



Tema: Metalurgia Secundária

ESTUDO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS EM AÇOS APÓS DESOXIDAÇÃO E DURANTE TRATAMENTO EM FORNO-PANELA*

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

Resumo

A fabricação de aços com elevada qualidade interna esta correlacionada diretamente ao entendimento de como inclusões não-metálicas se comportam ao longo de cada etapa do processo. Neste estudo, amostras de aço foram coletadas em uma planta industrial, logo após o vazamento e ao final do tratamento em forno-panela, e submetidas à análise via MEV/EDS automatizado. A evolução da composição química das inclusões nas amostras foi representada sob a forma de diagramas ternários e remetida as suas morfologias. A análise automatizada permite a obtenção de dados estatísticos das inclusões varridas, que compreendem faixas de tamanho, número de inclusões e composição química média. Verificou-se que, dependendo dos desoxidantes utilizados e da oferta de oxigênio no banho, ocorrem diferentes morfologias de inclusões. Inicialmente, as inclusões formadas encontram-se na faixa de composição rica em alumina e, à medida que o banho é submetido à agitação, há a modificação da sua composição química para faixas ricas em CaO e SiO₂. Durante esta etapa ocorre a redução na população de inclusões, já que inclusões aluminosas são ricas em fase sólida, o que facilita sua remoção, além disso, a agitação do banho favorece a interação entre as próprias inclusões. O comparativo entre a caracterização das inclusões e os parâmetros do processo, durante o refino secundário, permitiu verificar como cada variável contribui para o controle inclusionário.

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

STUDY OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL AFTER DEOXIDATION AND DURING THE LADLE FURNACE TREATMENT

Abstract

The manufacture of steel with high internal quality is directly correlated to the understanding of how non-metallic inclusions behave along each step of the process. In this study, samples were collected in a steelmaking plant, shortly after the tapping and in the end of ladle furnace treatment, and subjected to analysis via SEM / EDS automated. The evolution of chemical composition of inclusions in the samples was represented in the form of ternary diagrams and correlated to its morphologies. The automated analysis allows obtaining statistical data of all scanned inclusions comprising ranges of size, number of inclusions and chemical composition. It was found that depending on the deoxidizers used and the supply of oxygen in the bath, there are different morphologies of inclusions. Initially, the inclusions formed are rich in alumina and, as the bath is submitted to stirring, there is the modification of the chemical composition to inclusions rich in CaO and SiO₂. During this stage occurs the reduction of inclusions population, as alumina inclusions are rich in solid phase, thus facilitating its removal, furthermore, the stirring of the bath promotes the interaction between the inclusions themselves. The comparison between the characterization of inclusions to the process parameters during these stages, allowed verifying how each variable contributes to the inclusion control.

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

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

² Pós Doutorando, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Professor Dr., Departamento de Metalurgia e PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁴ Professor Dr.-Ing., Departamento de Metalurgia e PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

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



1 INTRODUÇÃO

O controle inclusionário é imprescindível, principalmente em aços especiais denominados clean steel, uma vez que a presença de inclusões representa significativa modificação nas propriedades mecânicas dos aços [1-6]. Em algumas qualidades específicas de aço, o controle inclusionário deve ser especialmente rígido, delimitando, por exemplo, tamanho máximo de inclusões presentes, bem como composições químicas e distribuição favoráveis para não comprometer o produto final [1,2]. A manipulação, ou engenharia de inclusões, é resultado de uma série de interações e operações de refino que vão desde o vazamento do aço líquido até o lingotamento contínuo [3]. As principais premissas para se determinar quais serão as operações adotadas em cada etapa de refino secundário são como e que tipo de inclusões são formadas.

A primeira etapa na sequência de refino secundário do aço é a desoxidação. São adicionados elementos desoxidantes ao banho para que o oxigênio presente em excesso no aço (devido às reações de refino oxidante, tais quais desfosforação e descarburização, realizadas no forno elétrico ou conversor) forme compostos óxidos. Esta reação direta do oxigênio dissolvido com o desoxidante é chamada de desoxidação primária [7]. A desoxidação pode ocorrer também durante o abaixamento da temperatura, onde a solubilidade do oxigênio cai, formando novos produtos de desoxidação. Este processo é chamado de desoxidação secundária [7]. Dentre os desoxidantes mais comumente utilizados, o alumínio é o que possui maior poder desoxidante, produzindo aços entre 2 e 4ppm de oxigênio dissolvido [8]. A alumina é o produto de desoxidação mais comum, especialmente na forma de *corundum*, quando há a adição de alumínio como desoxidante inicial ou principal. Deve-se considerar que os produtos de desoxidação são inicialmente constituídos de inclusões pequenas, que não são de fácil remoção. A nucleação e crescimento das inclusões são parâmetros importantes para que as inclusões sejam removidas durante o processo. Kiessling [7] fez um resumo bibliográfico que prevê diferentes mecanismos de desoxidação por alumínio:

- Desoxidação por nucleação homogênea: necessita de supersaturação de alumínio. As inclusões formadas encontram-se na forma de aglomerados dispersos de *corundum*.
- Desoxidação em pequeno núcleo: resultado da presença de uma inclusão exógena (arraste de escória, refratário, etc.), que atuam como sítio para a reação desoxidante. Não necessita de supersaturação de alumínio. A composição e a morfologia das inclusões geradas neste caso podem ser bastante variadas.
- Desoxidação em inclusões grandes: inclusões grandes podem ser formadas por nucleação homogênea nos locais onde há a introdução de alumínio ao banho.

A oferta de alumínio e de oxigênio dissolvido no banho, bem como as práticas de desoxidação adotadas determinam o tipo e morfologia de inclusões formadas [9-14]. Algumas tendências podem ser observadas como, por exemplo, a formação de partículas de alumina para pequenas atividades de oxigênio. À medida que aumenta a atividade do oxigênio há a formação de outras morfologias, já que o crescimento dendrítico é lento e ocorre a aglomeração de partículas em clusters, devido a colisões promovidas entre as partículas.

Em prática industrial, se buscam meios para facilitar o crescimento das inclusões e sua flotação (agitação que promove colisões entre as inclusões e seu arraste até a

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



interface metal-escória) e, ainda, sua absorção pela escória a partir do estudo de propriedades ótimas [15,16]. Além disso, mesmo nas etapas iniciais do processo de tratamento de inclusões, a escória tem um papel importante na transferência de elementos para o banho [17-20], uma vez que desde o tratamento de inclusões aluminosas com cálcio, até o controle da formação de espinélios ($MgO \cdot Al_2O_3$), há uma relação direta com a otimização dos parâmetros das escórias.

O objetivo deste estudo é compreender como ocorre a formação das inclusões e verificar nas etapas iniciais de refino secundário como as inclusões se comportam, principalmente avaliando a influência da escória sobre as mesmas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de aço e escórias foram retiradas em uma planta siderúrgica para avaliar o comportamento das inclusões durante sua formação e nas etapas iniciais de refino secundário. As amostras foram retiradas durante uma sequência de 5 corridas (C1, C2, C3, C4 e C5) do aço SAE 52100, como esquematizado na Figura 1.

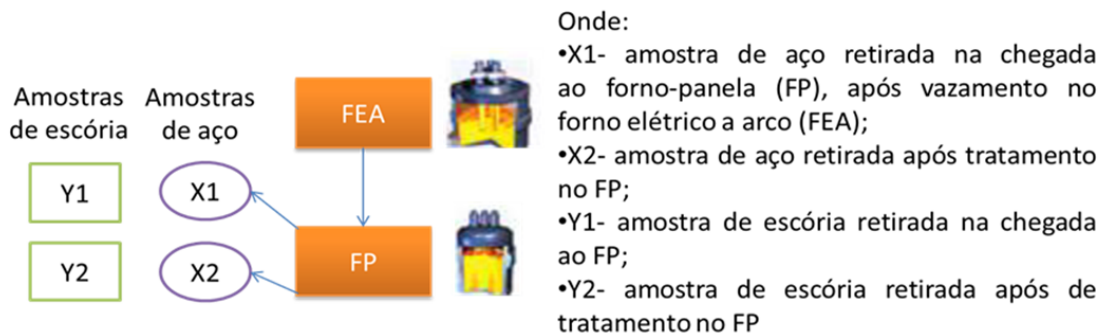


Figura 1. Esquematização de retirada de amostras.

A primeira amostra de aço (X1) foi retirada logo após o vazamento do forno elétrico a arco e a adição do desoxidante (alumínio), simultaneamente com uma amostra de escória (Y1). A segunda sequência de amostragem de aço (X2) e de escória (Y2) é realizada após o tratamento em forno-panela.

O fluxo a sequência de análises adotadas para cada tipo de amostra é mostrado na Figura 2.

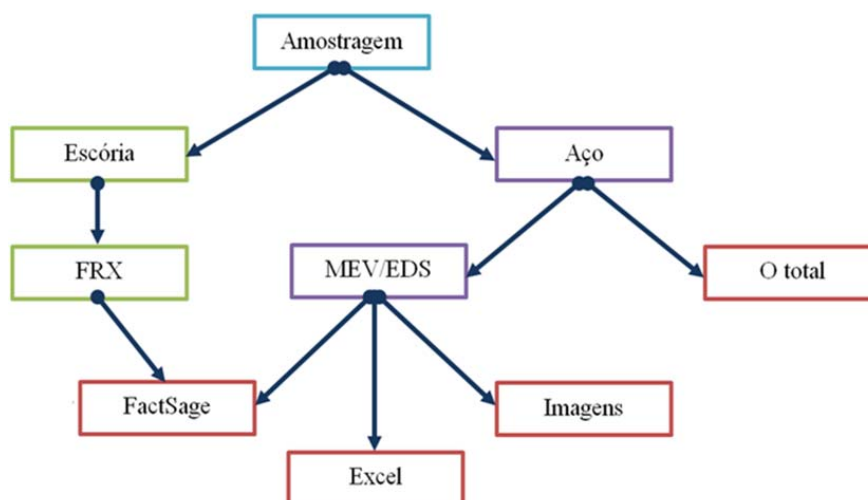


Figura 2. Sequência de análises realizadas com as amostras de aço (caixas lilás) e de escória (caixas verdes) e seus respectivos resultados obtidos (caixas vermelhas).

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



As amostras de escória foram submetidas à análise de 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 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. A área média analisada por amostra no microscópio eletrônico de varredura foi de 65mm^2 .

3 RESULTADOS EDISCUSSÃO

A Figura 3 mostra a evolução da composição química das inclusões ao longo das provas para a corrida C4. Após a normalização da composição química, as inclusões foram classificadas e plotadas em sistemas de diagramas ternários que melhor as representavam.

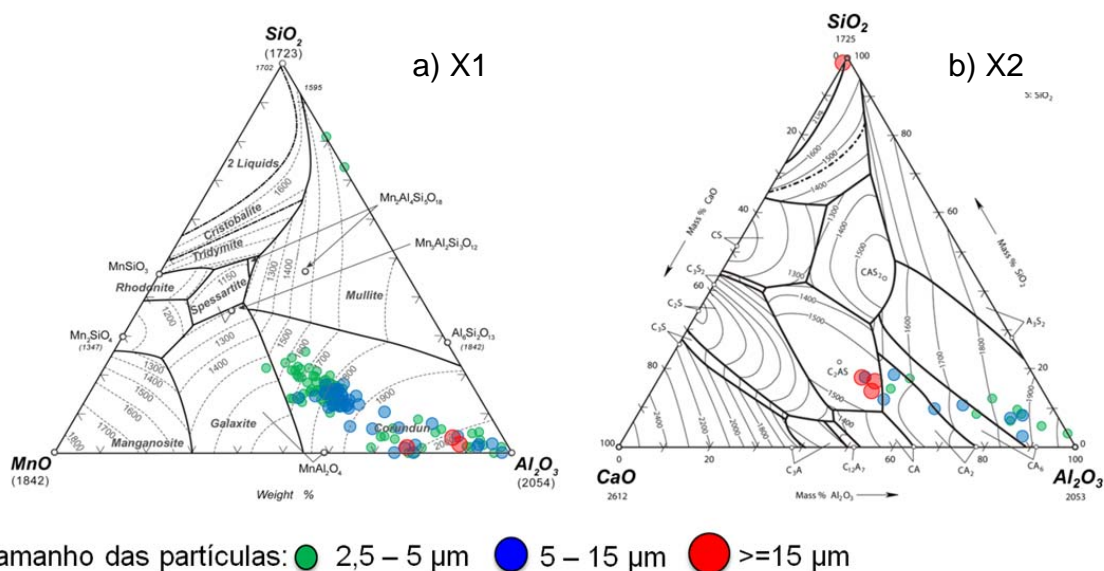


Figura 3. Evolução da composição química das inclusões. a) X1 - sistema $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e b) X2 - sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Inicialmente, com a ação do desoxidante logo após o vazamento do forno, há a formação de inclusões predominantemente aluminosas (Figura 3a) na região do *corundum*, já que é utilizado apenas alumínio como desoxidante neste aço. Além disso, a população de inclusões é bastante elevada nesta etapa do processo. Na saída do forno-panela as inclusões ainda são bastante ricas em alumina, entretanto, inicia-se a incorporação de CaO às inclusões, que gera um leve deslocamento (Figura 3b). A agitação do banho durante tratamento em forno-panela favorece a incorporação de elementos da escória ao banho, como mostra também o deslocamento de composição química na Figura 3b. Geralmente inclusões maiores tem composição química diferente das inclusões menores provenientes de desoxidação, isso por que suas origens são externas, ou seja, podem ser consideradas exógenas [9-12]. A Tabela 1 mostra algumas inclusões maiores que $15\mu\text{m}$ encontradas na prova X2, com aumento de 200 vezes.

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

**Tabela 1.** Inclusões maiores que 15µm encontradas na prova X2

Corrida	PART#	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	MnO	Classif.	Dméd.	Imagem
C1	1	2,689	3,282	39,490	1,117	52,382	1,041	óxido	33,710	
	2	4,451	5,171	51,936	10,416	20,097	7,930	CaS- óxido- MnS	17,400	
	3	3,962	6,236	51,783	10,432	20,428	7,160	CaS- óxido- MnS	16,950	
C2	4	7,390	12,241	32,597	0,750	25,976	21,046	óxido	33,160	
	5	8,041	35,646	12,694	1,038	42,580	0,000	óxido	22,720	
C4	6	3,904	45,839	13,644	0,601	35,236	0,775	Al/Ca 0.8- 1.5	18,520	
	7	3,826	45,470	16,144	0,942	33,619	0,000	Al/Ca 0.8- 1.6	23,790	

A morfologia variada confirma origens diversas para inclusões maiores. Inclusões providas de reações homogêneas no banho nas etapas iniciais possuem teores elevados de alumina, já que são frutos de desoxidação por alumínio. Pode-se notar o efeito da variação de compostos na sua morfologia, já que, inclusões mais ricas em MgO geralmente são mais facetadas (inclusões 4 e 5) [3,18].

A Figura 4 mostra as diferenças dos níveis médios de oxigênio total entre a X1 e X2 e o número médio de inclusões encontradas por área de amostra varrida em diferentes faixas de tamanho. Nota-se que para todas as faixas de tamanho há a redução no número de inclusões devido ao tratamento no forno-panela. Durante o processo, muitas partículas colidem, coalescem e formam novas partículas maiores, que flutam mais facilmente.

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

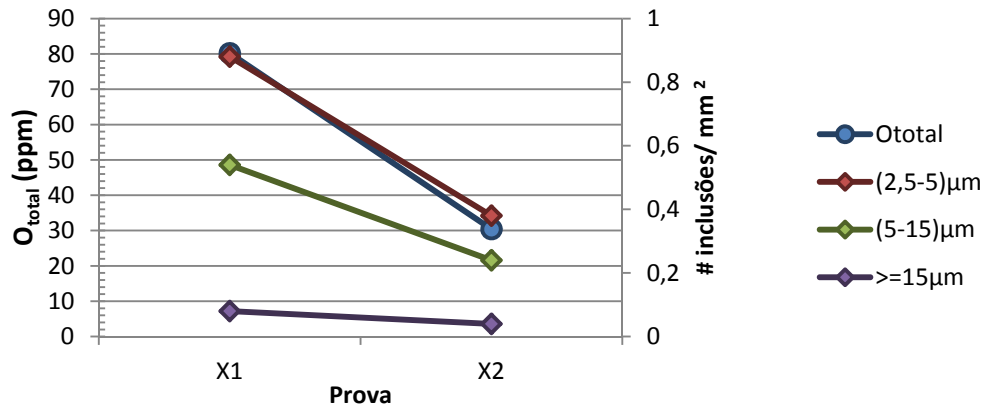


Figura 4. Evolução média do O_{Total} e número de inclusões/mm² para as provas X1 e X2.

A agitação do banho auxilia no crescimento das inclusões, já que aumenta a ocorrência destas colisões e, conseqüentemente, a remoção de inclusões [21-23]. A redução no número de inclusões é maior para inclusões menores (2,5-5µm e 5-15µm), já que à medida que vão colidindo e coalescendo passam a compor novas faixas de tamanho que englobam inclusões maiores. Entretanto, ressalta-se que a remoção de inclusões maiores que 15µm é contínua durante as provas.

A figura 5 mostra o corte isotérmico a 1600°C (em sistemas ternários selecionados) das provas X1 e X2 da corrida C4, como representativa do comportamento geral das corridas. Esses sistemas ternários não consideram o teor de MgO nas inclusões, mas a presença desse óxido também será tema de discussão.

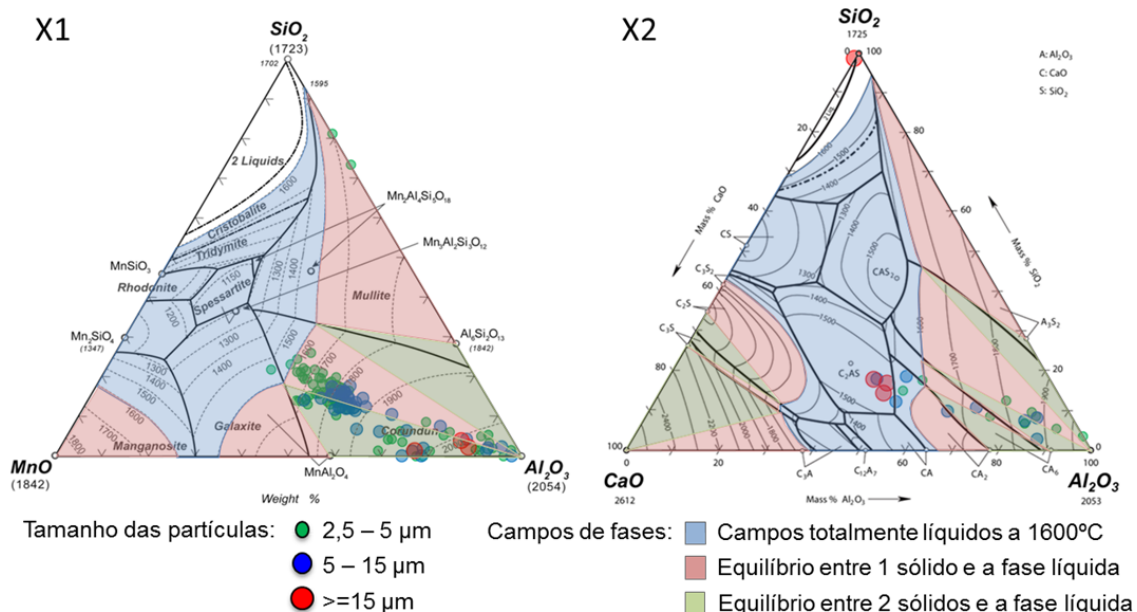


Figura 5. Corte isotérmico e representação dos campos de fases formadas a 1600°C.

Tanto a absorção de inclusões, quanto sua própria aglomeração é facilitada quando as inclusões são ricas em fase sólida [15,16]. Na etapa inicial do processo, as inclusões formadas são ricas em fase sólida, grande porção delas no campo de equilíbrio entre o líquido e a alumina. Durante o tratamento no forno-panela, há a redução no número de inclusões e o deslocamento para regiões em que se enriquecem em líquido. Quanto mais próximas as inclusões estão do campo líquido (campo azul), mais ricas em fase líquida. Na Tabela 2 estão expostos os percentuais das fases de acordo com a composição química média das inclusões menores que

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



15 μ m. Estes dados foram simulados via FactSage para obtenção da proporção entre as fases.

Tabela 2. Proporção de fases das inclusões menores que 15 μ m

		C1	C2	C3	C4	C5
X1	Sólido (%)	48,75	2,39	0,00	18,64	4,10
	Líquido (%)	51,25	97,61	100,00	81,36	95,90
X2	Sólido (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Líquido (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nota-se que, para a todas as corridas analisadas, ocorre uma mudança na proporção de fase líquida entre as provas X1 e X2. Durante o tratamento em forno-panela, muitas inclusões sólidas são removidas eficientemente e as remanescentes acabam tendo a sua composição química modificada pela incorporação de cálcio, que acabam por aumentar sua fração líquida.

A Figura 6 mostra a influência da fração de fase líquida da escória Y2 na incorporação de CaO e MgO nas inclusões na prova X2. As escórias para aços de elevada limpeza em termos de inclusões são, na maioria dos casos, de alta basicidade e alto teor de Al₂O₃ [3,16].

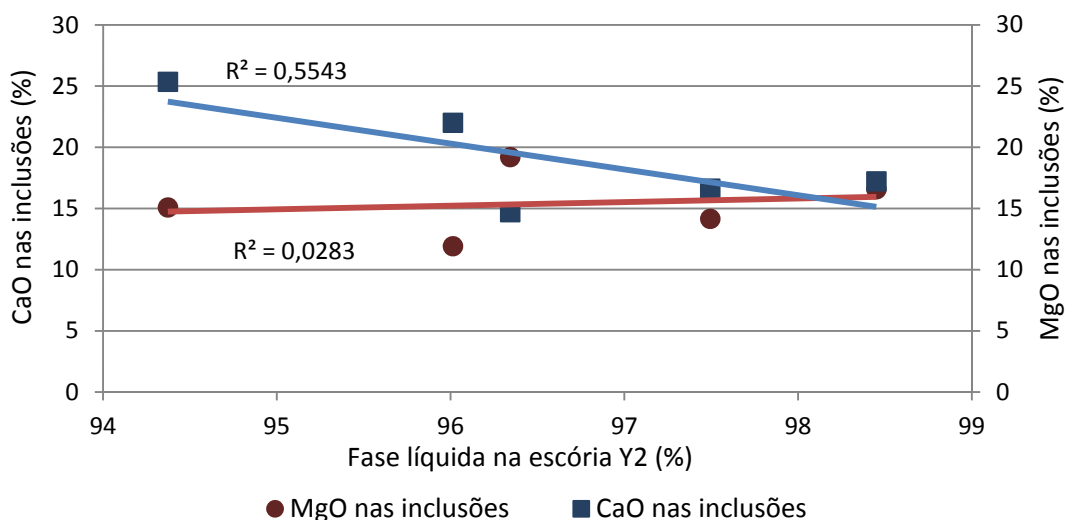


Figura 6. Porcentagem de MgO e CaO nas inclusões da prova X2 de acordo com a fase líquida da escória Y2.

A Figura 6 mostra uma fraca relação entre o % de fase líquida na escória e o %MgO nas inclusões. No entanto, a fração de líquido é bastante alta nesse caso. O efeito com relação ao MgO é que, quanto maior a fase líquida, maior a interação com os refratários dolomíticos. A escória busca no MgO dos refratários a fonte para atingir sua saturação. Essas interações aumentam a oferta de magnésio. Inclusões de espinélio podem ser formadas com um mínimo de magnésio contido no aço (3,20). Quanto ao CaO, a incorporação deste às inclusões depende não somente da fração de líquido na escória, mas também da oxidação do banho (nível de oxigênio total). Quanto maior o teor de oxigênio total, menor o nível de CaO nas inclusões. Além

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



disso, a tendência esperada é de que a composição química das inclusões seja semelhante a da escória ao longo de certo tempo.

Nas Figuras 7 e 8 estão expostas as variações na quantidade de CaO, MgO, Al₂O₃ e SiO₂ nas inclusões entre as provas X1 e X2.

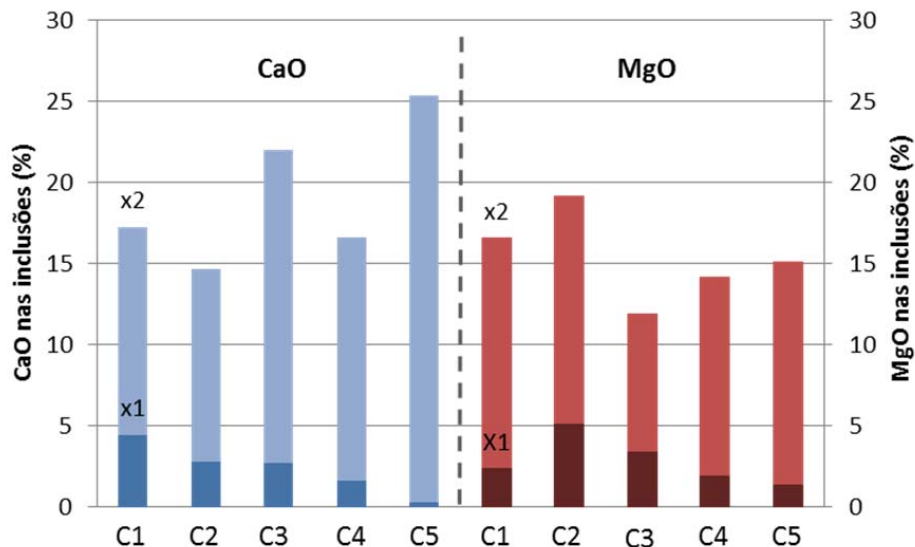


Figura 7. Variações na quantidade de CaO e MgO nas inclusões das provas X1 e X2.

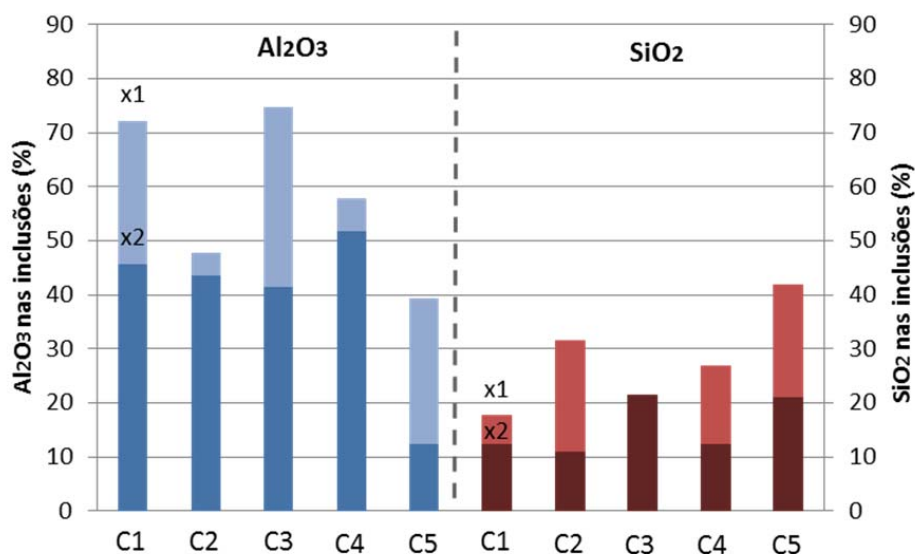


Figura 8. Variações na quantidade de Al₂O₃ e SiO₂ nas inclusões das provas X1 e X2.

A análise das Figuras 7 a 8 confirma o efeito do tratamento em forno-panela no favorecimento das interações no banho. Embora não haja a adição de ligas com cálcio ou magnésio ao banho, ocorre um enriquecimento das inclusões com relação a estes elementos. Tanto para o CaO quanto para o MgO o enriquecimento médio das inclusões da prova X1 para X2 foi de 20% (Figura 7). Ainda acontece a queda nos teores de alumina e sílica, devido a presença de CaO e MgO (Figura 8).



4 CONCLUSÕES

De acordo com as diversas análises realizadas referentes à formação de inclusões e suas interações nas etapas iniciais do processo de refino secundário, ressalta-se:

- A contribuição do tratamento em forno-painel na interação entre as inclusões formadas por desoxidação, portanto, ricas em alumina.
- As inclusões maiores são removidas ao longo do tratamento, principalmente, em função da homogeneização do banho favorecer o coalescimento, crescimento e flotação das inclusões;
- A diferença entre as inclusões formadas por reações homogêneas, tais quais desoxidação e interação com outros elementos dissolvidos no banho, e as inclusões de origem exógena é percebida pela análise específica das inclusões maiores que 15 μ m, as quais possuem morfologias distintas, bem como composição química diversificada;
- O deslocamento da composição química das inclusões nos diagramas ternários reflete a incorporação de elementos às inclusões, fazendo também com que elas se enriqueçam em fase líquida;
- O enriquecimento de cálcio e magnésio nas inclusões entre as provas X1 e X2. Em média, houve um acréscimo de 20% tanto de MgO quanto de CaO às inclusões.
- A queda nos teores de alumina e sílica nas inclusões entre as provas X1 e X2.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP, CAPES e UFRGS, pelo apoio dado à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva PRT. Análise do comportamento em fadiga do aço SAE52100 sob diferentes condições microestruturais [tese de doutorado]. Porto Alegre: Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS; 2001.
- 2 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.
- 3 Bartosiaki B.G, Reis B.H, 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; Nov5-7 2013; Rosario, Argentina. IAS; 2013.
- 4 Cyril N, Fatemi A, Cryderman B. Effects of sulfur level and anisotropy of sulfide inclusions on tensile, impact, and fatigue properties of SAE 4140 steel. SAE International, 2008.
- 5 Pickering FB. Effect of composition and microstructure on ductility and toughness toward improved ductility toughness. Climax Molybdenum Development Co. (Japan) Ltd. p. 9-31, 341-342, 1971.
- 6 Bielefeldt WV, Kohler AC, Moraes, CAM, Vilela ACF, Kluszo LAC. Perfil inclusionário durante a fabricação de aços clean steel. In: 37º Seminário de Aciaria – Internacional; 2006; Porto Alegre, Brasil. São Paulo: ABM; 2006. p.554-563.
- 7 Kiessling R. Non Metallic Inclusions in Steels Parts I-IV. London: The Institute of Materials; 1978.
- 8 Fruehan RJ. The making, shaping and treating at steel, Steelmaking and refining, Ed. Pittsburgh, AISE, 1998; 11.
- 9 Ghosh A. Secondary steelmaking – principles and applications. CRC press LLC, 2001.

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



- 10 Wakoh M, Sano N. Behavior of alumina inclusions just after deoxidation. *ISIJ International*. 2007;47(5):627-632.
- 11 Tiekink W, Boom R, Overbosch A, Landskroon J, Deo B. Initial stages of alumina formation. In: 7th Conference on Clean Steel; 2007; Budapest, Hungria.
- 12 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):488-495.
- 13 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):427-435.
- 14 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):437-444.
- 15 Valdez M, Shannon GS, Sridhar S. The Ability of slags to absorb solid oxide inclusions. *ISIJ International*. 2006;46(3):450-457.
- 16 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; 2013; Rosario, Argentina. IAS; 2013.
- 17 Deng Z, Zhu M, Zhong B, Dai Y. Effect of basicity on deoxidation capability of refining slag. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2013;20(2):21-26.
- 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 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.
- 20 Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, Sarimach K. Effect of slag composition on the kinetics of formation of Al_2O_3 -MgO inclusions in aluminum killed ferritic stainless steel. *ISIJ International*. 2000;40(2):121-128.
- 21 Zingrebe E, Van Hoek C, Visser H, Westndorp A, Jung IH. Inclusion population evolution in Ti-alloyed Al-killed steel during secondary steelmaking process. *ISIJ International*. 2012;52(1):52-61.
- 22 Malmberg K, Nzotta M, Jönsson P G. Optimization of stirring conditions during vacuum degassing in order to lower inclusion content in tool steel. *Ironmaking and Steelmaking*. 2013;40(3):237-218.
- 23 Zhang L, Thomas BG, Wang X, Cai K. Evaluation and control of steel cleanliness-review. In: 85th Steelmaking Conference Proceedings; 1997; Neshville, USA. p.431-452.

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