



ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE FATORES QUE AFETAM A LIMPIDEZ INCLUSIONÁRIA DE UM AÇO SAE 1045¹

Humberto Luiz Gama de Magalhaes²
Andre Luiz V. da Costa e Silva³
Carlos Antonio da Silva⁴
Itavahn Alves da Silva⁴
Ayron Torres⁵

Resumo

Identificar as condições de formação de inclusões de composição específica em aços para aplicação na indústria automobilística, utilizando de técnicas de Engenharia de Inclusões e da determinação do conteúdo inclusionário nos aços. Utiliza-se termodinâmica computacional – Thermo-Calc[®] - para avaliar a possibilidade de formação de vários tipos de inclusões, em função de parâmetros como a composição química do aço e temperatura. A parte experimental inclui um *Design of Experiments* (DOE) como planejamento e ferramentas estatísticas com o principal objetivo de identificar e mensurar o impacto das variáveis injeção de CaSi (kg/t), teor de alumínio e teor de enxofre na variável resposta: nível e características das inclusões de CaS e oxi-sulfetos complexos. A identificação das inclusões foi realizada através do MEV-EDS. Teores de residuais como Al, S, e adição de CaSi controlam a composição de inclusões e alteram as condições de lingotabilidade; esta relação foi investigada por meio dos aços produzidos de acordo com o DOE. Determinou-se também o conteúdo de inclusões, bem como a composição das mesmas. Sugerem-se as condições mais apropriadas para a produção deste aço, controlando o nível inclusionário.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Engenharia de inclusões; Thermo-Calc[®]; Macroinclusão.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF FACTORS AFFECTING CLEANLINESS INCLUSION OF SAE 1045 STEEL

Abstract

Identify the conditions of formation of inclusions composition in steels for application in the automotive industry, using techniques of engineering inclusions and the determination of the content inclusions in steels. We use computational thermodynamics - Thermo-Calc[®] - to assess the possibility of forming various types of inclusions, according to parameters such as chemical composition and temperature of the steel. The experimental part includes a Design of Experiments (DOE) and statistical tools such as planning with the primary goal of identifying and measuring the impact of variable injection of CaSi (kg/t), Al content and sulfur content in the response variable: level and characteristics of CaS inclusions and oxy-sulfide complexes. The identification of the inclusions was performed using SEM-EDS. Levels of waste as Al, S, and the addition of CaSi control the composition of inclusions and alter the conditions of castability, this relationship was investigated by means of steel produced in accordance with the DOE. Furthermore, it was the content of inclusions and the composition of them. Suggest the most appropriate conditions for producing steel of this, controlling the level inclusions.

Key words: Computational thermodynamics; inclusion engineering; Thermo-Calc[®]; Macroinclusion.

- ¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² Engenheiro Analista de Processo Aciaria Sênior da ArcelorMittal Monlevade, humberto.magalhaes@arcelormittal.com.br
- ³ Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense - UFF, andre@metal.eeimvr.uff.br
- ⁴ Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, UFOP, itavahn@em.ufop.br e casilva@em.ufop.br
- ⁵ Aluno de graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, UFOP, ayront@gmail.com



1 INTRODUÇÃO

Na produção de aços para a indústria automobilística, o controle das inclusões presentes no aço desempenha papel fundamental nas propriedades do produto final. Estas inclusões são bastante influenciadas pelos teores de alumínio, silício, cálcio, oxigênio e enxofre presentes no aço.⁽¹⁾

Para aços acalmados ao alumínio, com diferentes teores de enxofre visando melhoria no processo de usinagem posterior, e com inclusões modificadas por injeção de cálcio, existe uma janela ótima de processo para garantir limpeza do aço e inclusões de óxidos e sulfetos modificadas para morfologias que não prejudiquem o desempenho do produto final.⁽¹⁾ O tratamento com cálcio faz com que as inclusões de alumina, Al_2O_3 , produto da desoxidação do aço, formem aluminatos de cálcio. Entre os diversos tipos de aluminato de cálcio, destaca-se o $C_{12}A_7$, ou seja, $12CaO.7Al_2O_3$, o qual é de baixo ponto de fusão, sendo líquido nas temperaturas praticadas de lingotamento contínuo e adequado para lingotabilidade do aço.

Para se atuar nas inclusões e melhorar as propriedades dos aços é que o tratamento com cálcio tem sido aplicado com intuito de alcançar os seguintes objetivos:⁽²⁾

- aumentar a lingotabilidade, minimizando as ocorrências de má lingotabilidade;
- obter aços com boa qualidade superficial;
- melhorar as propriedades mecânicas especialmente na seção transversal;
- minimizar a suscetibilidade térmica dos aços, como nas zonas termicamente afetadas (HAZ) das soldas; e
- minimizar a suscetibilidade às trincas em tubos de aço de alta resistência e baixa liga (HSLA) de tal forma a evitar a trinca induzida a quente (HIC) em ambientes ácidos gasosos ou com óleo, em que se tem a presença de H_2S .

Obter inclusões líquidas de aluminato de cálcio é o principal objetivo no processo de produção de aços acalmados ao alumínio, tratados com cálcio. A reação com o enxofre, durante o resfriamento e solidificação do aço, contribui para reduzir a acumulação de MnS na região interdendrítica o qual iria se formar nos contornos de grão da austenita. A reação do Mn com o cálcio e o enxofre resulta em uma inclusão do tipo $Ca(Mn)S$ que encapsula uma partícula de aluminato globular, a qual não seria deformável durante a laminação. Por esta razão é que se faz necessário o tratamento com cálcio para adquirir uma alta ductilidade isotrópica com a melhoria geral das propriedades mecânicas. Também para o caso da produção de aços para rolamento, essas inclusões formadas de $Ca(Mn)S$ são benéficas, pois também encapsulam os aluminatos de cálcio com uma camada do próprio $Ca(Mn)S$ ou a alumina com uma camada de MnS reduzindo os efeitos prejudiciais dessas inclusões nas propriedades mecânicas desse tipo de aço.

Aços de alta resistência a trincas induzidas por hidrogênio (HIC) podem ser produzidos através da redução dos teores de oxigênio e enxofre, de tal forma que ao serem tratados com cálcio não ocorre a formação de MnS durante a solidificação, o que prejudicaria as propriedades do aço.⁽³⁾

Portanto, para assegurar propriedades mecânicas e a aplicação de determinados aços é importante conhecer o tipo de inclusão, sua quantidade, sua morfologia, a distribuição de tamanho, a área que ela ocupa em relação a todos os outros tipos de inclusão.

Como consequência das maiores exigências de controle sobre o nível e características das inclusões observou-se nos últimos 30 anos o desenvolvimento de modelos para se calcular a precipitação das mesmas no aço; como no caso da

ArcelorMittal R&D Gandrange, antigo IRSID, que desenvolveu um modelo para calcular a precipitação de inclusões não-metálicas durante a solidificação.⁽⁴⁾

A termodinâmica computacional, como é o caso do Thermo-Calc[®], pode utilizar a metodologia CALPHAD; os cálculos podem ser comparados com as informações experimentais utilizadas no ajuste dos parâmetros, e ou obtidas em condições distintas das associadas aos equilíbrios considerados na etapa de otimização.^(5,6)

2 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para os experimentos foi selecionado o aço SAE 1045, destinado à indústria automobilística. Aplicou-se o método estatístico *Design of experiment* (DOE) para o planejamento dos testes, realizados com o principal objetivo de identificar e medir o impacto das variáveis de controle: injeção de CaSi (kg/t), teor de alumínio e teor de enxofre, nas variáveis resposta: tamanho, distribuição de tamanho, morfologia e área em percentual das inclusões de CaS e oxissulfetos complexos.

Para analisar o tamanho da inclusão (medido em termos de área, μm^2) pertencente a cada classe (definida de acordo com suas características químicas) foi utilizada a ferramenta estatística *Box-Plot*, que apresenta simultaneamente várias características de um conjunto de dados: locação, dispersão, simetria ou assimetria e presença de observações discrepantes ("outliers"). A participação de cada classe de inclusão em relação à quantidade total de inclusões observadas foi relatada utilizando-se histograma de distribuição. Finalmente a influência das várias variáveis de processo sobre as quantidades relativas de inclusões de cada classe, CaS e oxissulfetos, é reportada através de uma Regressão Linear Múltipla.

Os fatores e níveis testados neste trabalho são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis selecionados para realização do experimento

FATORES	Nível 01	Nível 02	Nível 03
Injeção de CaSi (kg/t)	Baixo	Médio	Alto
Teor de alumínio	Baixo	Médio	Alto
Teor de enxofre	Baixo	Médio	Alto

Foram realizadas várias seqüências do aço em estudo, e a amostragem (composição química do aço e caracterização das inclusões) foi conduzida de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento das amostragens ao longo de todo processo

Processo	Metalurgia da Panela		Forno Panela				Lingotamento Contínuo (Distribuidor)			Acond. tarugo	Inspeção em linha
	Antes Adição Al	Depois Adição Al	Após 1 ^o . aquec.	Antes Injeção CaSi	Depois Injeção CaSi	Lib. panela p/ LC	Início do regime permanente	Meio panela	Troca panela	Tarugo	Fio-máquina
N ^o . Amostras	01	01	01	01	01	01	01	01	01	01	01

No total foram retiradas 11 amostras de aço ao longo de todo processo para cada corrida (lote de 130 t de aço) produzida.

Considerando os resultados das análises químicas das amostras de forno panela e lingotamento, foram realizados cálculos com auxílio do Thermo-Calc[®] com o objetivo de se determinar a janela de lingotabilidade, para se aferir a possível formação de inclusões líquidas e outros tipos de inclusões em cada etapa do processo.



Os métodos usados para identificação do formato e da composição da inclusão são baseados na microscopia. Através do MEV foram identificadas as inclusões e pelo EDS acoplado ao mesmo se encontrou a análise química quantitativa das inclusões *in-situ*, tal como o mapeamento qualitativo da distribuição de vários elementos dentro e ao redor das inclusões.

Então, a caracterização das inclusões consistiu na retirada de amostras em diversos momentos dos processos selecionados como: forno panela, lingotamento contínuo, após laminação (fio-máquina), com sua posterior análise por microscopia óptica – MEV-EDS, para determinação de morfologia, tamanho e análise química.

Esta metodologia permitiu verificar a influência das variáveis selecionadas no DOE com os tipos, tamanho, distribuição de tamanho, percentual de cada classe de inclusão pela na área total inclusionária e uma comparação entre os tipos das inclusões calculadas pelo Thermo-Calc[®] com as inclusões verificadas no MEV-EDS nas amostras retiradas durante os processos.

3 RESULTADOS

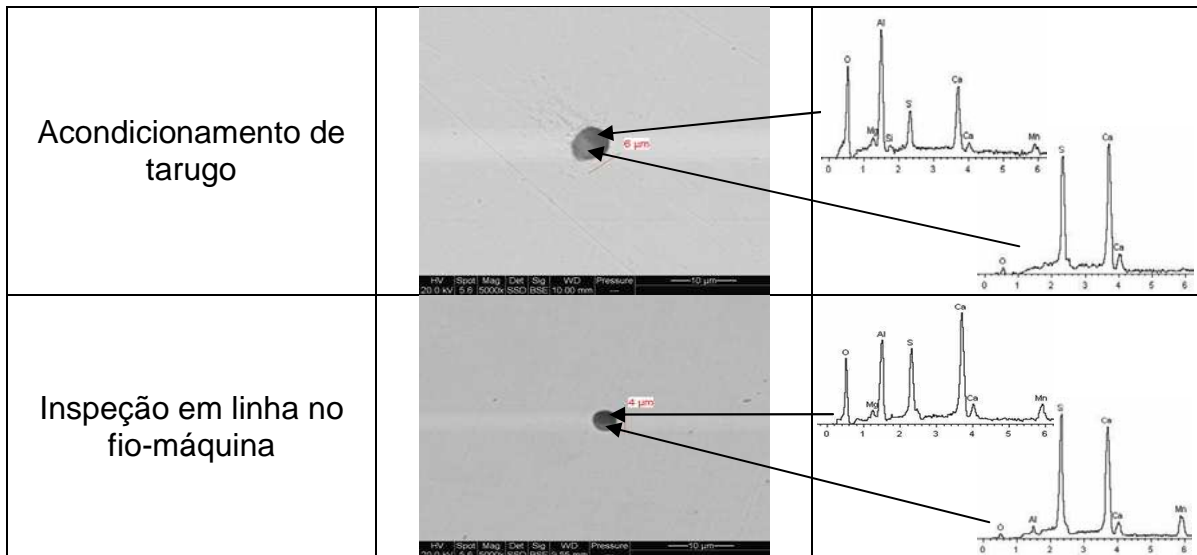
Pela Tabela 3 tem-se uma noção da morfologia das inclusões durante as várias etapas do processo com a seguinte configuração: %Al: médio; %S: Alto e Injeção de CaSi: Alto; estes dados são relativos a 5 das 27 corridas planejadas.

Tabela 3. Caracterização das inclusões durante os processos para Al nível médio, S nível Alto e CaSi nível Alto. Aumento de 5000X pelo MEV-EDS

Etapa do processo	Morfologia da Inclusão	Espectro da análise química da inclusão.
Metalurgia da panela – Antes da injeção do Alumínio.		
Metalurgia da panela – Depois da injeção do Alumínio.		
Forno Panela – Após o 1º aquecimento.		



<p>Forno Panela – Antes da injeção de CaSi</p>		
<p>Forno Panela – Depois da injeção de CaSi</p>		
<p>Forno Panela – Na liberação para Lingotamento Contínuo</p>		
<p>Lingotamento – Distribuidor em regime permanente</p>		
<p>Lingotamento – Meio da panela</p>		
<p>Lingotamento – Na troca das panelas</p>		



Nota-se que nas amostras de metalurgia da panela tem-se somente a presença de Al-O e num formato irregular. À medida que se começou o processo do forno panela foi observado a presença de Mg e Ca juntamente com Al e O, podendo o magnésio ser oriundo da radiação do arco voltaico nas paredes da panela e/ou da agitação da superfície da escória causando uma mistura dessa com o aço. A partir da adição de CaSi no forno panela foi verificado o efeito do Ca na morfologia das inclusões deixando-as esféricas.

A partir da etapa de acondicionamento do tarugo se verificou a presença de sulfetos e silicatos que não foram observados nas etapas anteriores, o que denota a influência do resfriamento e solidificação na precipitação de outras inclusões, como as de sulfeto de manganês e de cálcio que se apresentaram como anéis ao redor das inclusões de aluminato de cálcio gerando inclusões bifásicas.

Em relação à comparação com a termodinâmica computacional – Thermo-Calc[®] - tem-se na figura 1 as inclusões previstas para a composição química média dos aços retratados nestes experimentos, como função das temperaturas ao longo do processo. Para os cálculos foi medido o oxigênio total via TOS[®] na liberação do forno panela para o lingotamento contínuo, sendo do mesmo de 15 ppm.

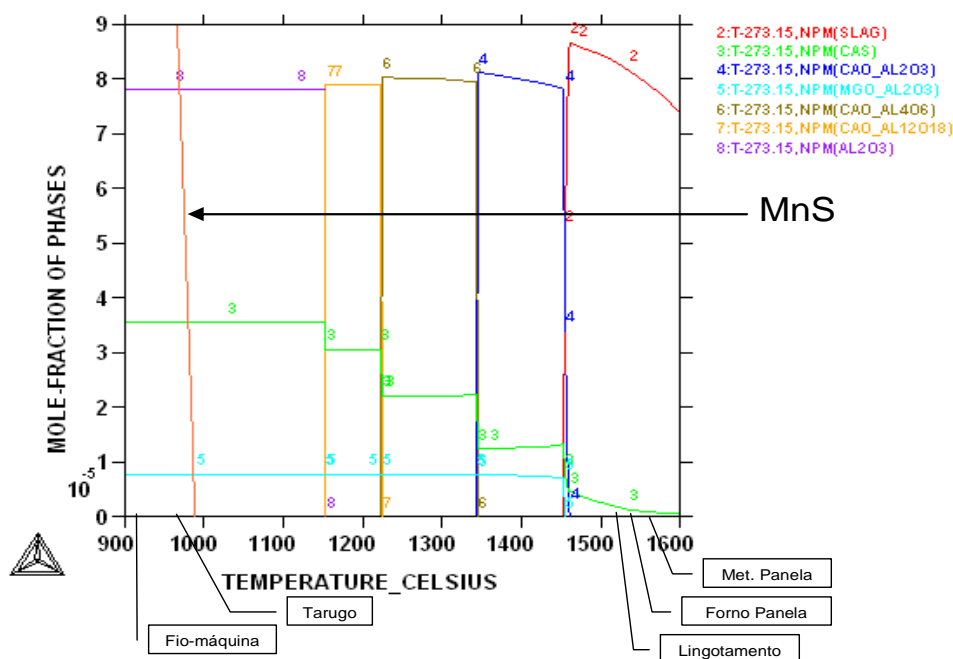


Figura 1. Diagrama temperatura versus fração de fase molar para o aço SAE 1045.

Na Tabela 4 mostra-se a comparação do real (resposta industrial) com o calculado pelo Thermo-Calc®.

Tabela 4. Comparativo entre as inclusões encontradas no sistema real com as previstas pelo Thermo-Calc®

Etapas do processo	Industrial	Thermo-Calc®
Metalurgia panela	Al-O	Al-O
Forno Panela	Al-O-Mg-Ca-S	Al-O-Ca-S
Início lingotamento contínuo	Al-O-Mg-Ca-S	Al-O-Ca-S
Tarugo	Al-O-Mg-Ca-S-Mn	Al-O-Mg-Ca-S-Mn
Fio-máquina	Al-O-Mg-Ca-S-Mn	Al-O-Mg-Ca-S-Mn

Percebe-se que os resultados obtidos no sistema real são similares àqueles previstos pelo Thermo-Calc®. O magnésio presente a partir do forno panela provém provavelmente dos refratários, em quantidade difícil de ser mensurada.

Para aços com especificação de enxofre, acalmados ao alumínio e tratados com cálcio, é importante a questão de lingotabilidade. Esse item tem que ser enfatizado, pois uma má lingotabilidade além de propiciar perda de produção pode incorrer em ocorrências de inclusões e macroinclusões (devido ao desprendimento de depósitos de inclusões formados na válvula submersa); a má lingotabilidade pode ser fruto da composição química inadequada e/ou baixa temperatura.

Na Figura 2 apresenta-se diagrama de estabilidade de fases, para uma dada composição química média do aço, variando-se apenas a adição de CaSi, como exemplo a adição de (alto CaSi). As coordenadas são os teores de Al e Ca e os pontos são relativos aos experimentos feitos nessa configuração. O oxigênio total utilizado nos cálculos é de 15 ppm.

Com esse tipo de diagrama é possível verificar para um dado valor de Al e Ca e uma determinada temperatura a tendência (ou não) à má lingotabilidade. A região visada

para se trabalhar com intuito de se evitar esse problema é conhecida como janela de lingotabilidade e é identificada como região inclusões líquidas + aço líquido. Durante a realização destes experimentos não se observou a ocorrência de má lingotabilidade. Observou-se, através das análises químicas, que maior a adição de CaSi maior o teor de Ca dissolvido no aço, como esperado. Percebe-se pela simulação que ocorre um estreitamento da janela de lingotabilidade (área do aço líquido + inclusões líquidas) durante o resfriamento do aço líquido do forno panela para o distribuidor do lingotamento contínuo. Outro fato é que na medida em que se aumenta a adição de CaSi no aço líquido mais afastadas da janela de lingotabilidade ficam as corridas produzidas. A Tabela 1 evidencia que nas etapas de forno panela e lingotamento contínuo tinha-se a presença de inclusões contendo Ca e S, além de inclusões contendo os elementos O, Ca, Al, Mg, Si, S, Fe e Mn (que no Thermo-Calc® são denominadas inclusões líquidas); estas espécies são concordantes com as encontradas no sistema real (Tabela 2).

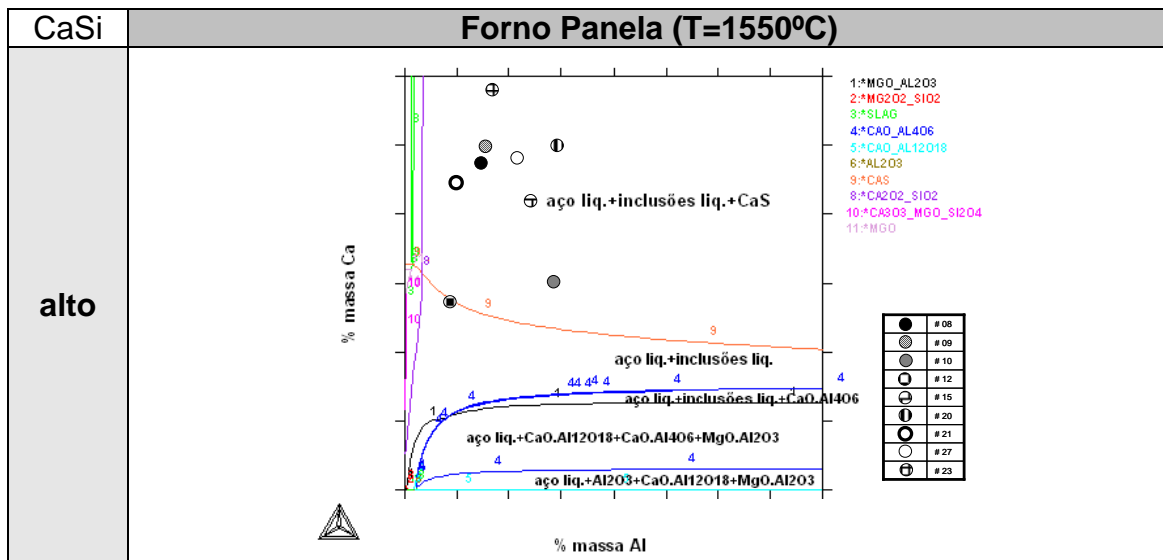


Figura 2. Resultados do Thermo-Calc® em função da análise química e adição de CaSi e oxigênio total igual a 15 ppm.

As análises via MEV-EDS permitiram evidenciar a existência de inúmeros tipos de inclusões, diferindo quanto à composição química. Foi necessário então criar um método de classificação das mesmas, principalmente para evidenciar as inclusões de CaS e oxissulfetos que são objetivo deste estudo e quantificar seus tamanhos e percentuais.

As inclusões foram classificadas da seguinte forma, de acordo com a tabela 5.

Tabela 5. Classificação das inclusões por grupos e subgrupos

GRUPO	Óxido O/S>1	Óxido O/S>1	Óxido O/S>1	Sulfeto O/S<1	Sulfeto O/S<1	Sulfeto O/S<1
SubGrupo	Subgrupo 1 O/S >5	Subgrupo 2 2<O/S <5	Subgrupo 3 1<O/S <2	Sulfeto de Mn Ca/Mn<0,5	Sulfeto misto 0,5<Ca/Mn <2	Sulfeto de Ca Ca/Mn>2
	Oxissulfeto1	Oxissulfeto2	Oxissulfeto3	Sulfeto de Mn	Sulfeto misto	Sulfeto de cálcio

As tendências observadas, quanto à distribuição percentual das várias classes de inclusões podem ser resumidas como se segue. A Figura 3 apresenta a comparação de valores previstos de porcentagem de CaS, de acordo com regressão múltipla



tendo por parâmetros independentes %C, %Al, %S, CaSi kg/t, e o produto entre %S e CaSi, e os valores observados.

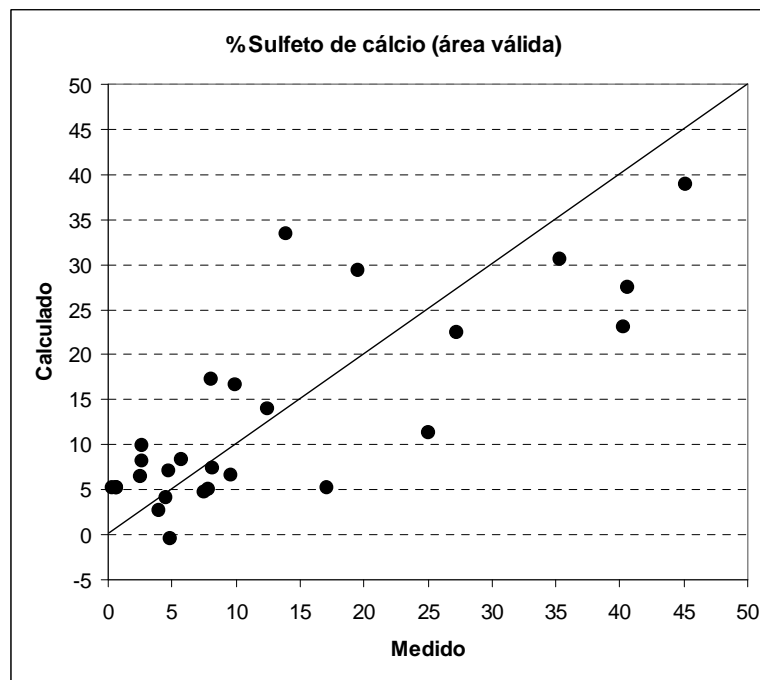


Figura 3. Regressão para porcentagem de CaS.

A adição de maiores quantidades de enxofre favorece a formação de outros sulfetos (exceto CaS, assumindo que a atividade do Ca pelo enxofre permita assumir que todo o cálcio já se encontrava ligado ao enxofre), o que leva à menor participação relativa do CaS. Maiores teores de alumínio implicam em maior grau de desoxidação, favorecendo a formação de CaS. O coeficiente de interação do carbono sobre o enxofre é positivo (e significativo, $e_s^C = 24 \times 10^{-2}$) o que permite sugerir que maiores teores de carbono impliquem em atividade maior do enxofre, o que favorece a formação de outros sulfetos (exceto CaS, assumindo que a atividade do Ca pelo enxofre permita assumir que todo o cálcio já se encontrava ligado ao enxofre).

De acordo com os objetivos deste trabalho, tem-se como análise prévia que para atender a uma boa lingotabilidade, redução da ocorrência de macroinclusões e boa usinabilidade, o grupo (médio Al; médio %S) foi o que apresentou melhor resultado devido a alta presença de inclusões do tipo sulfeto de manganês e baixa ocorrência de óxidos.

Analisando pelo lado da lingotabilidade se faz necessário trabalhar com menor número de inclusões de óxidos devido à aglomeração na válvula submersa e também o menor nível de CaS. No caso de usinabilidade quanto maior a presença de inclusões do tipo sulfeto de manganês melhor. Também é preferível a presença de inclusões pequenas em grande quantidade do que inclusões grandes em menor número.

A Figura 4 relaciona os valores previstos de porcentagem de MnS, de acordo com regressão múltipla tendo por parâmetros independentes %C, %Al, %S, CaSi kg/t, e o produto entre %S e CaSi, e os valores observados.

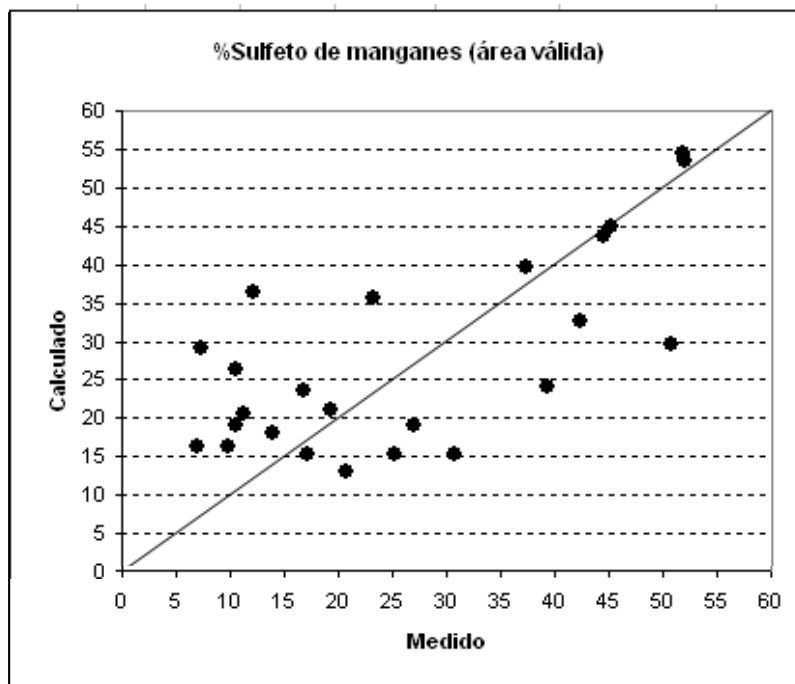


Figura 4. regressão para porcentagem de MnS.

Presume-se que a maior participação em MnS com maiores adições de CaSi se deve a maiores níveis de desoxidação, posto que o cálcio é tanto bom desoxidante quanto dessulfurante. Maiores teores manganês permitem a formação de maiores quantidade de sulfetos e outros compostos em que este elemento toma parte. Pode a princípio parecer contraditório que teores crescentes de alumínio (e, portanto aço melhor desoxidado) levem a menor quantidade de sulfeto de manganês; entretanto teores crescentes de alumínio implicam em maior participação relativa de oxissulfetos tipo 3, indicando um efeito de diluição.

4 CONCLUSÕES

O conceito de janela de lingotabilidade foi aplicado ao processo através da utilização da termodinâmica computacional, embora não se tenha observado nenhuma ocorrência de má lingotabilidade nos níveis propostos pelo DOE. Mas foi evidente a influência do enxofre, alumínio e temperatura no estreitamento dessa janela.

Foi constatada a utilidade de se criar uma forma de classificação de inclusões, de acordo com várias classes definidas a partir de critérios químicos; esta classificação permite uma análise automática no MEV-EDS a qual facilita o entendimento das influências das variáveis de processo na formação das inclusões. Como resultado consegue-se melhorar a limpidez no aço atuando especificamente em grupos de inclusões.

Foram obtidas regressões com resultados estatisticamente significativos, ressaltando-se a possibilidade de melhoria pela consideração de efeitos de interações entre as variáveis. Os resultados sugerem que à medida que se aumenta a adição de CaSi ao aço maior é a tendência de ser ter mais CaS, o mesmo efeito se verificando quando se aumenta o teor de S.

A maior ocorrência de MnS com maiores adições de CaSi se deve provavelmente aos maiores níveis de desoxidação, posto que o cálcio é tanto bom desoxidante quanto dessulfurante.

Agradecimentos

À ArcelorMittal Monlevade pela oportunidade de realizar este trabalho e a REDEMAT-UFOP.

REFERÊNCIAS

- 1 CARBONI, M.; SCRIPNIC, I.; BOLOTA, J..Avaliação das inclusões encontradas durante o refino secundário de aços para construção mecânica acalmados ao alumínio com enxofre controlado. XXXV Seminário de fusão, refino e solidificação dos metais da ABM, Salvador, maio, 2004.
- 2 LIND, M., Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment. Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering, Espoo, Finland, 2006.
- 3 TURKDOGAN, E.T. Metallurgical consequences of calcium retention in liquid and solid steel. Calcium Treatment Symposium, 1988, Universidade de Strathclyde. First International Calcium Treatment Symposium. Glasgow, Escócia, Editora Institute of Metals, págs. 3 -13.
- 4 WINTZ, M.; BODADILLA, M. et al. Experimental study and modeling of the precipitates of non metallic inclusions during solidification of steel. ISIJ International, Vol.35, No.06, pág.715 a 722, 1995.
- 5 COSTA E SILVA, A.. Cálculos de equilíbrio em aciaria através da termodinâmica computacional. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.03, no.01, pág. 45-52, jul.-set., 2006.