

# MODELO ESTATÍSTICO PARA AVALIAÇÃO DA LIMPEZA INTERNA E A INFLUÊNCIA DO TiN NA REMOÇÃO DAS INCLUSÕES NÃO METÁLICAS DOS AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA DA CSN

Servio Romulo Medeiros Passos<sup>(2)</sup>  
Juliano Graziel Serra<sup>(3)</sup>  
Katsujiro Susaki<sup>(4)</sup>  
Eric de Almeida Novais<sup>(5)</sup>  
André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>(6)</sup>

## RESUMO

Os aços de alta resistência representam quase que a totalidade do mix produzido no forno panela da CSN. Estes aços são destinados a componentes submetidos a estados multiaxiais de tensão, que requerem adequado índice de isotropia das propriedades mecânicas. Esta propriedade é sensível à quantidade, natureza, forma e tamanho das inclusões não metálicas presentes no aço, exigindo padrão de limpeza interna compatível com o grau de sollicitação externa da peça a ser produzida.

O trabalho apresenta o modelo estatístico que permite comparar as corridas produzidas com padrões pré estabelecidos de limpeza interna. Ele também mostra a influência do precipitado nitreto de titânio na remoção das inclusões não metálicas modificadas com cálcio.

Palavra chave: limpeza interna, modificação de inclusões não metálicas

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica a ser apresentada no XXXV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais –2004 – Salvador – BA - Brasil

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, Gerência de Tecnologia da Metalurgia, GTME-CSN, Volta Redonda, RJ, Brasil

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico, Gerência de Tecnologia da Metalurgia, GTME-CSN, Volta Redonda, RJ, Brasil

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico, Gerência de Tecnologia da Metalurgia, GTME-CSN, Volta Redonda, RJ, Brasil

<sup>5</sup> Engenheiro Metalúrgico, Gerência de Tecnologia da Metalurgia, GTME-CSN, Volta Redonda, RJ, Brasil

<sup>6</sup> Prof. Ph.D –Universidade Federal Fluminense – UFF – RJ

## 1- Introdução

Os métodos rotineiros de avaliação de inclusões não metálicas nos aços são, quase sempre, aplicados ao produto final, que no conceito de prevenção representa retrabalho se, por alguma razão, a corrida é desviada por não atender aos rigores das especificações.

Para os aços especiais, nos quais a limpeza interna é um parâmetro fundamental, este fato gera transtornos, não só pela impossibilidade de reaplicações, como, também, pelo comprometimento do prazo de entrega.

Há, portanto, uma necessidade imperativa de se estabelecer um método que permita a avaliação do nível de inclusões não metálicas, no estado bruto de solidificação, de tal forma que o produto chegue à fase final de processamento com garantia do padrão de limpeza interno atendido.

Os aços de alta resistência da CSN são aplicados a rodas e longarinas de veículos automotivos, e em estruturas de uma maneira geral. Podem ser micro ligados ao titânio e nióbio, e, para modificação das inclusões, são processados com injeção de Cálcio-Silício.

A tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas garantidas de um aço de alta resistência microligado ao Titânio e Nióbio, selecionado para o desenvolvimento do modelo .

Tabela 1- Propriedades Mecânicas dos Aços de Alta Resistência ao Titânio e Nióbio

Aço	Teor de Nb (%)	Teor de Ti (%)	Lim. Res. (Mpa)	Lim.Esc. (Mpa)	Along. min. (%)
API X 70	0,040 0,055	0,075 0,105	560 - 700	500-620	18

Os materiais são fornecidos no estado de endurecimento elevado, e, nos clientes, suportam regimes severos de tensão e deformação multiaxiais, impostos pelos processos de conformação a frio de dobramento e estampagem, durante a fabricação dos componentes. Nestas condições, a tenacidade a fratura é fortemente influenciada pelas inclusões não metálicas presentes na estrutura dos materiais, necessitando de processos capazes para controlá-las dentro de limites estreitos de tolerâncias.

A CSN desenvolveu um método estatístico para avaliação das inclusões não metálicas em amostras brutas de solidificação e, aplica-o, principalmente, nos aços de alta resistência produzidos no forno panela. O método permite comparar um conjunto de corridas produzidas dentro de um determinado padrão de processamento, com outro modificado, visando atingir melhorias no nível de limpeza interna. Ele também é usado para monitorar continuamente o padrão de processamento das corridas, de forma a se perceber, rapidamente, qualquer desvio na estabilidade do processo.

## 2- Método estatístico para avaliação de micro inclusões em amostras brutas de solidificação<sup>(1)</sup>.

### 2.1 Descrição do Método

O método estatístico utilizado é o da distribuição de k grupos observados, incluindo  $n_1, n_2, \dots, n_k$  observações, respectivamente, como mostrado na tabela 2.

Tabela 2 – Comparação de K distribuições observadas

n° grupo	do	Número de distribuição				Total
		1	2	...	k	
		Número de Observações				
1		$a_{11}$	$a_{12}$	...	$a_{1k}$	$a_{10}$
2		$a_{21}$	$a_{22}$	...	$a_{2k}$	$a_{20}$
.		.	.	.	.	.
.		.	.	.	.	.
.		.	.	.	.	.
m		$a_{m1}$	$a_{m2}$	...	$a_{mk}$	$a_{m0}$
Total		$n_1$	$n_2$	...	$n_k$	$n_0$

O atributo usado para classificação é sempre o mesmo para todas as distribuições e pode ser tanto qualitativo como quantitativo.

O teste de hipótese postula que as k distribuições observadas são amostras aleatórias de uma mesma população, isto é, que a probabilidade de uma observação cair no i-ésimo grupo é  $\theta_i$ , que assume ter o mesmo valor para todas as distribuições. Então, o número de observações teóricas no i-ésimo grupo da j-ésima distribuição é  $\theta_i n_j$ , tal que:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(a_{ij} - \theta_i n_j)^2}{\theta_i n_j}$$

A distribuição acima tem uma distribuição  $\chi^2$  com  $m - 1$  graus de liberdade e de acordo com o teorema da adição para a distribuição  $\chi^2$ , a soma:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^K \chi^2_j = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k \frac{(a_{ij} - \theta_i n_j)^2}{\theta_i n_j}$$

terá também uma distribuição  $\chi^2$  com  $k(m-1)$  graus de liberdade.

Como, normalmente, as probabilidades  $\theta_i$  não são conhecidas, introduz-se as estimativas  $a_{i0}/n_0$ , de forma que a equação acima pode ser substituída por:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k \frac{(a_{ij} - a_{i0}n_j/n_0)^2}{a_{i0}n_j/n_0}$$

que é distribuída aproximadamente como  $\chi^2$  com  $(m-1)(k-1)$  graus de liberdade.

### 2.1 – Aplicação do Método

Seleciona-se um conjunto de  $k$  corridas. As corridas são representadas por amostras do molde e, para cada uma, calcula-se a quantidade de inclusões existente em campos representativos. A contagem é subdividida por tamanhos das inclusões em  $m$  grupos.

A questão que interessa saber é se as distribuições de tamanhos das inclusões das  $k$  corridas diferem significativamente, tal que se possa concluir, que as inclusões são aleatoriamente distribuídas no conjunto de corridas selecionadas.

Desta forma, o teste de hipótese pode ser formulado da seguinte forma:

a- Hipótese: as distribuições das inclusões das  $k$  corridas não pertencem à mesma população.

b- Alternativa: as distribuições das inclusões das  $k$  corridas pertencem à mesma população.

Estatístico do Teste:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k \frac{(a_{ij} - a_{i0}n_j/n_0)^2}{a_{i0}n_j/n_0}$$

O valor do  $\chi^2$  encontrado é comparado com o valor teórico  $\chi^2 = f = ((m-1)*(k-1); \alpha)$ , onde  $f$  é o número de graus de liberdade e  $\alpha$  é o nível de confiança desejado na decisão. Se o valor do  $\chi^2$  encontrado exceder o valor teórico, conclui-se que a hipótese é verdadeira, isto é, as distribuições das  $k$  corridas não pertencem à mesma população.

Se, ao contrário, o valor for menor aceita-se a alternativa de que as distribuições não diferem significativamente, e, portanto, pertencem à mesma população.

## 3 Procedimentos Adotados

### 3.1 – Método de contagem e classificação das inclusões

Foram utilizadas 3 amostras por corrida, sendo elas retiradas de posições correspondentes ao início, meio e fim de lingotamento. A contagem e classificação do tamanho das inclusões foram feitas por metalografia ótica, sem ataque e com aumento de 100X.

As corridas selecionadas foram agrupadas de tal forma a se permitir uma avaliação da limpeza interna, antes e após à introdução das modificações, para melhorar a eficiência de flotação das inclusões.

### 3.2 – Análise da inclusões

As análises para caracterização da natureza das inclusões foram feitas por microscopia ótica e eletrônica em amostras no estado bruto de laminado.

#### 4 Interpretação do Modelo

A tabela 3 mostra os resultados para o aço API X70. O teste de hipótese decidiu, com 99,75% de certeza, que as distribuições das seis corridas de grau API X-70 não pertencem à mesma população de inclusões. Observa-se da tabela 3, na computação dos  $\chi^2$ , que as corridas que mais contribuem para a soma dos  $\chi^2$  (s) são as corridas 3B3301, 3B3995 e 3B3299, ou seja, 29,96; 15,53 e 10,50, respectivamente. Destas, somente a 3B3955 pertence ao grupo das corridas após modificação de processo. Na parte da tabela referente aos cálculos de desvios, observa-se que para a corrida 3B 3955, na faixas de inclusões grossas, os desvios foram negativos, indicando que esta corrida apresentou o melhor refino de inclusões. Também, se pode concluir pelos sinais negativos dos desvios, que, nas corridas após as melhorias de processo, houve um significativo refino das inclusões nas faixas de tamanhos de [7 a 9] e [9 a 11]  $\mu\text{m}$ .

#### 5- Influência do TiN na remoção das inclusões

Ao proceder as contagens das inclusões, nos aços tratados com cálcio e microligados ao titânio e nióbio, verificou-se:

- Precipitados poligonais, alaranjados, com tamanhos variando de até cerca de 10 microns;
- Inclusões globulares;
- Grande parte das inclusões se apresentaram associadas aos precipitados poligonais.
- Estas observações conduziram estudo para verificar a relação entre estes precipitados e o nível de limpeza interna.

##### 5.1- Análise Termodinâmica

Foi feita uma avaliação termodinâmica, utilizando o software Termocalc. Os resultados indicam que, para o grau API X 70, à medida que a temperatura diminui, a solidificação em equilíbrio, começa a formação de ferrita (BCC) e, imediatamente, de TiN e  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ , conforme a figura 1. A figura 2 mostra as frações de N e C no  $\text{Ti}(\text{CN})$ , confirmando que a fase que se precipita no líquido é, praticamente, TiN.

##### 5.2 Análise metalográfica

Pela microscopia ótica observou-se: no estado de laminado a presença de inclusões não metálicas associadas aos precipitados, conforme indica a figura 3.

Através da microscopia eletrônica de varredura, pelas técnicas de mapeamento de R-X e EDS, foram identificados os elementos químicos encontrados nas inclusões.

Foram confirmadas as presenças de cálcio, alumínio, titânio, enxofre e oxigênio nas inclusões, conforme as figuras 4. Ressalta-se, porém, que foram encontradas inclusões nas quais não se observam a presença de titânio.

##### 5.3 Mecanismo de interação entre o TiN e inclusões de cálcio aluminatos

Confrontando as curvas termodinâmicas com as evidências metalográficas, pode se formular a hipótese de que precipitados sólidos de nitretos de titânio estariam se formando no estado líquido<sup>(2)</sup> e as inclusões líquidas de cálcio-aluminatos, colidindo com os nitretos de titânio, seriam ancoradas por eles, dificultando a sua remoção conforme esquematizado na figura 5. Alternativamente pode se supor que o nitreto de titânio favoreça a nucleação dos aluminatos.

### 5.3 Modificação no processo

Para melhoria do nível de limpeza interna foram realizadas modificações no processo de fabricação, sendo que as principais foram:

No refino secundário:

- ✓ Controle dos teores de titânio e nitrogênio em proporções adequadas para obtenção das propriedades mecânicas.
- ✓ redução do teor de enxofre do aço
- ✓ adição de titânio no fim do tratamento do forno panela,
- ✓ maior tempo de rinsagem após adição de Cálcio e
- ✓ garantia de tempo mínimo de flotação sem rinsagem antes do lingotamento.

No Lingotamento Contínuo:

- ✓ alteração no controlador de fluxo do distribuidor ( Turbostop)
- ✓ adição de escória sintética no distribuidor.
- ✓ Utilização de argônio no veio, através de válvula porosa

### 6 - Conclusão

- O modelo estatístico desenvolvido na CSN preenche uma lacuna nos métodos de avaliação de limpeza interna disponíveis. É uma ferramenta que permite controlar o nível de inclusões no estado bruto de solidificação, reduzindo o tempo de resposta das ações, estabelecendo um padrão de limpeza que atende as necessidades da aplicação.
- Nos aços de alta resistência microligados ao Titânio, parece existir uma relação entre a formação de TiN durante a solidificação e o processo de remoção das inclusões modificadas com cálcio.
- Com base na hipótese formulada, evidenciada pelas análises termodinâmicas e metalográficas, os maiores teores de titânio e nitrogênio, levando a precipitação de TiN no líquido, tornam desfavoráveis as condições de remoção das inclusões de cálcio aluminatos. Desta forma, foram tomadas ações no processo para controle da limpeza interna.
- Após as ações implantadas, o padrão de limpeza interna dos aços de alta resistência foi implementado, contribuindo elevar a confiabilidade dos componentes fabricados.

### 7 – Referências Bibliográficas

- 1- A. Hald; Statistical Theory with Engineering Applications – Wiley Publication in Statistics- chapter 23.
- 2- A.W.Cramb et al; Some Aspects of Chemical Phenomena in the Mold of a Continuous Slab Caster, pg(s) 153 -160 – Steel Making Conference Proceedings 1991.
- 3 – Sundman, B., Janson and J.O. Anderson(1985) . “ The Thermo-Calc data bank system.”
- 4- Sundman, B.(2000). TCFE – Data base. Stockholm, Swedem, KTH- TCAB

Tabela 3 – Comparação das distribuições de inclusões de 6 corridas do Aço API – X 70

MÉTODO COMPARATIVO DE AVALIAÇÃO DE MICRO INCLUSÕES NÃO METÁLICAS EM BRUTO DE SOLIDIFICAÇÃO AÇO API - X 70								
TAMANHO (MICROM)	CORRIDAS						TOTAL	N° MÉDIO
	antes		após					
	3B3299	3B3301	3B3954	3B3955	3B3957	3B4934		
0			3			1	4	0,7
< 5	6		11	13	12	14	56	9,3
5 a 7	6	9	6	16	12	6	55	9,2
7 a 9	9	9	8	1	4	7	38	6,3
9 a 11	9	12	1		1	1	24	4,0
> 11			1		1	1	3	0,5
TOTAL	30	30	30	30	30	30	180	30,0
DESVIOS ENTRE NÚMEROS ESPERADOS E OBSERVADOS ( $a_{ij} - a_{io}n_j/n_o$ )								
TAMANHO (MICROM)	N° DA AMOSTRA						TOTAL	
	3B3299	3B3301	3B3954	3B3955	3B3957	3B4934		
0	-0,67	-0,67	2,33	-0,67	-0,67	0,33	0,0	
< 5	-3,33	-9,33	1,67	3,67	2,67	4,67	0,0	
5 a 7	-3,17	-0,17	-3,17	6,83	2,83	-3,17	0,0	
7 a 9	2,67	2,67	1,67	-5,33	-2,33	0,67	0,0	
9 a 11	5,00	8,00	-3,00	-4,00	-3,00	-3,00	0,0	
> 11	-0,50	-0,50	0,50	-0,50	0,50	0,50	0,0	
TOTAL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	
COMPUTAÇÃO DE $[n_o/a_{io}n_j * (a_{ij} - a_{io}n_j/n_o)^2]$								
TAMANHO (MICROM)	N° DA AMOSTRA						TOTAL	
	3B3299	3B3301	3B3954	3B3955	3B3957	3B4934		
0	0,67	0,67	8,17	0,67	0,67	0,17	11,00	$\chi^2 = (f=(m-1)*(k-1);$ 0,975)
< 5	1,19	9,33	0,30	1,44	0,76	2,33	15,36	
5 a 7	1,09	0,00	1,09	5,09	0,88	1,09	9,25	
7 a 9	1,12	1,12	0,44	4,49	0,86	0,07	8,11	
9 a 11	6,25	16,00	2,25	4,00	2,25	2,25	33,00	
> 11	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	3,00	
TOTAL	10,16	26,96	4,58	15,53	5,25	6,25	<b>68,72</b>	

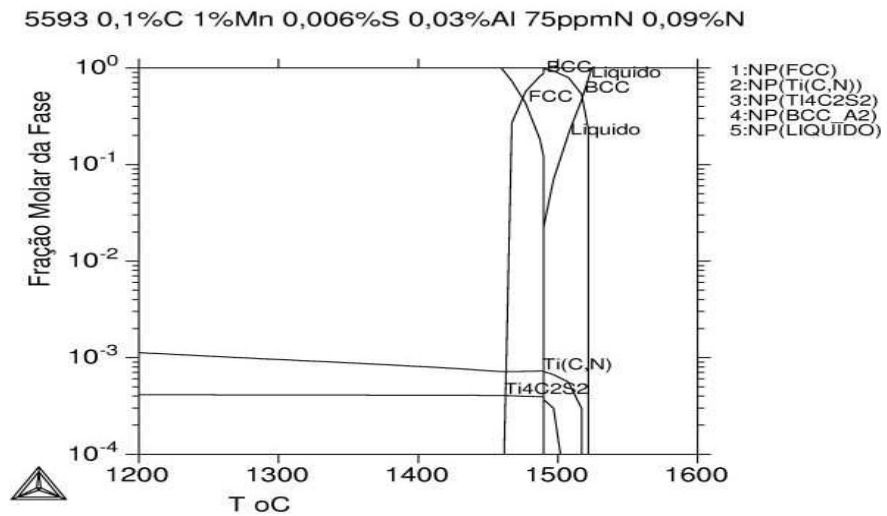


Figura 1 – Aço API – 70 - Fração das fases presentes durante a solidificação e resfriamento( equilíbrio). Observa-se a formação deTi(C,N) e Ti4C2S2 durante o processo de solidificação

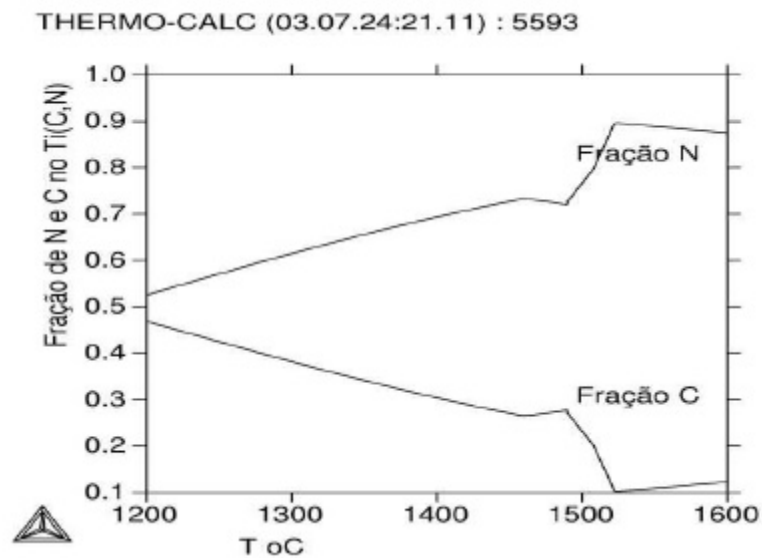


Figura 2 – Aço API – X 70 – Fração do N e C no Ti(CN) durante a solidificação



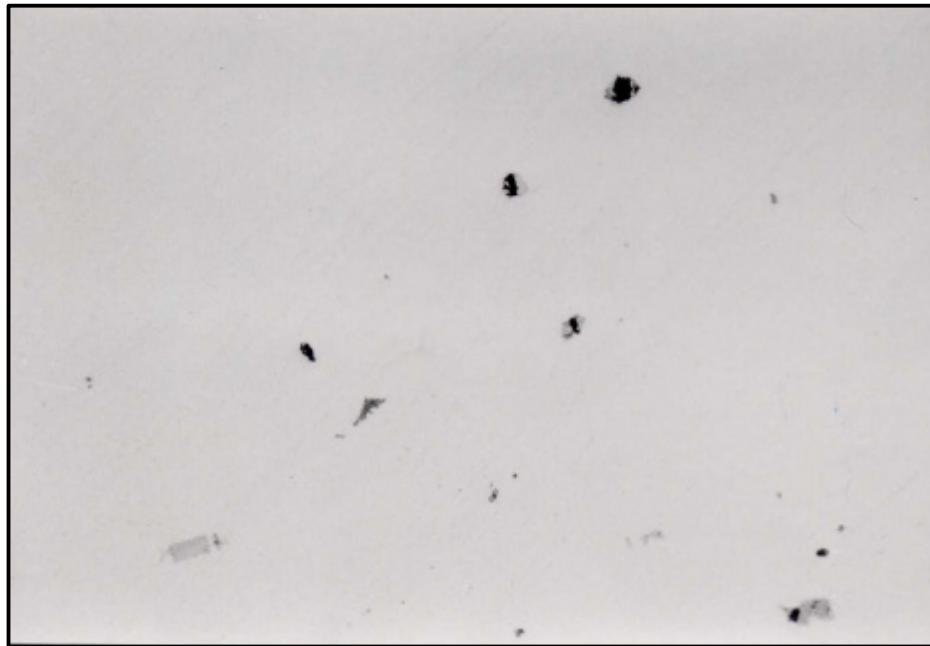


Figura 3 – Aço API –X70 – Ampliação 500X.

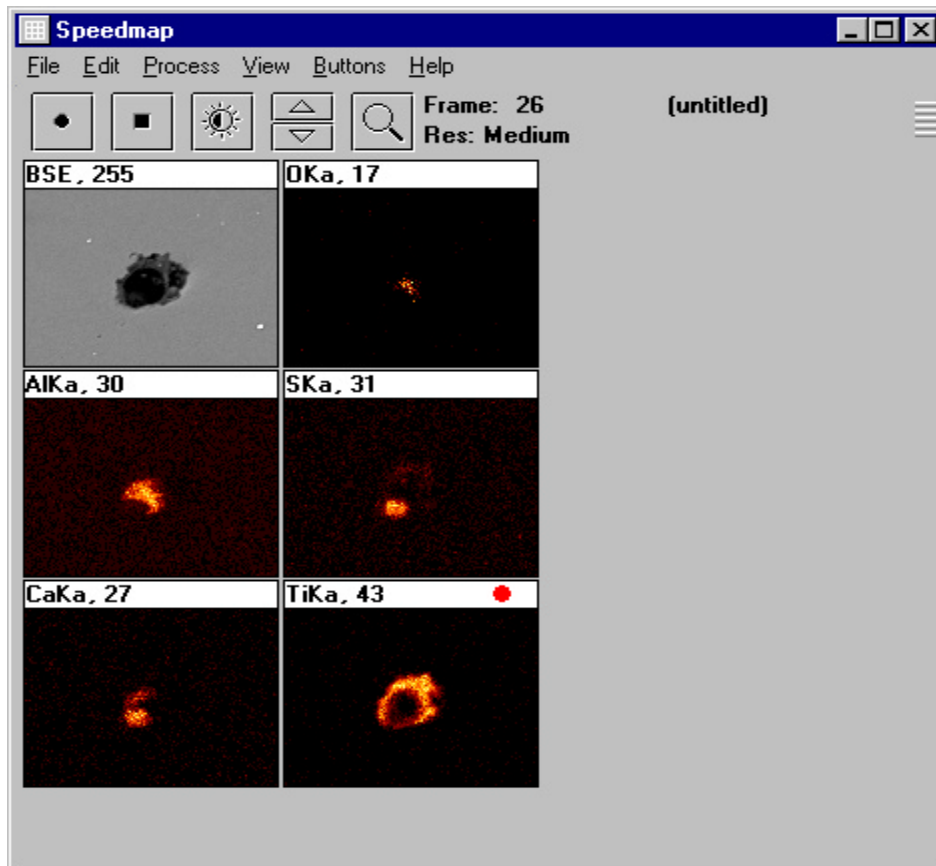


Figura 4 – Mapeamento RX - Aço API – X70

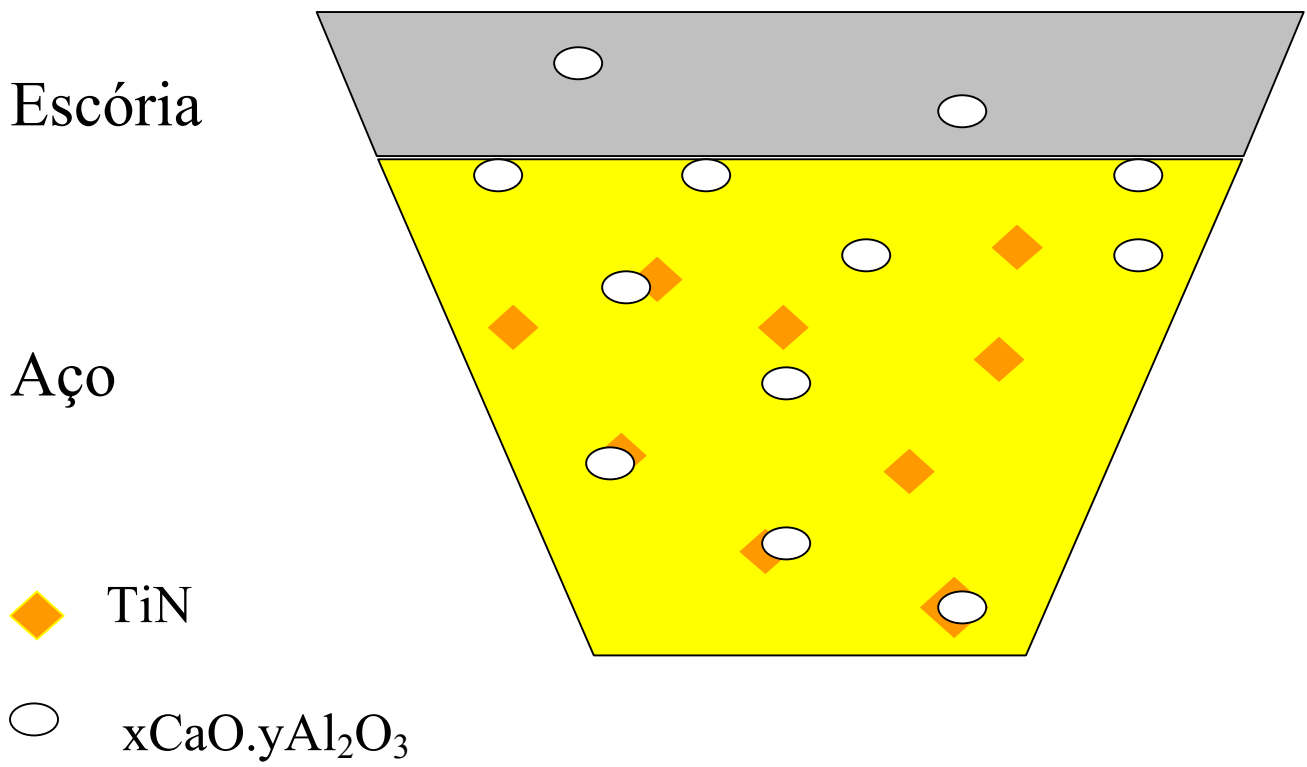


Figura 5- Esquema de ancoramento das inclusões de cálcio aluminatos pelo TiN

## ABSTRACT

High strength steels represent almost the totality of the mix produced in the ladle furnace of CSN. These steel are applied in components submitted to multiaxial states of tension, that require adequate index of isotropy of mechanical properties. This property is sensible to the amount, nature, form and size of the non metallic inclusions in the steel, requiring suitable standards of internal cleanness, according with the degree of mechanical properties request. The work presents the statistical model that allows to compare the heats produced with standards of internal cleanness. It also shows the influence of titanium nitride precipitated in the removal of the inclusions modified with calcium.