


Figura 4. Evolução da composição química das inclusões. a) X3: sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e b) X4: sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.



Na Figura 4 as inclusões foram classificadas e plotadas em sistemas de diagramas ternários que melhor as representavam, de acordo com a sua composição química obtida via MEV/EDS. As inclusões maiores que 15µm possuem representação mais dispersa o que deduz origem exógena, como arraste de escória e erosão de refratários. Analisando as inclusões menores, leva-se em conta que, devido à desoxidação realizada com alumínio, as inclusões formadas são, na sua maioria, compostos ricos em alumina. Durante o tratamento no desgaseificador, há o deslocamento das inclusões para as regiões mais ricas em cal e em sílica (Figura 4a). Pode se considerar que nesta etapa há uma interação maior entre escória e o banho. Dessa forma, ocorre transferência de elementos como cálcio e magnésio ao banho. De fato, ao final do processo, as inclusões encontram nas regiões de cálcio-aluminatos e de espinélios (Figura 4b). Vale ressaltar que as únicas fontes de magnésio para as inclusões são a escória e o revestimento refratário. De forma análoga, o cálcio somente é incorporado às inclusões a partir da escória, já que não há a adição de nenhuma liga para tratamento com cálcio, como fios de CaSi. A transferência de elementos da escória para o banho foi deduzida a partir de simulação termodinâmica via software FactSage. A Figura 5 mostra a variação da área líquida de escórias CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ de acordo com a variação nos teores de alumina.

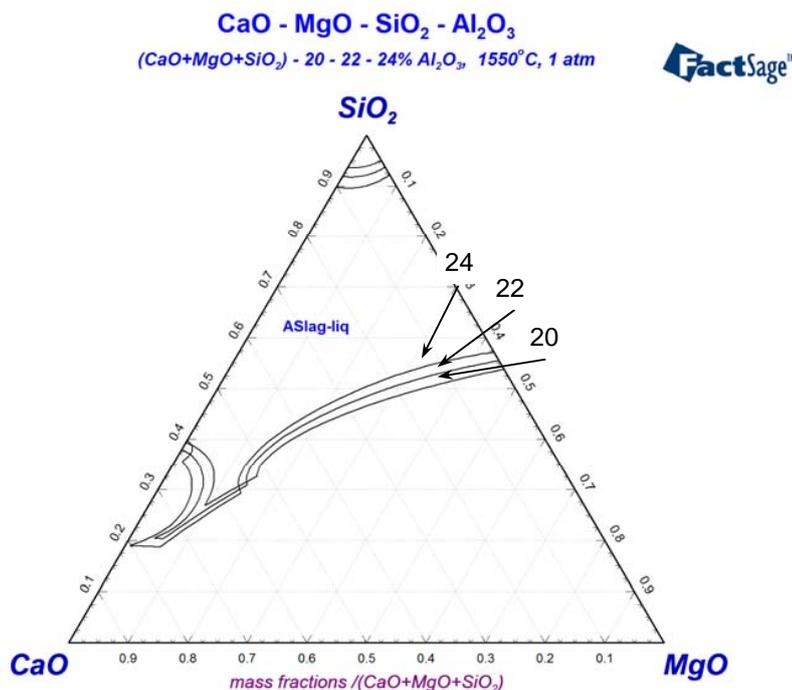


Figura 5. Projeção da área líquida do diagrama pseudo-ternário CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃. Teores constantes de 20, 22 e 24% de Al₂O₃. Temperatura de 1550°C.

A alumina atua como fluidizante em escórias básicas. Com base em dados históricos da produção de SAE 52100, pôde-se fazer a média da composição química das escórias utilizadas em refino secundário. A basicidade para esta qualidade específica deve ser bastante elevada para garantir o tratamento das inclusões, sem a formação de CaS (caso a adição de cálcio fosse externa). Entretanto, para que haja uma fase líquida abundante e não comprometer a remoção e absorção de inclusões, altos teores de alumina são utilizados. De fato, quanto maior os teores de alumina, maior o campo líquido observado na Figura 5.

* Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.



A Figura 6 mostra a transferência de cálcio e magnésio para o banho de acordo com a variação da basicidade e dos teores de alumina na escória.

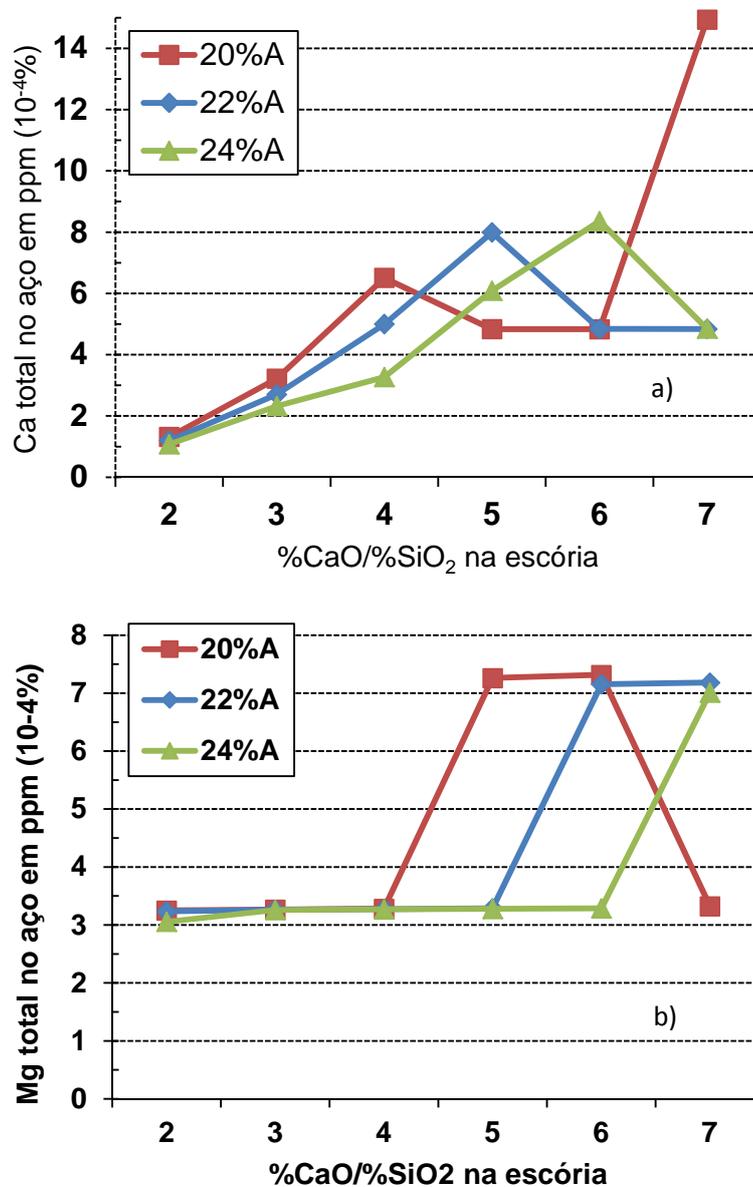


Figura 6. Variações nos valores de Ca e Mg de acordo com a basicidade binária para 20, 22 e 24% de Al₂O₃, T = 1550°C. a) Parte por milhão (ppm) de cálcio dissolvido e b) ppm de magnésio dissolvido.



Para estas simulações foi considerado teores constantes de MgO (10%) e de FeO+MnO (1%) na escória. Com o aumento da basicidade ocorre uma maior transferência de cálcio para o banho. A queda de transferência nas curvas representa a passagem pelo campo líquido no diagrama de fases, para em seguida aumentar a transferência de cálcio pelo banho devido a passar novamente por um campo de equilíbrio sólido-líquido. Segundo Deng [23], com a basicidade binária em patamares em torno de 3-4 em uma escória com 20% de alumina, a atividade da alumina cai enquanto a do MgO aumenta na escória. Isso significa que a dissolução de magnésio para o banho é dificultada, o que é bom para o controle da formação de espinélios. De acordo com a simulação realizada, teores mais elevados de alumina deslocam as curvas para basicidades mais elevadas (figura 6b). Acima de determinada basicidade ocorre a transferência de magnésio para o banho, isso por que a solubilidade de MgO na fase líquida da escória cai com o aumento da basicidade (Figura 5). O aumento da basicidade aumenta a fração líquida da escória, logo, basicidades em elevadas este efeito é observado. A Figura 7 mostra a variação de MgO e CaO na escória com relação a basicidade binária de uma escória com 20% de Al_2O_3 .

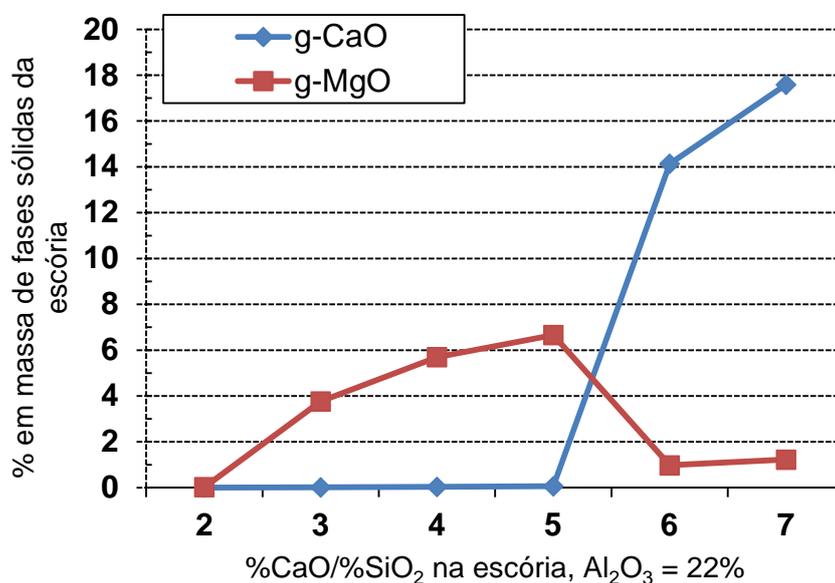


Figura 7. Percentual em massa da fase sólida da escória de acordo com a basicidade binária para 22% de Al_2O_3 , $T = 1550^{\circ}C$.

Os aumentos de massa de MgO e CaO nas curvas da Figura 7 coincidem com o aumento de transferência de cálcio e magnésio para o banho (figura 6). Ou seja, sempre que se inicia a precipitação de uma fase sólida rica em CaO ou MgO na escória, a transferência de cálcio ou magnésio é favorecida. Principalmente, a formação de mais compostos sólidos na escória está ligado aos seus limites de solubilidade na fase líquida, como mostra o diagrama ternário da Figura 5, onde além da expansão do campo líquido pela adição de alumina, observa-se que a passagem por campos de fase totalmente líquida é diferente de acordo com a basicidade adotada. Na Figura 8 estão expostos os principais compostos óxidos presentes na fase líquida da escória e como eles variam sua porcentagem em massa de acordo com a basicidade binária de uma escória com 22% de alumina.

* Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.

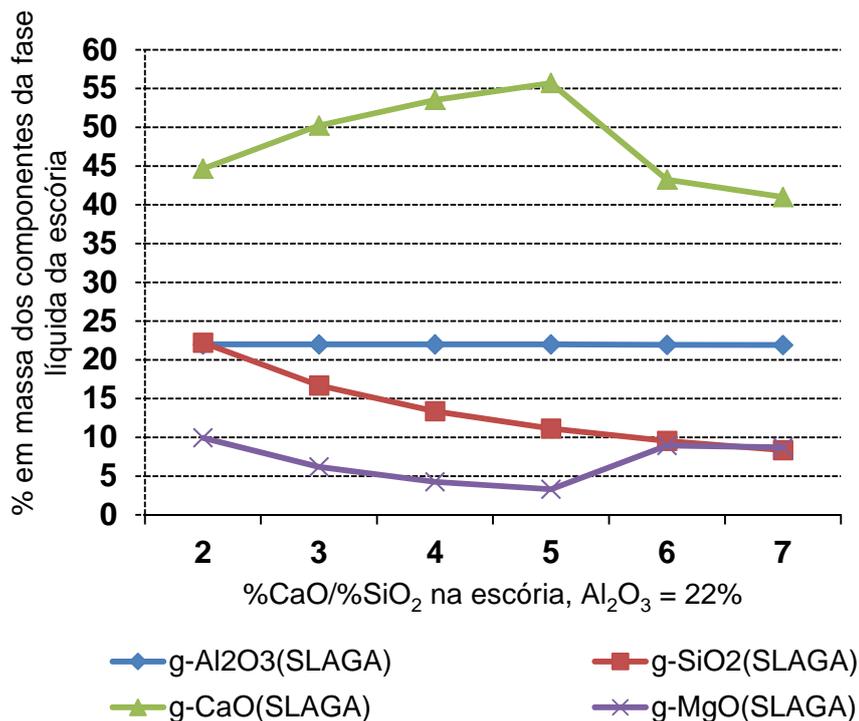


Figura 8. Percentual em massa de óxidos presentes na fase líquida das escórias em função da basicidade binária, para 22% de Al₂O₃ a T = 1550°C.

Nota-se que a CaO é absorvida pela fase líquida da escória a até aproximadamente uma basicidade 5, a partir disto sua solubilidade cai e, conseqüentemente, a cal em excesso acaba precipitando sob a forma de compostos sólidos. Com relação à quantidade de MgO o efeito é oposto, já que a escória passa a absorver mais MgO nesta mesma basicidade. Como a basicidade binária utilizada para as simulações é global, a porcentagem de sílica na fase líquida cai à medida que a basicidade aumenta.

4 CONCLUSÕES

Com a série de estudos realizados e as análises efetuadas, pôde-se ressaltar alguns fatores relevantes sobre o comportamento de inclusões não-metálicas no final do processamento de aços:

- A redução da temperatura e alguma reoxidação entre as provas X3 e X4 fazem com que novas inclusões (menores que 15µm) sejam geradas. Embora que as inclusões maiores que 15µm sejam removidas com eficiência;
- Durante o tratamento no desgaseificador, há o deslocamento das inclusões para as regiões mais ricas em cal. Pode se considerar que nesta etapa há uma interação maior entre escória e o banho;
- Ocorre a transferência de elementos como cálcio e magnésio ao banho. De fato, ao final do processo, as inclusões encontram nas regiões de cálcio-aluminatos e de espinélios;
- Quanto maior os teores de alumina, maior o campo líquido no sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃;

* Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.



- Com o aumento da basicidade, ocorre uma maior transferência de cálcio para o banho. Entretanto, há uma queda de transferência nas curvas representada pela passagem no campo líquido no diagrama de fases;
- Acima de determinada basicidade (valores calculados acima de 4 para alumina igual a 20%, chegando a 6 para alumina igual a 24%) ocorre a transferência de magnésio para o banho, isso por que a solubilidade de MgO na fase líquida da escória cai com o aumento da basicidade;
- Teores mais elevados de alumina deslocam os pontos de inflexão nas curvas de transferência de cálcio e magnésio para basicidades mais elevadas;
- Quando ocorre a precipitação de uma fase sólida rica em CaO ou MgO na escória, a transferência de cálcio ou magnésio é favorecida.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP, CAPES e UFRGS pelo apoio. Os autores também agradecem aos engenheiros Ayumi Yoshioka e David Rihl pela colaboração para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Holappa L, Helle ASL. Inclusion control in high-performance steels. Journal of materials processing technology. 1995;53:177-86.
- 2 Ghosh A. Secondary steelmaking – principles and applications. CRC press LLC; 2001.
- 3 Zhang L, Thomas BG. Alumina inclusion behavior during steel deoxidation. In: 7th European Electric Steelmaking Conference; 2002; Veneza, Itália.
- 4 Silva PRT. Análise do comportamento em fadiga do aço SAE 52100 sob diferentes condições microestruturais [tese de doutorado]. Porto Alegre: Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS; 2001.
- 5 Tsunekage N, Hashimoto K, Fujimatso T, Hiraoka K. Initiation behavior of crack originated from non-metallic inclusion in rolling contact fatigue. JAI-ASTM. 2013;7(2):97-109.
- 6 Bartosiaki BG, Reis BH, Pereira JAM, Bielefeldt WV, Vilela ACF. Characterization and study of the formation, treatment and removal of non-metallic inclusions in SAE 52100 steel. In: 19th IAS Steel Conference; 5-7 nov. 2013; Rosario, Argentina. San Nicolas: IAS; 2013.
- 7 Bielefeldt WV, Vilela ACF. Computational thermodynamic study of inclusions formation in the continuous casting of SAE 8620 steel. Steel Research Int. 2010;81(12):1064-69.
- 8 Kiessling, R. Non metallic inclusions in steels. London: The Institute of Materials; 1978.
- 9 Trojan PK. ASM Metals handbook - Vol.15: Casting. 9^a ed. ASM International; 1992.
- 10 Turkdogan ET. Fundamentals of steelmaking. Londres: The institute of Materials; 1996.
- 11 Wakoh M, Sano N. Behavior of alumina inclusions just after deoxidation. ISIJ International. 2007;47(5):627-32.
- 12 Tiekink W, Boom R, Overbosch A, Landskroon J, Deo B. Initial stages of alumina formation. In: 7th Conference on Clean Steel; 2007; Budapest, Hungria. 2007.
- 13 Tiekink W, Boom R, Overbosch A, Kooler R, Sridhar S. Some aspects of alumina created by deoxidation and reoxidation in steel. Ironmaking and Steelmaking. 2010;37(7):488-95.
- 14 Beskow K, Jia J, Lupis CHP, Sichen D. Chemical characteristics of inclusions formed at various stages during the ladle treatment of steel. Ironmaking and Steelmaking. 2002;29(6):427-35.
- 15 Dekkers R, Blanpain B, Wollants P, Haers F, Vercruyssen C, Gommers B. Non-metallic inclusions in aluminum killed steels. Ironmaking and Steelmaking. 2002;29(6):437-44.

* Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.



- 16 Jiang M, Wang HX, Wang WJ. Study on refining slags targeting high cleanliness and lower melting temperature inclusions in Al killed steel. *Ironmaking and Steelmaking*. 2012;39(1):20-25.
- 17 Yang S, Li J, Zhang L, Peaslee KO. Clean steel technologies for the production of 316L stainless steel ultrafine wires. In: *AISTech 2012*; Indianapolis, EUA. AIST; 2012. p.47-55.
- 18 Mendez J, Gómez A, Capurro C, Donayo R, Cicutti C. Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated, aluminum killed steels. In: *8th Conference on Clean Steel*; 2012; Budapest, Hungria.
- 19 Capurro C, Cerrutti G, Cerrutti C. Estudio de la generación y modificación de las inclusiones tipo espinelas durante las etapas de metalurgia secundaria y colada continua. In: *19th IAS Steel Conference*; 5-7 nov 2013; Rosario, Argentina. San Nicolas: IAS; 2013.
- 20 Valdez M, Shannon GS, Sridhar S. The Ability of slags to absorb solid oxide inclusions. *ISIJ International*. 2006;46(3):450-57.
- 21 Reis BH, Bartosiaki BG, Pereira JAM, Bielefeldt WV, Vilela ACF. Investigation of the ability of secondary refining slags to absorb inclusions during steel production. In: *19th IAS Steel Conference*; 5-7 nov 2013; Rosario, Argentina. San Nicolas: IAS; 2013.
- 22 Yoon BH, Heo KH, Kim JS, Sohn HS. Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition. *Ironmaking and Steelmaking*. 2002;29(3):215-18.
- 23 Deng Z, Zhu M, Zhong B, Dai Y. Effect of basicity on deoxidation capability of refining slag. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012;20(2):21-26.
- 24 Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, Sarimach K. Effect of slag composition on the kinetics of formation of Al₂O₃-MgO inclusions in aluminum killed ferritic stainless steel. *ISIJ International*. 2000;40(2):121-28.

* *Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria – Internacional, 25 a 28 de maio de 2014, Porto Alegre, RS, Brasil.*