



## ESTUDO EXPERIMENTAL E TERMODINÂMICO DE INCLUSÕES DE ÓXIDOS EM AÇO RESSULFURADO ACALMADO AO ALUMÍNIO<sup>1</sup>

Júlio César Bonin Kirichenco<sup>2</sup>

Wagner Viana Bielefeldt<sup>3</sup>

Antônio Cezar Faria Vilela<sup>4</sup>

### Resumo

Devido às exigências do mercado, as siderúrgicas têm buscado novas tecnologias de processo, a fim de melhorar a produção dos aços. Uma das mais relevantes é o controle de inclusões não-metálicas dos aços. Considerando isto, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da formação de inclusões em um aço resulfurado acalmado ao alumínio. Nestes aços, o controle das inclusões, como  $Al_2O_3$  e CaS, é de fundamental importância, pois estes compostos podem causar prejuízos a lingotabilidade dos aços (*clogging*). O aço estudado é classificado como resulfurado de corte fácil, destinado à indústria automotiva. Foram realizados experimentos em um forno elétrico resistivo, em escala laboratorial. A metodologia consistiu na elaboração da carga metálica, adição de ligas de Al e CaSi no aço fundido e retirada de amostras ao longo do tempo. Na etapa seguinte, foram analisadas (1) a composição química do aço, considerando os elementos de liga de rotina industrial e o oxigênio total e (2) a composição química, a morfologia, a distribuição de fases e o tamanho das inclusões (via MEV/EDS). O estudo termodinâmico computacional foi realizado via *FactSage*, pelo cálculo do equilíbrio entre as fases aço líquido e as inclusões não-metálicas. A composição química das inclusões pode ser vista através do uso de diagramas ternários. Realizados por meio de MEV/EDS, mapas de raios-x verificam a formação de fases e sua distribuição nas inclusões. Foi analisada a evolução da composição das inclusões de óxidos ao longo do tempo. Além da modificação química das inclusões de alumina com a adição do cálcio, formando cálcio-aluminatos, comprovou-se uma boa correlação entre os dados conseguidos nos testes laboratoriais e os dados obtidos via simulação termodinâmica. Assim, ficou mais consolidado o uso da termodinâmica computacional no estudo de inclusões não-metálicas.

**Palavras-chave:** Aço resulfurado; Cálcio; Inclusões; *FactSage*.

### EXPERIMENTAL AND THERMODYNAMIC STUDY OF INCLUSIONS OF OXIDES IN ALUMINUM-KILLED RESULFURIZED STEELS

#### Abstract

Due to market demands, steel companies have researched new process technologies in order to improve the production of steel. One of the more important is the control of non-metallic inclusions of steel. Considering this, this paper aims to study the formation of these inclusions in aluminum-killed resulfurized steels. In these steels, the control of inclusions oxides ( $Al_2O_3$  and CaS) is of fundamental importance because these compounds can damage the steel castability (*clogging*). The steel studied is classified as free cutting steels. Experiments will be performed in a resistive electric furnace in laboratory scale. The methodology consisted in the elaboration of a metallic charge, addition of CaSi and Al alloys in molten steel and collect samples along the time. In the next step, it was analyzed (1) the chemical composition of steel and total oxygen and (2) the chemical composition, morphology, phase distribution and size inclusions (SEM/EDX). The computational thermodynamic study was carried out by *FactSage* by calculating the equilibrium between liquid steel and non-metallic inclusions. The chemical composition of the inclusions can be seen through the use of ternary diagrams. Performed by SEM / EDX, X-ray maps verify the phase formation and its distribution in the inclusions. It was analyzed the evolution of the composition of the inclusions of oxides along the time. Besides the chemical modification of alumina inclusions with the addition of calcium, forming calcium aluminates, it proved a good correlation between data obtained in laboratory tests and data obtained by simulation thermodynamics. Thus, it became more consolidated the use of computational thermodynamics in the study of non-metallic inclusions.

**Key words:** Resulfurized steel; Calcium; inclusions; *FactSage*.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. Metalúrgico, Mestrando em Engenharia Metalúrgica - Laboratório de Siderurgia, UFRGS.

<sup>3</sup> Doutor em Engenharia Metalúrgica - Laboratório de Siderurgia, UFRGS.

<sup>4</sup> Prof. Dr-Ing - Departamento de Metalurgia e PPGEM/UFRGS.



## 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda por aços de qualidade, parâmetros de controle que afetam a limpeza dos aços tornaram-se muito importantes. Por causa disto, as indústrias siderúrgicas direcionaram suas buscas em novas tecnologias de processo, que possibilitem melhorias nas propriedades dos aços. O desenvolvimento da metalurgia da panela é considerado um dos marcos na melhoria da produção dos aços. É nesta etapa que ocorrem a desoxidação, o controle da composição química, da temperatura e onde acontece a remoção e/ou modificação das inclusões não-metálicas. A fim de garantir aços limpos ou 'Clean Steels' é fundamental que o conteúdo destas nos aços seja baixo. E um dos artifícios para controlar a morfologia, a composição, o tamanho e a distribuição destas inclusões é o tratamento com cálcio.<sup>(1)</sup> A utilização desta prática, que visa a conversão de inclusões sólidas de alumina em cálcio-aluminatos líquidos ou parcialmente sólidos, tem como principais benefícios a possível eliminação de *clogging* no lingotamento contínuo, além de melhorar algumas propriedades mecânicas e o processo de conformação mecânica dos aços.<sup>(2-3)</sup>

Como a operação de usinagem pode chegar a 70% do custo final de uma peça, foram desenvolvidos os aços com usinabilidade melhorada. A melhoria desta propriedade está relacionada ao controle de sulfetos e de óxidos, mais precisamente ao tratamento com cálcio. Porém, esta técnica deve ser bem controlada para estes aços chamados de resulfurados: adicionando-se uma excessiva quantidade de cálcio, há a geração de CaS e conseqüentemente ocorre prejuízos na lingotabilidade dos aços. Em contrapartida, baixas adições de cálcio resultam em inclusões de cálcio-aluminatos com alta fração de sólidos.<sup>(4-5)</sup>

No processo de produção dos aços está envolvido um grande número de reações e calcular o equilíbrio químico destas é uma tarefa complexa. Com o objetivo de resolver tais cálculos termodinâmicos, foram desenvolvidos programas computacionais, que tornam possível tanto a otimização de processos já conhecidos como a simulação de novos processos. Baseado em modelos matemáticos apurados e bancos de dados completos, os softwares tem conquistado espaço no entendimento de processos metalúrgicos. No entanto, o mais poderoso e eficiente software tem sido inoperante sem um banco de dados termodinâmicos confiável e ineficaz nas mãos de pesquisadores sem o conhecimento necessário.<sup>(6)</sup>

Considerando as informações acima, o presente trabalho tem como objetivos: (1) avaliar, em escala laboratorial, a evolução de inclusões de um aço resulfurado acalmado ao alumínio, através da modificação das mesmas com a adição de cálcio no banho; (2) comparar os resultados obtidos experimentalmente com simulações via termodinâmica computacional.

## 2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

### 2.1 Material

O material utilizado neste trabalho foi o aço resulfurado acalmado ao alumínio (base SAE 1117). Este tipo de aço é considerado de corte fácil e tem sido amplamente aplicado na produção de peças de geometria complexa e que devem ter garantia de propriedades mecânicas, destinadas à indústria automobilística.



## 2.2 Aparato Experimental

O equipamento utilizado neste e em trabalhos anteriores<sup>(7-10)</sup> pode ser visto na Figura 1. O forno consiste em um tubo de grafita vertical (onde o cadinho de alumina é alojado), circundado por uma resistência elétrica tubular, também de grafita. Esse conjunto é revestido por uma camada de isolante térmico (composto por fibras de alumina e de carbono), acondicionado em um cubo de aço inoxidável, o qual forma a carcaça do forno. Tanto o tubo quanto a câmara recebem injeção de argônio de alta pureza. O forno apresenta como características operacionais: temperatura máxima de operação: 2.100°C; temperatura contínua de operação: 1.950°C; vácuo máximo: 10<sup>-5</sup> mbar; potência aparente: 18 kVA; potência ativa: 16 kW; tensão de operação (no primário) 3x380 V / 50-60 Hz.

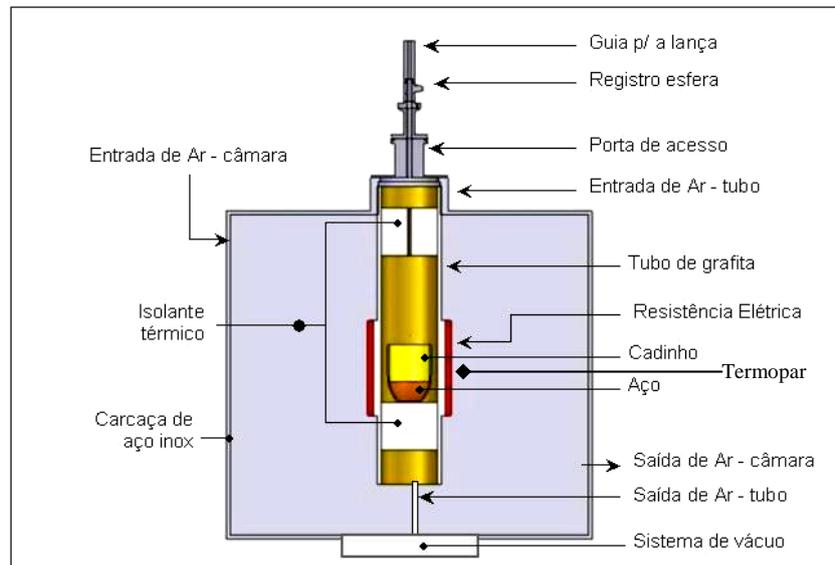


Figura 1 - Parte interna do aparato experimental usado neste trabalho.

## 2.3 Metodologia

Foram realizados três experimentos e em cada um destes foram analisadas três amostras. Os testes foram chamados de J1, J2 e J3.

Para cada ensaio foi realizado o seguinte procedimento: (1) preparação da carga; (2) programação de aquecimento e resfriamento do forno; (3) injeção de Al e CaSi; (4) retirada de amostras do aço líquido; (5) preparação das amostras; (6) análises.

Baseado em dados de composição química de aços produzidos em escala industrial, a carga, para cada experimento, foi preparada a partir da mistura de ferro de alta pureza com determinadas ligas. Para cada ensaio, ajustes foram realizados, dependendo da composição objetivada e dos resultados obtidos em experimentos anteriores. Os cálculos foram conduzidos para que a massa total de aço produzida fosse 1 kg (com exceção ao experimento J2, que apresentou massa total de aço produzida de 2 kg).

Na Tabela 1 é apresentado o programa de aquecimento para cada experimento.



**Tabela 1** - Programa de aquecimento para os três experimentos

Experimento J1	
Intervalo de Temperatura	Tempo (min.)
25°C – 1600°C	315
1600°C (constante)	60
Experimento J2	
Intervalo de Temperatura	Tempo (min.)
25°C – 1600°C	315
1600°C (constante)	80
Experimento J3	
Intervalo de Temperatura	Tempo (min.)
25°C – 1650°C	325
1650°C (constante)	60

Após o estabelecimento da temperatura desejada, foram adicionados os injetores de Al (para desoxidação) e CaSi (para a modificação de inclusões). Na sequência, foram coletadas amostras – em forma de pinos – por meio de amostradores de sucção de quartzo.

É mostrado na Tabela 2 um resumo das adições e amostragem realizadas durante os experimentos. As colunas do tempo, para ambas os ensaios, representam o tempo esperado para injeção do Al, CaSi e para retirada das amostras após atingido a temperatura constante.

**Tabela 2** - Esquema de amostragem para os três experimentos

Ensaio J1		Ensaio J2		Ensaio J3	
Amostra	Tempo (min.)	Amostra	Tempo (min.)	Amostra	Tempo (min.)
Al	19	Al	12	Al	16
CaSi	21	CaSi	15	CaSi	19
2	23	2	16	2	20
3	24	3	17	3	22
4	25	4	19	4	24
5	27	5	21	5	26
6	29	6	23	6	28
7	31	7	25	7	30

## 2.4 Análises Realizadas

- *Composição química do aço* – a amostra solidificada no cadinho de alumina foi cortada transversalmente. Para a esta análise foi usado um espectrômetro de emissão ótica.
- *Oxigênio total e nitrogênio* – realizada através de um determinador simultâneo de oxigênio e nitrogênio.
- *Inclusões* - foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca JEOL-JSM 5800 (elétrons retroespalhados) com EDS acoplado.

## 3 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Conhecer as fases das inclusões no equilíbrio com o aço líquido é fundamental para o controle de resultados das operações de produção dos aços. Assim, através do controle da composição do aço e da escória é possível, por exemplo, atingir a máxima deformabilidade, evitar o entupimento de válvula



submersa e otimizar o uso de desoxidantes. Entretanto, a solução para este tipo de problema requer a utilização de modelos termodinâmicos adequados e bancos de dados correspondentes tanto para fases do metal quanto para a escória.

No estudo termodinâmico realizado neste trabalho, foi utilizado o software comercial *FactSage*, versão 6.2. Bale et al.<sup>(11)</sup> apresentam as principais funções e aplicações deste programa.

Qualquer programa termodinâmico computacional deve estar provido de um banco de dados completo e consistente que contenha o máximo de informações sobre o sistema em estudo.<sup>(7)</sup>

Para o cálculo do equilíbrio aço-inclusões foram utilizados os seguintes bancos de dados:<sup>(12-13)</sup>

- Banco de dados para aço líquido: *FSstel-FeLIQU*

Ferro líquido com os seguintes elementos: Fe, C, Cr, Al, Mn, Mo, N, Ni, P, S, Si, O, AlO, Al<sub>2</sub>O, CrO, Cr<sub>2</sub>O, MnO, SiO, FeS, MnS, Ca, CaO, CrS, NiS, CaS, usando para cálculos o modelo associado;<sup>(14)</sup>

- Banco de dados de escórias: *FToxid-SLAGA*

Simulação das inclusões, usando para cálculos o modelo quase-químico, com os seguintes elementos: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MnO, CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SiS<sub>2</sub>, CaS, FeS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, NiS, MnS, CrS, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

O módulo do software utilizado para a simulação foi o *Equilib*, o módulo de minimização da energia livre de Gibbs.

Os principais passos para a realização de uma simulação foram:

- a definição dos reagentes e suas quantidades. Os dados de entrada foram os resultantes da espectrometria de emissão ótica.
- a definição das condições finais de pressão e temperatura (pressão = 1atm; temperatura real no cadinho = 1563°C (J1 e J2) e 1600°C (J3)).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises realizadas.

### 4.1 Análise Química do Aço

Como não ocorre agitação mecânica com gases durante o ensaio, foi avaliada, através de um espectrômetro de emissão ótica, se as diferentes regiões da amostra variam quanto à composição química. Como se pode observar na Figura 2, foram analisados seis pontos.



Figura 2 - Seção transversal de aço remanescente do cadinho mostrando pontos de análise química.



Os resultados destas análises estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Composição química para o aço resulfurado em % em massa

ENSAIO	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Ca (ppm)	O (ppm)	N (ppm)
J1	0,10	0,15	1,03	0,014	0,140	0,04	0,030	0,0030	0,045	17,00	28,00	6,50
J2	0,14	0,17	0,96	0,012	0,146	0,05	0,026	0,0015	0,007	3,67	40,00	9,00
J3	0,12	0,14	1,07	0,012	0,148	0,06	0,030	0,0100	0,038	16,00	39,25	3,75

\*P, Cr, Ni, Mo não são adicionados na preparação da carga.

Nota-se que o teor de Al e Ca do experimento J2 é consideravelmente menor que os dos outros dois ensaios. Isto pode ser explicado pela diferença de massa total de aço produzida, que no ensaio J2 era de 2 kg, ou seja, houve uma diluição maior do que em J1 e J3.

Quanto ao oxigênio total, os três ensaios apresentaram resultados próximos. Como ambos os experimentos são conduzidos por atmosfera inerte e não ocorre adição de oxigênio na composição do aço, provavelmente a sua aparição se deve às ligas utilizadas na elaboração da carga.

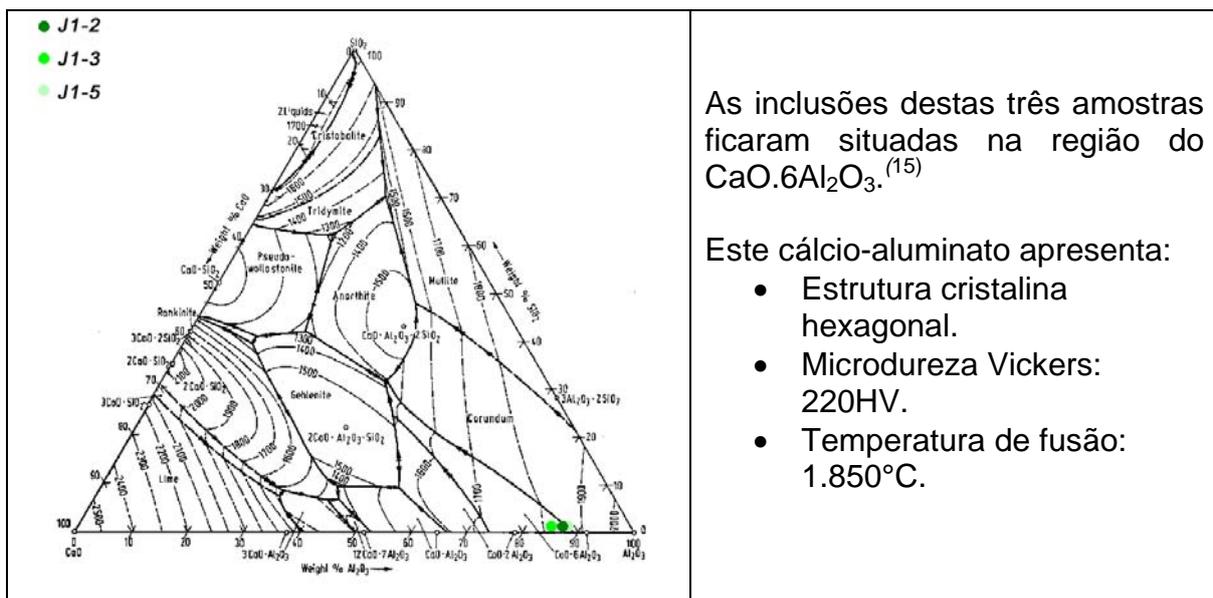
## 4.2 Análise Química das Inclusões via MEV/EDS

Na análise química pontual das inclusões foi verificada (nos três experimentos) em algumas amostras, a presença de inclusões com anéis de CaS. A análise foi feita na forma elementar e em seguida foi convertida em óxidos.

Foram analisadas 53 inclusões no ensaio J1, 54 inclusões no ensaio J2 e 63 inclusões no ensaio J3.

### 4.2.1 Análise via diagramas ternários

Os diagramas ternários utilizados para a análise química das inclusões das amostras estão representados nas Figuras 3 a 5. Foram utilizadas as médias das amostras analisadas, deve-se verificar a Tabela 2 para relacionar a coleta das mesmas com o tempo após tratamento com cálcio.



**Figura 3** - Diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{SiO}_2$  – inclusões do ensaio J1.

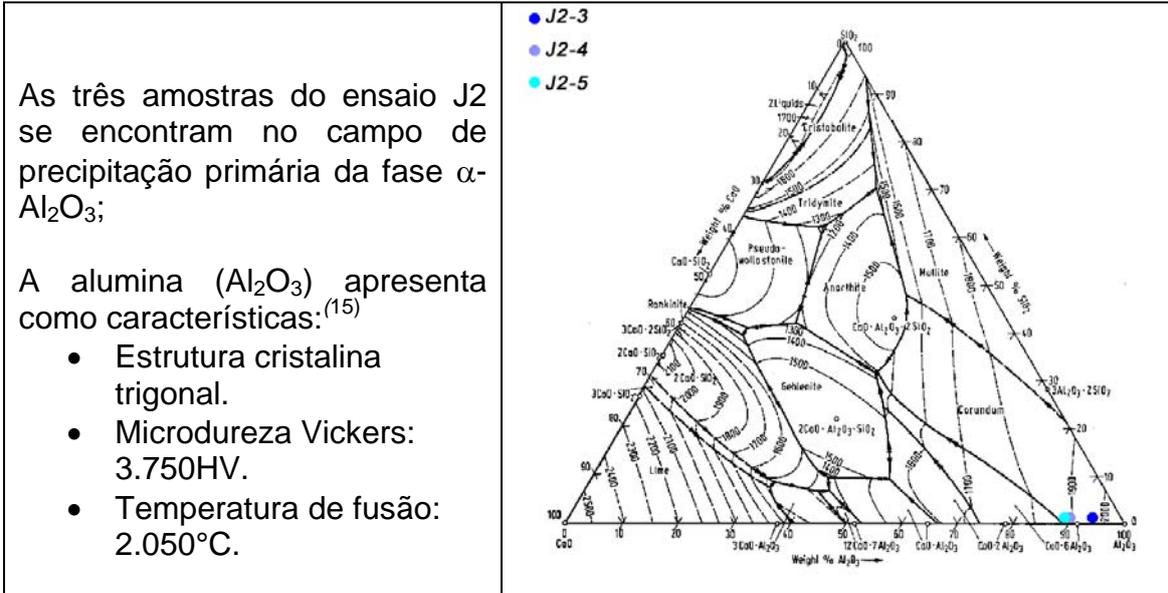
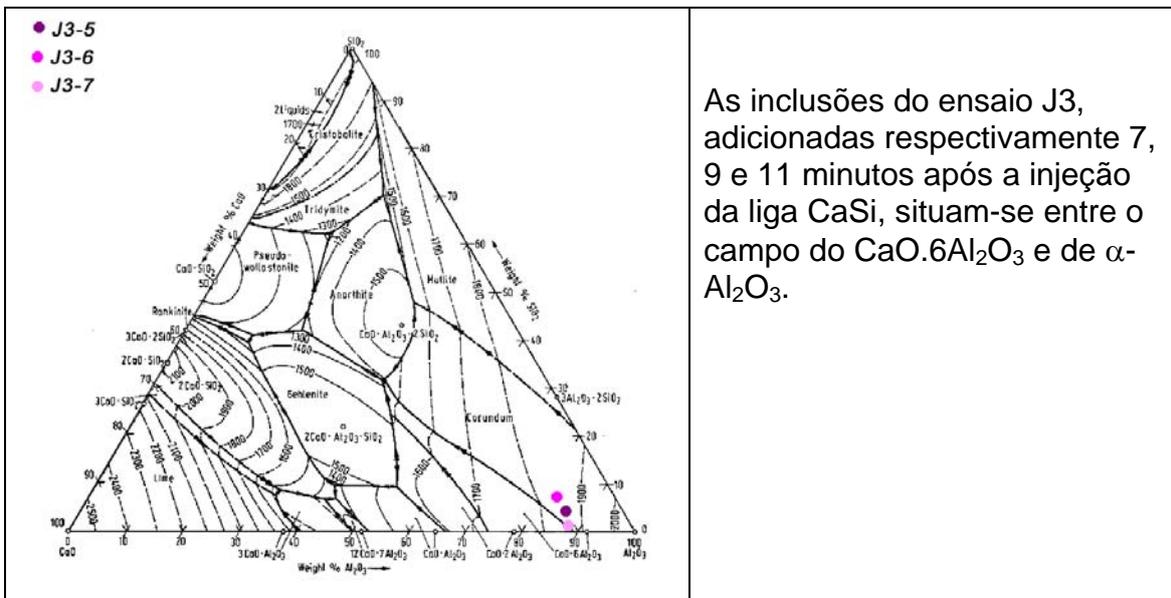


Figura 4 - Diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  – inclusões do ensaio J2.



As inclusões do ensaio J3, adicionadas respectivamente 7, 9 e 11 minutos após a injeção da liga CaSi, situam-se entre o campo do  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figura 5 - Diagrama ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  – inclusões do ensaio J3.

### 4.2.2 Análise via mapa de raios-X

Para entender o mecanismo de transformação química das inclusões e os fenômenos que regem estas transformações, no decorrer do processo de fabricação do aço, é necessário recorrer ao artifício do mapa de raios-x. Através desta ferramenta, é possível analisar a distribuição dos elementos químicos nas inclusões mostrando diferentes compostos formados. As Figuras 6 a 8 apresentam mapas de raios-x de inclusões características das amostras retiradas do aço líquido. Foi verificado que ambas as amostras apresentaram morfologia esférica e homogênea, o que indicia que as inclusões no banho eram líquidas.

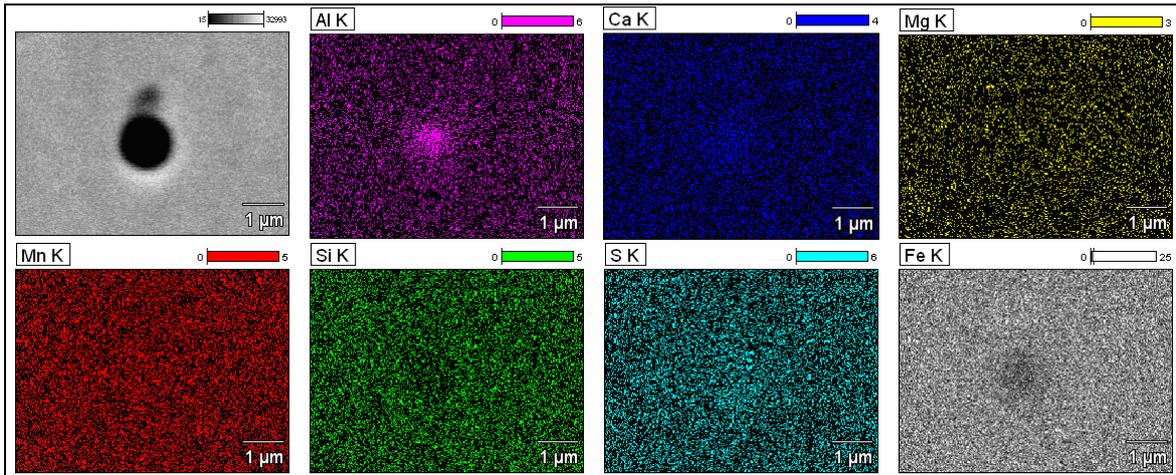


Figura 6 - Mapa de raios-x característico de uma inclusão da amostra J1.

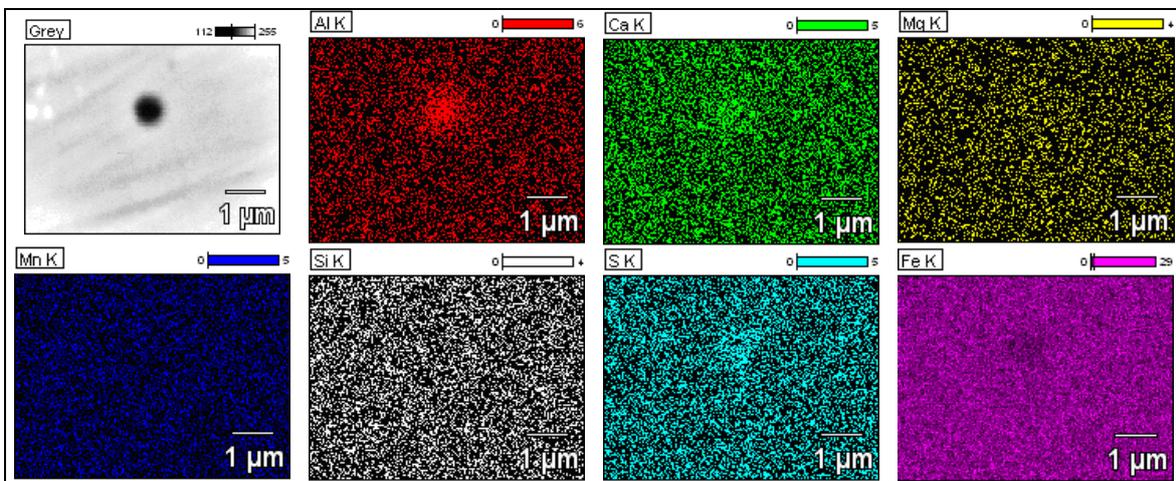


Figura 7 - Mapa de raios-x característico de uma inclusão da amostra J2.

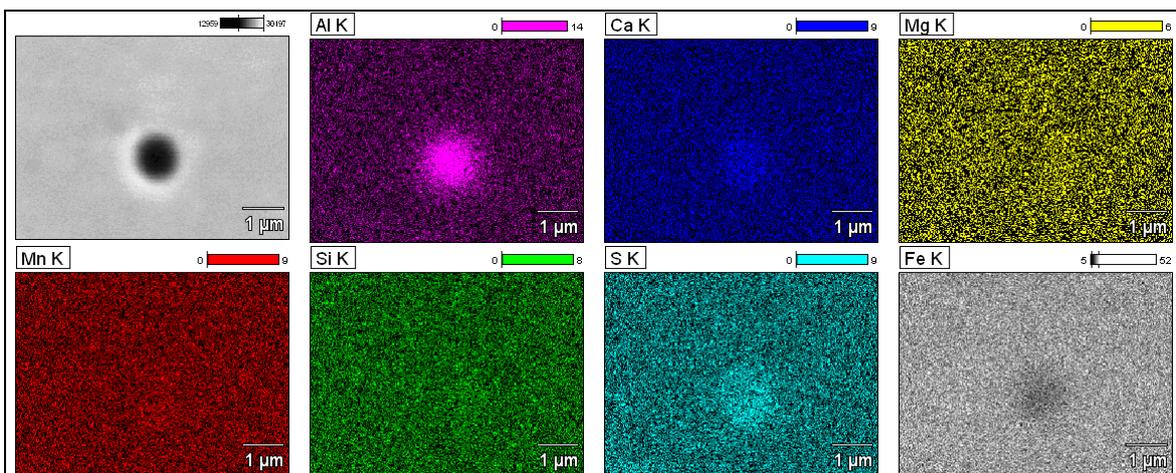


Figura 8 - Mapa de raios-x característico de uma inclusão da amostra J3.



### 4.2.3 Distribuição de tamanhos das inclusões via MEV

A Figura 9 mostra o tamanho médio das inclusões por amostra analisada via MEV. Verificou-se que as inclusões eram pequenas e variaram entre 0,6  $\mu\text{m}$  e 1,2  $\mu\text{m}$ .

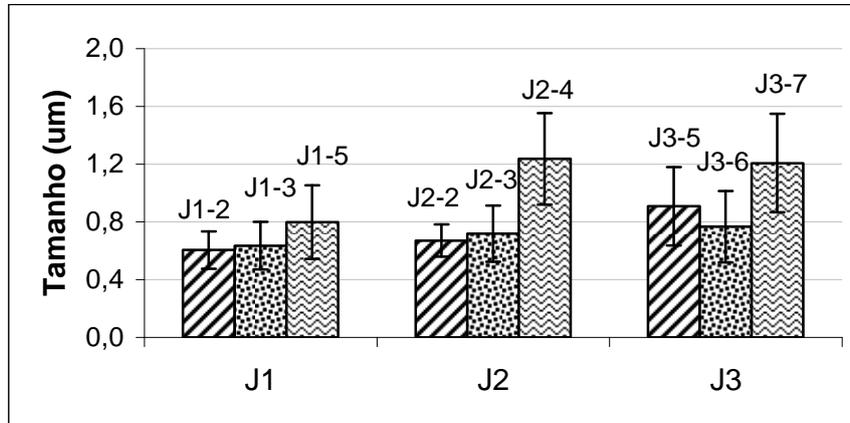


Figura 9 - Média e desvio-padrão dos tamanhos das inclusões analisadas.

### 4.3 Experimentos x Simulações via FactSage

A Figura 10 apresenta uma comparação entre a média da composição das inclusões das amostras e os cálculos termodinâmicos para cada experimento. Verificando os gráficos, é observada uma aproximação satisfatória entre os resultados experimentais e simulados termodinamicamente. Isso indica que o equilíbrio termodinâmico foi atingido ou se está bastante próximo e que o software utilizado possui dados termodinâmicos compatíveis com os resultados dos experimentos.

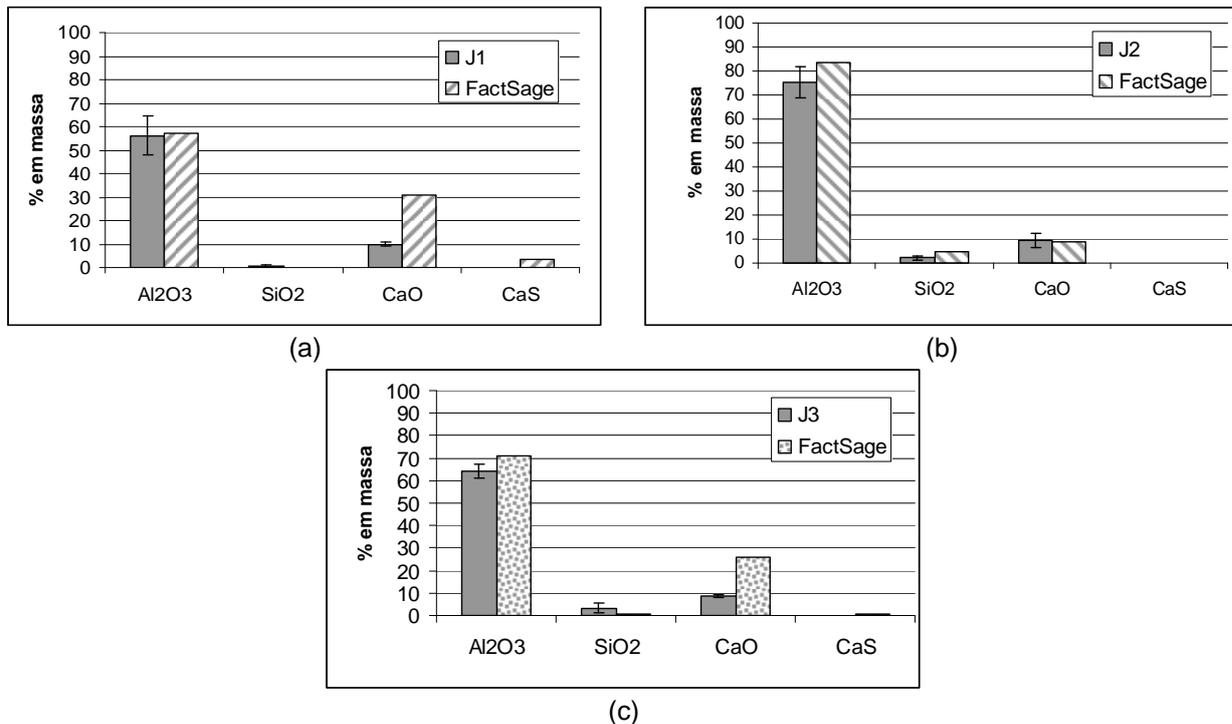


Figura 10 - Comparação entre resultados da análise via MEV/EDS e calculados via FactSage para as amostras dos três ensaios realizados.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi reproduzida, em escala laboratorial, a evolução de inclusões com o tratamento com cálcio para o aço resulfurado acalmado ao alumínio. Inclusões analisadas através do MEV/EDS eram formadas por cálcio-aluminatos esféricos e homogêneos, comprovando a eficiência da desoxidação, formando a alumina e em seguida a modificação desta inclusão pelo tratamento com cálcio.

Considerando o teor de Al e Ca dos experimentos, verificou-se que para o ensaio que apresentou o menor teor do elemento desoxidante, um maior teor de  $Al_2O_3$  nas inclusões do aço foi comprovado. E ficou evidenciado, também, que o aço que apresentou em sua composição química um teor de cálcio superior aos demais, modificou mais as inclusões, formando CaO em uma porcentagem maior.

Quanto à simulação termodinâmica via FactSage, houve uma satisfatória aproximação entre os dados obtidos experimentalmente e os conseguidos pelo software. Assim, ficou mais consolidado o uso da termodinâmica computacional no estudo de inclusões não-metálicas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (bolsa de mestrado de Júlio César Bonin Kirichenco) e pelo apoio financeiro ao CNPq (edital Universal 14/2009).

## REFERÊNCIAS

- 1 LIND, M. et al. Transformation of Alumina Inclusions by Calcium Treatment. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 41B, p. 359-366, 2010.
- 2 RACKERS, K.G.; THOMAS, B.G. Clogging in Continuous Casting Nozzles. Steelmaking Conference, 78. Proceedings... p. 723-734, 1995.
- 3 THOMAS, B.G; BAI, H. Tundish Nozzle Clogging – Application of Computational Models. Process Technology Conference, 18. Proceedings. p. 895-912, 2001.
- 4 KIRICHENCO, J.C.B. Estudo de Inclusões Não-Metálicas em Um Aço Resulfurado. Trabalho de Diplomação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Porto Alegre, BR-RS, 2008.
- 5 JANKE, D. et al. Improvement of Castability and Quality of Continuously Cast Steel. ISIJ International, Vol 40, n° 1, p. 31-39, 2000.
- 6 MORAES, C.A.M. et al. Análise Termodinâmica das Interfaces Metal-Escória e Metal-Inclusões na Produção do Aço – Utilização de Modelo Termodinâmico Computacional e sua Combinação com Modelos de Escoamento. In: 57º CONGRESSO ANUAL DA ABM - Internacional, São Paulo – SP, p.348-358, 2002.
- 7 BIELEFELDT, Wagner V. Tratamento de Inclusões Não-Metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2009.
- 8 BIELEFELDT, W. et al. Estudo da Modificação de Inclusões de Alumina com Cálcio em Escala Laboratorial. In: 38º SEMINÁRIO DE ACIARIA INTERNACIONAL, Belo Horizonte, MG, 2007.
- 9 MARCON, L. Estudo da Evolução das Inclusões do Aço SAE 8620 com o Tratamento de Inclusões com Cálcio em Escala Laboratorial. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2007.



# 42º Seminário de Aciaria Internacional

42<sup>nd</sup> Steelmaking Seminar - International

15 a 18 de maio de 2011 / May 15<sup>th</sup> - 18<sup>th</sup>, 2011



- 10 FISCHER, M.A.R. Estudo do Desenvolvimento de Aços em um Forno Elétrico Resistivo de Escala Laboratorial. Trabalho de Diplomação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Porto Alegre, BR-RS, 2008.
- 11 BALE, C. W. et al; FactSage Thermochemical Software and Databases. Calphad, vol. 3, p. 189-228, 2002.
- 12 JUNG, I.-H. Overview of the Applications of Thermodynamic Databases to Steelmaking Processes. Calphad, v.34, p. 332-362, 2010.
- 13 BALE, C.W. et al. FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments. Calphad, v. 33, p. 295-311, 2009.
- 14 JUNG, In-Ho et al; A Thermodynamic Model for Desoxidation Equilibria in Steel. Metallurgical and Materials Transaction B, vol. 35B, p. 493-507, 2004.
- 15 CICUTTI, C.E. et al. Control of Micro-Inclusions in Calcium Treated Aluminium Killed Steels. Ironmaking and Steelmaking, London, Vol. 24, n° 2, p. 155-159, 1997.