



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG



## Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais

**“Limpidez do aço SAE 9254 destinado à indústria  
automobilística”**



**Autor: Ermani Vinicius de Oliveira Lima**

**Orientador: Prof. PhD. Carlos Antônio da Silva**

**Co-orientadores:**

**Prof. DSc. Itavahn Alves da Silva**

**Eng. DSc. Joaquim Gonçalves Costa Neto**

**Fevereiro de 2020**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Ermani Vinicius de Oliveira Lima

“Limpidez do aço SAE 9254 destinado à indústria automobilística”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. PhD. Carlos Antônio da Silva

Co-orientadores: Prof. DSc. Itavahn Alves da Silva

Eng. DSc. Joaquim Gonçalves Costa Neto

Ouro Preto, Fevereiro de 2020.

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L732I Lima, Ermani Vinicius de Oliveira .  
Limpidez do aço SAE 9254 destinado à indústria automobilística.  
[manuscrito] / Ermani Vinicius de Oliveira Lima. - 2020.  
92 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva.

Coorientadores: Prof. Dr. Itavahn Alves da Silva, Dr. Joaquim  
Gonçalves Costa Neto.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro  
Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de  
Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Termodinâmica - Métodos de simulação. 2. Molas - Aço mola  
9254. 3. Aço - Limpidez. 4. Advanced Scatterometer (ASCAT) . I. Costa  
Neto, Joaquim Gonçalves. II. Silva, Carlos Antônio da. III. Silva, Itavahn  
Alves da. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

CDU 62-5

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB:1716



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS  
UFOP - UEMG**

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Limpidez do aço SAE 9254 destinado à indústria automobilística”**

**Autor(a): Ermani Vinicius de Oliveira Lima**

Dissertação defendida e aprovada, em 20 de fevereiro de 2020, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Carlos Antônio da Silva (Doutor) – Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Leandro Rocha Lemos (Doutor)  
UFMG

Prof. Johne Jesus Mol Peixoto (Doutor)  
Universidade Federal de Ouro Preto

Eng. Joaquim Gonçalves Costa Neto (Doutor) - Coorientador  
ARCELORMITTAL

*Aos meus filhos, Álvaro e Estêvão,  
pelo aprendizado diário e  
crescimento que me proporcionam.  
Aos meus avós, pais, irmã e sobrinhos.  
Amo todos vocês!*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e força para conduzir este trabalho e vencer mais essa etapa.

À minha esposa, Alinne Júlia, companheira de todas as horas, que encarou junto este desafio durante todo tempo. Sem você eu não conseguiria.

Aos Professores PhD. Carlos Antônio da Silva e DSc. Itavahn Alves da Silva pela orientação e coorientação. Obrigado pela disponibilidade, amizade e paciência.

À REDEMAT pela infraestrutura e pelo curso de excelente qualidade na formação profissional de mestres e doutores em Engenharia de Materiais.

À ArcelorMittal, pela oportunidade de desenvolver o mestrado, por contribuir com o material e o tema utilizado.

A Joaquim Costa, pela motivação, amizade, conselhos, inspiração profissional e pessoal.

A André Assunção, amigo e parceiro de trabalho, agradeço pelos ensinamentos e mentoria, um verdadeiro irmão.

Aos colegas da Gerência Técnica e Engenharia de Produto- GETEP: Ângelo Marins, Rafael Bueno, Luciano Reis, Gustavo Sousa, Letícia Barbosa, Sebastião D'ávila, Carlos Quaresma e Carla Ferreira, pela amizade, profissionalismo, ajuda nas análises e pelas ricas discussões. A Genivaldo Matos, pela valiosa parceria nos trabalhos.

Aos colegas da aciaria, representados pelos gerentes Alin Jr. e César Sato, pelo apoio à realização deste trabalho.

Agradecimento especial ao Eng. Kayhan Segel, pelas contribuições até compartilhamento de artigos, sugestões nas simulações e análises. Participação fundamental neste trabalho.

Aos colegas do R&D Global, Dr. Fabrice Cangialosi e Dr. Jean Lehmann pelas trocas de experiências.

Aos Professores Dr. Leandro Rocha Lemos e Dr. Jhone Jesus Mól Peixoto pela participação na Banca Examinadora e pelas enriquecedoras considerações.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	ixi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>4</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	4
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1 Inclusões não metálicas .....	5
3.1.1 Classificação e origem das inclusões .....	5
3.1.2 Formação de inclusões primárias .....	8
3.1.3 Formação de inclusões secundárias.....	10
3.1.4 Desoxidação - Controle da composição das inclusões.....	11
3.1.5 Desoxidação por silício-manganês .....	12
3.1.6 Efeito das inclusões não metálicas em aços mola ( <i>spring steel</i> ).....	13
3.2 Métodos Quantitativos para inclusões não metálicas no aço .....	17
3.2.1 Métodos Diretos para avaliação das inclusões não metálicas nos aços.....	18
3.2.2 Métodos Indiretos .....	21
3.2.3 Amostradores de aço líquido para estudos de inclusões.....	22
3.3 Técnicas operacionais para aço limpo ( <i>clean steel</i> ) .....	23
3.4 Engenharia de Inclusões .....	27
3.4.1 Aços limpos ou “ <i>Superclean</i> ” .....	27
3.4.2 Introdução à Engenharia de Inclusões .....	27
3.4.3 Remoção de Inclusões: Absorção de inclusões por escórias.....	28
3.4.4 Composições químicas de escória para aços, com desoxidação ao Si-Mn .....	29

3.4.5	Influência da escória no controle de inclusões em aço mola Si-Mn .....	33
3.4.6	Efeito deletério do alumínio em aço mola desoxidado ao Si-Mn.....	39
3.5	Tipos de inclusões em aços mola no estado sólido .....	46
3.6	Conclusões deste capítulo.....	51
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>53</b>
4.1	Simulação para avaliar a influência de variáveis operacionais sobre o perfil inclusionário do aço.....	53
4.2	Simulação para avaliar a influência do enxofre sobre as fases presentes no aço ....	55
4.3	Ensaaios industriais .....	56
4.3.1	Primeiro ensaio industrial - Avaliação do efeito da variação da relação CaO/SiO <sub>2</sub> da escória de panela sobre as características das inclusões .....	58
4.3.2	Segundo ensaio industrial - Avaliação do efeito do teor de enxofre sobre as características das inclusões .....	59
4.3.3	Planejamento da amostragem nos ensaios industriais .....	59
4.3.4	Amostrador .....	61
4.3.5	Análises quantitativa e semi-quantitativa das inclusões.....	61
4.3.6	Ajustes para análise ao ASCAT .....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>64</b>
5.1	Simulações – Relação entre variáveis de processo e a limpidez do aço.....	64
5.2	Primeiro ensaio industrial- Avaliação do efeito da variação da relação CaO/SiO <sub>2</sub> da escória de panela sobre as inclusões.....	66
5.3	Simulações – Avaliação da influência do enxofre sobre as fases presentes no aço.	76
5.4	Segundo ensaio industrial – Avaliação da influência do enxofre sobre as características das inclusões .....	80
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS</b> .....	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>86</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>87</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: (a) Superfície de fratura em um mola de válvula. (b) Inclusão não metálica que originou a fratura... ..	6
Figura 3.2: Quatro tipo de inclusões típicas nas iniciações de trincas por fadiga. ....	8
Figura 3.3: Evolução do oxigênio total e do oxigênio dissolvido no aço em função do tempo após a adição de silício para desoxidar o banho. ....	8
Figura 3.4: Relação entre oxigênio e nível inclusionário. ....	9
Figura 3.5: Superfície <i>liquidus</i> MnO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	13
Figura 3.6: Processo de formação de trincas e vazios em torno de inclusões durante a laminação. ....	15
Figura 3.7: Relação entre o tamanho médio das inclusões e a resistência em fadiga. ....	15
Figura 3.8: Resultado dos testes de fadiga. ....	16
Figura 3.9: Distribuição de inclusões analisadas ao ASCAT em superfície polida de amostras coletadas em diferentes tempos de tratamento do aço. ....	20
Figura 3.10: (a) Unidade pneumática do aparato T.O.S. e (b) Amostrador com suas amostras do tipo pino. ....	23
Figura 3.11: (a) Unidade pneumática do aparato CAS e (b) Detalhe da ponta do amostrador. ....	23
Figura 3.12: Oxigênio dissolvido antes da adição de desoxidante versus oxigênio total no distribuidor ....	24
Figura 3.13: Efeito do oxigênio na etapa de vazamento, antes da adição de desoxidante, na remoção do oxigênio total na etapa de degaseificação em RH. ....	25
Figura 3.14: Relação entre o FeO + MnO na escória de panela e o oxigênio total do aço na panela. ....	26
Figura 3.15: Representação do processo de engenharia de inclusões, a partir do ponto de vista da termodinâmica, para um desoxidado ao Si-Mn. ....	30
Figura 3.16: Regiões de baixas temperaturas <i>liquidus</i> A e B em escórias de refino. ....	32
Figura 3.17: (a) Efeito do %MgO na escória com valores fixos de %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5, % CaO = 48 sobre os teores de O, Al e Mg em equilíbrio com escória, em um aço para fabricação de rolamento. Calculado com banco de dados ThermoCalc <sup>®</sup> e SLAG2 a 1540° C. ....	34
Figura 3.18: Mudança da área ideal de escórias do sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO. ....	36
Figura 3.19: À esquerda, evolução do oxigênio total e, à direita, evolução do Enxofre [S] no decorrer dos processos. ....	37

Figura 3.20: Três tipos de inclusões identificadas em tarugos de aço mola. (a) MnS, (b) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO, (c) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-MnS.....	37
Figura 3.21: Morfologia das inclusões do tipo CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO nos diferentes estágios de tratamento do aço mola. ....	38
Figura 3.22: À esquerda, a evolução do número de inclusões e à direita, a evolução da composição dos compostos de óxidos nas etapas de tratamento do aço mola. ....	38
Figura 3.23: Evolução do oxigênio total em dois processos LAP (a) e HAP (b).....	40
Figura 3.24: Evolução da morfologia e dos tipos de inclusões nos estágios do processo baixo alumínio (LAP), para o aço mola 60Si2Mn-Cr. ....	41
Figura 3.24: Evolução da morfologia e tipos de inclusões nos estágios do processo alto alumínio (LAP), para o aço mola 60Si <sub>2</sub> Mn-Cr.....	41
Figura 3.26: Mapa de elementos. À esquerda, estágios do processo baixo alumínio (LAP). À direita, estágios do processo alto alumínio (HAP), ambos para o aço mola 60Si2Mn-Cr, obtido através de um Microscópio Eletrônico de Varredura. (a) Estágio intermediário de tratamento no Forno Panela e (b) Final do estágio de borbulhamento com gás inerte.....	42
Figura 3.27: Evolução da distribuição dos tamanhos das inclusões nos estágios de produção do aço 60Si2Mn-Cr no processo baixo alumínio (LAP) e (b) no processo alto alumínio (HAP). ....	42
Figura 3.28: Evolução do tamanho médio das inclusões nos estágios de produção do aço 60Si <sub>2</sub> Mn-Cr, em três corridas do processo baixo alumínio (LAP) e (b) três corridas do processo alto alumínio (HAP). ....	43
Figura 3.29: Relação entre o teor de alumínio no aço líquido e o teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas inclusões CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . Temperatura de 1600°C.....	44
Figura 3.30: Diagrama esquemático do mecanismo de evolução de inclusões em aço mola desoxidado ao Si-Mn.....	45
Figura 3.31: Inclusões típicas em amostras de aços desoxidados ao silício.....	46
Figura 3.32: Morfologia de inclusões do sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO e MgO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ao longo da direção de laminação. ....	47
Figura 3.33: À esquerda, observam-se a inclusões (a e b) descontínuas, alongadas na direção de laminação. À direita, têm-se inclusões em forma de “olho”, com duas fases (a e b), alongadas na direção de laminação. ....	48
Figura 3.34: Inclusões grandes de CaO-SiO <sub>2</sub> , em amostras de aço (a, b, c e d).....	48
Figura 3.35: Tamanho e número de inclusões nas três amostras. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3). ....	49

Figura 3.36: Composição de cada tipo de inclusões em cada estágio de processo. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3).....	50
Figura 3.37: Participação em % de óxidos das inclusões CaO–SiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –MgO por estágio de processo. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3). .....	50
Figura 3.38: Proporção dos tipos de inclusões em uma linha projetada sobre uma inclusão Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> –CaO (intervalo de 0,5 μm entre os pontos). .....	51
Figura 4.1: Tela de apresentação do software de simulação termodinâmica CEQCSI®...55	
Figura 4.2: Fluxograma de produção do aço na usina siderúrgica .....	57
Figura 4.3: Representação esquemática da evolução do processo de produção.....	60
Figura 4.4: À esquerda, amostrador de aço sem desoxidante e, à direita, a respectiva amostra <i>lollipop</i> de dupla espessura, obtida com sua utilização. ....	61
Figura 4.5: Representação esquemática do equipamento ASCAT.....	62
Figura 4.6: Amostras para caracterização ao ASCAT. (a) <i>lollipop</i> sem desoxidante, (b) tarugo, (c) fio-máquina. Destaque a área analisada para caracterização das inclusões.....	62
Figura 5.1: Resultado da simulação termodinâmica computacional por meio do <i>software</i> CEQCSI®. Relação entre CaO/SiO <sub>2</sub> da escória de panela e os teores de O e Al no aço SAE 9254. ....	64
Figura 5.2: Resultado da simulação termodinâmica computacional por meio do <i>software</i> CEQCSI®. Relação entre a quantidade de escória carregada no vazamento e os teores de O e Al no aço SAE 9254. ....	65
Figura 5.3: Resultado da simulação termodinâmica computacional por meio do <i>software</i> CEQCSI®. Relação entre a quantidade de grafite no refino secundário e os teores de O e Al no aço SAE 9254. ....	65
Figura 5.4: Resultados das análises ao ASCAT- fração de área ocupada por inclusões de óxidos de amostras de corridas do cenário base (CaO/SiO <sub>2</sub> < 1,00). Amostras de início, meio e fim de tratamento no Forno Panela FP (I), FP (M) e FP (F), tarugo e fio-máquina (FM).....	67
Figura 5.5: Resultado das análises ao ASCAT- fração de área ocupada por inclusões de óxidos em amostras de corridas do cenário com aumento de 0,50 da relação CaO/SiO <sub>2</sub> da escória de panela em relação ao cenário base.....	68
Figura 5.6: Resultados das análises de amostras ao ASCAT. Comparação da evolução da área ocupada por inclusões de óxidos.....	69

Figura 5.7: Resultados das análises de amostras ao ASCAT. Evolução da fração de área ocupada por inclusões de óxidos, por tipo de elemento. Amostras coletadas durante o início FP (I), meio FP (M) e fim FP (F) do tratamento em Forno Panela e nos produtos tarugo e fio-máquina no processo base. ....	70
Figura 5.8: Resultados das análises de amostras ao ASCAT. Evolução da fração de área ocupada por inclusões de óxidos, por tipo de elemento. Amostras coletadas durante o início FP (I), meio FP (M) e fim FP (F) do tratamento em Forno Panela e nos produtos tarugo e fio-máquina no processo com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO <sub>2</sub> .....	70
Figura 5.9: Micrografia e espectro de EDS das inclusões predominantes em amostras de tarugos. ....	71
Figura 5.10: Micrografia e espectro de EDS das inclusões predominantes em amostras de fio-máquina.....	71
Figura 5.11: Diagramas pseudo ternários do sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(15%MgO) com inclusões analisadas em tarugos de três corridas do cenário base (CaO/SiO <sub>2</sub> < 1,00) .....	75
Figura 5.12: Diagramas pseudo ternários do sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(15%MgO) com inclusões analisadas em tarugos de três corridas do cenário experimentado com aumento de 0,50 da basicidade binária da escória de panela.. ....	75
Figura 5.13: Fases presentes no aço com 30ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do <i>software</i> CEQCSI® .....	76
Figura 5.14: Fases presentes no aço com 50ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do <i>software</i> CEQCSI® .....	77
Figura 5.15: Fases presentes no aço com 120ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do <i>software</i> CEQCSI® .....	77
Figura 5.16: Fases presentes no aço com 150ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do <i>software</i> CEQCSI® .....	78
Figura 5.17: Evolução da quantidade de inclusões de sulfetos, medida pela fração de área ocupada em amostras de fio-máquina de nove corridas. Análise ao ASCAT estratificada por classes de tamanhos de inclusões de sulfetos: 1,0µm a 2,5µm; 2,5µm a 5,0µm; 5,0µm a 10,0µm; 10µm a 20µm e >20µm;.....	80
Figura 5.18: Evolução da fração de área ocupada pelos sulfetos nas amostras de fio-máquina, para enxofre entre 200ppm e 50ppm. Destaque para as fases Mn/S (Sulf) e Mn/S/Cr (Sulf#2)......	81
Figura 5.19: Micrografia e espectro de EDS das inclusões de sulfetos predominantes em amostras de tarugo (à esquerda) e fio-máquina (à direita). ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição média das inclusões por análise ao ASCAT em superfície polida de amostras coletadas em diferentes tempos de tratamento do aço.....	20
Tabela 3.2: Composição química de inclusões típicas em amostras de aço desoxidado ao Mn-Si. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3).....	47
Tabela 4.1: Variáveis operacionais para simulação via <i>software</i> CEQCSI®.....	54
Tabela 4.2: Composição do aço utilizado nas simulações através do CEQCSI®.....	54
Tabela 4.3: Variáveis consideradas na simulação da influência do teor enxofre, através do <i>software</i> de simulação termodinâmica CEQCSI®.....	56
Tabela 4.4: Variável operacional para o primeiro ensaio industrial.....	58
Tabela 4.5: Variável para o primeiro ensaio industrial e os valores de referência.....	58
Tabela 5.1: Comparação da fração de área ocupada por inclusões de óxidos entre o processo base e o processo com aumento de 0,50 da basicidade binária da escória de panela.....	68
Tabela 5.2: Participação percentual dos tipos de inclusões predominantes em amostras de tarugos e fio-máquina de uma corrida com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO <sub>2</sub> .....	72
Tabela 5.3: Redução da fração de área ocupada por inclusões de acordo com o elemento majoritário nas etapas de início, meio e fim de tratamento no forno panela e nos produtos tarugo e fio-máquina.....	73
Tabela 5.4: Composição química de escórias em estudo de dissolução de inclusões de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	73
Tabela 5.5: Composição do sulfeto (fase Sulf), em ppm. Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através do <i>software</i> de simulação termodinâmica CEQCSI®.....	79
Tabela 5.6: Composição química do sulfeto (fase Sulf), em % massa. Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através de simulação termodinâmica.....	79
Tabela 5.7: Composição do sulfeto (fase Sulf #2), em ppm. Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através de simulação termodinâmica.....	79
Tabela 5.8: Composição química do sulfeto (fase Sulf #2). Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através de simulação termodinâmica.....	79
Tabela 5.9: Composição química do sulfeto Mn/S/Si.....	82
Tabela 5.10: Composição química do sulfeto Mn/S/Cr/Si. Resultado da análise ao ASCAT.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[T.O.]- Oxigênio Total

AIISI - American Iron and Steel Institute

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alumina

ASCAT - Automated Steel Cleanliness Analysis Tool

BOF- Basic Oxygen Furnace ou LD

CaO - Óxido de cálcio

CAS- Clean Argon Sampler.

CC- Continuous Casting

CEQCSI- Chemical Equilibrium Calculations for the Steel Industry

CO- Gás monóxido de carbono

CSLM- Confocal Laser Scanning Microscopy (microscopia confocal de varredura a laser)

EAF- Electric Arc Furnace

EDP- Estação de Dessulfuração de gusa em panela

LAM- Laminação

LF- Ladle Furnace

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MgO- Óxido de magnésio

MMO- Metalográfica em Microscópio Ótico (Metallographical Microscope Observation)

MnS- Sulfeto de Manganês

OICA- International Organization of Motor Vehicle Manufacturers

ppm- Parte por milhão

RH- Ruhrstahl Heraeus (processo de recirculação do aço a vácuo)

SAE- Society of Automotive Engineers

SEM/EDS- Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectroscopy

T.O.S- Total Oxygen Sampler

VD- Vacuum Degassing

## RESUMO

A aplicação do aço SAE 9254 em molas de suspensão requer um controle preciso das inclusões não metálicas. Com o objetivo de avaliar o efeito de três variáveis operacionais sobre a limpidez do aço, foram simulados o efeito da quantidade de escória transportada durante o vazamento do aço do convertedor LD para a panela, o efeito da adição de grafite durante o refino secundário e o efeito da basicidade binária da escória de panela utilizada durante o tratamento de refino secundário, por simulação computacional, por meio do software CEQCSI® (*C*hemical *E*quilibrium *C*alculations for the *S*teel *I*ndustry). Os resultados das simulações, variando a basicidade binária entre 0,60 e 1,50, na temperatura de 1520°C, mostraram uma significativa influência da basicidade da escória sobre as inclusões no aço. A partir desses resultados foram realizados testes industriais para caracterização das inclusões em amostras de aço, coletadas nas etapas de início, meio e fim do tratamento de refino secundário em forno panela e nos produtos tarugo e fio-máquina. As características das inclusões, como quantidade, distribuição de tamanho e composição química durante o processo de refino secundário no Forno Panela e nos produtos tarugo e fio-máquina foram analisadas via MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando EDS (Espectroscopia por energia dispersiva) e ASCAT (*A*utomated *S*teel *C*leanliness *A*nalysis *T*ool). Neste trabalho “processo base” identifica as operações nas quais a basicidade da escória de panela é inferior a 1,0. A outra condição testada industrialmente foi denominada “processo com aumento em 0,50 da basicidade binária” em relação ao processo base. Os resultados das análises em amostras de aço mostraram uma diminuição da quantidade de inclusões em até 60% e um aumento de 72% para 98% de inclusões inferiores a 10µm no fio-máquina, decorrentes do aumento de basicidade. Os resultados indicam que mesmo com o aumento da basicidade, as inclusões permaneceram na região de baixa temperatura *liquidus*, característica relacionada à deformabilidade das inclusões no processo de laminação a quente. Uma segunda simulação foi conduzida por meio do CEQCSI®, com o intuito de avaliar o efeito da variação do teor de enxofre sobre as inclusões de sulfetos. Foi observada uma correlação entre a quantidade e o tamanho médio dos sulfetos majoritários S-Mn e S-Mn-Cr no fio-máquina com a diminuição do teor de enxofre no aço. Abaixo de 100ppm de enxofre no fio-máquina, estabilizou-se a quantidade, contudo houve uma contínua redução de tamanho médio destes sulfetos com a diminuição do teor de enxofre no aço. Assim, as inclusões podem ser controladas efetivamente.

**Palavras-chave:** Simulação termodinâmica. Aço mola 9254. Limpidez do aço. ASCAT.

## ABSTRACT

Applying SAE 9254 steel to suspension springs requires precise control of non-metallic inclusions. In order to evaluate the effects of operational parameters on steel cleanliness such as the amount of carry over slag during tapping from LD converter to ladle, the addition of graphite and of the slag binary basicity at Ladle Furnace, Thermodynamic simulation were performed using the Chemical EQUilibrium Calculations for the Steel Industry (CEQCSI<sup>®</sup>) software. According to the simulations the slag binary basicity ranging from 0.60 to 1.50, at 1520°C has a significant influence on steel inclusions. These findings lead to industrial tests for characterization of inclusions in steel samples, collected at the beginning, middle and end steps of Ladle Furnace secondary refining treatment and in billet and wire rod products. Inclusions features such as quantity, size distribution and chemical composition were assessed by SEM (Scanning Electron Microscopy) using EDS (Dispersive Energy Spectroscopy) and ASCAT (Automated Steel Cleanliness Analysis Tool). In this work the so called “base scenario” identifies slag basicity smaller than 1.0; higher basicities means CaO/SiO<sub>2</sub> ratios as high as 1.50. The results of the analyzes showed a decrease in the amount of inclusions by up to 60% and an increase from 72% to 98% of inclusions of less than 10µm in the wire rod due to the increased basicity. Even under increased slag basicity condition, the inclusions remained in the low temperature liquidus region, an important characteristic related to the best deformability of the inclusions. A second simulation was performed through CEQCSI<sup>®</sup>, to evaluate the effect of sulfur variation on sulfide inclusions. It was observed a correlation between amount and average size of the major sulfides S-Mn and S-Mn-Cr in the wire rod with decreasing sulfur content in steel. For sulfur contents below 100ppm on the wire rod, the amount of inclusions was stabilized, however there was a continuous reduction in average size of these sulfides with decreasing sulfur content in the steel. Thus, inclusions can be effectively controlled.

**Key Words:** Thermodynamic simulation. Spring Steel 9254. Steel cleanliness. ASCAT.



## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização Internacional dos Produtores de Veículos Automotores (OICA), mais de 95 milhões de automóveis foram produzidos no mundo em 2018 e cerca de 1,4 bilhões de veículos estão a circular, continuando o número a crescer a um ritmo surpreendente. Para colocar esse crescimento em perspectiva, em 1996 existiam apenas 670 milhões de veículos e, em 1976, apenas 342 milhões. Se essa taxa impressionante de crescimento continuar, com a duplicação total a cada 20 anos, pode-se esperar cerca de 2,8 bilhões de veículos no planeta em 2036.

Neste cenário, observa-se que o mundo automotivo se encontra em estado de evolução contínua, com a constante fabricação de novos motores e modelos de veículos. Em relação à suspensão, não é diferente. Ela também faz parte desse cenário de mudança e é por isso que existem diversos tipos de suspensão no mercado.

Em todo veículo automotor, há um sistema de suspensão automotiva que exerce duas importantes funções. Uma delas é estabilizá-lo quando estiver em movimento, garantindo a segurança do motorista e dos passageiros. Já a outra, é mantê-lo na altura adequada, alinhado com as vias, para assegurar o conforto, evitando que as irregularidades da pista sejam sentidas pelos ocupantes. As molas são importantes componentes do sistema de suspensão e, geralmente, são instaladas na coluna de suspensão ou em suportes específicos e seu desempenho é fundamental para uma direção segura. Melhorar a qualidade interna do aço utilizado para a fabricação das molas de suspensão, é uma grande contribuição para a siderurgia mundial e para a sociedade que utiliza o veículo automotor como meio de transporte, visto a responsabilidade em termos de segurança que este componente carrega.

As propriedades mecânicas do aço SAE 9254, tais como elevada resistência mecânica, resistência à fadiga e ao impacto, fazem com que sejam altamente demandados para a fabricação de molas de suspensão, embreagem e válvulas de motores dos automóveis, aplicações de elevada responsabilidade. É fato que trincas de fadiga podem ser iniciadas em inclusões não metálicas. Assim, possuem estreita relação com a durabilidade das molas mediante esforço mecânico cíclico. Por este motivo, há a preferência por inclusões pequenas e deformáveis.

A limpidez dos aços (*steel cleanliness*), exige um controle preciso das inclusões não metálicas, tais como a diminuição da quantidade, controle da sua composição, morfologia,

tamanho e distribuição (ZHANG, 2003). Geralmente, inclusões podem ser classificadas como endógenas e exógenas. Inclusões exógenas, usualmente são provenientes de arraste de escória, reoxidação ou do processo de erosão de refratários. Inclusões endógenas derivam da desoxidação, solidificação ou transformação de fases nos aços. Os elementos Si e Mn são amplamente utilizados como desoxidantes na produção de aços limpos, com o intuito de evitar inclusões duras e não deformáveis, tais como inclusões de  $Al_2O_3$ . Vários pesquisadores têm conduzido estudos para remover ou controlar as inclusões de aços desoxidados ao Si-Mn e ao Al, através da composição da escória de panela, agitação por argônio, agitação eletromagnética e para a elucidação da evolução dos mecanismos de formação das inclusões durante o processo de refino secundário (CAI *et al.*, 2015).

Suito e Inoue (1996) estudaram termodinamicamente, as relações entre a composição de aço, inclusão e escória, a  $1550^\circ C$ , em aços destinados à fabricação de cordoalhas de pneus, e aços para mola de válvula. Segundo eles, a escória do processo de refino secundário é eficaz para controlar as inclusões, pois pode modificá-las, tornando-as menores e mais deformáveis. Em geral, os estudos consideram apenas controlar a composição das inclusões, enquanto ignoram que, no processo industrial, elementos deletérios, por exemplo, oxigênio, alumínio e enxofre, devem ser rigorosamente controlados, o que pode ser melhor entendido na leitura de Yang *et al.* (2016).

Jiang *et al.* (2010) investigaram em laboratório, inclusões não metálicas em aços ligados de alta resistência, refinados com escória de alta basicidade binária. Descobriram que as inclusões não metálicas podem alcançar a região de menor temperatura *liquidus*, na escória, após noventa minutos de tempo de reação e são, principalmente, dos sistemas CaO-MgO- $Al_2O_3$  e  $Al_2O_3$ -MgO.

Yoon *et al.* (2002) discutiram a melhoria da limpidez do aço. De acordo com os mesmos, as propriedades da escória são determinantes para a melhoria da limpeza do aço, o que pode ser aferido analisando os efeitos das mudanças de composição das escórias sobre o oxigênio total.

Yang *et al.* (2016) investigaram a composição ótima da escória CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO para a fabricação do aço mola desoxidado ao Si-Mn. O estudo levou em conta os fatores que afetam a deformabilidade das inclusões, tendo considerado as relações entre a escória de refino, inclusões e os elementos oxigênio, alumínio e enxofre em aço líquido. As atividades dos componentes da escória foram obtidas em *software* de simulação termodinâmica.

São poucas as publicações com conteúdo de experimentos industriais que elucidam a influência de variáveis do processo operacional sobre a evolução das características das inclusões no transcorrer do processo de fabricação de aços para molas com desoxidação ao Si-Mn, incluindo o tratamento de refino secundário e nos produtos tarugo e fio-máquina. Este trabalho explora a relação entre a limpidez do aço SAE 9254, desoxidado ao Si-Mn, e a escória de panela do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  em equilíbrio. Para tanto, foi realizada uma abordagem termodinâmica por meio do *software* de simulação computacional CEQCSI<sup>®</sup> variando a basicidade da escória de 0,60 a 1,50 a uma temperatura de 1520°C. Considerando os resultados das simulações foram realizados testes industriais para caracterização das inclusões, via MEV utilizando EDS e ASCAT. As amostras foram coletadas nas etapas de início, meio e fim do tratamento de refino secundário em Forno Panela e nos produtos tarugo e fio-máquina.

Complementando, foi investigado o efeito da variação do teor do elemento enxofre, sobre as inclusões formadas no fio-máquina do aço SAE 9254. Os resultados das simulações realizadas via CEQCSI<sup>®</sup> foram comparados aos resultados das análises das inclusões em amostras de fio-máquina ao ASCAT. Além de avaliar o efeito do enxofre sobre os sulfetos, aprofundou-se, avaliando a interação deste com os outros elementos e as características das inclusões formadas, tal como quantidade e tamanho.

## 2 OBJETIVO

Avaliar a influência de variáveis do processo industrial e do teor de enxofre sobre a limpidez do aço SAE 9254, desoxidado ao Si-Mn, para aplicação no segmento molas de suspensão utilizadas na indústria automobilística. Com isso, pretende-se oferecer sugestões de parâmetros ótimos nas etapas de refino primário e secundário.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Simular a relação entre as variáveis do processo operacional, quantidade de escória carregada durante o vazamento do convertedor LD para a panela, quantidade de grafite adicionado durante o refino secundário e variação da basicidade ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) sobre a limpidez do aço SAE 9254 através do *software* de termodinâmica computacional CEQCSI<sup>®</sup>.
- Baseado nos resultados da simulação ao CEQCSI<sup>®</sup>, investigar através de experimentos industriais os efeitos da variável de maior significância sobre as inclusões do aço SAE 9254, no caso, a basicidade da escória de panela;
- Caracterizar via MEV, utilizando EDS e ASCAT, a evolução da quantidade, distribuição de tamanho e composição química das inclusões, com o avanço do tempo de tratamento de refino secundário do aço líquido e nos produtos tarugo e fio-máquina do aço SAE 9254 desoxidado ao Si-Mn, mediante aumento da basicidade binária da escória de panela e comparar com os resultados do processo base;
- Simular a relação entre a variação do teor de enxofre no aço SAE 9254 e as fases formadas durante o processo de resfriamento, através do *software* de termodinâmica computacional CEQCSI<sup>®</sup>, abrangendo, minimamente a faixa entre 30ppm e 150ppm de enxofre;
- Caracterizar ao ASCAT, a evolução da quantidade, distribuição de tamanho e composição química de inclusões de sulfetos em amostras de fio-máquina do aço SAE 9254 com diferentes teores de enxofre, avaliando o efeito deste elemento na faixa entre 50ppm e 150ppm.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Inclusões não metálicas

##### 3.1.1 Classificação e origem das inclusões

De acordo com Costa e Silva (2018), desde que a siderurgia moderna começou a se desenvolver, foi notado que o oxigênio, amplamente utilizado como agente de refino, e o enxofre, uma impureza, proveniente principalmente de carvão mineral e coque, são bastante solúveis em ferro na fase líquida. Por outro lado, possuem pouca solubilidade nas fases sólidas do ferro, de tal maneira que, após o processo de solidificação são rejeitados para a fase líquida e, finalmente, formam compostos de baixo ponto de fusão, FeO e FeS. Devido à presença destes compostos o aço possui restrições para o processamento a quente. A solubilidade mútua dos óxidos e sulfetos de ferro e alguns elementos de liga, tais como manganês e alumínio, agrava o problema.

Muitos elementos aceitáveis como parte da composição do aço, como o silício, manganês e alumínio, têm alta afinidade por oxigênio e podem, assim, serem usados como desoxidantes, prontamente formando produtos de desoxidação não metálicos. Estes produtos podem se tornar importantes óxidos de inclusão não metálica. No caso do enxofre, apenas elementos com baixa solubilidade em ferro, como cálcio e magnésio, ou terras raras, tem afinidade suficientemente alta para formar sulfetos nas temperaturas onde o metal se encontra líquido. Assim, a maior parte do enxofre no aço deve ser removida da solução por refino com escória e o restante, por ocorrência de reações de precipitação, principalmente durante a solidificação.

Essas diferenças introduzem duas das possíveis formas de classificar inclusões não metálicas: pela sua composição química (óxidos e sulfetos) e pelo estágio no processo em que eles são formados, com referência ao início da solidificação. Assim, as inclusões formadas antes do início da solidificação do aço são classificadas como primárias e, aquelas formadas após o início da solidificação, secundárias.

Outra classificação, citada por Zhang *et al.* (2003) diz respeito à origem das inclusões. Todas aquelas originadas do processo de fabricação do aço, são denominadas endógenas e, aquelas provenientes de fontes externas, são classificadas como exógenas. Assim, tem-se:

- *Inclusões endógenas*: Resultado de adição intencional de elementos de liga para desoxidação do aço, como, por exemplo, alumínio. As inclusões de alumina são geradas pela reação entre o oxigênio dissolvido e o desoxidante acrescentado. Trata-se de inclusões microscópicas.

- *Inclusões exógenas*: São resultado de reoxidação do aço ou emulsificação de escória no banho metálico. Também podem ser provenientes de arraste de escória, pó fluxante ou reação entre o metal e o refratário. São geralmente macroinclusões. No passado, houve uma importante contribuição de fontes “exógenas” para a população inclusionária, o que foi significativamente reduzido nos aços modernos. Isso não significa que as interações entre o aço líquido e refratários, por exemplo, não sejam relevantes.

Uma forma comum de classificação das inclusões não metálicas está relacionada ao tamanho das mesmas (COSTA E SILVA, 2018). Assim, podem ser classificadas como macro e microinclusões. Será macroinclusão se for grande o suficiente para causar falha imediata do produto quer durante o processamento ou uso. A Figura 3.1(a) ilustra a superfície de fratura em um mola de válvula e 3.1(b), a inclusão não metálica, próxima à superfície, que originou a fratura.

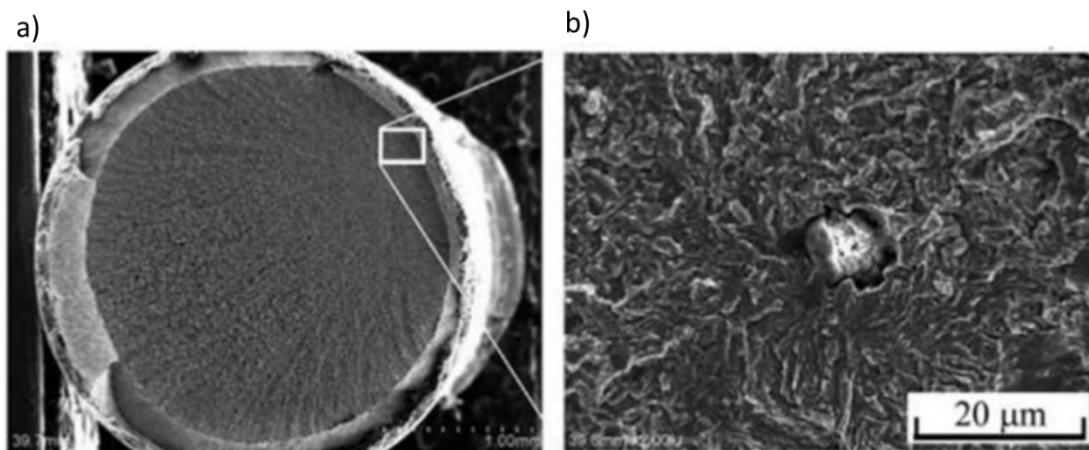


Figura 3.1: (a) Superfície de fratura em um mola de válvula. (b) Inclusão não metálica que originou a fratura. (MURAKAMI, 2019).

O tamanho crítico não é fixo, uma vez que depende de vários fatores, incluindo aplicação e requerimentos da vida em serviço. Amplamente, pode estar na faixa entre 5 $\mu$ m e 500 $\mu$ m. Isto diminui com o aumento do limite de resistência do material. Por exemplo, requisitos de tamanhos de inclusões de diâmetro inferior a 5 $\mu$ m em aço, para aplicação em tubos de raios catódicos, até inclusões de diâmetro inferior a 100 $\mu$ m em chapas laminadas para

aplicação na indústria automobilística. Para molas de suspensão, são consideradas macroinclusões aquelas com tamanho superior a 50 $\mu$ m. Todas as outras inclusões inferiores a este tamanho devem ser classificadas como microinclusões.

As inclusões não metálicas são provenientes de várias fontes, segundo trabalhos de Chakraborty et al. (1994 e 1995), Zhang *et al.* (2002 e 2003), Magalhães (2010), Marins (2011), Costa e Silva (2018). Os itens 1 a 5 abordam resumidamente algumas destas fontes.

1. Produtos de desoxidação: por exemplo, inclusões de alumina, que são a maioria das inclusões endógenas presentes em aços acalmados ao alumínio. Inclusões de alumina são dendríticas quando formadas em um ambiente com alto teor de oxigênio, superior a 200ppm, ou podem resultar da colisão de partículas menores.

2. Reoxidação, com formação de produtos como a alumina: que é gerada em duas situações: A primeira, quando o alumínio presente no aço líquido é oxidado pelo FeO, MnO, SiO<sub>2</sub> e outros óxidos contidos na escória e nos revestimentos refratários. A segunda, pela exposição do aço ao ambiente.

3. Arraste de escória: quando os fluidos metalúrgicos são arrastados para o aço, o que ocorre principalmente durante a transferência entre reatores da aciaria. Entre os exemplos, pode-se citar, da panela para o distribuidor e do distribuidor para o molde de lingotamento contínuo.

4. Inclusões exógenas provenientes de outras fontes: incluem partículas como pedaços de tijolos refratários e de revestimento cerâmico, partículas de pó fluxante. Elas são geralmente grandes, acima de 100 $\mu$ m, e de forma irregular. Podem atuar como sítios para a nucleação heterogênea de alumina.

5. Reações químicas: por exemplo, os óxidos gerados quando do tratamento com cálcio para produzir modificação de inclusão.

A Figura 3.2 mostra quatro tipo de inclusões encontradas no interior das trincas de iniciação de fratura em amostras de molas submetidas ao ensaio de fadiga em bancada, sob carga de 750MPa, produto de desoxidação de um aço mola 55SiCr tratado ao silício, alumínio e cálcio, para modificação da morfologia das inclusões.

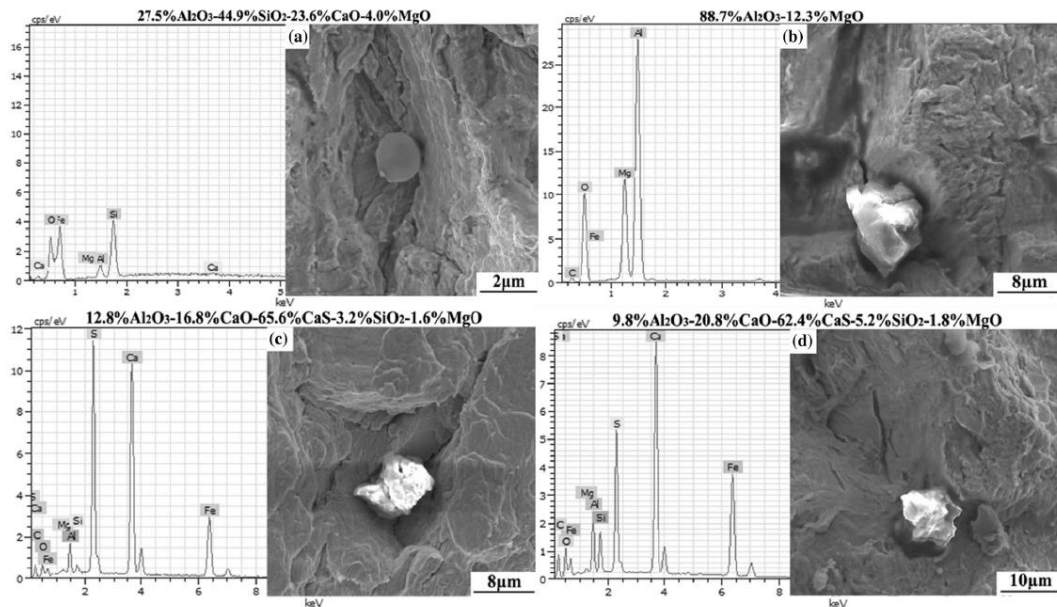


Figura 3.2: Quatro tipo de inclusões típicas nas iniciações de trincas por fadiga. (HU *et al.*, 2018).

### 3.1.2 Formação das inclusões primárias

De acordo com a classificação seguida por Costa e Silva (2018), as inclusões primárias se formam no aço líquido e podem ser entendidas pela termodinâmica do processo. Assim, dois importantes aspectos devem ser considerados: sua nucleação e a correspondente morfologia. Em geral, a nucleação se dá rapidamente após a adição de desoxidantes.

A Figura 3.3 compara a evolução do oxigênio dissolvido e o oxigênio total, e sugere que a diminuição do oxigênio total é determinada pela remoção dos produtos da desoxidação.

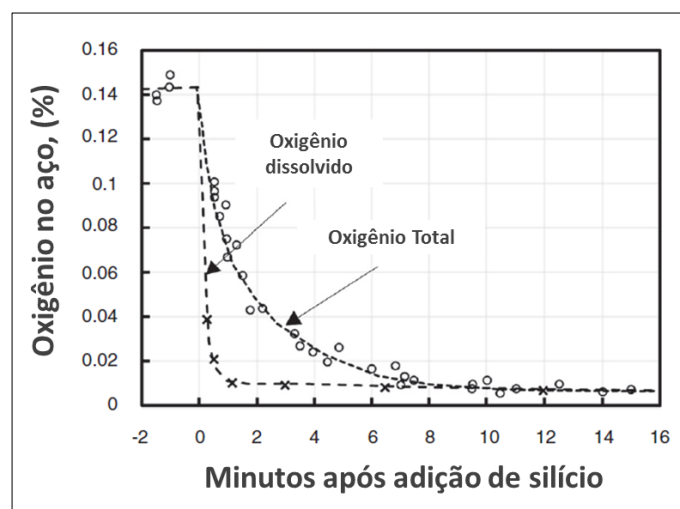


Figura 3.3: Evolução do oxigênio total e do oxigênio dissolvido no aço em função do tempo após a adição de silício para desoxidar o banho. O oxigênio total foi medido em quatro diferentes corridas. (MIYASHITA 1966, *apud* COSTA E SILVA 2018)



A relação entre a quantidade de inclusões de óxido e a diferença entre o oxigênio total e o oxigênio dissolvido no aço é mostrado esquematicamente na Figura 3.4 (a, b e c).

Na Figura 3.4 (a) é apresentado um exemplo da relação entre a quantidade de inclusões de óxidos e a diferença entre o oxigênio total e o oxigênio dissolvido. A desoxidação começa no ponto “a” com a adição de alumínio. Na ausência de barreiras de nucleação, a alumina será formada reduzindo os teores de oxigênio dissolvido e de alumínio ao ponto “c”. O teor de oxigênio total no aço corresponderá à soma de oxigênio dissolvido e o oxigênio nas inclusões ainda presentes no banho, correspondente ao ponto “b”. De "a" para "c", a desoxidação prossegue de acordo com a estequiometria da reação, equação 1.

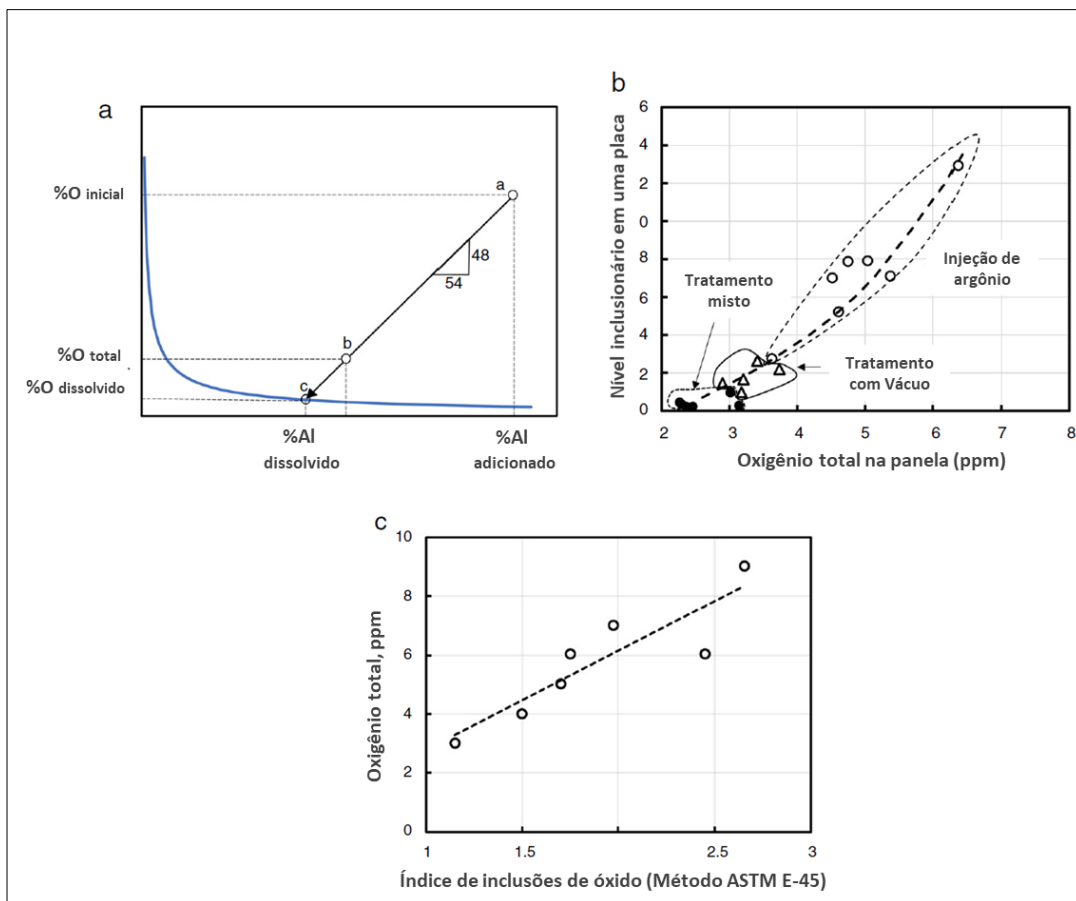
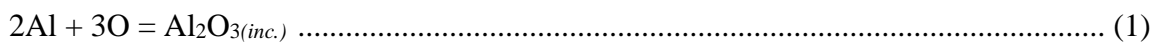


Figura 3.4: Relação entre oxigênio e nível inclusionário. (COSTA E SILVA, 2018).

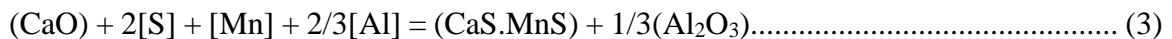
A Figura 3.4 (b) mostra a relação entre a quantidade de inclusões e o teor de oxigênio total em um aço. A Figura 3.4 (c) mostra a relação entre a densidade de inclusões de óxidos em amostras utilizadas para análise química e o oxigênio total em amostras de T.O.S. (*Total Oxygen Sampler*) coletadas após a conclusão do tratamento em forno de panela. As inclusões de óxidos foram quantificadas por Microscópio Eletrônico de Varredura. (COSTA E SILVA, 2018).

### 3.1.3 Formação das inclusões secundárias

Como citado por Costa e Silva (2018), Magalhães (2010) e Turkdogan *et al.* (1988), durante o resfriamento do aço líquido a solubilidade do oxigênio diminui e durante a solidificação essa solubilidade é reduzida drasticamente. Com isso, o oxigênio dissolvido é rejeitado e forma partículas de óxidos, as quais são retidas como inclusões ou gases como o monóxido de carbono. Então se faz necessário medir o oxigênio total no aço (posto que todo ele seja potencialmente reativo), conforme a equação 2.

$$O_{(total)} = O_{(inclusões)} + O_{(dissolvido)} \dots\dots\dots (2)$$

Como outro exemplo de modificação das inclusões durante a solidificação tem-se a precipitação de CaS. Durante o tratamento com Ca em aços acalmados ao alumínio e com baixos teores de enxofre, a reação primária é a conversão das inclusões de alumina para aluminatos de cálcio com pequenas quantidades de enxofre. Como a temperatura do aço líquido decresce entre o final da adição de cálcio e início do lingotamento, as inclusões de aluminato no banho capturam o enxofre, para aços que contém 100 a 500ppm de Al, 10 a 40ppm de S, 20 a 40ppm de  $O_{total}$ . A reação com o aluminato de cálcio é dada pela equação 3. (MAGALHÃES, 2010)



A inclusão poderá estar aprisionada dentro do líquido interdendrítico durante o processo de solidificação. De acordo com o percentual de enxofre, alumínio, cálcio e manganês, o MnS irá adquirir um formato específico, podendo ser esférico ou alongado. Essa modificação na morfologia é determinada pelo teor de manganês contido no aço, particularmente para aços com baixo teor de cálcio e alto valor de enxofre.

Óxidos já formados, como aluminatos de cálcio e silicatos, atuam como sítios de nucleação para a precipitação de inclusões ricas em MnS durante a solidificação do metal.

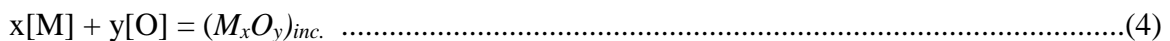
### 3.1.4 Desoxidação - Controle da composição das inclusões

Para Mandal *et al.* (2018), a presença de inclusões não metálicas nos aços tornou-se uma grande preocupação para a produção de aços de alta qualidade.

A remoção completa de inclusões do banho metálico durante o processo de refino é uma tarefa difícil de ser alcançada. Uma estratégia alternativa é anular ou pelo menos minimizar os efeitos prejudiciais de inclusões residuais ou utilizar benéficamente essas inclusões por meio de controle e modificação adequados. Esta abordagem alternativa requer conhecimento preciso das mudanças de fase e da relação entre composição química das inclusões e escória, bem como das temperaturas durante o processamento. (Kang *et al.*, 2004).

O propósito da desoxidação é captar a maior parte do oxigênio dissolvido no aço líquido. Conseqüentemente, óxidos serão formados e inclusões são geradas. Tais inclusões devem ser absorvidas pela escória do topo da panela. Além de alumínio, adições de silício e manganês podem desoxidar (ou acalmar, para evitar formação de gás CO durante operação de lingotamento) o aço de um modo satisfatório, conforme Holappa *et al.* (1995).

Xiaofei *et al.* (2014), retratam a reação de desoxidação no aço, conforme a equação 4.



onde, [M] representa os elementos silício, manganês, alumínio ou cálcio dissolvido no aço líquido, [O] representa o oxigênio dissolvido no aço líquido e  $(M_xO_y)_{inc.}$  representa o produto da reação em forma de inclusão, como exemplo, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO ou MgO.

A atividade de  $M_xO_y$  na inclusão é controlada pela reação de desoxidação, e isso é determinado não somente por um elemento, mas também por outros componentes contidos no aço líquido. Outras reações paralelas podem influenciar o conteúdo inclusionário, como por exemplo, equação 5.



Xiaofeng *et al.* (2015), analisando o caso de um aço mola 60Si2MnA, desoxidado ao Si-Mn, relacionam a presença de inclusões de SiO<sub>2</sub> e MnO à adição de ferroligas FeSi e SiMn ao aço líquido e, a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta do uso de matéria-prima contendo alumínio. A composição do aço 60Si2MnA estudado é 0,58% C, 1,67% Si, 0,71% Mn, 0,0065% S, 0,0062% Ti, 0,0007% Ca, 0,0023% Al.

O CaO em inclusões não metálicas tem como origem a escória de topo e a adição de ligas contendo cálcio. Além disso, o aço contém inevitavelmente certa quantidade de enxofre, explicando a presença de inclusões de sulfeto como MnS e CaS. MgO existe no aço devido a alguma quantidade de MgO na escória de topo e devido a reação do aço e/ou escória com o revestimento de panela. Assim, formam-se inclusões complexas, no sistema quaternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO.

### 3.1.5 Desoxidação por Silício-Manganês

O grau de limpidez é muito importante nos aços utilizados para fabricação de molas e cordoalhas para pneus, também conhecidos como *spring steel* e *tire cord*, respectivamente. As inclusões servem de sítios de nucleação de trincas, quando estes produtos são submetidos à esforços mecânicos cíclicos. Nenhum aço pode ser totalmente livre da presença de inclusões, por este motivo, silício e manganês são geralmente utilizados como desoxidantes nestes aços para evitar inclusões prejudiciais, ricas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (PARK *et al.*, 2014).

Em relação às características, é desejável manter inclusões em estado líquido durante o estágio de refino do aço e obter inclusões remanescentes deformáveis durante o estágio de conformação mecânica na laminação. Inclusões líquidas podem formar uma fase vítrea, dependendo da taxa de resfriamento. As inclusões vítreas são, em geral, facilmente alongadas durante a deformação plástica do aço. Para o caso da desoxidação por Si-Mn, portanto, a região de menor temperatura *liquidus* do sistema ternário de óxidos MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou, do inglês, “*low melting point*”, deve ser o alvo para a composição química de inclusões. (KANG *et al.*, 2004).

A Figura 3.5 mostra um diagrama ternário de óxidos MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com destaque à região de menor temperatura *liquidus*.

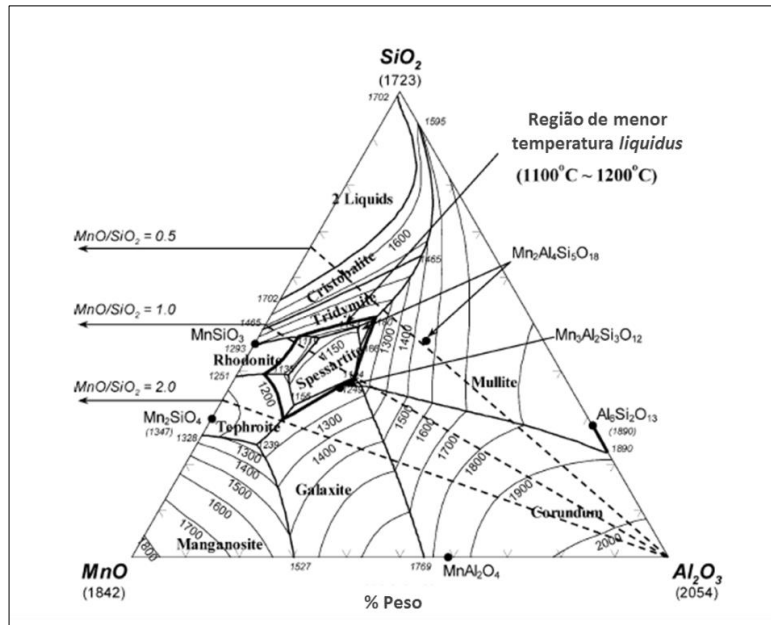
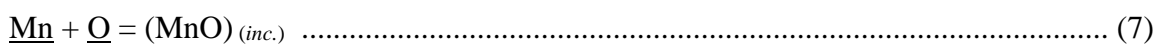
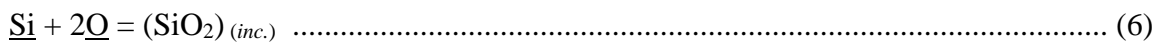


Figura 3.5: Superfície liquidus MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (KANG *et al.*, 2004).

O aço líquido desoxidado por Si-Mn contendo alumínio residual das ferroligas e oxigênio dissolvido proveniente do processo de refino primário, pode produzir inclusões do tipo MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As reações que prevalecem nesse sistema estão de acordo com as equações 1, 6 e 7, conforme Kang *et al.* (2004) e Young *et al.* (2016).



### 3.1.6 Efeito das inclusões não metálicas em aços mola (*spring steel*)

O aço SAE 9254 é amplamente aplicado na fabricação de molas de suspensão e molas de válvulas de motores de automóveis, devido às excelentes propriedades mecânicas, como elevada resistência mecânica, à fadiga e ao impacto, segundo publicações de Yang *et al.* (2016) e Sha *et al.* (2017).

Yang *et al.* (2016) demonstraram em seus estudos que os elementos oxigênio, alumínio, enxofre e inclusões de óxidos de sílica e alumínio tem um grande efeito deletério no ciclo de vida das molas em esforços mecânicos cíclicos.

Sha *et al.* (2017) relataram que a presença de inclusões não metálicas pode causar a nucleação de trincas durante o trabalho cíclico e, portanto, podem afetar a vida útil da mola. É amplamente reconhecido que as inclusões devem ser controladas para alcançar um tamanho pequeno e uma excelente plasticidade.

Holappa *et al.* (1995) e Marins (2011) afirmam que os efeitos prejudiciais das inclusões nas propriedades do aço e no seu desempenho durante as operações de processamento e no uso final são incontestáveis. Tanto as inclusões de óxido, quanto as de sulfeto, irão deteriorar as propriedades mecânicas do aço, como resistência à fadiga, tenacidade, ductilidade e conformabilidade. Inclusões maiores são mais prejudiciais. Macroinclusões, com tamanho entre 50 e 100 $\mu\text{m}$  ou ainda maiores, mesmo ocasionais, são desastrosas. Inclusões pequenas, que são inevitáveis, são menos danosas e às vezes podem até mesmo afetar favoravelmente os valores de certas propriedades, por exemplo, agindo como núcleos para a precipitação de outras fases ou influenciando o crescimento do grão. As inclusões com maior potencial para nuclear trincas são aqueles que ultrapassam um tamanho crítico de 10 $\mu\text{m}$  e estão próximas à superfície. O efeito prejudicial das inclusões também depende da diferença entre o coeficiente de dilatação térmica entre a inclusão e a matriz de aço. Assim, o controle de inclusões é particularmente importante em aplicações onde alta resistência à fadiga em carregamento dinâmico é necessária, como, por exemplo, aços para molas do setor automobilístico.

De acordo com Atkinson *et al.* (2003) as inclusões de óxidos, duras e quebradiças, são mais prejudiciais que as inclusões de sulfeto de manganês (MnS). As inclusões de sulfetos e as inclusões de óxidos de duas fases são menos nocivas que as inclusões monofásicas de alumina ou aluminatos de cálcio. Inclusões perto da superfície são mais perigosas que as no interior da mola, já que as inclusões na superfície alteram a distribuição de tensões ao redor das inclusões alterando o carregamento uniaxial. O efeito das inclusões na iniciação da trinca por fadiga depende da composição química, do tamanho e densidade, da localização em relação à superfície e da morfologia das mesmas.

Inclusões de óxidos, frágeis, são mais prejudiciais à fadiga do que as de sulfetos, que têm um alto índice de deformabilidade. Já, as inclusões de sílica se comportam de uma forma intermediária. A Figura 3.6 mostra um esquema da iniciação de trincas durante o processo de laminação. Grandes inclusões exógenas, provenientes principalmente do arraste de escória são sempre prejudiciais para as propriedades relacionadas à fadiga dos aços por causa de seu grande tamanho e formato irregular. Em termos do efeito da composição

química das inclusões na origem das trincas por fadiga, as mais prejudiciais são as mais duras, ou seja, as inclusões de alumina ( $Al_2O_3$ ) e sílica ( $SiO_2$ ).

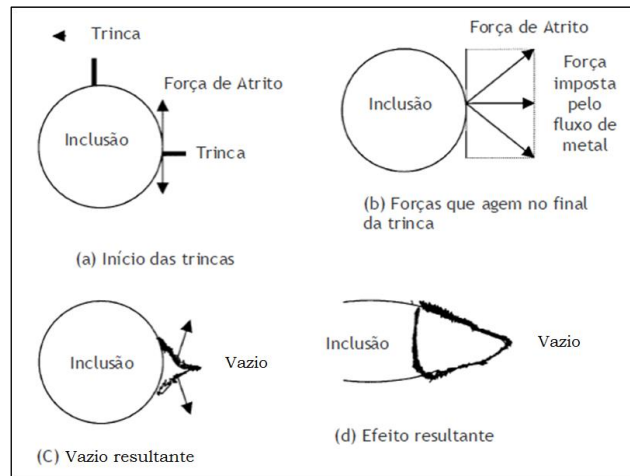


Figura 3.6: Processo de formação de trincas e vazios em torno de inclusões durante a laminação. (ATKINSON *et al.*, 2003).

A vida em fadiga é significativamente afetada pelo tamanho das inclusões. Na Figura 3.7, os pontos na parte superior da curva são resultados de melhores práticas de produção de aços “*superclean*”.

No Japão, o aço DIN 54SiCr6 ou SAE 9254, com limite de resistência da ordem de 1870MPa, após têmpera, é o principal aço em molas para válvulas (aqui denominado 9254-V), devido sua combinação de elevada resistência mecânica, ausência de inclusões não metálicas grandes e de defeitos superficiais, alcançados através da melhoria no processo de produção, principalmente nas etapas de refino secundário e lingotamento contínuo.

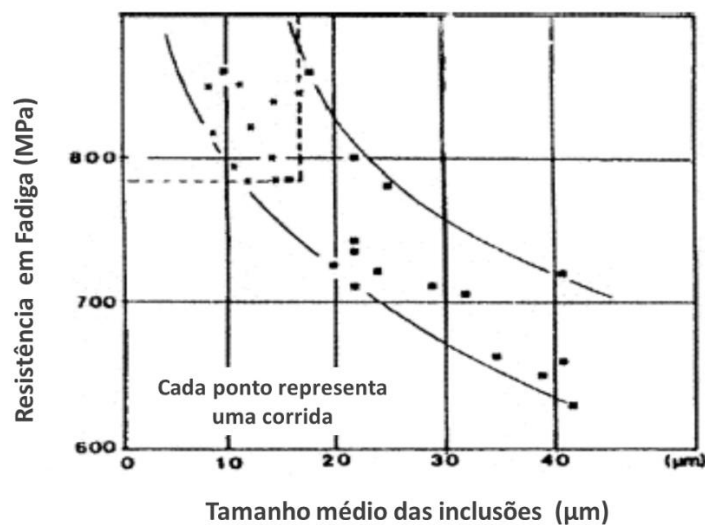


Figura 3.7: Relação entre o tamanho médio das inclusões de óxido e a resistência em fadiga. (ATKINSON *et al.*, 2003).





aspecto é a relação entre as fraturas originadas em inclusões e a vida em fadiga do material. O tamanho, a composição química e a forma da inclusão e a profundidade da mesma com relação à superfície do material, são os fatores de maior importância quando se discute a influência de inclusões na vida a fadiga para aços mola. O tamanho das inclusões tem forte influência na vida a fadiga; essa aumenta à medida que o tamanho das inclusões não metálicas diminui (SHIWAKU *et al.*, 1986).

### **3.2 Métodos Quantitativos para avaliação de inclusões não metálicas no aço**

Para melhorar a avaliação das inclusões (tamanho, fração volumétrica e composição química), vários novos métodos e práticas foram propostos e revisados em trabalhos publicados por Zhang *et al.* (2003), Atkinson *et al.* (2003), Kaushik *et al.* (2012), Bartosiaki *et al.* (2015) e Cicutti *et al.* (2016).

Em muitos casos, mais de um método deve ser usado para caracterizar e compreender adequadamente o efeito da presença das inclusões não metálicas e, então, correlacionar seu efeito com as propriedades. Algumas propriedades parecem depender da distribuição geral das inclusões e outras, como a fadiga, dependem do tamanho máximo da inclusão. Além disso, mesmo excluindo os produtos de baixo valor agregado, a gama de requisitos de limpidez dos produtos de aço varia significativamente. O aço com baixo teor de carbono, desoxidado ao alumínio tem cerca de 40ppm de oxigênio total; no caso de aços para rolamentos requer-se 5ppm de oxigênio total. Isso resulta em uma considerável diferença na fração volumétrica de inclusões de óxido, sem mencionar sulfetos.

Estatísticas de valores extremos de tensão e sua aplicação são de suma importância na fadiga. O método de classificação de inclusão utilizando estatística de extremos adotada no procedimento proposto por Murakami *et al.* (1994) é amplamente utilizado na área de fadiga, com ótimos resultados. Deve-se mencionar que, neste método, não haveria limite para o tamanho máximo de inclusão, uma vez que o mesmo aumenta com o volume de aço usado nos cálculos.

De acordo com Zhang *et al.* (2002, *apud* Marins, 2011), diversos métodos para a avaliação de inclusões são citados na literatura, divididos em dois grandes grupos, métodos *diretos* e *indiretos*. De modo geral, os métodos diretos são mais precisos, porém com um custo

elevado quando comparados com os métodos indiretos, que por sua vez são mais rápidos e baratos, contudo apenas confiáveis como indicadores relativos.

### 3.2.1 Métodos Diretos para avaliação das inclusões não metálicas nos aços

Os principais métodos diretos em seções transversais e longitudinais de amostras de aço sólido são:

a) Observação Metalográfica em Microscópio Óptico: (Metallographical Microscope Observation- MMO): Método tradicional onde é feita análise bidimensional do aço ao microscópio óptico.

b) Análise de Imagem (Image Analysis- IA): Uma evolução do método MMO, que avalia as inclusões distinguindo as regiões mais escuras das regiões mais claras através da aplicação de *software* de avaliação computacional de imagens microscópicas. Este método pode avaliar maiores áreas e maior número de inclusões que o método MMO, mas está sujeito a erros, como identificar ranhuras, corrosão e manchas como sendo inclusões não metálicas.

c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Scanning Electron Microscopy (SEM): Este método revela claramente a morfologia em três dimensões e a composição química de cada inclusão examinada. A composição química é avaliada através do analisador por energia dispersiva (EDS). A preparação da amostra e a localização das inclusões não são dificultadores para o processo de análise.

d) Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X: Este método utiliza raios X para mapear a composição química das inclusões com tamanho superior a 10 $\mu$ m.

e) Ferramenta de análise automática da limpidez do aço ou Automated Steel Cleanliness Analysis Tool (ASCAT): Esta tecnologia permite avaliar a qualidade do aço através da análise individual das inclusões. Funciona a partir de um Microscópio Eletrônico de Varredura controlado por um computador com um programa especializado em análise e interpretação de características de inclusões não metálicas. Permite aquisição de dados de composição química e quantidade de inclusões, com elevada precisão e velocidade. É robusto e possui excelente qualidade de imagem.

Casuccio *et al.* (2005) comparam a utilização do ASCAT com outros métodos de análise. Primeiramente, em comparação ao método metalográfico tradicional, com microscopia óptica, onde os procedimentos de análise de inclusão envolvem a avaliação de inclusões visíveis em uma superfície polida para avaliar a limpidez do aço, as quais são agrupadas de acordo com o tipo, A, B, C ou D, segundo a classe: - sulfetos, globulares, silicatos ou óxidos. As classificações são baseadas em semelhanças morfológicas e não fornecem qualquer informação da natureza química das inclusões. Com os numerosos tipos individuais de inclusões que podem se enquadrar em cada categoria, a caracterização de inclusão com elevado nível de detalhe não é possível usando essa abordagem.

Já, em comparação com a Espectroscopia de Emissão Óptica, esta fornece apenas uma análise química básica do aço, e não uma análise aprofundada das inclusões contidas. Métodos de testes ultrassônicos permitem analisar grandes volumes de aço com bastante rapidez. Os resultados podem fornecer uma visão geral da corrida e a caracterização geral em termos de distribuição espacial das inclusões muito grandes. No entanto, a análise ultrassônica também não fornece informações sobre a composição química das inclusões.

Neste contexto, o ASCAT parece ser uma tecnologia óbvia, apta a caracterizar e avaliar o tipo de inclusão e morfologia e relacioná-las às variáveis de processo e propriedades mecânicas finais.

Investigar as microinclusões no aço, que são os blocos de construção das grandes inclusões detectadas por outros métodos, requer o uso da microscopia eletrônica. A análise manual por microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinada com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) tem sido usada até os dias de hoje, mas essa abordagem de análise é limitada pela natureza intensiva envolvida, isto é, um indivíduo tem que analisar inclusões individuais, o que consome muito tempo. Ainda, o tempo envolvido para analisar números estatisticamente válidos de inclusões é substancial. Automatizar o processo de detecção e aquisição de propriedades de inclusão individuais torna o MEV uma ferramenta poderosa de análise da limpidez do aço. Pode-se conseguir isso, aumentando o número de inclusões analisadas de dezenas ou centenas para milhares, enquanto diminui o tempo total envolvido de dias e semanas para minutos. Essa ideologia levou ao desenvolvimento do ASCAT.

Verma *et al.* (2011) utilizaram-se da tecnologia ASCAT para avaliar a composição média das inclusões e a fração de área ocupada pelas mesmas em amostras coletadas em diferentes

tempos de diferentes corridas. A Figura 3.9 e a Tabela 3.1 apresentam um resultado de distribuição de tamanho de inclusões em aço, estratificado ainda pelo tempo de tratamento, analisadas ao ASCAT.

Ainda constituem métodos diretos de análise de inclusões: - Espectrometria de Emissão Óptica com Análise de Discriminação por Pulso (OES-PDA), Escaneamento por Ultrassom Convencional - Conventional Ultrasonic Scanning (CUS), entre outros.

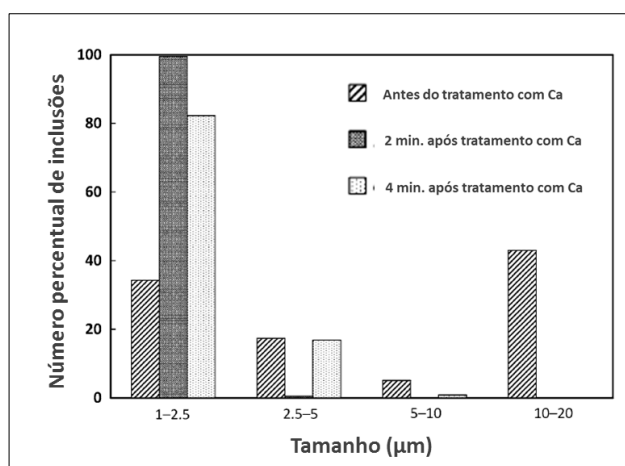


Figura 3.9: Distribuição de inclusões analisadas ao ASCAT em superfície polida de amostras coletadas em diferentes tempos de tratamento do aço. (VERMA *et al.*, 2011).

Tabela 3.1: Composição média das inclusões por análise ao ASCAT em superfície polida de amostras coletadas em diferentes tempos de tratamento do aço. (VERMA *et al.*, 2011).

Corrida (S em ppm)	Amostras	Composição Média de Inclusões			Fração de Área de Inclusões (ppm)
		Al (% atômica)	S (% atômica)	Ca (% atômica)	
A (7)	0.5 min após Ca	36	1	63	40
	2 min após Ca	12	14	74	50
	4 min após Ca	32	8	60	160
B (40)	0.5 min após Ca	48	20	32	20
	2 min após Ca	52	18	30	120
C (45)	Antes do tratamento com Ca	100	0	0	40
	2 min após Ca	57	17	26	75
	4 min após Ca	68	7	25	125
D (100)	Antes do tratamento com Ca	100	0	0	160
	2 min após Ca	63	14	23	90
	4 min após Ca	75	4	21	220

### 3.2.2 Métodos Indiretos

Os métodos indiretos, apesar da característica de serem aplicados como indicativos, são de baixo custo e o tempo de resposta é pequeno. Além disso, alguns deles podem ser realizados com o aço ainda no estado líquido, quando podem ser tomadas medidas para minimizar ou remover as inclusões. O principal método utilizado é a análise do oxigênio total.

a) Avaliação do Oxigênio Total: O oxigênio total é a soma do oxigênio livre ou oxigênio dissolvido no aço, e o oxigênio combinado na forma de inclusões não metálicas. O oxigênio livre pode ser mensurado de maneira relativamente fácil, usando sensores de medição de oxigênio. O oxigênio total também pode ser medido via amostragem do aço. Contudo é uma análise que necessita de mais cuidados na preparação da amostra e o resultado não é imediato. O percentual de oxigênio no aço é controlado principalmente pelo equilíbrio termodinâmico com elementos desoxidantes, como o alumínio, por exemplo.

b) Avaliação da Composição Química da Escória: Através da análise da composição química da escória pode-se estimar a absorção de inclusões de alumina pela escória e observar a origem de inclusões de óxidos complexos. No entanto é comum nas práticas industriais avaliar a qualidade da escória em função dos níveis de FeO e MnO presentes, já que esses constituem os principais óxidos que seriam fonte de reoxidação do aço, reagindo com o alumínio dissolvido para gerar alumina sólida, devido ao forte potencial termodinâmico.

Existem também os métodos de avaliação através de *pick-up* de nitrogênio, medição de perda de alumínio dissolvido; por exemplo, para os aços baixo carbono desoxidado ao alumínio, a perda de alumínio também indica que a reoxidação ocorreu. No entanto, esta é uma medida menos precisa do que o recolhimento de nitrogênio porque o alumínio também pode ser reoxidado por escória. Formação de *clogging* em válvula submersa também pode ser um indicativo de baixa limpidez em um aço. Maiores detalhes sobre tais técnicas podem ser encontrados em Zhang *et al.* (2002).

### 3.2.3 Amostradores de aço líquido para estudos de inclusões

No universo de estudos de inclusões têm-se boas opções quando o assunto está relacionado aos amostradores. A qualidade do processo de amostragem garante o sucesso dos estudos de inclusões nos aços.

Os amostradores do tipo *lollipop* sem desoxidante fornecerem amostras com boa representatividade da panela de aço, além de boa homogeneidade química, baixo potencial de contaminação com o ar e baixa possibilidade de arraste de escória para dentro do mesmo. Além disso, apresenta baixíssimo custo ao ser comparado a outras opções.

Um estudo conduzido pelo Centro de Pesquisas R&D ArcelorMittal revelou ser adequada a utilização deste tipo de amostrador para assessorar estudos de inclusões em aços. O mesmo estudo compara os resultados de amostragens entre os amostradores do tipo *lollipop* dupla espessura, com Mini-LUS, T.O.S., CAS e amostradores *lollipop* comuns contendo desoxidantes, por exemplo, zircônio. Estes últimos são inapropriados para estudos de inclusões em aço líquido, devido à elevada dispersão de resultados.

Sistemas de amostragens do tipo Mini-LUS, T.O.S. e CAS necessitam de uma unidade pneumática para funcionar, o que onera o custo dos experimentos e aumenta sua complexidade. Mini-LUS e T.O.S. são recomendados para medidas indiretas de inclusões, através do oxigênio total. A utilização da amostra do T.O.S. para análise de inclusões não é recomendada, devido à reduzida área, por ser um pino de aproximadamente 3mm de diâmetro, e área de 9mm<sup>2</sup>. O CAS parece ser uma boa solução para estudos onde se necessita de amostras para medição do oxigênio total e análise de inclusões via microscopia eletrônica de varredura, recomendado especialmente para utilização dos referidos estudos em aços inoxidáveis. O custo com fornecimento de lança, instalação da unidade pneumática e treinamento dos operadores devem ser levados em consideração.

A Figura 3.10 ilustra o aparato com a unidade pneumática do amostrador T.O.S. e o amostrador com as amostras do tipo pino.

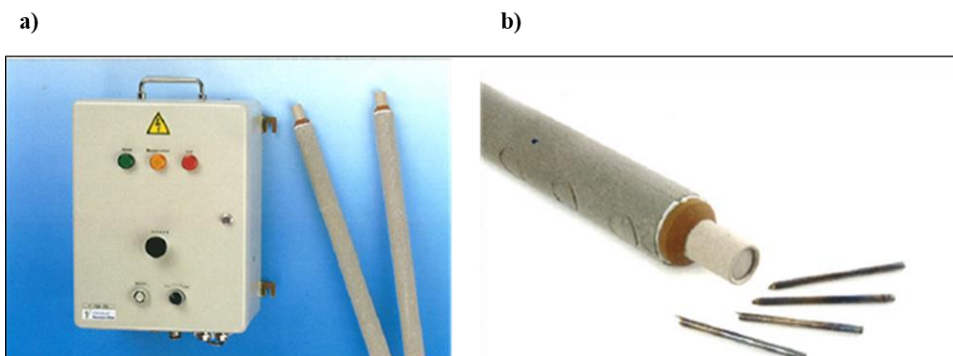


Figura 3.10: (a) Unidade pneumática do aparato T.O.S. e (b) Amostrador com suas amostras do tipo pino. (folder do fabricante Heraus Electro Nite).

A Figura 3.11 apresenta o aparato com a unidade pneumática do amostrador CAS (PROVAC) e detalhamento da ponta do amostrador. O amostrador CAS é uma opção ao T.O.S. para a medição do oxigênio total.

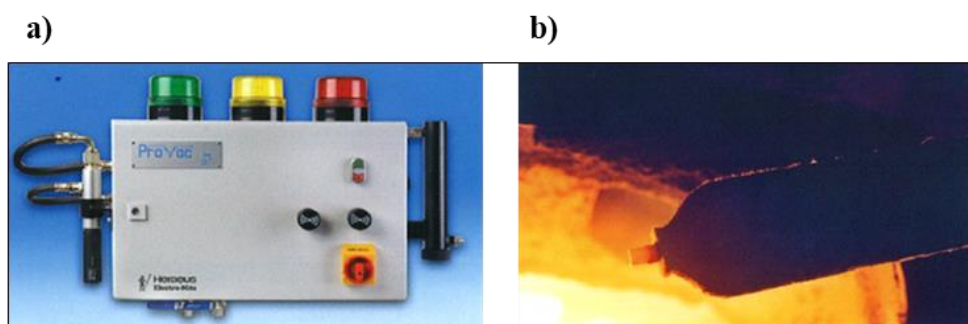


Figura 3.11: (a) Unidade pneumática do aparato CAS e (b) Detalhe da ponta do amostrador. (folder do fabricante Heraus Electro Nite).

### 3.3 Técnicas operacionais para aço limpo (*clean steel*)

#### a) Oxigênio na etapa de vazamento:

De acordo com Zhang *et al.* (2002), operações de refino de aço e lingotamento contínuo têm efeitos importantes na melhoria da limpeza do aço. Em seu trabalho, relata que na planta siderúrgica SOLLAC Dunquerque, foi realizado um estudo sistemático acerca de remoção de inclusões, que indicou que o tratamento em panela reduziu as inclusões entre 65 e 75%. No distribuidor de lingotamento contínuo (*tundish*) obteve-se remoção entre 20 e 25%, embora a reoxidação às vezes ocorresse. No molde foi observado apenas um pequeno efeito, de remoção da ordem de 5 a 10% das inclusões.

O teor de oxigênio do refino primário é medido durante o vazamento para a panela, ou antes da adição do desoxidante. Nesta etapa, o teor de oxigênio é tipicamente alto, variando entre 450 e 1200ppm. Adições de alumínio, então, desoxidam o aço, criando maiores quantidades de  $Al_2O_3$ .

Isso sugere que uma limitação no teor de oxigênio proveniente do refino primário, especialmente do convertedor LD, deve ser imposta para os aços limpos (*clean steel*). A Figura 3.12, sugere que não há correlação entre a prática do forno e a limpidez do aço. Por outro lado, os impactos do maior oxigênio de final de sopro devem ser considerados, como maior adição de grafite para correção de carbono no vazamento e durante o refino secundário.

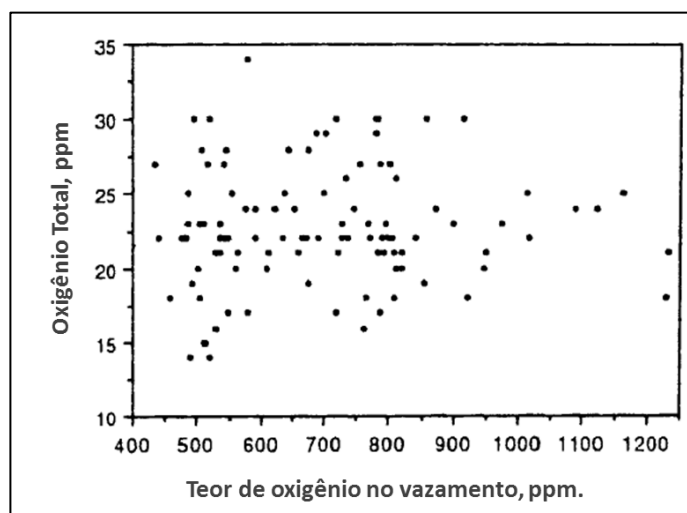


Figura 3.10: Oxigênio dissolvido antes da adição de desoxidante versus oxigênio total no distribuidor (tundish). (ZHANG et al., 2002).

Zhang *et al.* (2002) observaram que 85% dos aglomerados de alumina formados após grandes adições de alumínio flutuam prontamente para a escória de panela, e que os aglomerados restantes são menores que  $30\mu m$ . Naturalmente, a decisão de ignorar o oxigênio na etapa do vazamento depende do tempo disponível para flotar as inclusões e da disponibilidade do refino da panela, que pode remover a maioria das inclusões geradas. A Figura 3.13 mostra como o oxigênio total diminui com o tempo de degaseificação durante o tratamento com RH e atinge o mesmo nível final de oxigênio total, independentemente do oxigênio na etapa de vazamento. Para tal, o tempo de degaseificação deve ser longo, por exemplo, 15 minutos.



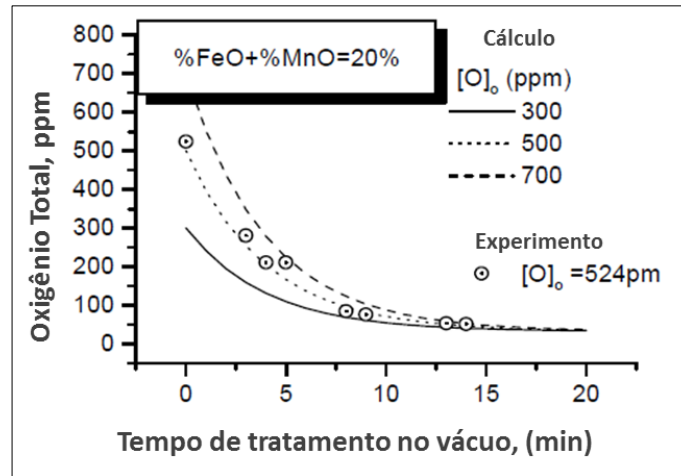
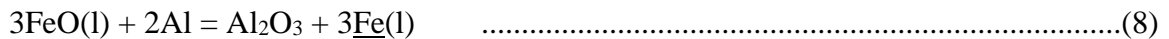


Figura 3.13: Efeito do oxigênio na etapa de vazamento, antes da adição de desoxidante, na remoção do oxigênio total na etapa de desgaseificação em RH. (ZHANG et al., 2002).

b) FeO e MnO na escória:

De acordo com Zhang *et al.* (2002), uma importante fonte de reoxidação é a passagem de escória no furo de corrida do convertedor LD para a panela. Tal escória contém um alto teor de FeO e MnO. Estes óxidos reagem com o alumínio dissolvido e irão gerar alumina no aço líquido, devido à termodinâmica favorável, conforme as reações nas equações 8 e 9:



Quanto maior o teor de FeO e MnO na escória de panela, maior é o potencial de reoxidação e a correspondente geração de inclusões de alumina. A Figura 3.14 mostra como o oxigênio total na panela se correlaciona com % (FeO + MnO) na escória de panela.

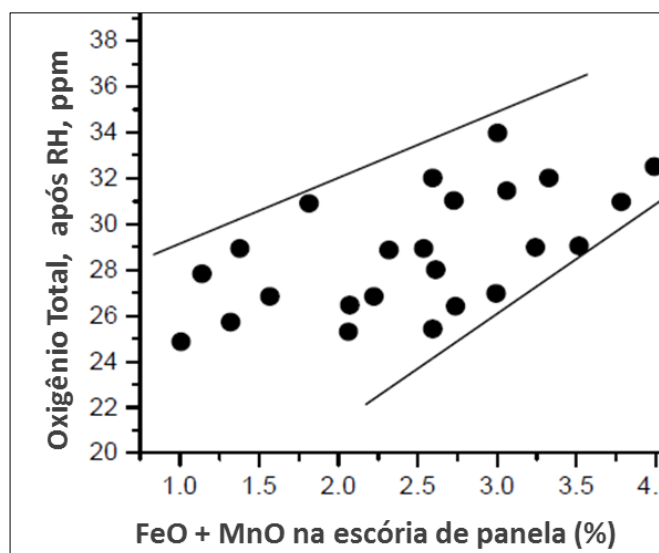


Figura 3.11: Relação entre o FeO + MnO na escória de panela e o oxigênio total do aço na panela. (ZHANG et al., 2002).

Muitas contramedidas podem ser adotadas para reduzir a contaminação por FeO e MnO:

- Minimizar a passagem de escória do convertedor para a panela durante o vazamento. Um mecanismo mecânico eficiente, como uma bola refratária, com densidade intermediária entre aço e escória, pode ajudar a reduzir a quantidade de escória do forno transferida para a panela, durante o vazamento, para 3kg por tonelada de aço.

- Visar maiores valores de carbono de fim de sopro, evitando resopro (uma prática seria a utilização de sublança). Minimizando-se, assim, o teor de oxigênio dissolvido no aço, sendo que teor de FeO na escória do forno também poderá ser mais baixo.

Outras práticas operacionais, para *clean steel*, mencionadas por Zhang *et al.* (2002) são:

- Tratamento com vácuo, borbulhamento com gás inerte na panela, modificadores de fluxo no distribuidor de lingotamento contínuo, abertura de panela com tubo longo imerso no distribuidor nas trocas de panela durante o sequenciamento, revestimento de distribuidores à base de magnésio ao invés de sílica, borbulhamento de gás no distribuidor, abertura livre de panela sem utilização de oxigênio, proteção do mecanismo de válvula gaveta com argônio, proteção dos jatos com tubo longo e válvulas submersas.

### 3.4 Engenharia de Inclusões

#### 3.4.1 Aços limpos ou “*Superclean*”

A limpeza dos aços é um dos principais fatores que influenciam a qualidade final do produto. Aços com elevado grau de limpeza, também chamados “*superclean*”, requerem precisão no controle de inclusões não metálicas. Variáveis como, quantidade, morfologia, composição química e distribuição de tamanho têm fundamental importância em tal controle. Segundo Zhu *et al.* (2012), a distribuição inadequada de inclusões não metálicas pode levar a sérios problemas e gerar muitos defeitos.

Aços têm sido continuamente mais exigidos em propriedades como, resistência mecânica, resistência à fadiga e resistência à corrosão. Neste contexto, há uma estreita relação entre tais propriedades e a presença de inclusões não metálicas, visto que **estas** podem deteriorar as referidas propriedades, como mencionado por Zhang *et al.* (2002), Choudhary *et al.* (2011), Xiaofeng *et al.* (2015) e Junior *et al.* (2015).

De acordo com Lino *et al.* (2017), a melhoria da qualidade dos aços, e de seus processos de fabricação, tem sido uma questão rotineira para engenheiros metalurgistas e empresas siderúrgicas, em um mercado exigente por produtos de qualidade a preços altamente competitivos.

#### 3.4.2 Introdução à Engenharia de Inclusões

Costa e Silva (2018) afirma que as inclusões não metálicas desempenham um papel fundamental em muitas propriedades importantes do aço, influenciando tanto no processamento quanto na aplicação de produtos siderúrgicos.

Segundo Zhang *et al.* (2003), inclusões podem gerar muitos defeitos nos produtos, como por exemplo, trincas em flanges em aços baixo teor de carbono, eixos e, ainda, rolamentos podem apresentar problemas de baixa vida à fadiga. Ambas propriedades, formabilidade e resistência à fadiga são altamente afetadas pela presença de inclusões não metálicas de sulfetos e óxidos nos aços. Além da quantidade de inclusões não metálicas, a integridade do aço também irá depender da distribuição, morfologia e composição química das inclusões. A distribuição do tamanho das inclusões é um fator muito importante, já que as macroinclusões são mais prejudiciais às propriedades mecânicas que as inclusões de

pequeno tamanho. Estima-se que 1kg de aço baixo teor de carbono, acalmado ao alumínio contenha entre  $10^7$  e  $10^9$  inclusões.

Costa e Silva (2018) afirma que estudos relacionados à termodinâmica de formação de inclusões, bem como o conhecimento sobre os efeitos das variáveis de processamento da aciaria sobre a composição, quantidade e distribuição do tamanho de inclusões remete ao desenvolvimento da engenharia de inclusões, isto é, adequar o processo para obter as inclusões não metálicas desejadas. O controle de inclusões em aços evoluiu significativamente nas últimas décadas. Isso se deve ao progresso na compreensão da interação entre a termodinâmica, a composição química do aço e da escória, bem como o processamento da aciaria.

Inclusões não metálicas geralmente são formadas nas diversas etapas de fabricação dos aços, seja devido à oxidação do metal por exposição ao ar, durante o processo de desoxidação e adição de ligas, ou ainda, devido à reação com refratários.

### **3.4.3 Remoção de Inclusões: Absorção de inclusões por escórias**

Do ponto de vista termoquímico, não há diferença entre escória e inclusões, quando em equilíbrio com aço, segundo Kang *et al.* (2004).

Valdez *et al.* (2006), afirmam que após a formação ou modificação das inclusões não metálicas no aço, estas são frequentemente removidas por absorção para a fase de escória. A escória é uma mistura fundida de óxidos, por exemplo,  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  e outros óxidos metálicos. A remoção pode ser realizada durante tratamento no Forno Panela, no distribuidor ou no molde de lingotamento contínuo e envolve três etapas:

- i. Flotação da inclusão do seio do metal até a interface metal/escória;
- ii. Separação da inclusão para a escória;
- iii. Dissolução da inclusão na escória.

Entre as três etapas para remoção de inclusões, a segunda etapa é a mais fortemente influenciada pelas propriedades interfaciais e de massa dos fluidos envolvidos.

Para uma inclusão ser removida é necessário que seja transportada através da interface aço-escória e, então, seja absorvida pela escória.

De acordo com Shannon *et al.* (2004), em termos de energia interfacial, uma separação efetiva poderá ser alcançada, de um ponto de vista termodinâmico, quando a soma das alterações nos vários termos relacionados com as energias interfaciais forem favoráveis (quando houver diminuição de energia livre de Gibbs).

Durante a separação, a energia interfacial do sistema vai mudar continuamente, e abruptamente, de acordo com as mudanças nas áreas interfaciais entre inclusão-escória, inclusão-aço e aço-escória. Entre a camada de escória e a inclusão forma-se um filme fino, que precisa ser drenado para possibilitar o contato entre as fases. O tempo de permanência das partículas na interface pode, assim, ser longo, embora seja energeticamente favorável separar inclusões de uma fase para outra.

No caso de inclusões sólidas, a drenagem do filme é essencialmente um problema hidrodinâmico e a subsequente separação depende, em grande parte, da força de capilaridade interfacial.

Valdez *et al.* (2006), afirmam ainda que o terceiro passo na remoção de inclusão é a absorção pela escória. Pode-se argumentar que uma inclusão é eliminada uma vez que é separada. Entretanto, a maioria das inclusões comuns tem uma densidade mais elevada do que as escórias metalúrgicas, e, portanto, vai descansar na interface. Dependendo do padrão de fluxo, existe, por conseguinte, sempre um risco de novo arraste da inclusão para o metal.

Ao descreverem o efeito da composição química da escória sobre as inclusões formadas no aço desoxidado por Si-Mn, Kang *et al.* (2004) afirmam que elas podem ser representadas através do sistema quaternário CaO-MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser formado por meio da reação do alumínio, como impureza das ferroligas que geralmente o contêm. Analogamente, CaO pode vir da escória do topo da panela.

#### **3.4.4 Composições químicas de escória para aços mola, com desoxidação ao Si-Mn**

Avaliar a relação entre a composição química da escória e as características das inclusões faz parte do trabalho de Engenharia de Inclusões.

Gaye *et. al* (1994, *apud* Costa e Silva 2018), apresentaram uma visão geral do processo conceitual de aplicação da termodinâmica à Engenharia de Inclusões. A Figura 3.13 apresenta o conceito simplificado, com duas isotermas ternárias. Uma vez definida a

composição de interesse das inclusões, então, a composição do aço que gerará tais inclusões é calculada, bem como a escória de topo de panela que estabelecerá esta composição de equilíbrio entre o aço e a escória. O conceito foi aplicado com sucesso a uma ampla gama de aços, especialmente naqueles que inclusões de alumina e inclusões contendo alumina (tais como espinélio) devem ser evitadas, como aços aplicados na fabricação de rolamentos, e aços onde as inclusões devem atuar como núcleos para transformação de fase durante resfriamento de aço. O exemplo da Figura 3.15 é para aços desoxidados ao Si-Mn, para os quais são desejadas inclusões contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com baixo ponto de fusão. As inclusões desejadas são representadas de forma simplificada no sistema ternário  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . O diagrama da esquerda apresenta a isoterma deste sistema a  $1470^\circ\text{C}$ .

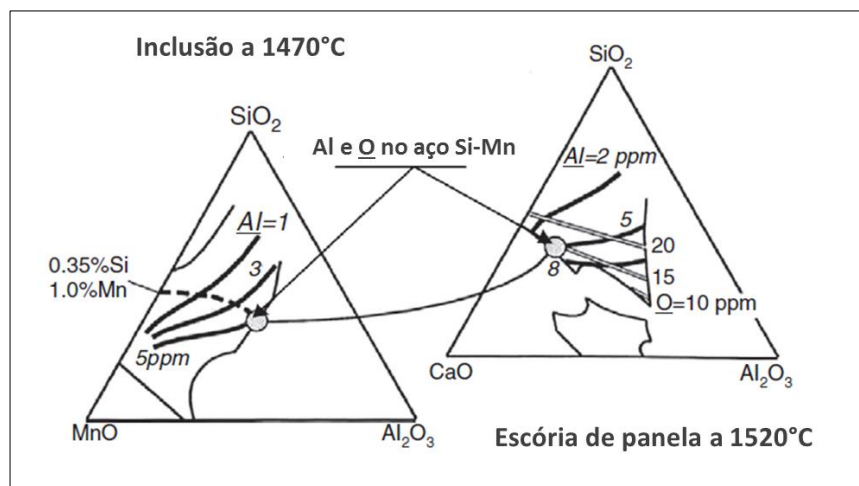


Figura 3.12: Representação do processo de Engenharia de Inclusões, a partir do ponto de vista da termodinâmica, para um aço com desoxidação Si-Mn. (COSTA E SILVA, 2018).

A região da fase 100% líquida é delimitada pelas linhas mais finas no diagrama. O teor de alumínio no aço, em equilíbrio com as inclusões líquidas neste sistema é dado pelas linhas espessas, denominadas “iso-alumínio”.

A linha pontilhada indica a composição das inclusões (como função do teor de alumínio do aço), em um aço com composição 0,35% Si, 1,0% Mn, a esta temperatura. Este diagrama evidencia que o teor de alumínio de aço não deve ultrapassar a composição do círculo cinza, isto é, 8ppm, se inclusões líquidas forem desejadas. O diagrama da direita é uma representação simplificada da escória de panela no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A isoterma de  $1520^\circ\text{C}$  corresponde às condições do Forno Panela e mostra a região de escória 100% líquida delimitada pelas linhas mais finas. O teor de alumínio dos aços em equilíbrio com

essas escórias é dado pelas linhas espessas de “iso-alumínio”. As linhas cinza fornecem o teor de oxigênio correspondente do aço que está sendo estudado. As composições químicas da escória de panela devem ser selecionadas entre as que garantirão aços com menos de 8ppm de alumínio, indicados no diagrama, se a intenção for a de se obter inclusões líquidas (no diagrama da esquerda).

Segundo Zhang *et al.* (2003) e Yang *et al.* (2016) escórias de refino são utilizadas no controle de inclusões e podem efetivamente modificá-las em inclusões com boa plasticidade.

Inclusões podem ser controladas através de tratamento do aço líquido com uma escória sintética adequada (MANDAL *et al.*, 2018).

Suito e Inoue (1996), Lee *et al.* (2004) e Yang *et al.* (2016) indicam que o maior fator de influência na deformação plástica das inclusões é a temperatura de fusão, que tem uma relação próxima com a composição química das inclusões.

O controle da deformabilidade das inclusões pode ser realizado através do controle da sua composição química. No processo de refino, a composição química das inclusões é afetada principalmente pela escória; quando a reação entre a escória e o aço líquido alcança o equilíbrio, a composição química das inclusões também o faz. Assim, o controle da deformabilidade das inclusões é o mesmo utilizado para controlar a região de fase líquida da escória.

Yang *et al.* (2016) simularam escórias com diferentes composições químicas com o objetivo de obter a distribuição de fases em seções isotérmicas. A Figura 3.16 denota as áreas (regiões A e B) de menor temperatura *liquidus* ( $\leq 1673\text{K}$  ou  $1400^\circ\text{C}$ ), calculadas através do *software* de termodinâmica computacional FactSage, para uma escória de refino do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Para escórias do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se os aços são desoxidados ao alumínio, inclusões de alumina são geralmente modificadas para inclusões de baixo ponto de fusão na região B, através de tratamento com cálcio, com o objetivo de evitar *clogging* em válvula submersa durante o lingotamento contínuo.

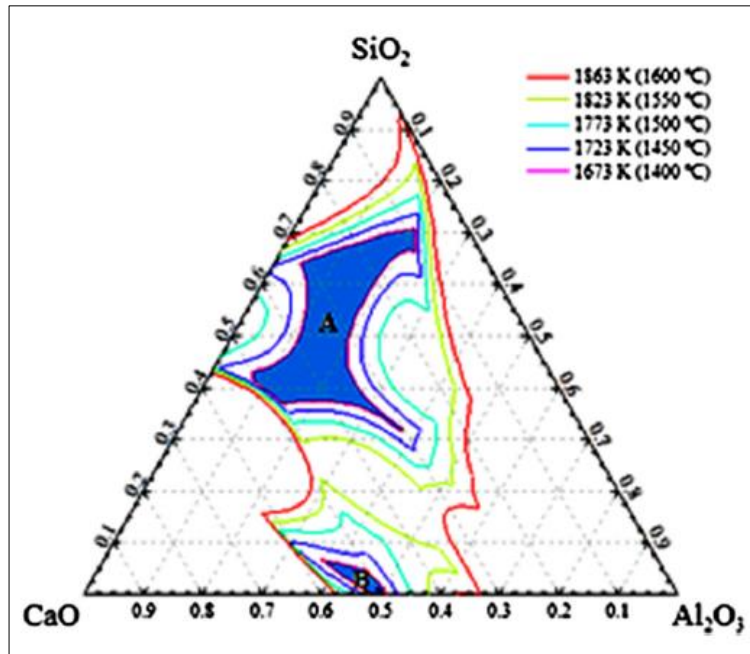


Figura 3.13: Regiões de baixa temperatura liquidus A e B em escórias de refino no sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (YANG *et al.*, 2016).

Portanto, as composições de escória de refino devem ser controladas na região de baixa temperatura *liquidus* (região A), na medida do possível, para reduzir a incidência de inclusões prejudiciais para o aço mola desoxidado ao Si-Mn.

Segundo Yang *et al.* (2016), as condições que fixam a composição das escórias de refino são:

- i. Diminuição da atividade de SiO<sub>2</sub> ou diminuição do teor de SiO<sub>2</sub> na escória para controlar o teor de [O] em aço líquido.
- ii. Diminuição da atividade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou diminuição do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória para controlar o conteúdo de [Al] em aço líquido.
- iii. Aumento de atividade de CaO ou o teor de CaO na escória para alcançar adequada dessulfuração.
- iv. Controle de composição da escória de refino na região de baixa temperatura de fusão, região A.

Nas condições citadas, aumentar o teor de CaO e reduzir os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> significa o mesmo que controlar a basicidade R ( $R = \text{CaO/SiO}_2$  em % massa) e a relação C/A, onde  $C/A = \text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  em % massa.



### 3.4.5 Influência da escória no controle de inclusões em aço mola, com desoxidação por Si-Mn

Molas de suspensão automotiva, principalmente aquelas submetidas ao processo de enrolamento a frio, e cordoalhas de pneus são geralmente produzidos a partir de fio-máquina de aço com desoxidação por Si-Mn. A presença de inclusões não metálicas duras, em geral, inclusões de alumina ou outras contendo alumina, é muito prejudicial para a operação de trefilação, no caso das cordoalhas de pneus, e tem uma influência importante na durabilidade das molas mediante esforços mecânicos cíclicos. A composição do aço deve ser ajustada para evitar a formação de inclusões de alumina ou ricas em alumina, e para favorecer a deformabilidade de silicatos de baixa temperatura *liquidus*. Tal feito requer controle rígido do teor de alumina da escória, controle de matérias primas para evitar adições indesejadas de alumínio e baixa basicidade de escória. Entre a variedade de exemplos e revisões com foco na termodinâmica de engenharia de inclusão em aços para cordoalhas de pneus e aços mola, encontra-se, por exemplo, Kobayashi (1999) e Jiang *et al.* (2010).

Para os aços Si-Mn voltados para aplicação em rolamentos, molas e cordoalhas para pneus, há um consenso que os aluminatos de cálcio e as inclusões ricas em alumina, do tipo espinélio, são prejudiciais. Também há consenso sobre a necessidade de baixos teores totais de oxigênio, enxofre e alumínio para garantir o tamanho reduzido e baixa densidade de inclusões. Além disso, a reversão do magnésio para o aço a partir da escória deve ser evitada, por levar à formação de inclusões de espinélio (70%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.30%MgO). (JIANG *et al.*, 2010).

Diferentes condições de processamento podem ser utilizadas para alcançar estes objetivos. Entretanto, o controle da composição química da escória é um ponto chave no que diz respeito ao controle das inclusões. A Figura 3.17 apresenta o efeito da composição química da escória sobre os teores em massa de alumínio, oxigênio e magnésio no aço 100Cr6 (AISI 52100) e a comparação entre os teores de alumínio e oxigênio medido e calculado.

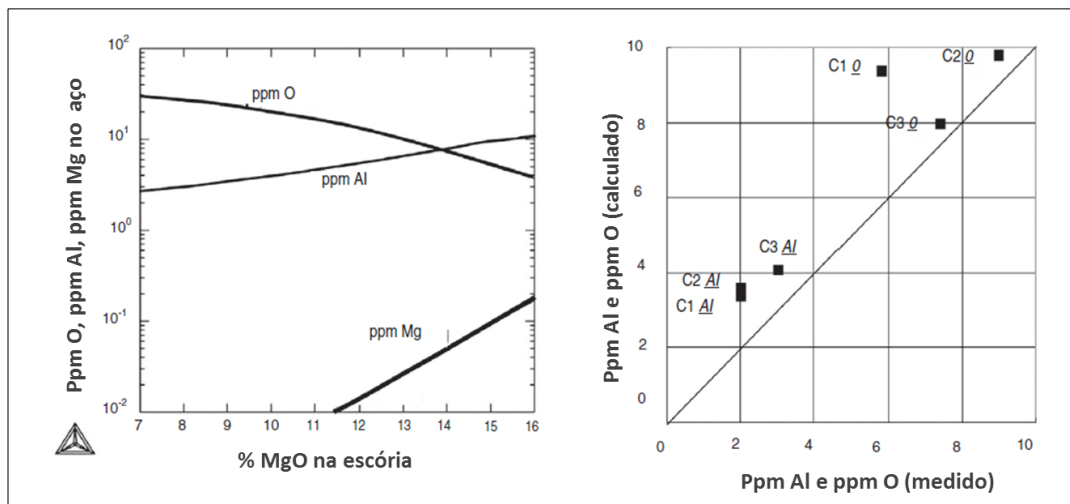


Figura 3.14: (a) Efeito do %MgO na escória com valores fixos de %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, % CaO = 48 sobre os teores de O, Al e Mg em equilíbrio com escória, em um aço para fabricação de rolamento. Calculado com banco de dados ThermoCalc® e SLAG2 a 1540° C.

b) Comparação do teor de Al e O calculado e medido em três corridas após tratamento no Forno Panela. Calculado com banco de dados ThermoCalc® e SLAG2. (Costa e Silva, 2018).

A utilização de escória para refino é uma tecnologia que objetiva controlar inclusões na produção de aços mola. O princípio básico deste método é controlar o teor dos elementos no aço líquido através da reação aço-escória. Por exemplo, o teor dos elementos alumínio, magnésio e cálcio, que por sua vez afetam a composição das inclusões por meio das reações químicas entre o aço líquido e as inclusões. Suito e Inoue (1996) realizaram cálculos termodinâmicos baseados na atividade da escória e interação dos elementos de liga (como Mn, Si, Al e O) no aço, como o intuito de contribuir com a tecnologia de controle de inclusões.

Jiang *et al.* (2010) conduziram um experimento laboratorial e investigaram o mecanismo que envolve a evolução das inclusões não metálicas em aços ligados de alta resistência, desoxidados com alumínio e refinados por escória com elevada basicidade. Suito e Inoue (1996) também investigaram a relação existente entre inclusões, aço e escória de refino em aço mola.

Yang *et al.* (2016) determinaram uma composição ótima de escória no sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, utilizando-se de termodinâmica computacional, com o intuito de investigar o efeito da escória de refino com baixa basicidade sobre as inclusões em um aço mola desoxidado por Si-Mn. Em seguida, realizaram um experimento industrial baseado nos resultados da simulação computacional. Mostraram que as mudanças desejadas de composição das inclusões, no sentido de se obter maior plasticidade, podem ser alcançadas

através de controle da basicidade binária ( $R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) no intervalo entre 1,0 e 1,19 e relação  $C/A = \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  acima de 9,0 na escória.

De acordo com Yang *et al.* (2016), devido a erosão dos refratários de magnésia-carbono, a escória de refino sempre contém algum teor de MgO no processo de produção de aço mola. Soma-se ainda o MgO proveniente da escória sintética, para adequar a composição de equilíbrio com os refratários.

Logo, a escória resultante, do sistema  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ , pode apresentar a área ideal, isto é, de menor temperatura *liquidus*, modificada de acordo com o teor de MgO, conforme Figura 3.18, nos diagramas de fase (a) a (f), onde o MgO assume os valores de 3%, 5%, 7%, 9%, 12% e 15% em massa. Maior %MgO leva à diminuição da área de menor temperatura *liquidus*.

O experimento industrial conduzido por Yang *et al.* (2016) aconteceu em uma usina siderúrgica, cuja rota é forno elétrico (EAF), → forno panela (LF) → forno de degaseificação à vácuo (VD) → borbulhamento com argônio → lingotamento contínuo (CC). Ferrosilício baixo alumínio e ferromanganês foram adicionados na panela quando o aço foi vazado do forno (EAF) para a panela. Uma escória sintética também foi adicionada na panela, onde a basicidade R estava entre 1,0 e 1,19 e a supracitada razão  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em torno de 9,0 foram empregadas. Foram coletadas amostras de quatro corridas, no início (LF1), no meio (LF2) e no fim (LF3) de tratamento na etapa forno panela (LF), no início da etapa de degaseificação (VD1), no fim da etapa de homogeneização com argônio (VD2), no distribuidor de lingotamento, restando 30 toneladas de aço na panela (ZB), no bloco lingotado (ZP) e no fio-máquina (CP). Os resultados referentes à evolução do oxigênio total e do teor de enxofre no aço líquido são mostrados na Figura 3.19.

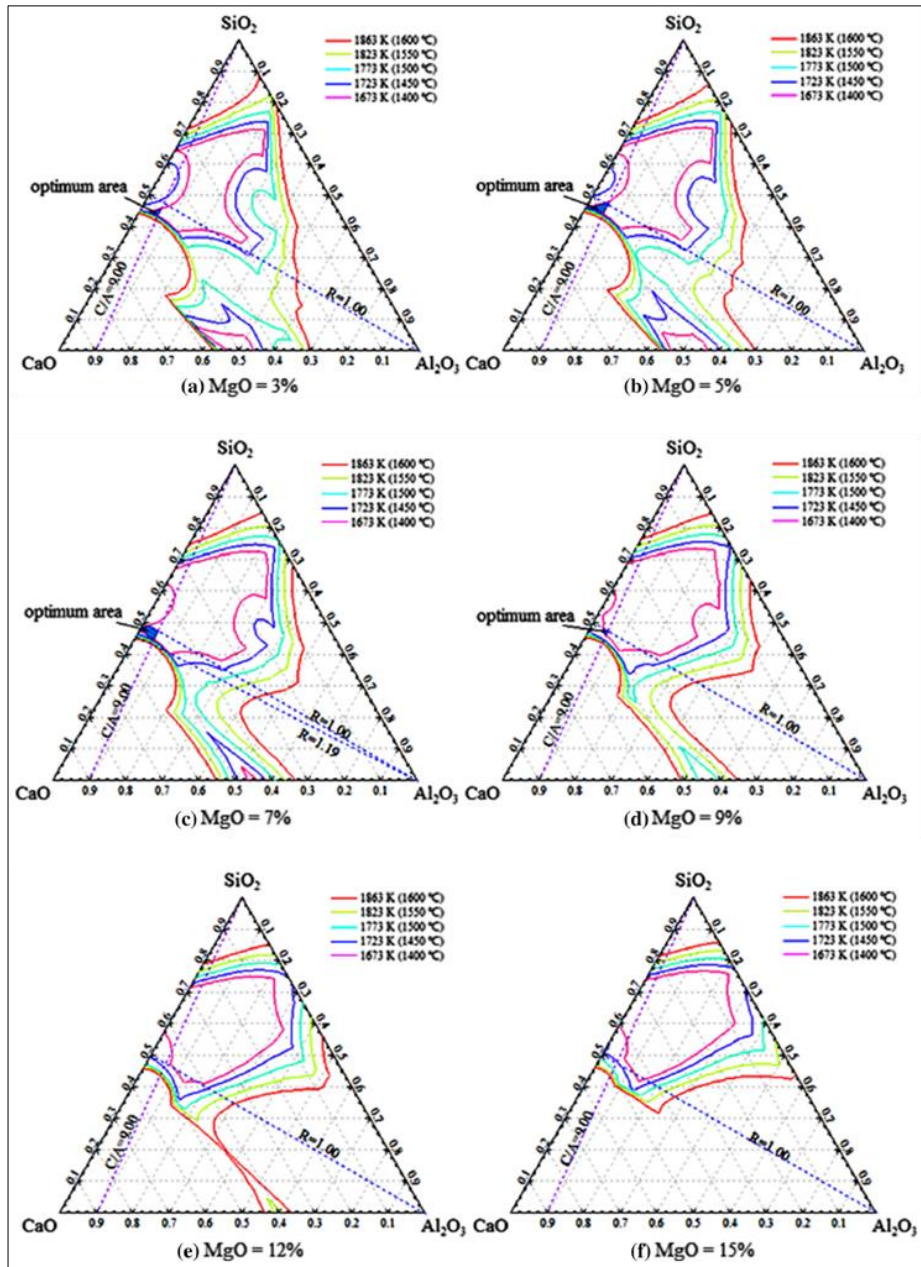


Figura 3.15: Mudança da área ideal de escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO com teores de MgO entre 3% e 15% (a) a (f). (YANG *et al.* 2016).

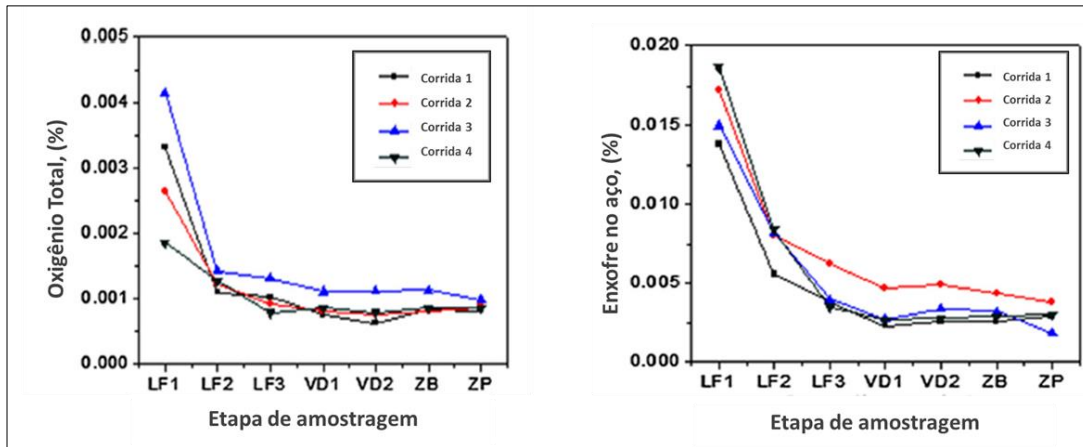


Figura 3.16: À esquerda, evolução do oxigênio total e, à direita, evolução do Enxofre [S] no decorrer dos processos. (YANG *et al.* 2016).

A Figura 3.20 mostra três tipos de inclusões encontradas em amostras de tarugo de aço mola. Inclusões de MnS (sulfeto), CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (composto de óxidos) e CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnS (composto de óxidos e sulfeto) são os três tipos de inclusões predominantes em tarugos de aço mola.

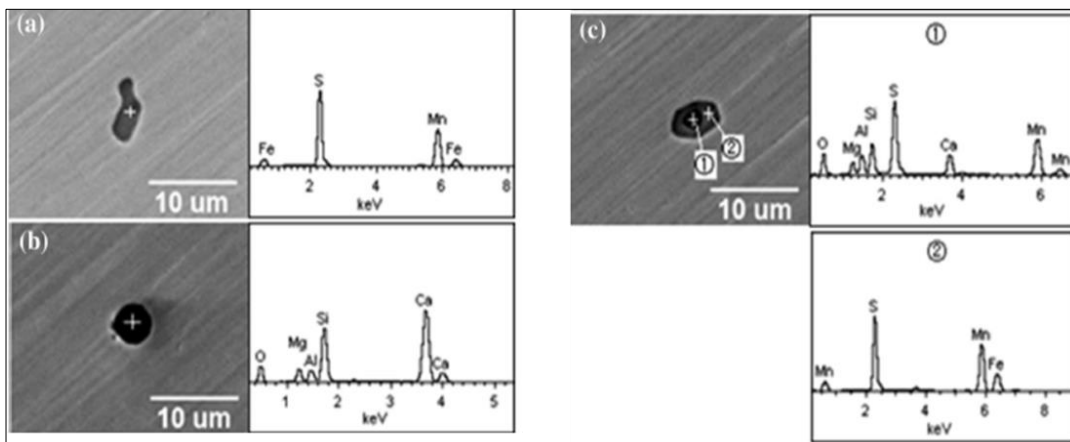


Figura 3.17: Três tipos de inclusões identificadas em tarugos de aço mola. (a) MnS, (b) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, (c) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnS. (YANG *et al.* 2016).

Observa-se, na Figura 3.20(c), que a carapaça das inclusões do tipo CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnS é sulfeto, e o núcleo é óxido.

A morfologia das inclusões CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nos diferentes estágios de tratamento do aço mola é mostrada na Figura 3.21.

Nas Figuras 3.21 e 3.22, LF1, LF2 e LF3 são amostras de início, meio e fim de tratamento ao forno panela, VD1 e VD2 são amostras de início e fim de tratamento no desgaseificador a vácuo, ZP, amostra de *bloom* e CP, fio-máquina, respectivamente.

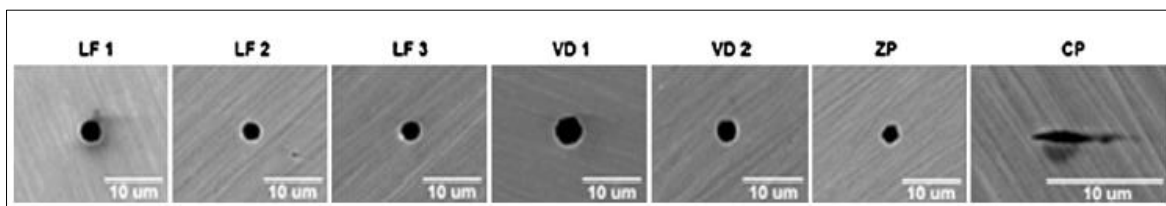


Figura 3.18: Morfologia das inclusões do tipo  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  nos diferentes estágios de tratamento do aço mola. (YANG *et al.*, 2016).

O gráfico da Figura 3.22 (esquerda) apresenta a evolução do número de inclusões com tamanho superior a  $5\mu\text{m}$ , em quatro corridas, ao longo das etapas de tratamento de metalurgia de panela e nos produtos. A maior redução do número de inclusões ocorre durante o tratamento no forno panela. A Figura 3.22 (direita) apresenta a evolução da composição dos compostos de óxidos nas etapas de tratamento do aço mola. Observa-se uma diminuição do teor de  $\text{SiO}_2$  a partir da metade do tratamento no forno panela e uma elevação do teor de  $\text{MgO}$  decorrente da interação com escória e refratário.

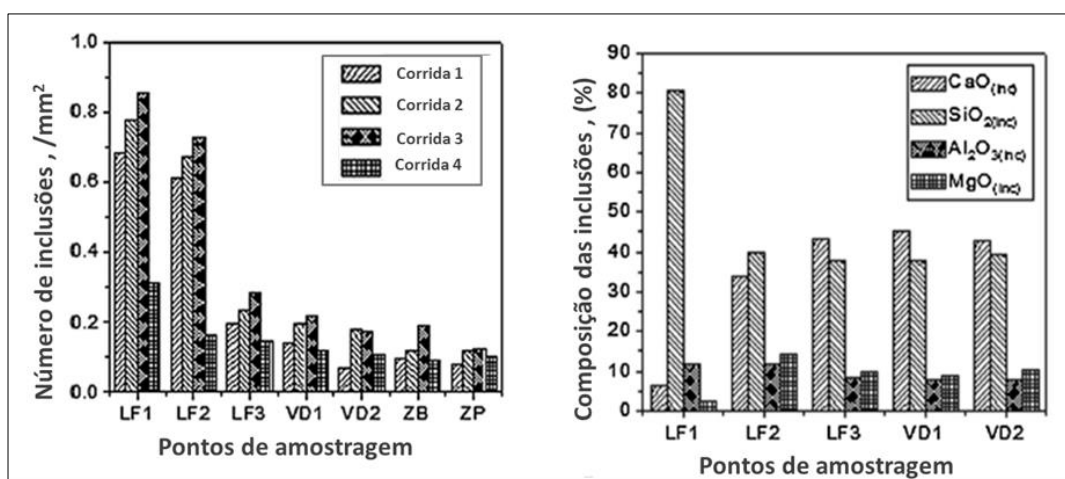


Figura 3.19: À esquerda, a evolução do número de inclusões e à direita, a evolução da composição dos compostos de óxidos nas etapas de tratamento do aço mola. (YANG *et al.*, 2016)

Yang *et al.* (2016) concluíram que a morfologia e a composição das inclusões podem ser bem controladas através de desoxidação efetiva por Si-Mn, por intermédio do emprego de escória de refino de baixa basicidade ( $\text{CaO/SiO}_2$ ), em torno de 1,0 e baixo teor de alumina, e também pelo controle do teor de alumínio dissolvido. Deste modo a maioria das inclusões no fio-máquina será de excelente deformabilidade.

### 3.4.6 Efeito deletério do alumínio em aço mola desoxidado ao Si-Mn

O teor de alumínio dissolvido no aço líquido tem grande significância sobre o controle do oxigênio total, sobre o processo de formação de inclusões não metálicas e, ainda, sobre a qualidade superficial de tarugos.

Segundo Xiaofeng *et al.* (2015), inclusões de  $Al_2O_3$  originadas do processo de desoxidação tem um enorme efeito deletério sobre a vida em fadiga dos aços, por este motivo, silício e manganês são usualmente adotados como desoxidantes. Nestes aços, apesar de não ocorrer adição intencional de alumínio sólido, por exemplo de tamanho 5cm x 5cm de 100g para maior poder de penetração no banho, ou em fio, no aço líquido, frequentemente existem vestígios de alumínio dissolvido e inclusões de  $Al_2O_3$  provenientes de alumínio das ligas de ferrosilício e ferromanganês.

Em um processo de fabricação de aço mola que utiliza silício e manganês como desoxidantes, o oxigênio total é geralmente mais elevado, devido ao menor poder de desoxidação destes elementos, se comparado ao alumínio. Isto leva a um efeito colateral, que é a menor limpidez do tarugo lingotado, bem como o aumento do número de inclusões de óxidos. Wang *et al.* (2017) argumentam que, por esta razão, a prática de adição de pequenas quantidades de alumínio combinada com silício e manganês deve ser melhor investigada.

Sasai *et al.* (2000) e Paek *et al.* (2013) sugerem que um menor teor de alumínio resulta em maior teor de oxigênio total e, conseqüentemente, maior número de inclusões no aço. Por outro lado, um alto teor de alumínio levaria à reoxidação durante o lingotamento contínuo e à formação de inclusões de  $Al_2O_3$  e nitretos de alumínio (AlN).

Tomioka *et al.* (1996) estudaram as reações termodinâmicas entre vestígios de alumínio e inclusões em um aço desoxidado ao Si-Mn. Kobayashi (1999) tratou da utilização da termodinâmica para o controle do teor de alumínio em um aço desoxidado por Si-Mn. Com uma maior abrangência, no tocante ao controle de inclusões, outros estudos foram conduzidos para remover ou controlar inclusões em aços desoxidados por Si-Mn ou Al através de borbulhamento de argônio, por exemplo, Zhang *et al.* (2006) e Marins (2011). Ainda, Kang *et al.* (2004) conduziram estudos a respeito do mecanismo de evolução das inclusões no processo de refino e Wang *et al.* (2017) compararam dois métodos de desoxidação para o aço 60Si<sub>2</sub>Mn-Cr, sendo o primeiro com Si-Mn e, o segundo, Si-Mn-Al.

No trabalho de Wang *et al.* (2017) foi investigado o efeito do alumínio sobre o oxigênio total e sobre a evolução das inclusões não metálicas em um aço mola 60Si2Mn-Cr desoxidado ao Si-Mn, em dois processos diferentes. O primeiro, processo baixo alumínio (LAP - *Low Aluminum Process*), com teor médio de alumínio (% em massa) igual a 0,0060%, desoxidação ao Si-Mn e, o segundo, processo alto alumínio (HAP - *High Aluminum Process*), com teor de alumínio médio (% em massa) igual a 0,0400% sendo a desoxidação Si-Mn-Al. O 60Si2Mn-Cr é um aço mola microligado utilizado para produzir molas para várias aplicações, especialmente na indústria de veículos, nos quais os desempenhos em campo, como, confiabilidade, estabilidade e longevidade, devem ser assegurados através do controle rigoroso da limpeza do aço e de sua microestrutura.

A Figura 3.23 apresenta a evolução do oxigênio total nos dois processos. A rota é a seguinte: Convertedor LD (BOF) → forno panela (LF) → injeção de CaSi em fio → borbulhamento suave → lingotamento contínuo de tarugos.

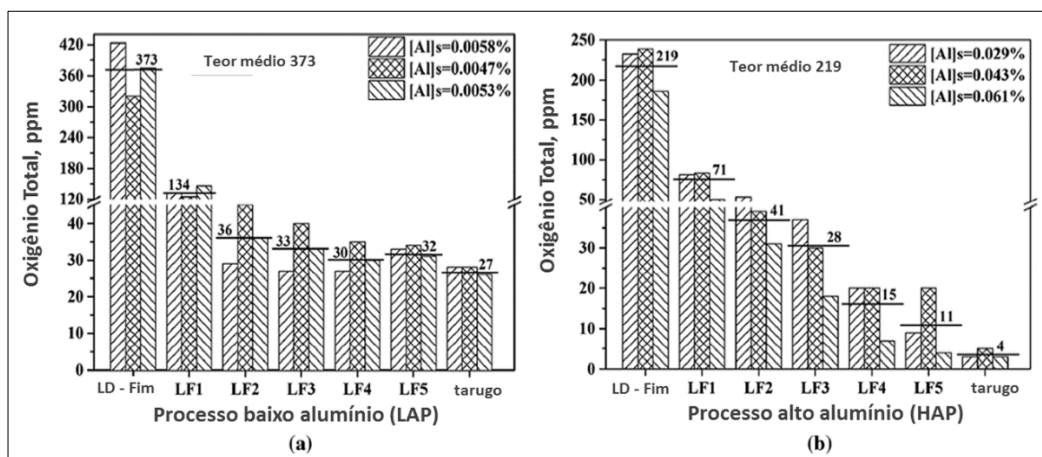


Figura 3.20: Evolução do oxigênio total em dois processos LAP (a) e HAP (b). (WANG *et al.*, 2017)

As corridas fabricadas pelo processo alto alumínio (HAP), conforme Figura 3.21(b) apresentaram menor teor de oxigênio total quando comparadas às corridas fabricadas pelo processo baixo alumínio (LAP), conforme Figura 3.21(a) mostrando a maior eficácia do alumínio na desoxidação do aço em relação ao Si-Mn.

A Figura 3.24 apresenta a evolução da morfologia e dos tipos de inclusões nos transcorrer dos estágios do processo baixo alumínio (LAP), para o aço mola 60Si2Mn-Cr e a Figura 3.25 no processo alto alumínio (HAP).



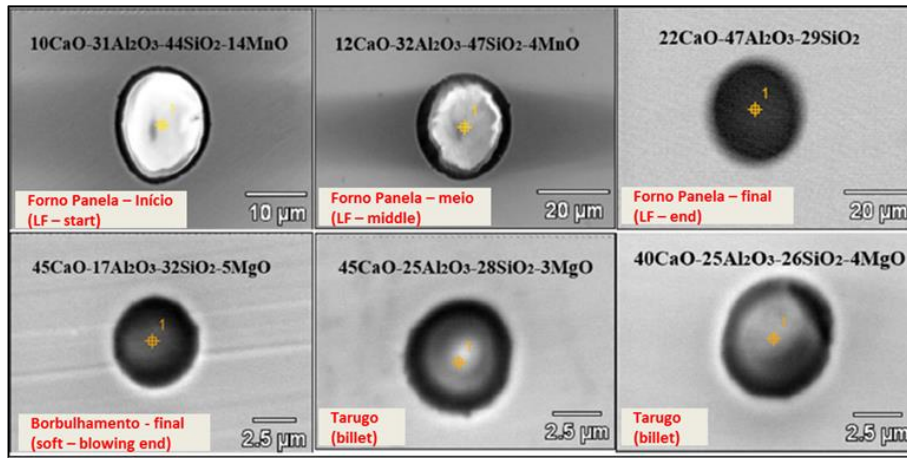


Figura 3.21: Evolução da morfologia e dos tipos de inclusões nos estágios do processo baixo alumínio (LAP), para o aço mola 60Si2Mn-Cr. (WANG *et al.*, 2017).

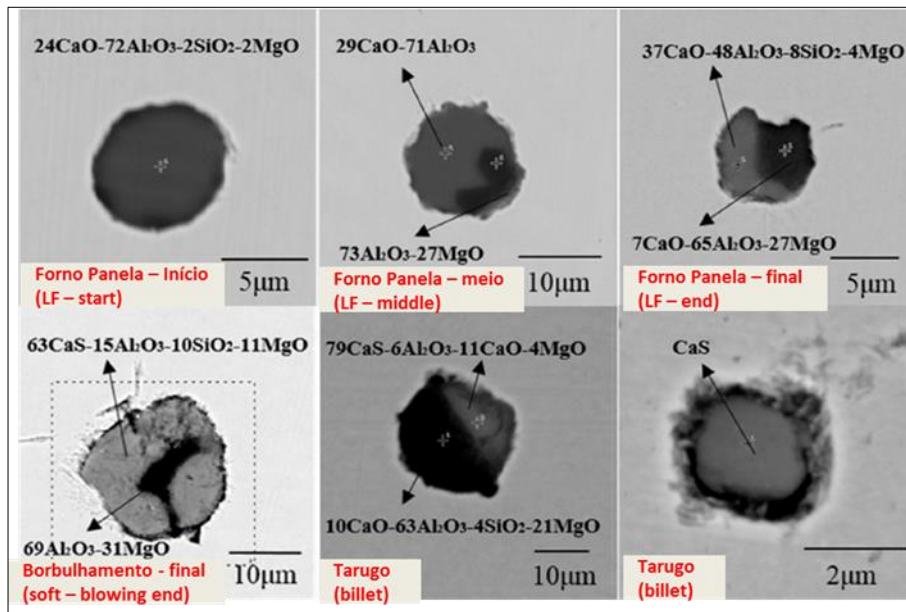


Figura 3.22: Evolução da morfologia e tipos de inclusões nos estágios do processo alto alumínio (LAP), para o aço mola 60Si2Mn-Cr. (WANG *et al.*, 2017).

A Figura 3.26 apresenta o mapa de elementos presentes nas inclusões. À esquerda, o mapa referente ao processo baixo alumínio (LAP) e, à direita, ao processo alto alumínio (HAP). No processo baixo alumínio (LAP), as inclusões do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  são caracterizadas pela presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de formato irregular no núcleo e enriquecidas nas quinas com Ca e Si na camada externa. Já, no processo alto alumínio (HAP) os elementos Al, O, Ca e Si são distribuídos uniformemente, enquanto o S está na camada externa, o que pode ser descrito como uma inclusão do tipo  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  envolta por uma camada de CaS.

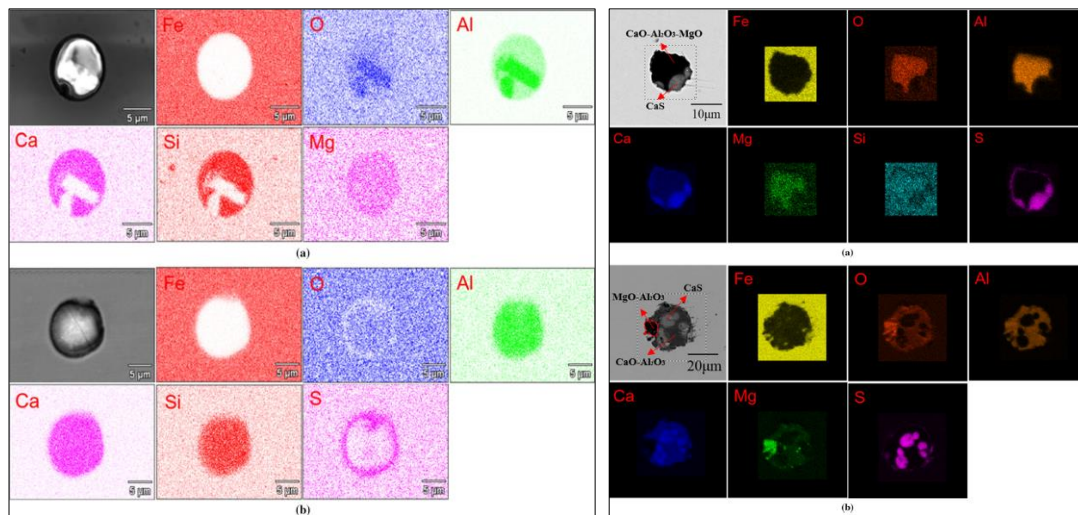


Figura 3.23: Mapa de elementos. À esquerda, estágios do processo baixo alumínio (LAP). À direita, estágios do processo alto alumínio (HAP), ambos para o aço mola 60Si2Mn-Cr, obtido através de um Microscópio Eletrônico de Varredura. (a) Estágio intermediário de tratamento no Forno Panela e (b) Final do estágio de borbulhamento com gás inerte. (WANG *et al.*, 2017).

A Figura 3.27(a) apresenta a evolução da distribuição do tamanho das inclusões nos estágios de produção do aço 60Si2Mn-Cr no processo baixo alumínio (LAP) e a Figura 3.27(b) no processo alto alumínio (HAP), de acordo com Wang *et al.* (2017).

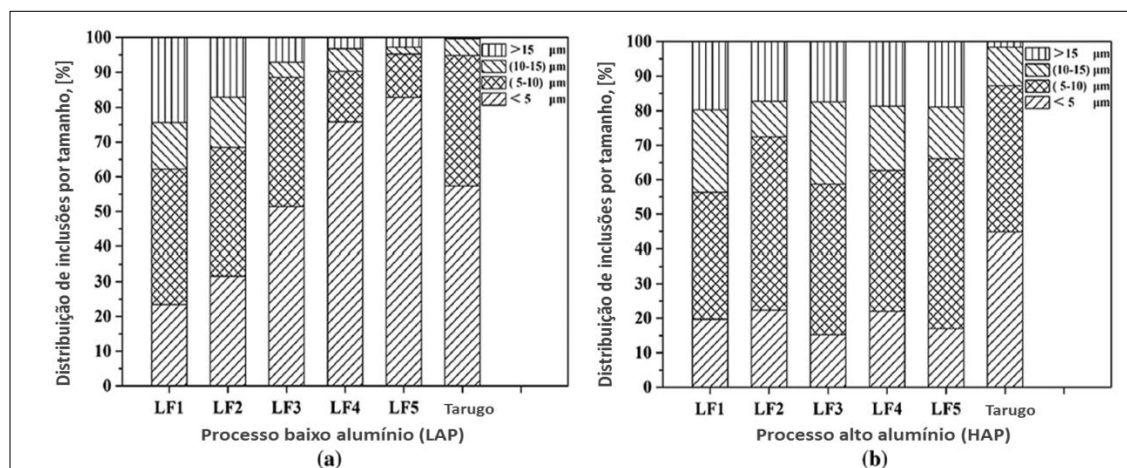


Figura 3.24: Evolução da distribuição dos tamanhos das inclusões nos estágios de produção do aço 60Si2Mn-Cr no processo baixo alumínio (LAP) e (b) no processo alto alumínio (HAP). (Wang *et al.*, 2017).

A Figura 3.28 mostra a evolução do tamanho médio das inclusões nos diferentes estágios dos dois processos.

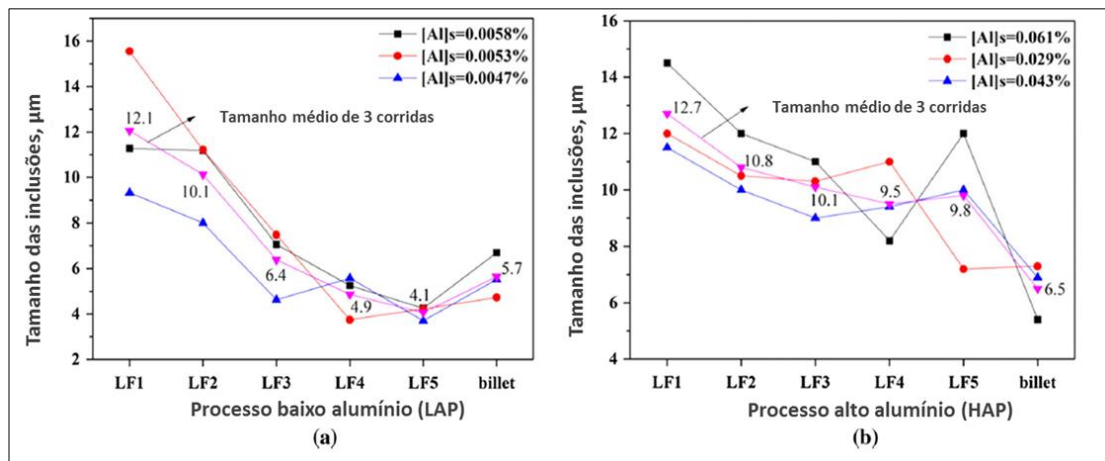


Figura 3.25: Evolução do tamanho médio das inclusões nos estágios de produção do aço 60Si2Mn-Cr, em três corridas do processo baixo alumínio (LAP) e (b) três corridas do processo alto alumínio (HAP). (WANG *et al.*, 2017).

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3.28(a) e 3.28(b), o teor de alumínio e, conseqüentemente o grau de desoxidação do aço, tem correlação com o tamanho das inclusões de óxidos. Geralmente são maiores no processo alto alumínio, isto é, nos aços desoxidados ao Si-Mn-Al, se comparado ao processo baixo alumínio, onde a desoxidação é predominantemente ao Si-Mn.

Xiaofeng *et al.* (2015) investigaram o efeito do teor de alumínio dissolvido no aço sobre a evolução das inclusões não metálicas em um aço mola 60Si2MnA, desoxidado ao Si-Mn. As ligas ferrosilício e ferrosilício-manganês são adicionadas ao aço durante o vazamento do convertedor LD (BOF) para a panela. Nova adição da liga ferrosilício no Forno Panela promove a última desoxidação do aço. Então SiO<sub>2</sub> e MnO são gerados devido a desoxidação promovida pelos elementos Si e Mn contidos nas ligas, enquanto a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deve ao residual de alumínio presente nas matérias-primas.

A rota de produção utilizada foi convertedor LD (BOF) → Ajuste de composição química via borbulhamento com gás argônio (CAS - *Composition Adjustment by Sealed Argon Bubbling*) → forno panela (LF-Ladle Furnace) → degaseificador a vácuo (VD- *Vacuum Degassing*) → borbulhamento suave → lingotamento contínuo (CC-Continuous Casting).

Segundo Lee *et al.* (2004), o CaO das inclusões não metálicas vem da escória de topo. No processo analisado por Xiaofeng *et al.* (2015), além da escória de topo, pode vir também da adição da liga SiCaBa. Devido à presença de enxofre, inclusões de MnS e CaS também são formadas. Segundo Yang *et al.* (2016), MgO existe no aço devido à escória de topo e devido ao processo de erosão dos refratários.

Segundo Xiaofeng *et al.* (2015) inclusões complexas do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO e sulfetos de manganês são os dois tipos mais comuns de inclusões presentes no aço mola desoxidado ao Si-Mn. Em seus estudos, a investigação ocorreu no aço 60Si2MnA.

Xiaofeng *et al.* (2015) apresentaram a relação entre o teor de alumínio dissolvido [Al] e a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas inclusões, conforme Figura 3.29. A concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas inclusões aumenta com o teor de alumínio no aço. Quando o teor de alumínio ultrapassa 0,0030% (30ppm), passam a existir inclusões ricas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos aços mola desoxidados ao Si-Mn.

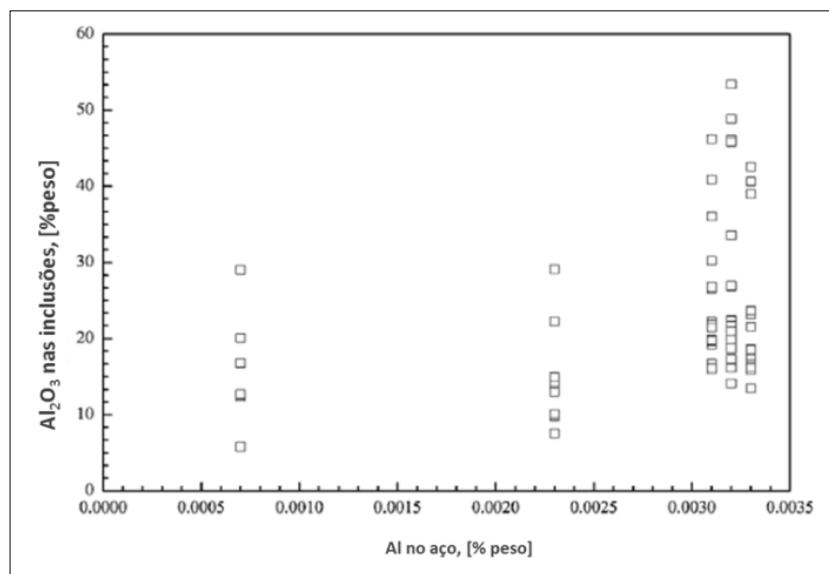
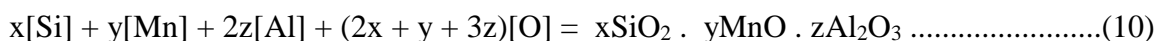


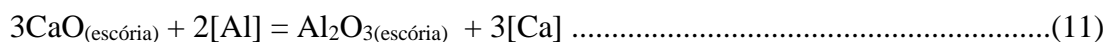
Figura 3.26: Relação entre o teor de alumínio no aço líquido e o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas inclusões CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Temperatura de 1600°C. (XIAOFENG *et al.*, 2015).

A Figura 3.30 esquematiza o mecanismo de evolução das inclusões.

- 1- Nos estágios iniciais do processo de refino, as reações químicas no aço líquido são majoritariamente reações de desoxidação. O [Si], [Mn] e o [Al] reagem com oxigênio dissolvido, segundo equação 10.

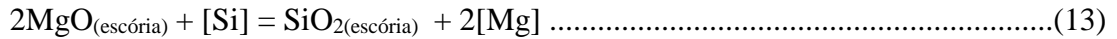


- 2- CaO nas inclusões não-metálicas é proveniente da escória de topo de panela, conforme equações 11 e 12.

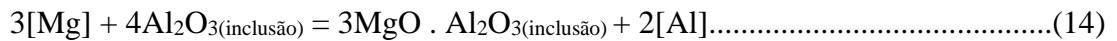




3- MgO nas inclusões não metálicas é proveniente da escória de topo ou da reação com refratário, conforme equação 13.



4- A difusão do Mg é mais rápida que o Ca, assim, Mg reage com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para gerar MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, primeiramente, conforme equação 14.



5- Com o decréscimo da temperatura e segregação de enxofre, CaS ou inclusões de MnS são mais propensas a precipitar envolvendo a inclusão sólida do núcleo durante solidificação, conforme equações 15 e 16.

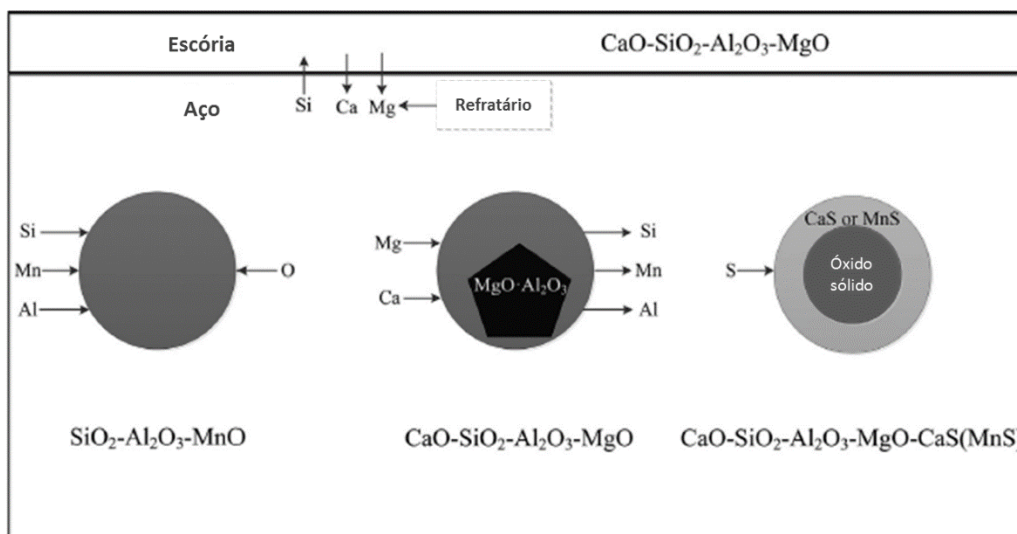
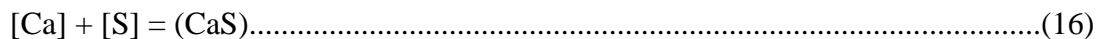
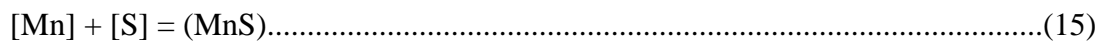


Figura 3.30: Diagrama esquemático do mecanismo de evolução de inclusões em aço mola desoxidado ao Si-Mn. (XIAOFENG *et al.*, 2015).

### 3.5 Tipos de inclusões em aços mola no estado sólido

Sha *et al.* (2017) investigaram sistematicamente as inclusões presentes no aço mola 55SiCr em amostras de fio-máquina coletadas de linhas de produção. Dispensaram atenção à origem e evolução das inclusões no sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.

Para tal tarefa, coletaram amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3). Foram determinadas informações importantes relacionadas às inclusões, incluindo o número, tamanho, composição química e morfologia durante a laminação.

A Figura 3.31 apresenta a classificação das inclusões, de acordo com 4 tipos. O primeiro tipo (a) é do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  com uma forma semiesférica. O segundo tipo (b) é do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , e contém mais  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se comparada ao primeiro tipo. As inclusões do terceiro tipo (c) são do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . O quarto tipo de inclusões (d) é de espinélios,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . A composição química dos quatro tipos de inclusões é mostrada na Tabela 3.2.

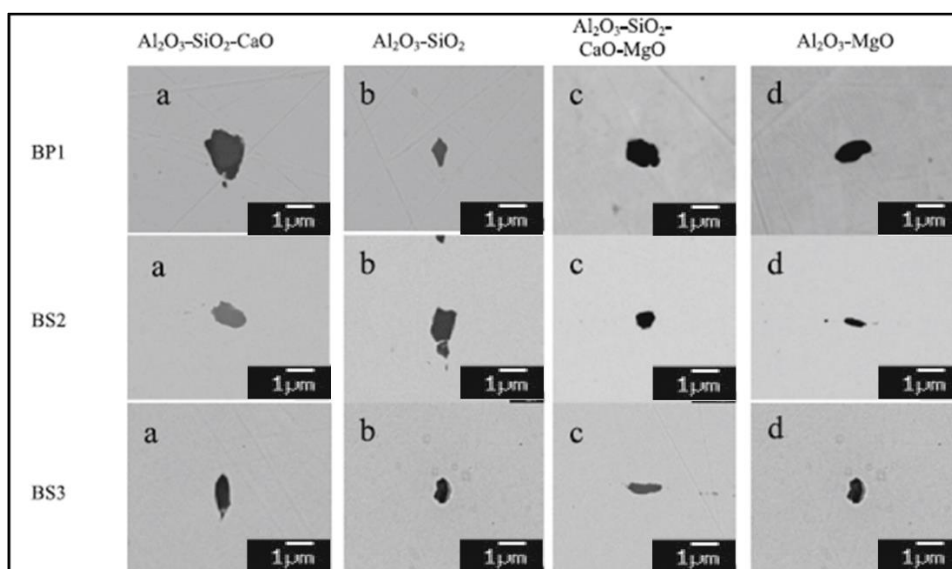


Figura 3.27: Inclusões típicas em amostras de aços desoxidados ao silício. (SHA *et al.*, 2017).

A Figura 3.32 mostra a morfologia de inclusões em produtos laminados. Inclusões do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  mudam sua forma esférica para alongada depois do processo de laminação, conforme mostram as figuras 3.32(a) e 3.32(b). Distintamente, as inclusões do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  podem ser facilmente alongadas e apresentam-se em forma de uma tira longa em produtos laminados, como mostram as Figuras 3.32(c) e 3.32(d).

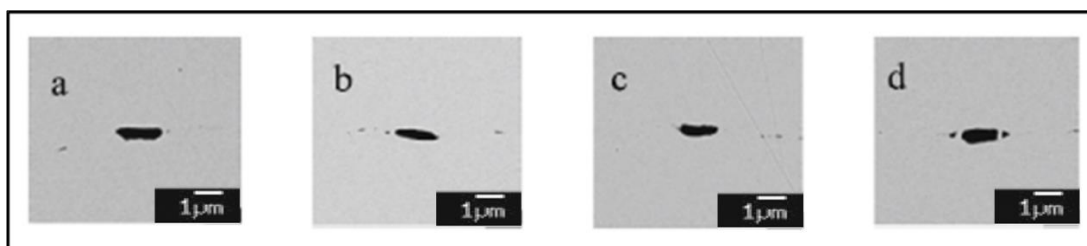


Figura 3.28: Morfologia de inclusões do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  e  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ao longo da direção de laminação. (SHA *et al.*, 2017).

Tabela 3.2: Composição química de inclusões típicas em amostras de aço desoxidado ao Mn-Si. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3). (SHA *et al.*, 2017).

			$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{FeO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	S	Mn	$\text{TiO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$	BP1-a	% peso	20.1	32.5	39.5	2.0	0.0	5.9	0.0	0.1	0.0
		% mol	12.2	33.4	43.6	1.7	0.0	9.0	0.0	0.1	0.0
	BS2-a	% peso	33.5	42.1	16.6	6.7	0.2	0.3	0.0	0.6	0.0
		% mol	25.2	47.4	19.8	6.2	0.1	0.6	0.0	0.7	0.0
	BS3-a	% peso	31.4	30.7	20.1	7.9	0.2	7.0	0.7	1.5	0.5
		% mol	22.7	35.2	22.8	7.4	0.1	8.4	1.2	1.8	0.4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	BP1-b	% peso	41.1	34.7	3.4	7.0	0.5	0.9	3.5	8.6	0.3
		% mol	29.7	39.6	3.9	4.7	0.2	1.6	7.6	12.4	0.3
	BS2-b	% peso	48.6	36.0	11.8	0.2	0.9	0.0	0.4	1.0	1.0
		% mol	36.6	46.3	12.7	0.1	1.8	0.0	0.6	0.9	1.0
	BS3-b	% peso	42.3	33.8	8.4	4.3	0.2	5.5	2.7	2.8	0.1
		% mol	31.3	37.7	10.4	2.7	0.1	11.0	3.2	3.5	0.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$	BP1-c	% peso	37.7	32.1	13.8	4.1	0.0	11.1	0.0	0.6	0.6
		% mol	24.6	35.5	16.4	3.9	0.0	18.4	0.0	0.8	0.5
	BS2-c	% peso	37.8	27.8	17.3	3.9	0.2	10.6	0.0	2.2	0.2
		% mol	28.3	30.1	20.1	3.5	0.1	14.7	0.1	2.7	0.4
	BS3-c	% peso	10.2	37.4	36.6	3.4	0.1	9.2	1.5	1.6	0.0
		% mol	5.8	36.1	37.8	2.7	0.0	13.3	2.6	1.7	0.0
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	BP1-d	% peso	68.5	5.9	1.6	5.0	0.1	11.7	1.0	5.7	0.4
		% mol	51.7	7.6	2.2	5.4	0.1	22.2	2.4	8.0	0.4
	BS2-d	% peso	31.1	51.7	0.2	3.0	0.0	10.3	0.0	3.4	0.3
		% mol	19.8	56.0	0.2	2.9	0.0	16.6	0.0	4.0	0.5
	BS3-d	% peso	44.0	6.5	2.8	7.4	0.5	35.8	0.1	2.7	0.2
		% mol	32.7	7.7	3.7	8.1	0.3	43.1	0.3	3.7	0.4

Inclusões descontínuas e em forma de “olho” foram encontradas em produtos laminados, conforme exemplificam as Figuras 3.33(a) e 3.33(b). Também foram observadas algumas inclusões grandes de  $\text{CaO-SiO}_2$ , acima de  $10\mu\text{m}$ , como mostrado na Figura 3.34.

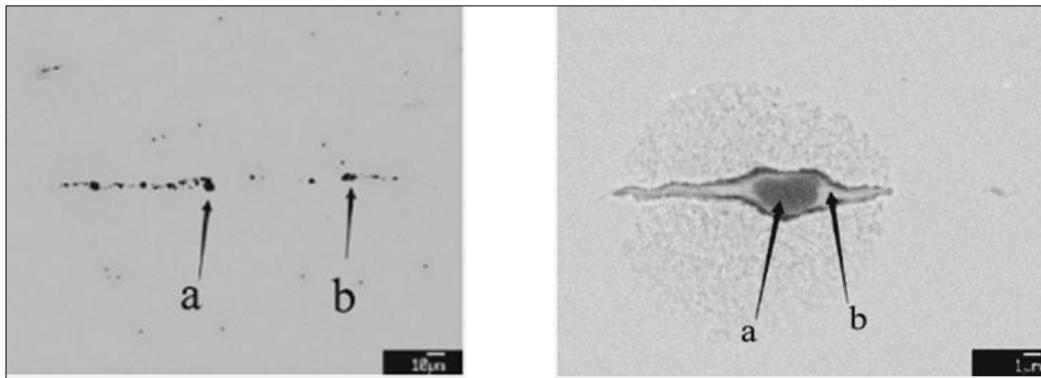


Figura 3.29: À esquerda, observam-se a inclusões (a e b) descontínuas, alongadas na direção de laminação. À direita, têm-se inclusões em forma de “olho”, com duas fases (a e b), alongadas na direção de laminação. (SHA *et al.*, 2017).

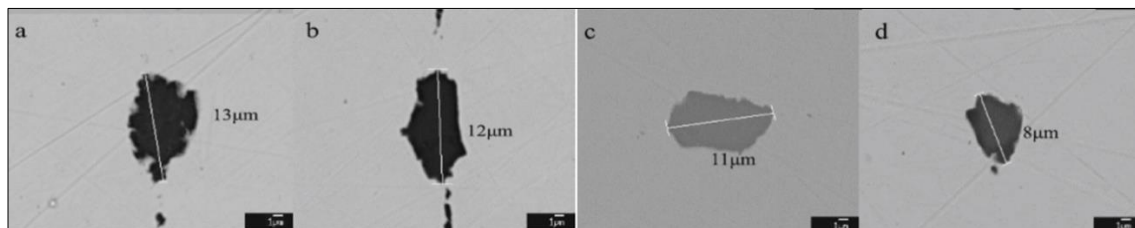


Figura 3.34: Inclusões grandes de CaO-SiO<sub>2</sub>, em amostras de aço (a, b, c e d). (SHA *et al.*, 2017).

A distribuição e tamanho de inclusões são apresentados nos gráficos da Figura 3.35.

O tamanho médio e a densidade de inclusões (número de inclusões por unidade de área) são menores após o tratamento térmico (BS2) do que após a laminação a quente (BP1). Isso poderia ser explicado pela cristalização das inclusões. Após o estiramento a frio (BS3), a densidade de inclusões aumenta e o tamanho médio diminui drasticamente, porque as inclusões frágeis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO são quebradas em pequenos pedaços, devido à fraca capacidade de deformação plástica no processo de estiramento a frio. Cerca de 80% de todas as inclusões são inferiores a 5µm em BS3. Praticamente não foram encontradas inclusões maiores que 10µm na etapa BS3.

A formação de inclusões CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO envolve dois importantes passos. Primeiro a emulsificação, resultando no arraste de partículas de escória para o banho de aço. Depois, as colisões e coalescência destas partículas exógenas e as inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, em função da turbulência no banho de aço.



Em segundo lugar, as inclusões de  $\text{CaO-SiO}_2$  reagem com o alumínio dissolvido no aço, produzindo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e resultando na evolução de  $\text{CaO-SiO}_2$  em inclusões do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

As inclusões  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  são produtos das reações entre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e  $\text{CaO-SiO}_2$ . As inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  provavelmente foram produzidas durante a desoxidação ao Si e as inclusões de  $\text{CaO-SiO}_2$  vieram principalmente da escória.

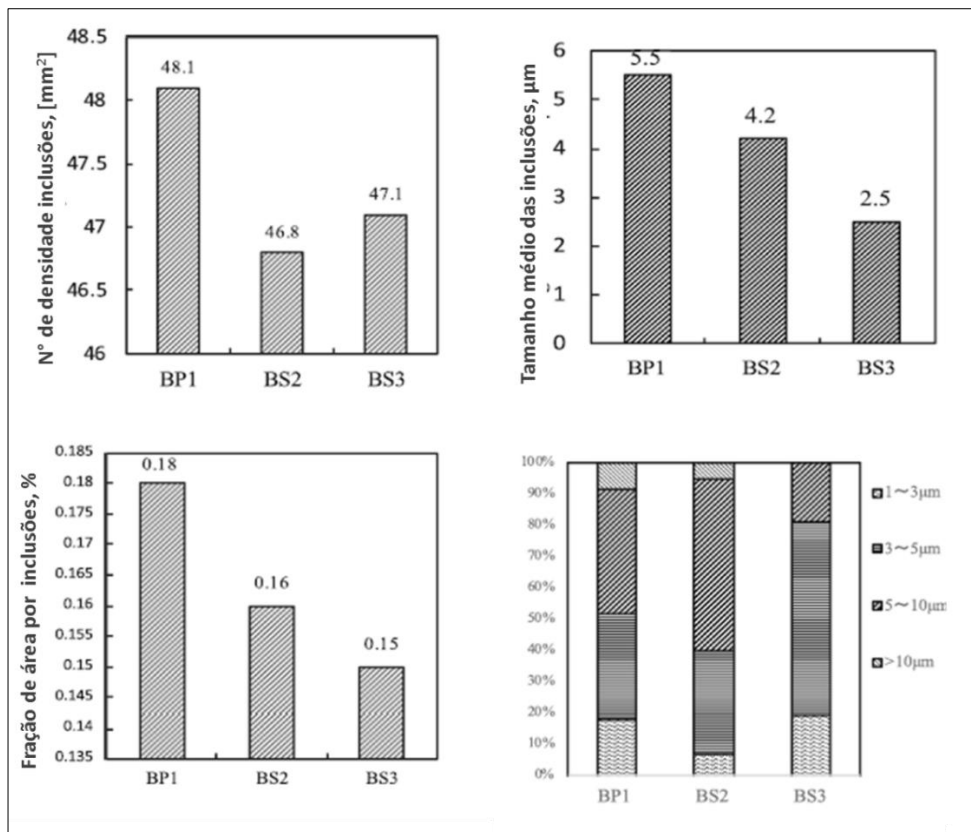


Figura 3.30: Tamanho e número de inclusões nas três amostras. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3). (SHA *et al.*, 2017).

Sha *et al.* (2017) também investigaram a alteração na composição das inclusões em três amostras, como mostrado na Figura 3.36.

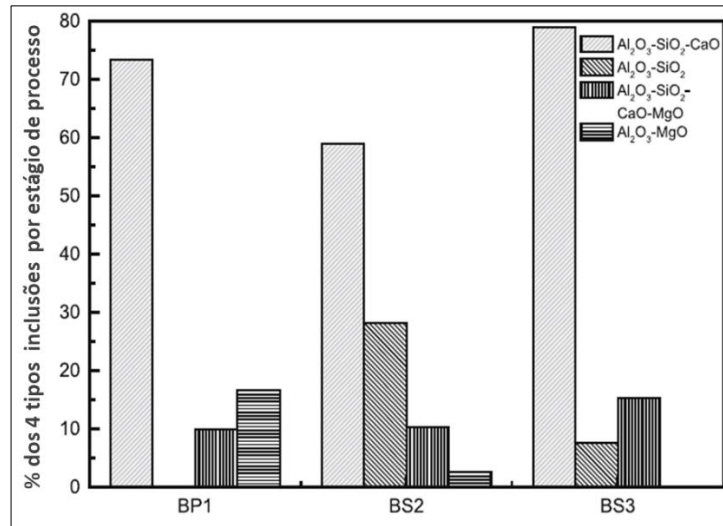


Figura 3.31: Composição de cada tipo de inclusões em cada estágio de processo. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3). (SHA *et al.*, 2017).

A Figura 3.37 mostra a evolução da composição média das inclusões em diferentes estágios.

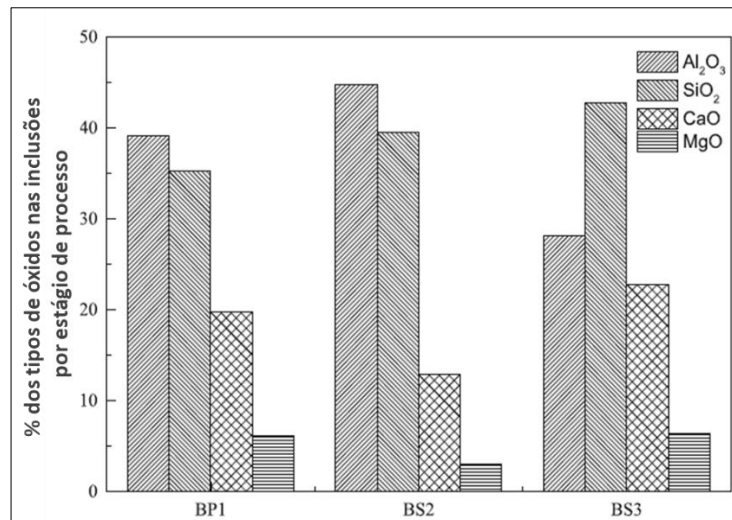


Figura 3.32: Participação em % de óxidos das inclusões CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO por estágio de processo. Amostras após a laminação a quente (BP1), tratamento térmico (BS2) e processos de estiramento a frio (BS3). (SHA *et al.*, 2017).

A Figura 3.38 mostra a composição química de uma inclusão ao transcorrer de uma linha projetada na mesma. Pode ser visto que esta inclusão é monofásica e que existe aproximadamente 40% de SiO<sub>2</sub> a mais no núcleo dessa inclusão, que é quase igual à soma do conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO.

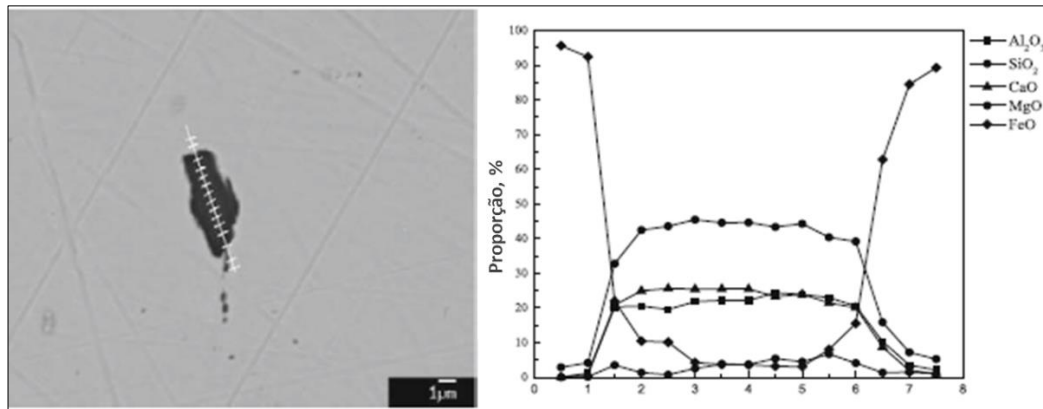


Figura 3.33: Proporção dos tipos de inclusões em uma linha projetada sobre uma inclusão  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  (intervalo de  $0,5\ \mu\text{m}$  entre os pontos). (SHA *et al.*, 2017).

### 3.6 Conclusões deste capítulo

De acordo com o exposto, as inclusões recomendadas para um bom desempenho de aços para molas de suspensão, especialmente as fabricadas pelo processo de enrolamento a frio, são do sistema complexo  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , que são menos prejudiciais que as inclusões duras, ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Devem ter baixa temperatura *liquidus* e, por consequência, boa deformabilidade, de acordo com o eutético no diagrama pseudo ternário  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(MgO)}$ . Devem ser pequenas e esféricas, com tamanho inferior a  $20\ \mu\text{m}$ , com a maior parte entre  $5\ \mu\text{m}$  e  $10\ \mu\text{m}$ , bem distribuídas na matriz do aço e não superficiais. Inclusões perto da superfície da mola são as mais perigosas, pois levam à falha prematura.

Grandes inclusões exógenas, provenientes principalmente do processo de reoxidação e arraste de escória são sempre prejudiciais para as propriedades relacionadas à fadiga dos aços por causa de seu grande tamanho e formato irregular e, por isso, devem ser evitadas.

O teor de enxofre deve ser restringido, pois irá formar inclusões de  $\text{MnS}$ . Apesar do maior índice de deformabilidade durante o processo de conformação mecânica, ainda assim, podem servir como locais de nucleação de trincas do tipo “olho de peixe” (*fish-eye*) quando estes produtos são submetidos à esforços mecânicos cíclicos. Durante o processo de deformação, as inclusões de  $\text{MnS}$  podem causar fragilidade a quente e, conseqüentemente, ocorrências de trincas de solidificação.

A atividade da  $\text{SiO}_2$  da escória de refino secundário deve ser minimizada, para controlar o oxigênio livre no aço. Escórias com maior relação  $\text{CaO/SiO}_2$  são as de maior potencial para absorção de inclusões, entretanto, afastam-se da região de menor temperatura *liquidus*.

Este trabalho explora a influência da composição química, mais precisamente a basicidade binária da escória de refino secundário sobre as características das inclusões presentes durante este processo e nos produtos tarugo e fio-máquina. Aborda, ainda, a influência do teor de enxofre sobre as inclusões, por meio de uma caracterização ao MEV, utilizando EDS e ASCAT, que permite mensurar uma grande variedade de tipos de inclusões no aço, com precisão e rapidez.

Um bom resultado pode ser entendido como aquele em que as inclusões permaneçam na região eutética do ternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , isto é, região de menor temperatura *liquidus*, onde possuem maior deformabilidade ao serem submetidas ao processo de conformação mecânica e alcancem menores quantidades e tamanhos, comparadas com o processo de referência.

## 4 METODOLOGIA

Os tópicos abordados nesta seção são:

- 1- Investigação do efeito de variáveis operacionais sobre o perfil inclusionário do aço SAE 9254, por meio de simulação via *software* de termodinâmica computacional CEQCSI<sup>®</sup> e ensaios industriais com abrangência da avaliação das inclusões em amostras de aço coletadas ao longo do processo de refino secundário e nos produtos tarugo e fio-máquina;
- 2- Investigação do efeito do teor de enxofre sobre as inclusões de sulfetos do aço SAE 9254. O estudo abrange simulações das fases precipitadas no aço, ao variar-se o teor de enxofre, mediante condição de resfriamento, via *software* de simulação termodinâmica CEQCSI<sup>®</sup> e ensaios industriais para avaliar o impacto da variação do teor de enxofre em inclusões de fio-máquina;
- 3- Técnica utilizada para caracterização e determinação da quantidade de inclusões de amostras coletadas durante o tratamento de refino secundário e nos produtos tarugo e fio-máquina.

### 4.1 Simulação para avaliar a influência de variáveis operacionais sobre o perfil inclusionário do aço

Utilizando-se das ferramentas de simulação do *software* de termodinâmica computacional CEQCSI<sup>®</sup> (*Chemical EQUilibrium Calculations for the Steel Industry*), investigou-se o efeito das variáveis operacionais do processo de fabricação do aço SAE 9254, sobre a limpidez, conforme detalhes da Tabela 4.1

O CEQCSI<sup>®</sup> é composto por módulos de simulação. Para esta etapa do trabalho foi utilizado o ALLPHA-CEQCSI (ALL PHAses), que permite ao usuário inserir como entradas outras fases iniciais que não sejam apenas escória e/ou aço, por exemplo, cal ou alumínio. O módulo determina então quais fases estão presentes no equilíbrio, em que quantidades e com quais composições. Além disso, as adições iniciais podem ser distribuídas ao longo do tempo. As variáveis respostas do *software* CEQCSI<sup>®</sup> serão os teores de oxigênio e alumínio.

Tabela 4.1: Variáveis operacionais para simulação via *software* CEQCSI®.

Variável	Valores de referência	Temperatura
Basicidade (CaO/SiO <sub>2</sub> )	0,60 a 1,50, em intervalos de 0,10.	1520°C
Quantidade de grafite adicionado durante refino secundário	200kg a 400kg, em intervalos de 100kg.	1520°C
Quantidade de escória transportada do convertedor no vazamento	0 a 1000kg, em intervalos de 500kg.	1590°C

É esperado que quanto maior o teor de oxigênio no aço, comportamento semelhante será observado em relação ao número de inclusões presentes. Concomitantemente, o teor de alumínio resultante da simulação em função da relação CaO/SiO<sub>2</sub> da escória terá correlação com quantidade de inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes no aço.

Para as simulações, foi considerada a composição química do aço conforme descrito na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição do aço utilizado nas simulações através do CEQCSI®.

C	Mn	Si	Cr	Al
0,51% - 0,59%	0,60 – 0,80%	1,35% - 1,55%	0,60% - 0,80%	0,0010% - 0,0040%

A composição química da escória carregada durante o vazamento do convertedor LD para a panela utilizada para a simulação computacional é a seguinte:

46% CaO - 10% SiO<sub>2</sub> - 7,5% MgO - 5% MnO - 2% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 26% FeO - 2% CaF<sub>2</sub>.

A Figura 4.1 mostra a tela de apresentação do *software* de termodinâmica computacional, CEQCSI®, de propriedade da empresa ArcelorMittal, desenvolvido pelo Centro de Pesquisas R&D Global Maizières.

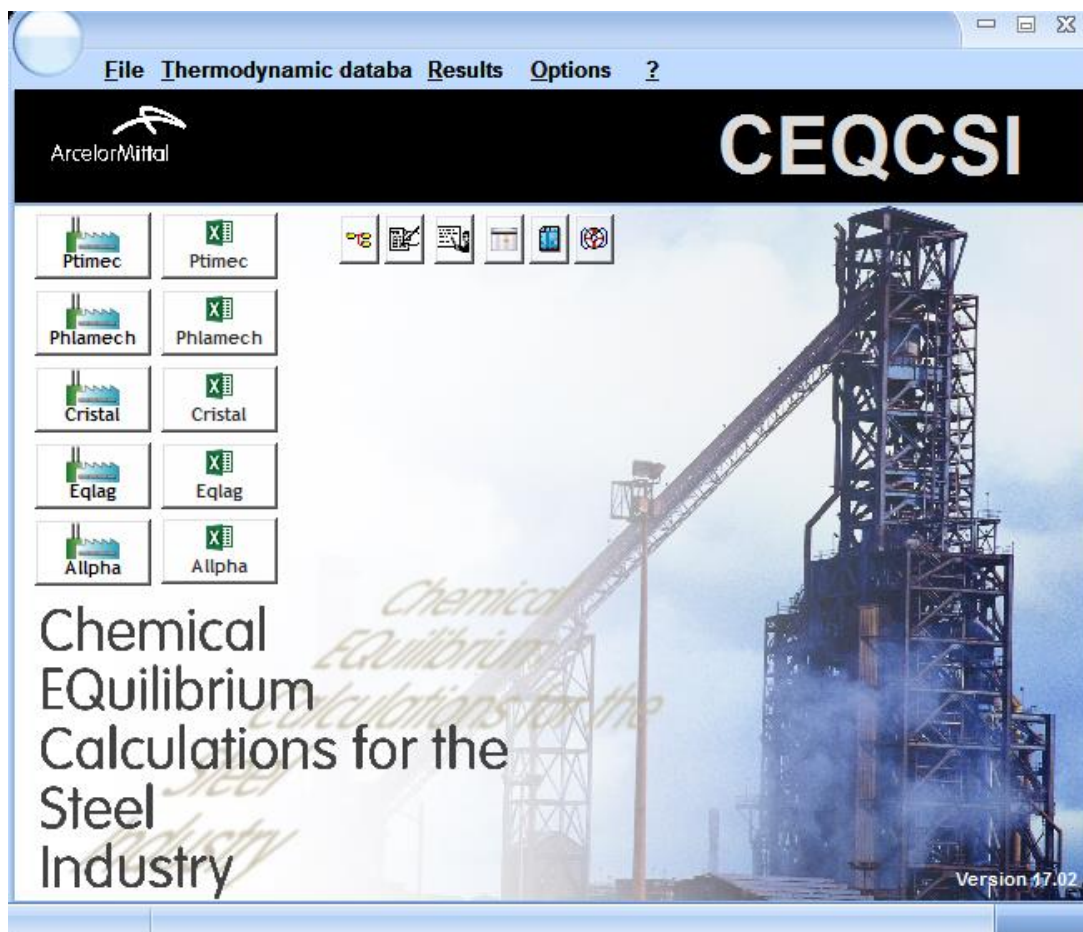


Figura 4.1: Tela de apresentação do *software* de simulação termodinâmica CEQCSI®.

#### 4.2 Simulação para avaliar a influência do teor de enxofre sobre as fases presentes no aço

A influência do teor do elemento enxofre sobre as fases presentes no aço SAE 9254, desoxidado ao Si-Mn, mediante condição de resfriamento, foi simulada via *software* de termodinâmica computacional CEQCSI®, conforme detalhes apresentados na Tabela 4.3.

O módulo de simulação utilizado para esta etapa do trabalho foi o PTIMEC – Propriedades Termodinâmicas das Inclusões e do Metal em Equilíbrio Químico. Este módulo permite prever a partir da composição global do aço, a natureza, a composição e as proporções relativas das inclusões que precipitam dentro do aço líquido e durante a solidificação.

Tabela 4.3: Variáveis consideradas na simulação da influência do teor enxofre, através do *software* de simulação termodinâmica CEQCSI®.

Variável	Valores de referência para simulação
Teor de enxofre no aço	Nível baixo: 30ppm e 50ppm Nível alto: 120ppm e 150ppm
Temperatura	1650°C a 1200°C, em intervalos de 50°C (Resfriamento)

Para a simulação, a composição química do aço SAE 9254 foi fixada, segundo os teores dos elementos mostrados na Tabela 4.2, variando unicamente o teor de enxofre final do aço. Isto é, não foram considerados os efeitos da escória de panela sobre a dessulfuração, sem variação durante o resfriamento. Ainda, a simulação não contempla a reação e/ou deposição sobre inclusões pré-existentes no aço, apenas as formadas por precipitação.

#### 4.3 Ensaaios industriais

O aço SAE 9254, objeto de estudo deste trabalho, foi produzido pela usina siderúrgica integrada ArcelorMittal, cujo processo inicia-se na extração do minério de ferro. Seguindo o fluxo de produção, este minério foi processado em uma unidade de sinterização para possibilitar seu consumo no alto-forno, responsável por produzir o ferro gusa, principal matéria-prima da aciaria, cenário experimental deste trabalho.

A aciaria possui estação de dessulfuração de gusa em panela, Convertedor LD e Forno Panela com capacidade para tratar 130 toneladas de aço por corrida, sob agitação gasosa através de um plugue poroso com vazão entre 10Nm<sup>3</sup>/h e 20Nm<sup>3</sup>/h, razão entre a escória e o aço em torno de 10kg/t e máquina de lingotamento contínuo, para produção de tarugos de seção quadrada 155mm x 155mm, transformados em fio-máquina de seção redonda, de diâmetros entre 12,70mm e 14,30mm no processo de laminação. As ações necessárias para reproduzir os teores de enxofre no aço foram realizadas na estação de dessulfuração de gusa em panela, através de agentes dessulfurantes à base de cal e CaF<sub>2</sub>. Foram tomados cuidados especiais com a raspagem de escória resultante do processo de dessulfuração, para minimizar a possibilidade de contaminação com o enxofre. Foi dispendida especial



atenção ao balanço de massa no convertedor LD, para evitar o *pick-up* de enxofre no aço, por exemplo, utilização de sucata com teores de enxofre conhecidos.

A Figura 4.2 apresenta o fluxograma do processo, onde foram realizados os ensaios industriais.

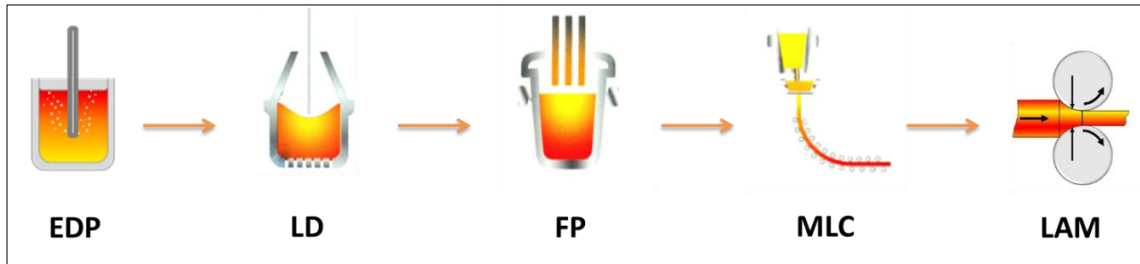


Figura 4.2: Fluxograma de produção do aço na usina siderúrgica produtora do aço SAE 9254.

Onde,

EDP: Estação de dessulfuração de gusa em panela;

LD: Convertedor LD (*Basic Oxygen Furnace* - BOF), onde ocorrem as reações de refino primário do aço;

FP: Forno Panela. Nesta etapa ocorre o tratamento de refino secundário do aço e serve para o ajuste fino da composição química e ajuste da temperatura solicitada pelo processo posterior, lingotamento contínuo. Ainda, é o cenário onde acontecem parte dos experimentos industriais com variação da basicidade binária da escória de panela e as respectivas coletas de amostras concomitantemente à evolução do tratamento do aço.

MLC: Máquina de lingotamento contínuo.

LAM: Processo de laminação, responsável por transformar tarugos de seção quadrada em fio-máquina de seção redonda.

### 4.3.1 Primeiro ensaio industrial - Avaliação do efeito da variação da basicidade binária da escória de panela sobre as características das inclusões

A Tabela 4.4 aborda a variável de maior significância resultante da simulação ao CEQCSI<sup>®</sup>, a qual é explorada no primeiro ensaio industrial, onde ocorreu a avaliação do efeito variação da basicidade da escória de refino secundário sobre as inclusões.

Tabela 4.4: Variável operacional para o primeiro ensaio industrial.

Variável	Valores de referência para simulação
Basicidade (CaO/SiO <sub>2</sub> )	<u>Nível baixo</u> : Processo base- (basicidade binária < 1,00) <u>Nível alto</u> : Aumento em 0,50 na basicidade binária em relação ao processo base.

Devido às dificuldades em se reproduzir industrialmente a variação da quantidade de escória transportada do convertedor LD para a panela no vazamento, o primeiro ensaio contemplou apenas o aumento da basicidade binária da escória do refino secundário. A variável quantidade de grafite adicionada durante o refino secundário não foi considerada para os ensaios industriais, devido à baixa significância nos resultados da simulação computacional, cujo resultado da simulação será apresentado no Capítulo 5.

As adições das ligas ferrocromo, ferromangânês, ferrosilício, grafite e da escória sintética ocorreram durante o vazamento do aço do convertedor LD para a panela. Ao final do vazamento, a escória do topo da panela foi formada e permaneceu durante o processo de tratamento secundário no Forno Panela. Três corridas nas novas condições de basicidade, ou seja, com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub>, foram produzidas industrialmente, para fins de comparação com cinco corridas do cenário base, conforme detalhado na Tabela 4.4. As amostras foram coletadas no início, meio e fim de tratamento no forno panela e nos produtos tarugo e fio-máquina, para avaliação da evolução da quantidade, tamanho e composição química das inclusões nesta cadeia de produção. As amostras de aço líquido foram coletadas por amostradores do tipo *lollipop* sem desoxidante

### 4.3.2 Segundo ensaio industrial - Avaliação do efeito do teor de enxofre sobre as características das inclusões

A Tabela 4.5 apresenta a variável explorada no segundo ensaio industrial, o teor de enxofre (% em massa) no aço em dois níveis. Para tal finalidade, amostras de fio-máquina foram coletadas e avaliadas a quantidade, tamanho e tipo de inclusões presentes, bem como a evolução destas características em função do teor de enxofre.

Tabela 4.5: Variável para o primeiro ensaio industrial e os valores de referência.

Variável	Valores de referência
Teor de enxofre	<u>Nível baixo</u> : Amostras com 50ppm a 100ppm
	<u>Nível alto</u> : Amostras com 110ppm a 200ppm

A avaliação do efeito do enxofre sobre o perfil inclusionário foi feita na seção longitudinal das amostras do fio-máquina de seção entre 12,70mm a 14,30mm por meio caracterização ao MEV/EDS, através do ASCAT, uma ferramenta automática de análise da limpeza do aço.

### 4.3.3 Planejamento da amostragem nos ensaios industriais

Na etapa de dessulfuração em panela ocorreu a injeção dos agentes dessulfurantes à base de cal, responsáveis por diminuir o teor de enxofre no ferro gusa recebido do alto-forno. Este reator apresenta as melhores condições termodinâmicas para tal tarefa, isto é, ambiente redutor, escória de elevada basicidade e temperatura adequada, em torno de 1400°C.

O gusa dessulfurado foi carregado no convertedor LD, juntando-se à carga de sucata e aos fundentes, que promoveram as reações responsáveis por desfosforar e descarburar.

Na operação de vazamento do convertedor LD para a panela, o aço recebeu ferroligas e escória sintética. Simultâneo a este processo de enchimento da panela, a agitação promovida pelo gás argônio, com vazão entre 10Nm<sup>3</sup>/h e 20Nm<sup>3</sup>/h contribuiu para acelerar a fusão das ligas, bem como à homogeneização da composição química e da temperatura.

O arco elétrico promovido pelos eletrodos do forno panela promoveu o aquecimento do aço na panela, com o calor transmitido através da camada de escória de topo.

A amostragem de aço no forno panela é parte do planejamento de avaliação da influência da escória sobre as inclusões. As amostras coletadas durante o tratamento de refino estão representadas pelas siglas FP (I), FP (M) e FP (F), significando, respectivamente, início, meio e fim de tratamento. Ao final do tratamento de refino secundário, ocorre a amostragem da escória de panela. A Figura 4.3 mostra o fluxo de processo, desde a etapa de dessulfuração até a laminação de fio-máquina, bem como os pontos de processo utilizados para coleta das amostras utilizadas para avaliar a evolução do perfil inclusionário neste processo.

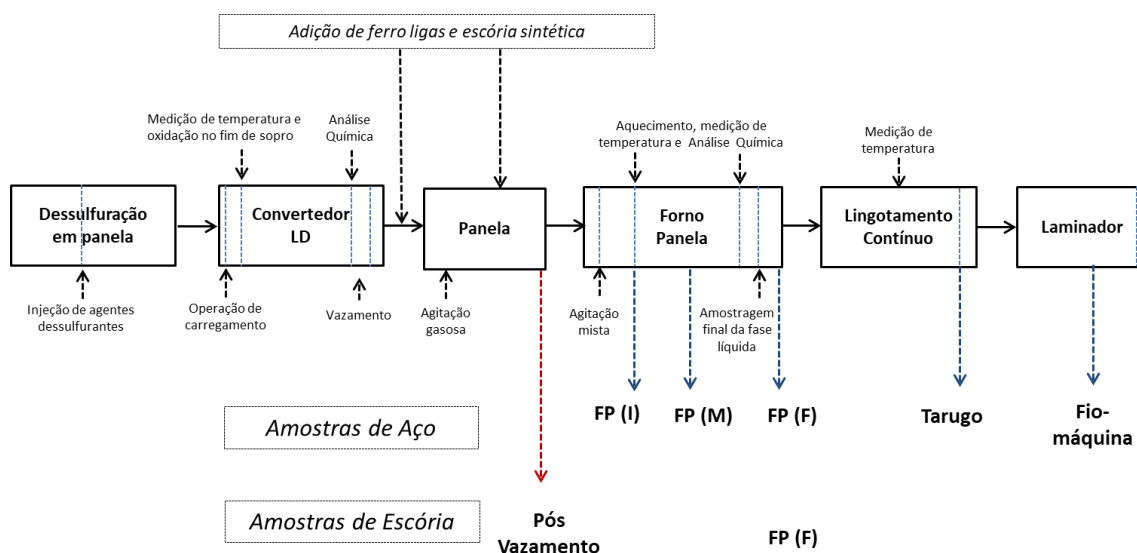


Figura 4.3: Representação esquemática da evolução do processo de produção do aço SAE 9254.

Durante todo o processo de tratamento no forno panela, agitação mista, isto é, eletromagnética e gasosa esteve em ação, com intuito de homogeneizar a temperatura e a composição química do aço. A agitação eletromagnética seguiu apenas um sentido de movimentação e com o mesmo padrão de corrente elétrica, para todos os ensaios. A agitação também favorece uma boa movimentação na interface metal-escória, aumentando a probabilidade de contato das inclusões do aço com a escória do topo da panela, que tem um papel importante no processo de absorção das inclusões.

Após o tratamento do aço no forno panela, cujo tempo deste processo pode se estender entre 30 e 60 minutos, a panela foi encaminhada para a torre da máquina de lingotamento contínuo, onde tubo cerâmico e válvulas submersas foram utilizados para proteger o aço do contato com a atmosfera, onde poderia sofrer reoxidação durante o processo de transferência, isto é, entre a panela e o distribuidor e entre o distribuidor e o molde.

O aço líquido foi amostrado utilizando-se de amostradores do tipo *lollipop* sem desoxidante. Já, a escória foi retirada por intermédio de uma barra de aço, imersa na superfície da camada de escória e solidificada na referida barra. Por ser vítrea, foi quebrada e separada para respectiva análise.

#### 4.3.4 Amostrador

A Figura 4.4 apresenta uma ilustração do amostrador sem desoxidante e a respectiva amostra *lollipop* obtida com a imersão do mesmo no aço líquido.



Figura 4.4: À esquerda, amostrador de aço sem desoxidante e, à direita, a respectiva amostra *lollipop* de dupla espessura, obtida com sua utilização. (folder do fabricante Heraeus Electro Nite).

#### 4.3.5 Análise quantitativa e semi-quantitativa das inclusões

O tamanho e distribuição das inclusões foram analisadas ao MEV, enquanto a composição química, via EDS, ambos utilizando o ASCAT. Este equipamento permite avaliar as inclusões das amostras de aço, tanto as do tipo *lollipop* de dupla espessura, quanto as obtidas da preparação das amostras de tarugo e fio-máquina. Permite também verificar o posicionamento das inclusões em diagramas ternários do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

A Figura 4.5 ilustra o equipamento ASCAT, que utiliza técnicas computacionais de controle de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram analisadas ao ASCAT no Centro de Pesquisas R&D Tubarão.

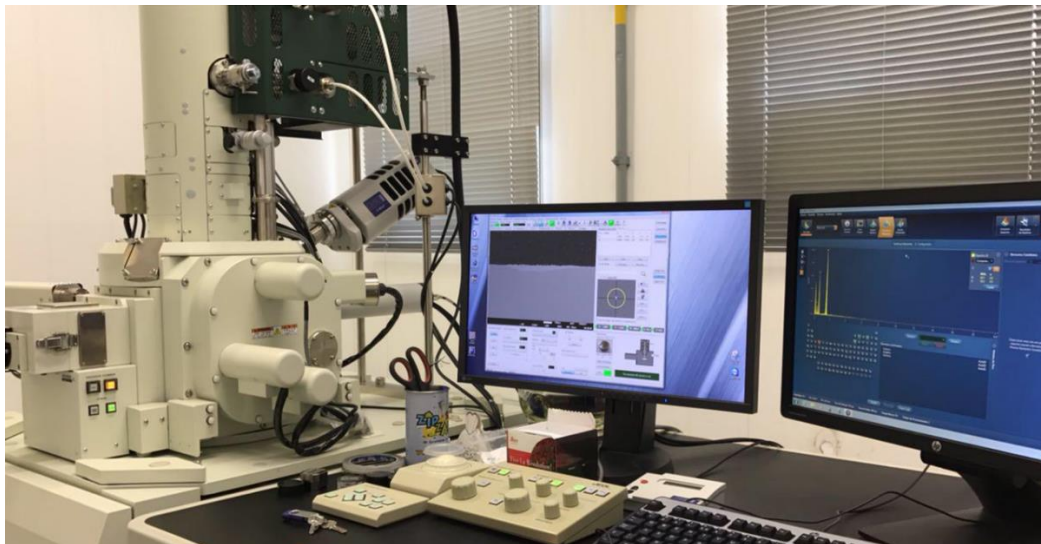


Figura 4.5: Imagem do equipamento ASCAT. (Próprio autor, cedidas por R&D).

A preparação das amostras é uma etapa importante do processo de análise das inclusões, tão importante quanto o próprio processo de análises químicas e físicas.

A Figura 4.6 (a) ilustra a amostra *lollipop* dupla espessura, e o local de corte da amostra que foi embutida para ser submetida à análise de inclusões. A Figura 4.6 (b) representa, esquematicamente, a amostragem realizada na seção longitudinal dos tarugos, de dimensões 155mm x 155mm e a Figura 4.6 (c) representa a amostragem de fio-máquina, de diâmetros 12,70mm a 14,30mm, relacionadas aos ensaios. Em detalhe, a fatia (destacada em vermelho) submetida à análise de microscopia eletrônica, de área mínima de 100mm<sup>2</sup>.

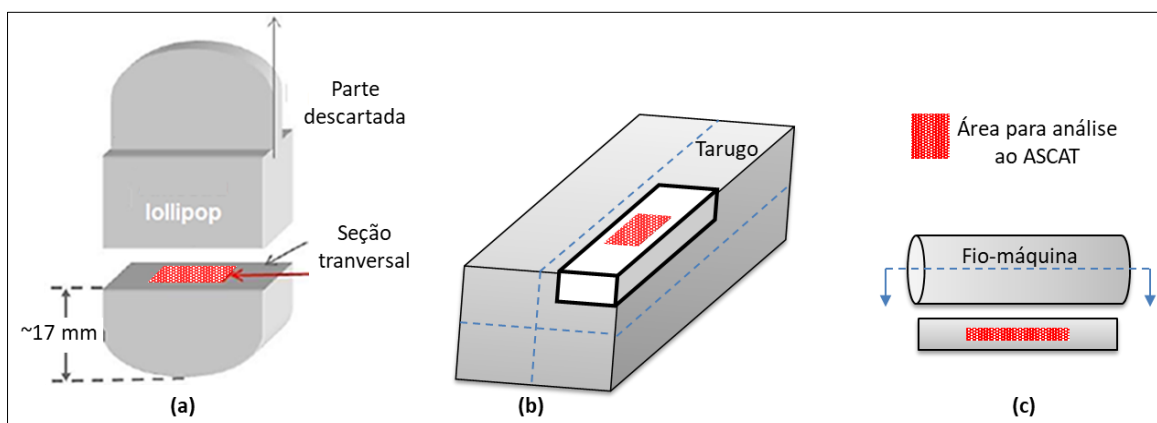


Figura 4.6: Amostras para caracterização ao ASCAT. (a) *lollipop* sem desoxidante, (b) tarugo, (c) fio-máquina. Em destaque a área analisada para caracterização das inclusões.

#### 4.3.6 Ajustes para análise ao ASCAT

A análise ao ASCAT é baseada em duas regras, sendo a leitura de 50 campos na amostra ou 3.000 inclusões. A análise termina quando qualquer uma das regras são alcançadas, ou seja, o que acontecer primeiro. Cada campo analisado contém aproximadamente  $2\text{mm}^2$ , o que resulta em uma área total aproximada de  $100\text{mm}^2$  em cada amostra.

Algumas regras para maior precisão dos resultados das análises foram implementadas; foram descartadas do banco de dados inclusões com as seguintes características:

- Inclusões com Si > 56%.

A massa molar da  $\text{SiO}_2$  é  $60,083\text{g/mol}$ . Tão logo  $28,085\text{g/mol}$  (massa molar do silício, dividida pela massa molar da sílica:  $28,085[\text{g/mol}] / 60,083[\text{g/mol}] / 100 = 46,7\%$ ). Assim, 56% já considera uma margem de segurança para detecção desta família de inclusões, entre 46,7% e 56%.

- Inclusões com Cloro >5%. Trata-se de interferência relacionada à água de preparação das amostras;

- Inclusões com O >45%. Há uma relação com a oxidação da amostra durante preparação para oxigênio superior a este valor.

- Inclusões com (O+S) > 60% . Não é uma realidade metalúrgica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Simulações – Relação entre variáveis de processo e a limpeza do aço

Simulou-se o efeito das variáveis de processo sobre o grau de desoxidação do aço SAE 9254 e, conseqüentemente, sobre o nível inclusionário.

Os gráficos das Figuras 5.1 a 5.3 apresentam os resultados das simulações através do *software* de termodinâmica computacional CEQCSI®.

Investigou-se o efeito da variação da basicidade binária da escória de panela ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) sobre a desoxidação do aço, conforme Figura 5.1, o efeito da quantidade de escória transportada através do furo de corrida do convertedor LD para a panela durante o vazamento, conforme Figura 5.2 e o efeito da quantidade de grafite acrescentada durante a etapa de refino secundário no Forno Panela, conforme Figura 5.3. O comportamento desejado para o teor de oxigênio no aço é sua diminuição mediante tais variações, pois este comportamento possui correlação direta com a quantidade de inclusões presentes no aço.

Um aumento no teor de alumínio no aço significa que ocorreu uma desoxidação da escória de panela, resultando na reação de redução de parte da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da escória, liberando alumínio ao aço. A escória mais desoxidada possui maior capacidade de absorção de inclusões na interface metal-escória.

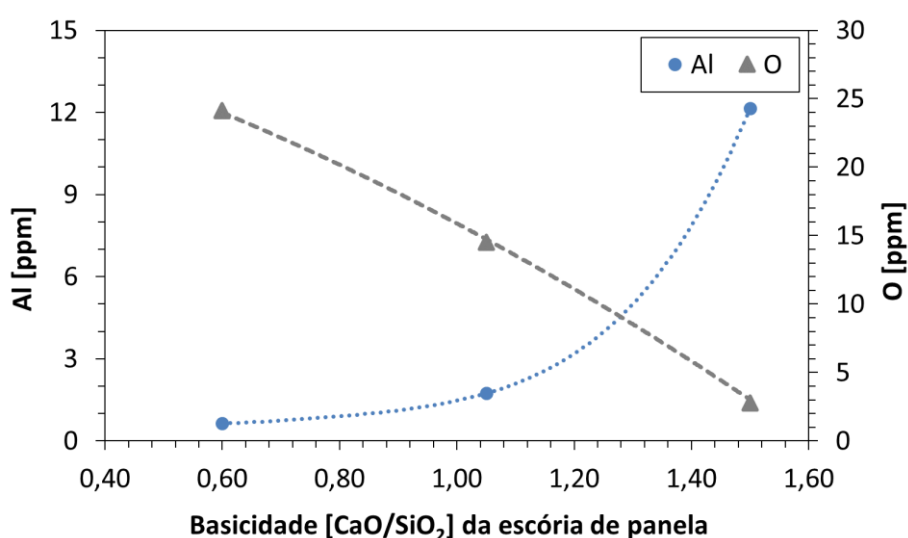


Figura 5.1: Resultado da simulação termodinâmica computacional por meio do *software* CEQCSI®. Relação entre  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  da escória de panela e os teores de O e Al no aço SAE 9254.



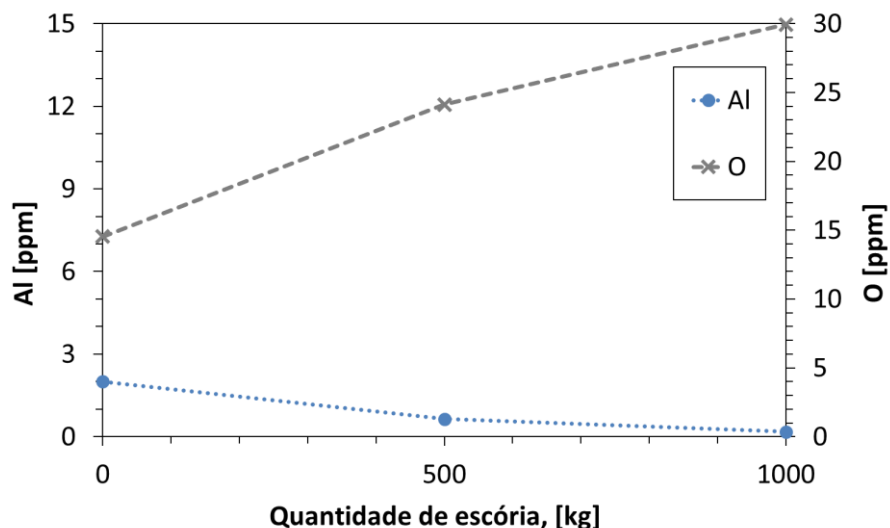


Figura 5.2: Resultado da simulação termodinâmica computacional por meio do software CEQCSI®. Relação entre a quantidade de escória carregada no vazamento e os teores de O e Al no aço SAE 9254.

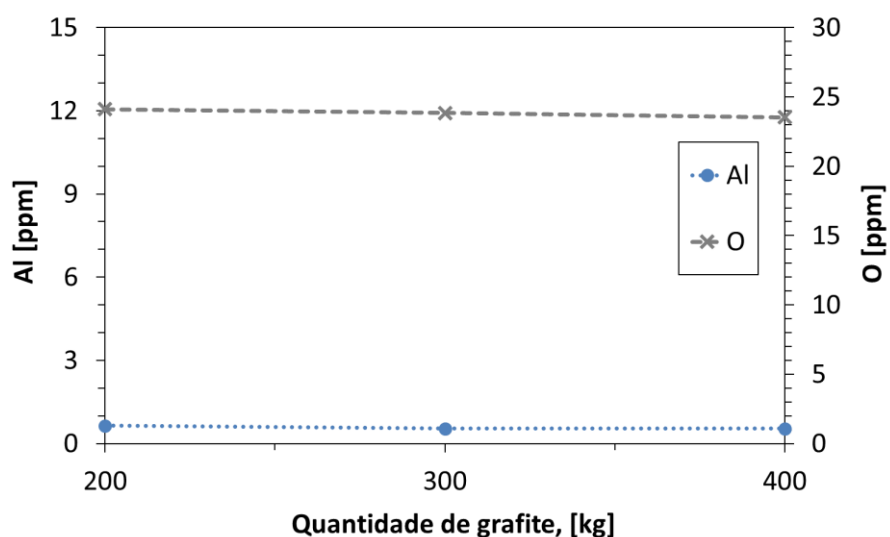


Figura 5.3: Resultado da simulação termodinâmica computacional por meio do software CEQCSI®. Relação entre a quantidade de grafite no refino secundário e os teores de O e Al no aço SAE 9254.

Entre as variáveis exploradas na simulação, basicidade binária da escória de panela e quantidade de escória carregada no vazamento do convertedor para panela foram as que mostraram maior significância, isto é, correlação com o processo de desoxidação do aço.

Como exposto no gráfico da Figura 5.1, um aumento em aproximadamente 0,50 na basicidade binária da escória promove um decréscimo de aproximadamente 10ppm de oxigênio no aço. Relação extremamente favorável ao objetivo de diminuição da quantidade

de inclusões. A diminuição da atividade da  $\text{SiO}_2$  na escória, com consequente elevação do alumínio no aço, é consequência da desoxidação da escória, que passa a ter melhores características para absorver inclusões na interface aço-escória. Adicionalmente, para minimizar o teor de alumínio no aço, faz-se o controle através das ferroligas com baixo teor de alumínio.

A Figura 5.2 mostra o resultado da simulação termodinâmica computacional. A passagem de 500kg de escória do convertedor LD para a panela, pode ocasionar um aumento de aproximadamente 10ppm de oxigênio no aço. Ainda, uma aumento de 500kg para 1000kg de escória transportada ocasiona adicionais 5ppm de oxigênio no aço. Em linhas gerais, há uma dificuldade operacional em se mensurar a quantidade de escória transportada para a panela. O objetivo é sempre reduzir esta quantidade, através de técnicas operacionais para produção de aços *superclean*, devido ao elevado grau de oxidação desta escória, além do elevado teor de fósforo, elemento deletério às propriedades e indesejável à maioria dos aços. Os resultados estão de acordo com o trabalho de Zhang *et al.* (2002), o qual relata que essa passagem de escória no furo de corrida do convertedor LD para a panela é uma importante fonte de reoxidação, por conter elevados teores de FeO e MnO. Estes óxidos reagem com o alumínio dissolvido e irão gerar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no aço líquido, devido à termodinâmica favorável, conforme as reações nas equações 8 e 9 do Capítulo 3.

A variação da quantidade de grafite adicionada durante o tratamento de refino secundário para ajustes da faixa de carbono do aço, não apresentou influência significativa nos resultados da simulação, mantendo os teores de alumínio e oxigênio praticamente constantes no aço, conforme Figura 5.3.

## **5.2 Primeiro experimento industrial- Avaliação do efeito da variação da basicidade binária da escória de panela sobre as inclusões**

Diante da significância apresentada nos resultados da simulação termodinâmica computacional, foi decidido experimentar industrialmente um aumento de 0,50 da basicidade binária da escória de panela, utilizada no tratamento de refino secundário do aço.

O gráfico da Figura 5.4 apresenta os resultados das amostras coletadas em cinco corridas do cenário base ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,00$ ), para comparação da fração de área ocupada por

inclusões durante o início, meio e fim do tratamento do aço no Forno e nos produtos tarugo e fio-máquina, analisadas ao ASCAT.

Na Figura 5.4, observa-se, em todas as corridas, uma diminuição da fração de área ocupada por inclusões com a evolução do tratamento em Forno Panela, de uma maneira geral. Uma nova diminuição após a solidificação e após a o processo de laminação, onde ocorre a transformação do tarugo em fio-máquina. Foram considerados apenas as inclusões de óxidos.

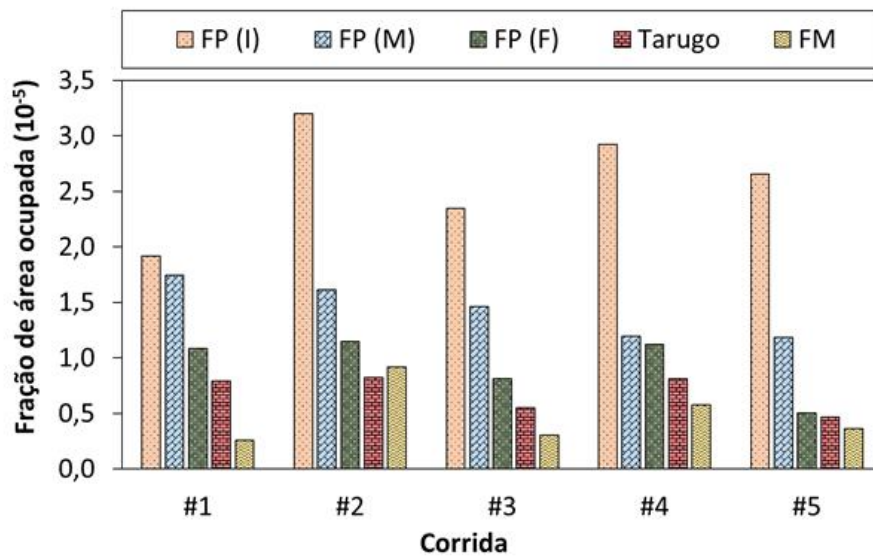


Figura 5.4: Resultados das análises ao ASCAT- fração de área ocupada por inclusões de óxidos de amostras de corridas do cenário base ( $\text{CaO/SiO}_2 < 1,00$ ). Amostras de início, meio e fim de tratamento no Forno Panela FP (I), FP (M) e FP (F), tarugo e fio-máquina (FM).

O gráfico da Figura 5.5 mostra os resultados das análises de inclusões em amostras de início, meio e fim de tratamento no Forno Panela – FP (I), FP (M) e FP (F), tarugo e fio-máquina (FM) de três corridas produzidas com aumento em 0,50 da relação  $\text{CaO/SiO}_2$ . Os aços produzidos nestas corridas apresentaram menor fração de área ocupada por inclusões de óxidos, desde o início de tratamento no Forno Panela FP (I), e com média 60% inferior em relação ao processo base, no produto fio-máquina, para as mesmas bitolas, conforme detalhado na Figura 5.5.

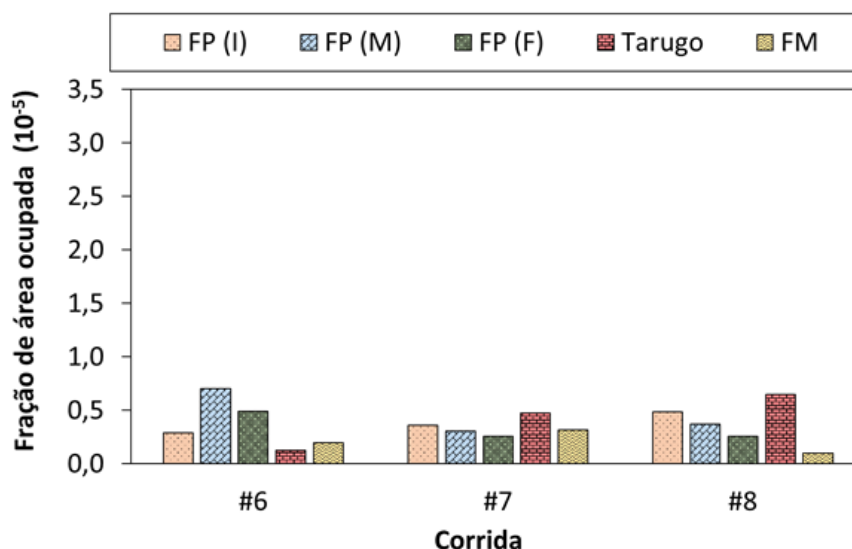


Figura 5.5: Resultado das análises ao ASCAT- fração de área ocupada por inclusões de óxidos em amostras de corridas do cenário com aumento de 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub> da escória de panela em relação ao cenário base.

A Tabela 5.1 mostra os valores médios da fração de área ocupada em amostras de início, meio e fim de tratamento no Forno Panela – FP (I), FP (M) e FP (F), tarugo e fio-máquina (FM) de cinco corridas do processo base e de três corridas do processo experimentalmente com aumento de 0,50 da basicidade binária da escória de panela e a redução percentual da fração de área.

Tabela 5.1: Comparação da fração de área ocupada por inclusões de óxidos entre o processo base e o processo com aumento de 0,50 da basicidade binária da escória de panela.

	FP (I)	FP (M)	FP (F)	Tarugo	Fio-Máquina
Processo base (CaO/SiO <sub>2</sub> < 1,00)	2,50	1,53	0,96	0,76	0,51
Processo com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO <sub>2</sub> da escória de panela	0,38	0,46	0,33	0,42	0,21
Decréscimo em fração de área ocupada por inclusões	-85%	-70%	-65%	-45%	<b>-60%</b>

A Figura 5.6 apresenta a comparação da evolução da área ocupada por classes de tamanho das inclusões entre o cenário base e o processo com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub>. As amostras foram coletadas durante o início FP (I), meio FP (M) e fim FP (F) do tratamento em Forno Panela e nos produtos tarugo e fio-máquina (FM). Em amostras de fio-máquina (FM), a faixa de inclusões com tamanho inferior a 5µm passou de 45% para 85%. A fração de área ocupada por inclusões de tamanho inferior a 10µm passou de 72% para 98%. Não foram encontradas inclusões com tamanho superior a 20µm em amostras de fio-máquina (FM) das corridas produzidas sob as condições do processo com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub> da escória de panela.

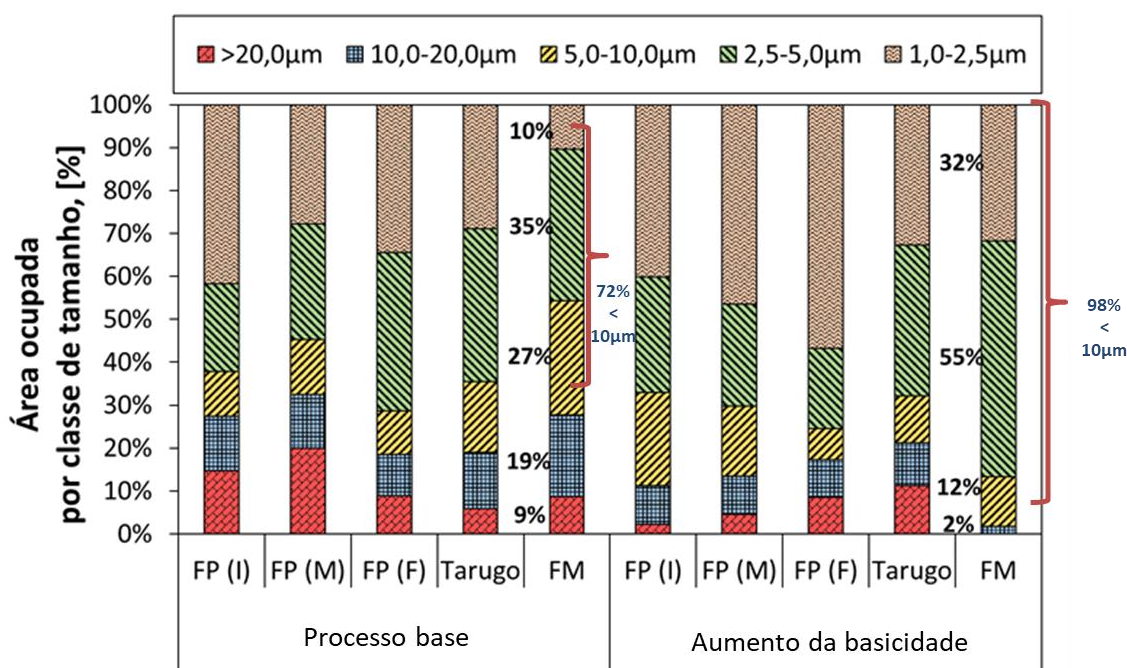


Figura 5.6: Resultados das análises de amostras ao ASCAT. Comparação da evolução da área ocupada por inclusões de óxidos.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram a fração de área ocupada por inclusões, diferenciadas pelos elementos químicos, de acordo com os resultados das análises ao ASCAT. O silício é o elemento majoritário nas inclusões referentes ao cenário base de fabricação do aço SAE 9254 desoxidado ao Si-Mn. De maneira geral, com a evolução do tratamento de refino secundário em Forno Panela, observa-se uma contínua diminuição da fração de área ocupada por inclusões. No processo com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub>, há uma diminuição da fração de área ocupada por inclusões desde o início do tratamento em Forno Panela, com maior efeito sobre as inclusões onde o silício é o elemento majoritário.

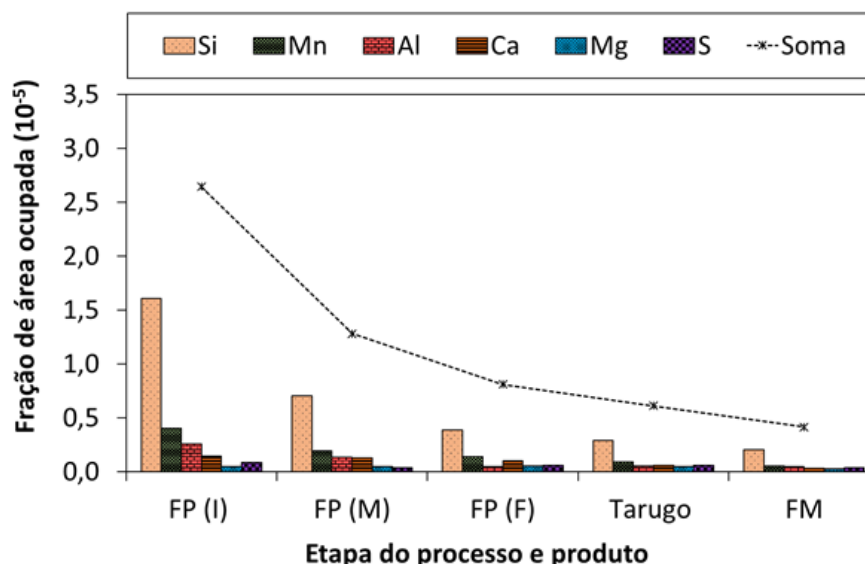


Figura 5.7: Resultados das análises de amostras ao ASCAT. Evolução da fração de área ocupada por inclusões de óxidos, por tipo de elemento. Amostras coletadas durante o início FP (I), meio FP (M) e fim FP (F) do tratamento em Forno Panela e nos produtos tarugo e fio-máquina no processo base.

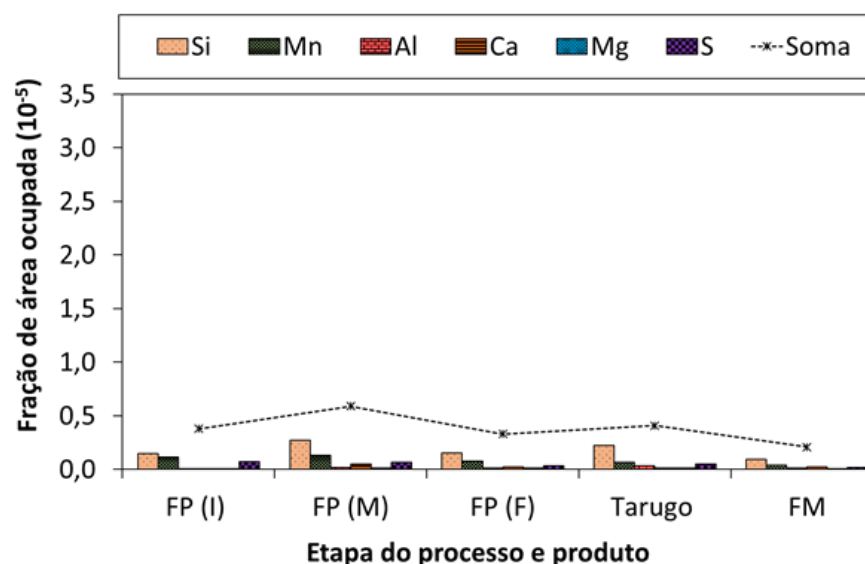


Figura 5.8: Resultados das análises de amostras ao ASCAT. Evolução da fração de área ocupada por inclusões de óxidos, por tipo de elemento. Amostras coletadas durante o início FP (I), meio FP (M) e fim FP (F) do tratamento em Forno Panela e nos produtos tarugo e fio-máquina no processo com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub>.

O exame das amostras realizado por MEV, utilizando EDS e ASCAT indicou a predominância das inclusões do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-S mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10, em tarugos e fio-máquina, respectivamente, de uma corrida com aumento de 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub>.

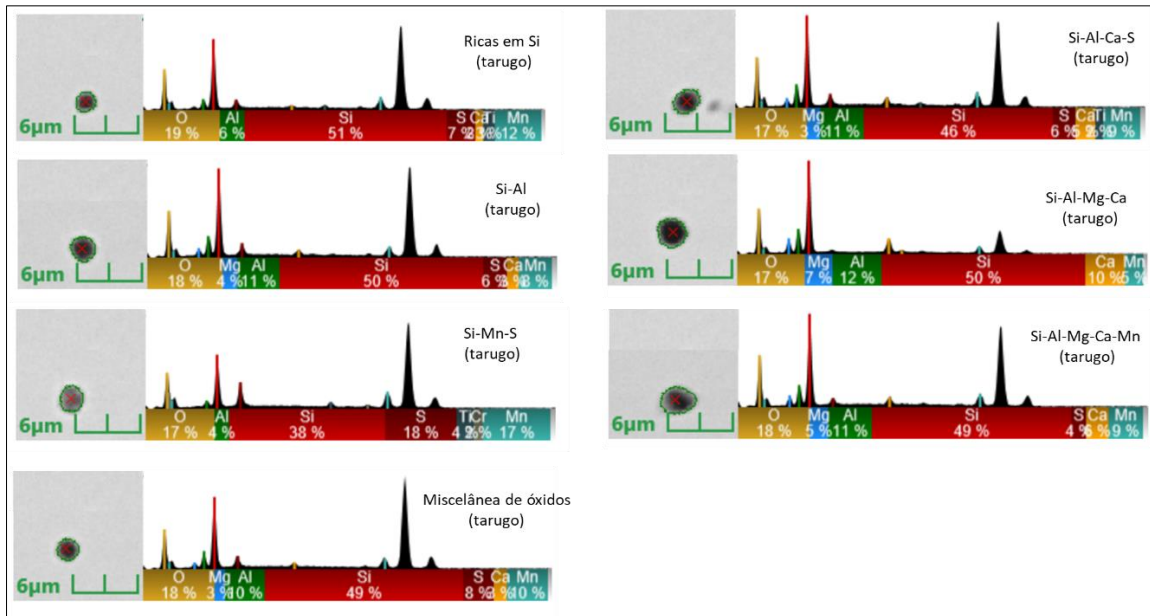


Figura 5.9: Micrografia e espectro de EDS das inclusões predominantes em amostras de tarugos.

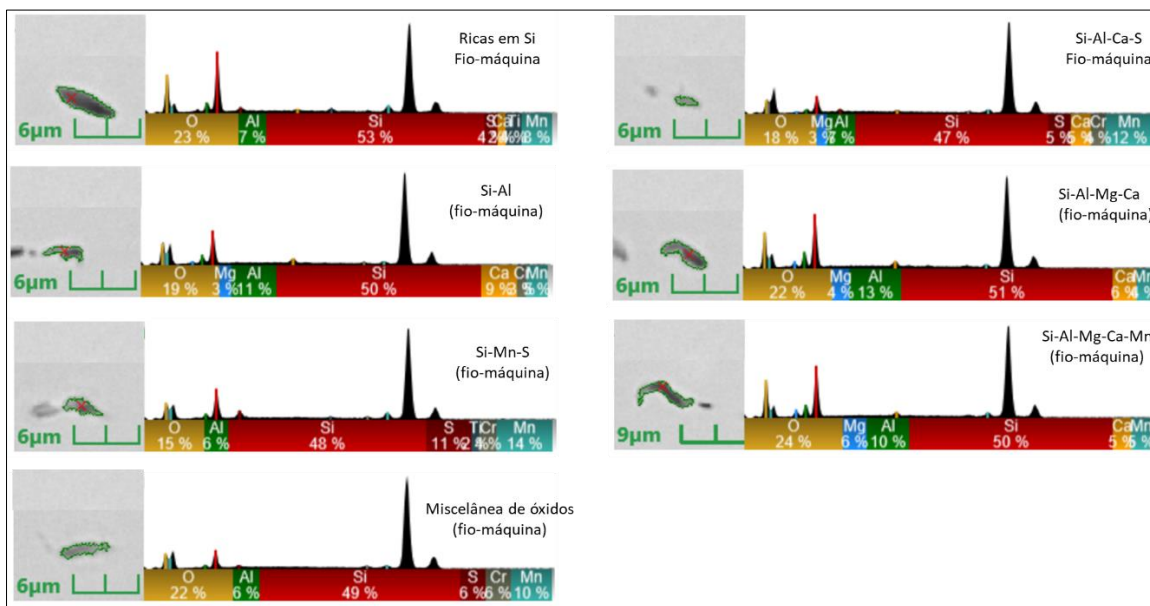


Figura 5.10: Micrografia e espectro de EDS das inclusões predominantes em amostras de fio-máquina.

A Tabela 5.2 mostra a participação em percentual, de cada tipo de inclusão nos produtos tarugos e fio-máquina. Inclusões do tipo Si-Mn-S ( $\text{SiO}_2\text{-MnO-CaS}$ ) são as de maior participação em tarugo e fio-máquina. As inclusões em fio-máquina são alongadas, quando comparadas às inclusões em tarugos, resultado da conformação mecânica a qual este produto foi submetido, tendo sido transformado de seção quadrada 155mmx155mm para seção redonda de 12,70mm.

Tabela 5.2: Participação percentual dos tipos de inclusões predominantes em amostras de tarugos e fio-máquina de uma corrida com aumento em 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub>.

<b>Tarugo</b>	<b>%</b>	<b>Fio-máquina</b>	<b>%</b>
Si/Mn/S	73,7	Si/Mn/S	45,8
Miscelânea de óxidos	6,7	Ricas em Si	19,6
Si/Al/Mg/Ca	5,9	Miscelânea de óxidos	11,6
Ricas em Si	4,5	Si/Al/Mg/Ca	8,1
Si/Al/Mg/Ca/Mn	2,9	Si/Al/Mg/Ca/Mn	5,6
Si/Al/Ca/S	2,3	Si/Al	4,9
Si/Al	1,5	Si/Al/Ca/S	1,0
Soma	97,4	Soma	96,6

A Tabela 5.3 mostra a redução da fração de área por elemento majoritário nas inclusões. Inclusões ricas em silício, que ocupam a maior fração de área, diminuem 91% no início de tratamento no Forno Panela- FP (I) e 54% no fio-máquina.

Tabela 5.3: Redução da fração de área ocupada por inclusões de acordo com o elemento majoritário nas etapas de início, meio e fim de tratamento no forno panela e nos produtos tarugo e fio-máquina. Comparação entres os processos base e com aumento de 0,50 da basicidade binária da escória.

	<b>FP (I)</b>	<b>FP (M)</b>	<b>FP (F)</b>	<b>Tarugo</b>	<b>FM</b>
<b>Si</b>	-91%	-61%	-60%	-24%	-54%
<b>Mn</b>	-71%	-30%	-45%	-23%	-26%
<b>Al</b>	-99%	-85%	-77%	-39%	-78%
<b>Ca</b>	-93%	-59%	-78%	-77%	-29%
<b>Mg</b>	-92%	-71%	-81%	-70%	-62%
<b>S</b>	-16%	74%	-42%	-13%	-45%
<b>Mg</b>	-92%	-71%	-81%	-70%	-62%
<b>Média</b>	<b>-85%</b>	<b>-70%</b>	<b>-65%</b>	<b>-45%</b>	<b>-60%</b>

Os resultados obtidos com o aumento de 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub> da escória podem ser compreendidos considerando o mecanismo de remoção de inclusões por escórias. Este tema foi abordado por Valdez *et al.* (2006) e Reis *et al.* (2014). A remoção de partículas de inclusões não metálicas ocorre em três estágios: flotação, separação e dissolução na escória. Michelic *et al.* (2016) investigaram o comportamento da dissolução de inclusões de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes composições de escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO com caracterizações através de CLSM. Esta técnica permite adequada visualização da inclusão absorvida por escória em diferentes temperaturas. A Tabela 5.4 mostra as composições das escórias exploradas no estudo. A investigação mostrou que a dissolução de inclusões de



SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na interface metal-escória é significativamente influenciada pela viscosidade da escória. Por exemplo, a escória com CaO/SiO<sub>2</sub>= 0,62 (escória 1.1) possui viscosidade 4,02 vezes maior e, opostamente, coeficiente de difusão aparente de inclusões de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,09 vezes menor, quando comparada a uma escória com CaO/SiO<sub>2</sub>= 0,96 (escória 1.3), a 1450°C.

Tabela 5.4: Composição química de escórias em estudo de dissolução de inclusões de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . (MICHELIC et al., 2016)

	Escória	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO/SiO <sub>2</sub>	Viscosidade, [Pa.s]	Coefficiente de difusão aparente de inclusões, [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Temperatura, [°C]
Sistema 1	1.1	34,1	10,6	54,6	0	<b>0,62</b>	2,41	4,40 x 10 <sup>-11</sup>	1450
	1.2	38,3	10,6	50,5	0	<b>0,76</b>	1,25	8,49 x 10 <sup>-11</sup>	
	1.5	36,4	26,5	37,1	0	<b>0,98</b>	1,08	3,79 x 10 <sup>-11</sup>	
	1.6	38,8	18,9	42,3	0	<b>0,92</b>	1,02	6,03 x 10 <sup>-11</sup>	
	1.3	43,7	10,4	45,3	0	<b>0,96</b>	0,60	1,80 x 10 <sup>-10</sup>	
	1.4	46,6	10,8	42,8	0	<b>1,09</b>	0,47	2,38 x 10 <sup>-10</sup>	
Sistema 2	2.1	28,1	37,4	28,1	6,4	<b>1,00</b>	0,55	1,45 x 10 <sup>-10</sup>	1600
	2.2	37	37	18,5	7,5	<b>2,00</b>	0,25	4,11 x 10 <sup>-10</sup>	
	2.3	46	27,6	18,4	8,0	<b>2,50</b>	0,18	1,45 x 10 <sup>-09</sup>	
	2.4	57,2	19,1	19,1	4,6	<b>2,99</b>	0,18	1,94 x 10 <sup>-09</sup>	
	2.5	33,6	16,8	33,6	16,0	<b>1,00</b>	0,18	3,38 x 10 <sup>-09</sup>	

A dissolução compreende a remoção da inclusão da interface metal/escória e sua completa incorporação à escória. Uma inclusão somente pode ser considerada eliminada do aço líquido após estar completamente dissolvida na escória. Caso isto não ocorra, a inclusão pode retornar ao aço líquido, dependendo do fluxo de agitação na panela. Tão logo, para se obter “*clean steel*”, a escória deve satisfazer dois requisitos básicos, exibir elevado grau de molhabilidade com as inclusões e prover elevadas taxas de dissolução de inclusões na escória. Para inclusões líquidas, a dissolução é imediata ao contato com escória (LEE *et al.*, 2001). Por outro lado o processo de dissolução de inclusões sólidas é afetado pelas características físicas, gradientes de temperatura e ao próprio volume de escória presente no reator metalúrgico. (REIS *et al.*, 2014).

Diante do exposto, pressupõe-se que o aumento de 0,50 na relação CaO/SiO<sub>2</sub> proporcionou melhor taxa de dissolução das inclusões na escória, devido a diminuição da viscosidade. Conseqüentemente, melhor absorção das inclusões pela escória e, como resultado, menor fração de área ocupada nas amostras, conferindo maior limpidez do aço. Em complemento

à análise, Taira *et al.* (1993), Cho *et al.* (2004), investigaram a dissolução de inclusões em diferentes composições de escória com relação  $\text{CaO/SiO}_2$  (% em massa) entre 0,64 e 1,25 e encontraram um abrupto aumento da taxa de dissolução para valores de  $\text{CaO/SiO}_2$  próximos a 1,00.

A Figura 5.11 mostra a composição química das inclusões analisadas em um tarugo de uma corrida do processo base ( $\text{CaO/SiO}_2 < 1,00$ ), plotadas em diagrama pseudo ternário do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(15\%MgO)}$ , destacadas em classes de tamanho. Na referida corrida, 95% das inclusões ocupam a área da região de líquido e dentro da área limitada pela isoterma de  $1450^\circ\text{C}$ , que é a de menor temperatura *liquidus*. Em outras duas corridas analisadas, cerca de 85% e 100% das inclusões ocuparam a região de líquido. Esta localização é muito importante, pois está intimamente relacionada à deformabilidade das inclusões quando o tarugo é submetido ao processo de laminação para ser industrializado em fio-máquina.

A Figura 5.12 mostra a composição química das inclusões analisadas em tarugo de uma corrida do aço produzido com aumento de 0,50 da basicidade binária da escória de panela, plotadas em diagrama pseudo ternário do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(15\%MgO)}$ , destacadas as classes de tamanho. No referido tarugo, 96% das inclusões ocupam a área da região de líquido e dentro da área limitada pela isoterma de  $1450^\circ\text{C}$ , que é a de menor temperatura *liquidus*. Em outras duas corridas analisadas, cerca de 91% e 98% das inclusões ocuparam a região de líquido no diagrama pseudo ternário.

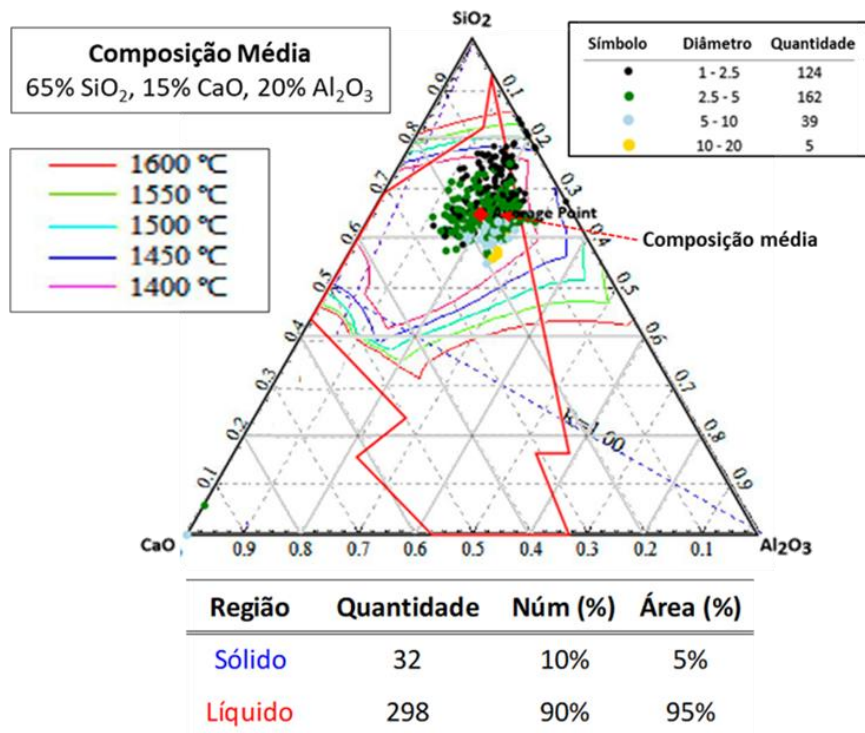


Figura 0.1: Diagramas pseudo ternários do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(15%MgO) com inclusões analisadas em tarugos de três corridas do cenário base (CaO/SiO<sub>2</sub> < 1,00)

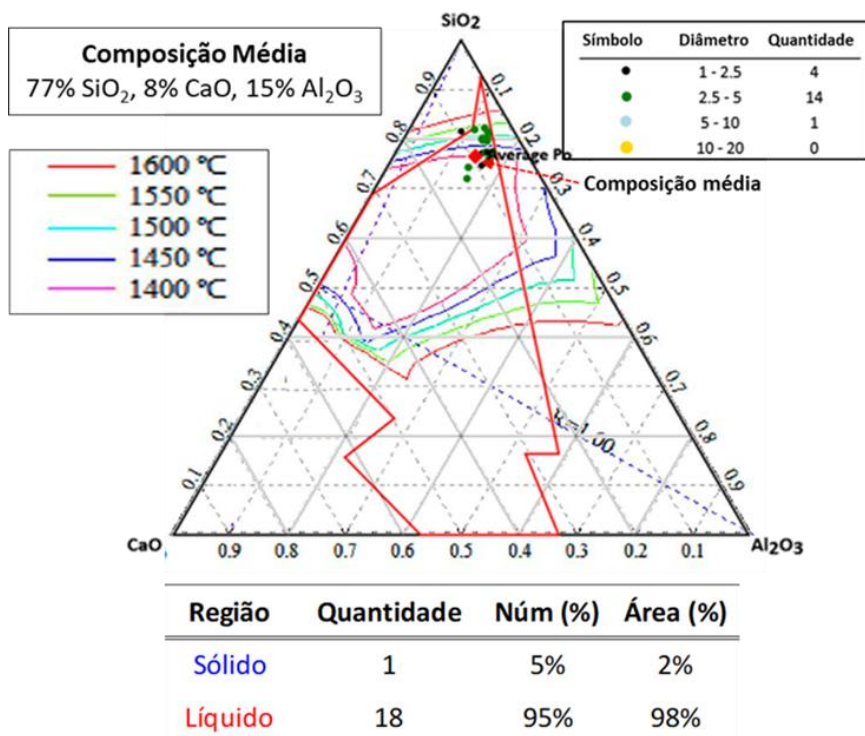


Figura 0.2: Diagramas pseudo ternários do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(15%MgO) com inclusões analisadas em tarugos de três corridas do cenário experimentalado com aumento de 0,50 da basicidade binária da escória de panela.

### 5.3 Simulações – Avaliação da influência do teor de enxofre sobre as fases presentes no aço

As Figuras 5.13 a 5.16 apresentam a formação das fases mediante resfriamento. São os resultados das simulações pelo *software* de termodinâmica computacional CEQCSI<sup>®</sup>, para teores de enxofre de 30ppm, 50ppm, 120ppm e 150ppm. A aproximadamente 1500°C inicia-se a formação dos primeiros cristais de sólido. A 1350°C finda a presença da fase líquida. A 1200°C considera-se a liga completamente solidificada. No eixo principal das ordenadas tem-se a concentração das fases, em ppm e, no eixo secundário das ordenadas, a fração de líquido e de sólido. No eixo das abscissas tem-se a representação das temperaturas, em graus Celsius.

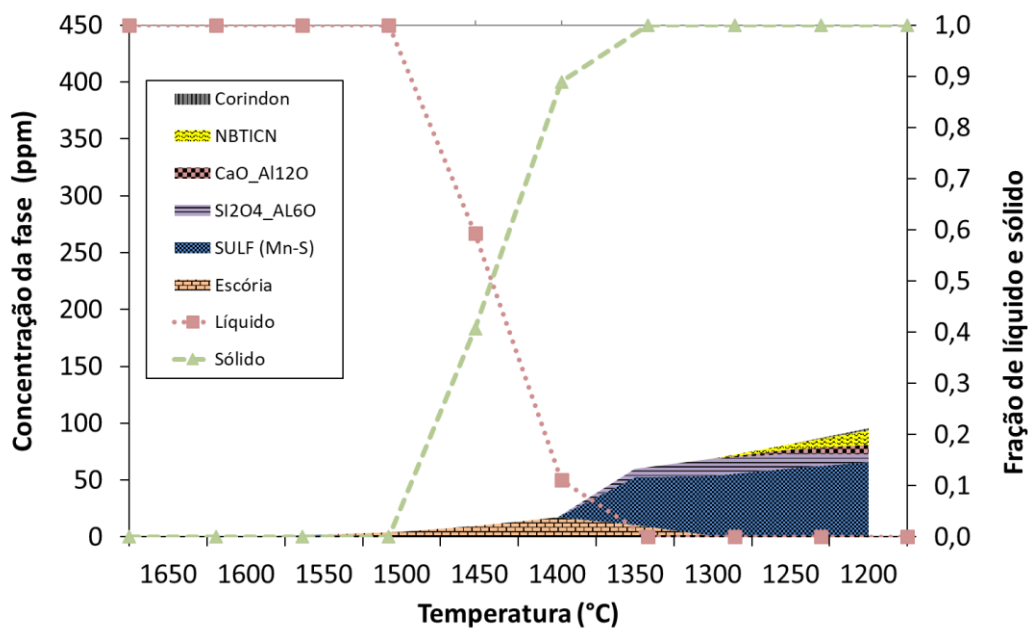


Figura 5.13: Fases presentes no aço com 30ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do *software* CEQCSI<sup>®</sup>.

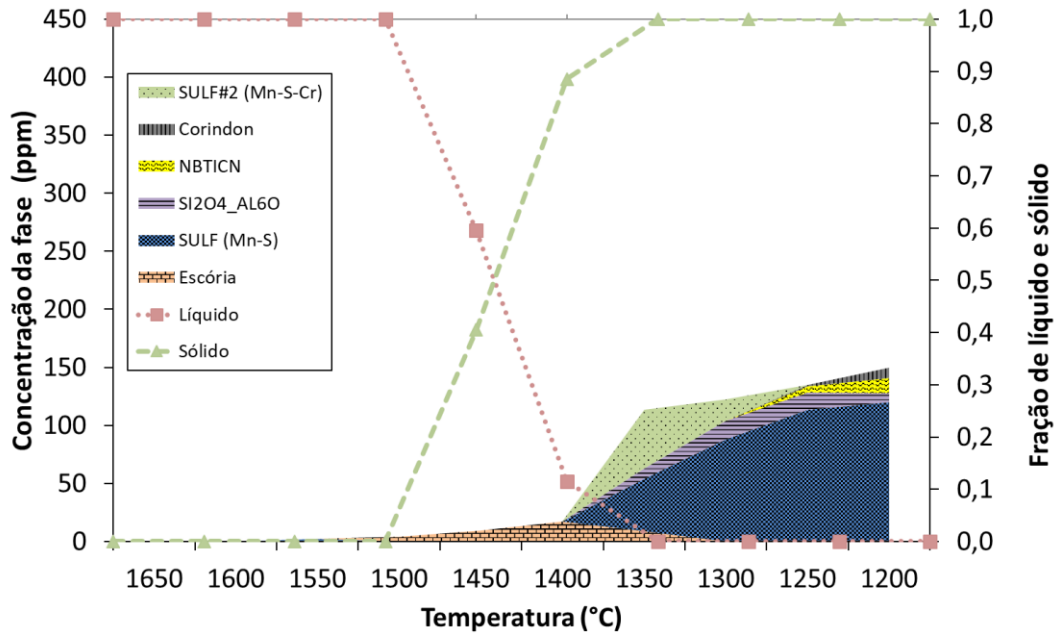


Figura 5.14: Fases presentes no aço com 50ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do software CEQCSI®.

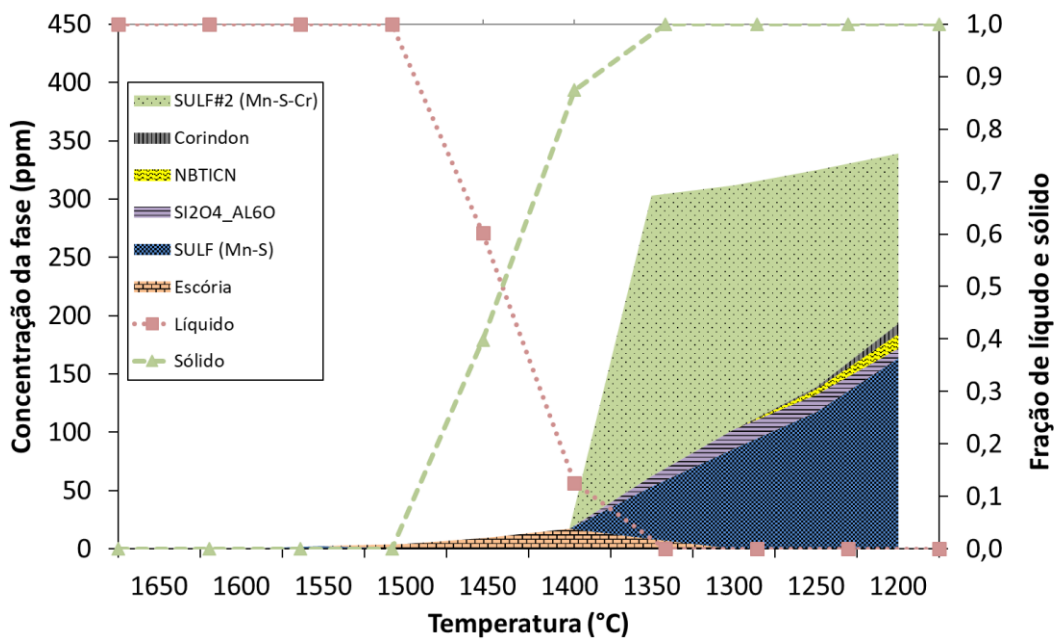


Figura 5.15: Fases presentes no aço com 120ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do software CEQCSI®.

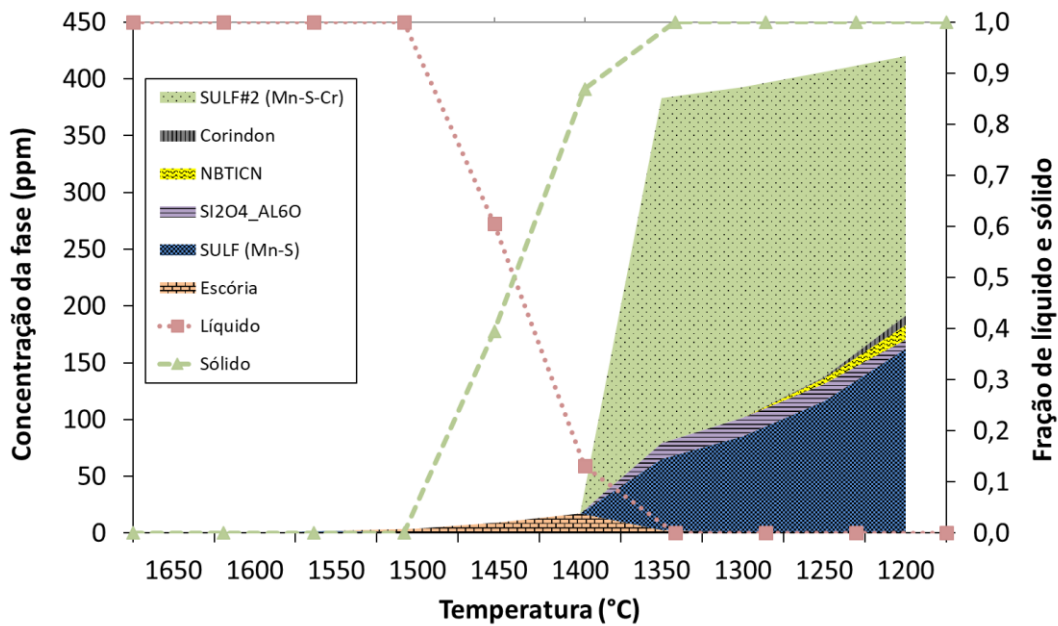


Figura 5.16: Fases presentes no aço com 150ppm de enxofre. Resultado da simulação termodinâmica através do *software* CEQCSI®.

As duas principais fases que sofrem influência do aumento de enxofre entre 30ppm e 150ppm são os sulfetos, nomeados na simulação por “*Sulf*” e “*Sulf#2*”. A fase “*Sulf*” trata-se do sulfeto de manganês. A partir de 50ppm de enxofre, apresentam também traços de cálcio entre 1ppm e 2ppm na composição. À temperatura de 1200°C, quando o teor de enxofre no aço é de 30ppm, há uma quantidade de 66ppm de MnS. Isto significa que 30ppm de enxofre no aço foi dissolvido, combinado com manganês e foi precipitado à uma concentração de 66ppm, deixando ainda enxofre e manganês dissolvidos no aço. A quantidade de MnS muda de 66ppm para 162ppm, quando o teor de enxofre no aço alcança 150ppm. Em resumo, um aumento de 30ppm para 150ppm de enxofre, há uma elevação de 145% da quantidade de MnS. A composição da fase “*Sulf*”, em ppm, pode ser observada na Tabela 5.5 e a sua composição química, na Tabela 5.6.

O incremento do teor de enxofre de 30ppm para 50ppm faz surgir um novo tipo “*Sulf#2*” que se trata de um sulfeto de manganês com cromo (Mn-S-Cr). Esta fase inexistente quando o teor de enxofre é inferior a 50ppm e pode alcançar a quantidade de 228ppm a 1200°C, quando o teor de enxofre alcança 150ppm. A composição da fase “*Sulf#2*”, em ppm, pode ser observada na Tabela 5.7 e a composição química, na Tabela 5.8. As demais fases não demonstram alterações significativas da quantidade, mediante incremento do teor de enxofre no aço.

Tabela 5.5: Composição do sulfeto (fase Sulf), em ppm. Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através do *software* de simulação termodinâmica CEQCSI®.

Fase	ppm S	Temperatura	Mn	Cr	Ca	Mg	S	Quantidade (ppm)
Sulf	30	1350	25	0	1	0	16	42
		1300	31	0	1	0	20	53
		1250	36	0	1	0	22	60
		1200	40	0	1	0	24	66
	50	1350	27	0	1	0	17	46
		1300	53	1	2	0	33	88
		1250	69	1	2	0	42	114
		1200	73	1	2	0	44	120
	120	1350	27	0	1	0	17	45
		1300	52	1	2	0	32	86
		1250	72	1	2	0	43	117
		1200	101	1	2	0	60	164
	150	1350	37	1	2	0	23	63
		1300	52	1	2	0	32	86
		1250	71	1	2	0	43	116
		1200	100	1	2	0	60	162

Tabela 5.6: Composição química do sulfeto (fase Sulf), em % massa. Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através do *software* de simulação termodinâmica CEQCSI®.

Mn (%)	Cr (%)	Ca (%)	Mg (%)	S (%)
60	2	2	0	36

Tabela 5.7: Composição do sulfeto (fase Sulf #2), em ppm. Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através do *software* de simulação termodinâmica CEQCSI®.

Fase	ppm S	Temperatura	Fe	Mn	Cr	S	Quantidade (ppm)
Sulf #2	30	1350	-	-	-	-	-
		1300	-	-	-	-	-
		1250	-	-	-	-	-
		1200	-	-	-	-	-
	50	1350	2	30	0	19	51
		1300	0	11	0	7	18
		1250	-	-	-	-	-
		1200	-	-	-	-	-
	120	1350	8	142	2	89	241
		1300	5	126	2	77	209
		1250	3	113	1	69	186
		1200	2	89	1	54	146
	150	1350	10	180	3	112	304
		1300	7	175	2	107	291
		1250	5	163	2	99	268
		1200	3	140	1	84	228

Tabela 5.8: Composição química do sulfeto (fase Sulf #2), em %. Resultado da simulação da influência do teor enxofre, através do *software* de simulação termodinâmica CEQCSI®.

Fe (%)	Mn (%)	Cr (%)	S (%)
2	58	4	36

#### 5.4 Segundo experimento industrial – Avaliação da influência do teor de enxofre sobre as fases presentes no aço

O gráfico da Figura 5.17 apresenta os resultados das análises ao ASCAT de amostras de fio-máquina coletadas de nove corridas com teor de enxofre entre 50 e 200ppm, onde os tamanhos das inclusões de sulfetos foram estratificados em cinco classes.

Observa-se a influência da diminuição do teor de enxofre no aço sobre a presença dos sulfetos. Há um decréscimo da fração de área ocupada por inclusões das classes de tamanho 2,5 $\mu\text{m}$  a 5,0 $\mu\text{m}$ ; 5,0 $\mu\text{m}$  a 10,0 $\mu\text{m}$ ; 10 $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$  e >20 $\mu\text{m}$ . Para teores de enxofre no aço entre 100ppm e 50ppm observa-se uma mudança de patamar para a quantidade, através da fração de área ocupada pelas inclusões. A classe de tamanho >20 $\mu\text{m}$  desaparece. Todavia, há um aumento da fração de área, nas classes de tamanho 1,0 $\mu\text{m}$  a 2,5 $\mu\text{m}$  e 2,5 $\mu\text{m}$  a 5,0 $\mu\text{m}$ , quando o teor de enxofre é de 50ppm. Por outro lado, o tamanho médio dos sulfetos reduz de 10 $\mu\text{m}$  para 6 $\mu\text{m}$  quando o teor de enxofre diminui de 200ppm para 55ppm e de 6 $\mu\text{m}$  para 4 $\mu\text{m}$  quando diminui de 55ppm para 50ppm no aço.

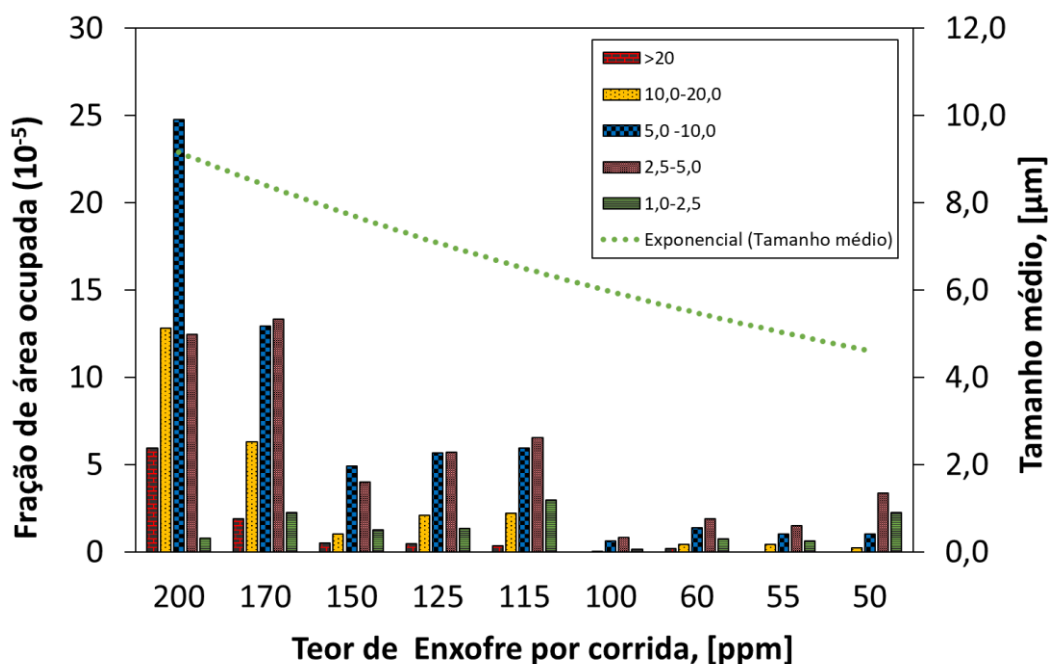


Figura 5.17: Evolução da quantidade de inclusões de sulfetos, medida pela fração de área ocupada em amostras de fio-máquina de nove corridas. Análise ao ASCAT estratificada por classes de tamanhos de inclusões de sulfetos: 1,0 $\mu\text{m}$  a 2,5 $\mu\text{m}$ ; 2,5 $\mu\text{m}$  a 5,0 $\mu\text{m}$ ; 5,0 $\mu\text{m}$  a 10,0 $\mu\text{m}$ ; 10 $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$  e >20 $\mu\text{m}$ ;

A Figura 5.18 mostra a evolução da composição química dos sulfetos, em função da diminuição do teor de enxofre (% em massa). As fases Mn/S e Mn/S/Cr coincidem com a



composição química e com o comportamento apresentado pelas fases “Sulf” e “Sulf#2” nas simulações ao CEQCSI®, conforme composição química apresentada nas Tabelas 5.6 e 5.7.

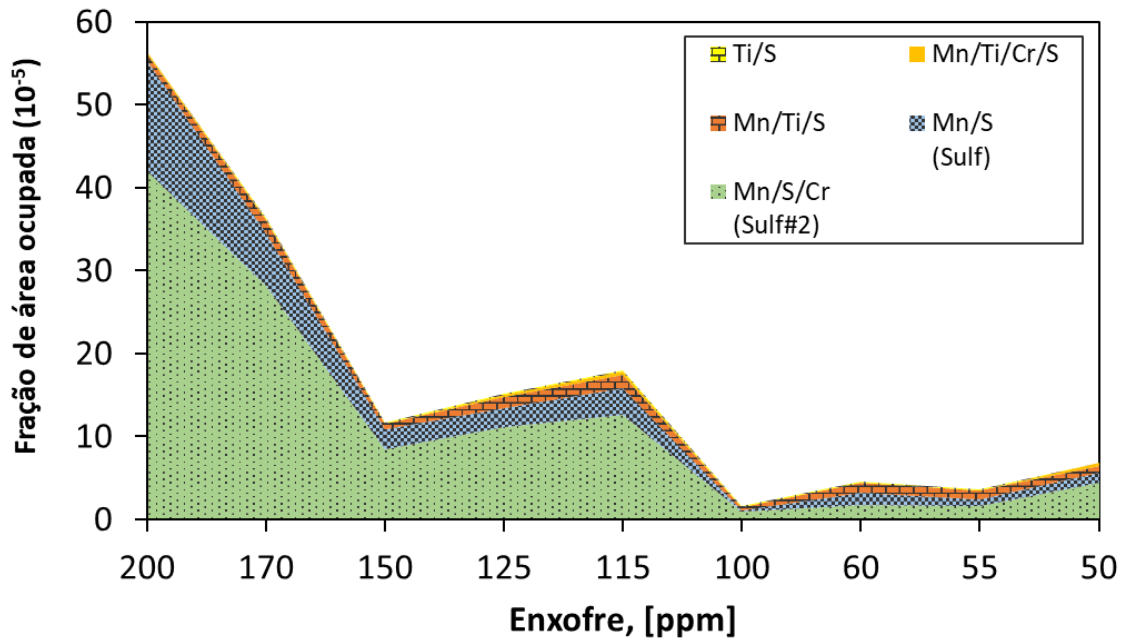


Figura 5.18: Evolução da fração de área ocupada pelos sulfetos nas amostras de fio-máquina, para enxofre entre 200ppm e 50ppm. Destaque para as fases Mn/S (Sulf) e Mn/S/Cr (Sulf#2).

O exame das amostras realizado por MEV, utilizando EDS e ASCAT indicou a predominância das inclusões de sulfetos Mn-S e Mn-S-Cr, conforme Figura 5.19, em tarugos e fio-máquina, de uma corrida com aumento de 0,50 da relação CaO/SiO<sub>2</sub>.

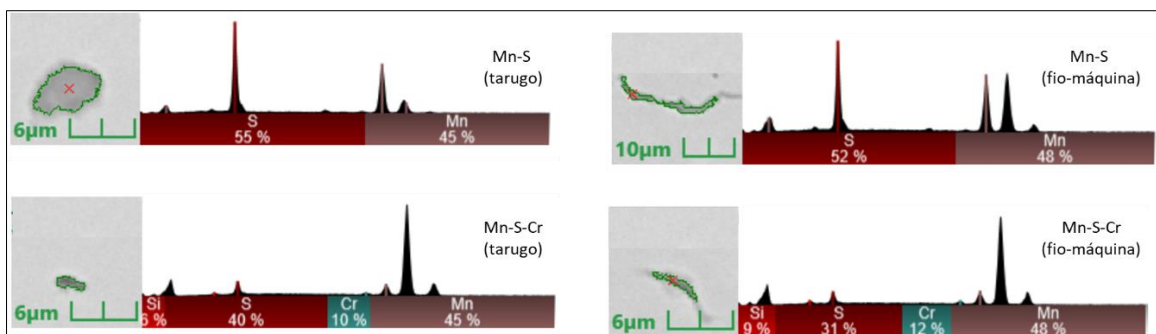


Figura 5.19: Micrografia e espectro de EDS das inclusões de sulfetos predominantes em amostras de tarugo (à esquerda) e fio-máquina (à direita).

As Tabelas 5.9 e 5.10 apresentam os resultados da composição química das inclusões de sulfetos analisadas ao ASCAT. Observa-se presença predominante dos elementos manganês e enxofre. Nas inclusões do tipo Mn/S/Cr, há uma participação de cromo entre 5,1% e 12,1% na composição química.

Tabela 5.9: Composição química do sulfeto Mn/S/Si. Resultado da análise ao ASCAT

<b>S (ppm)</b>	<b>%Si</b>	<b>%S</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Mn</b>	<b>Soma</b>
<b>200</b>	5,9	47,0	3,6	43,4	100
<b>170</b>	6,1	47,0	3,1	43,7	100
<b>150</b>	4,9	48,3	0,8	45,9	100
<b>125</b>	3,1	49,0	0,0	47,9	100
<b>115</b>	5,8	46,5	3,0	44,6	100
<b>100</b>	6,7	46,0	2,3	44,9	100
<b>60</b>	3,9	45,1	0,0	51,0	100
<b>55</b>	3,1	50,3	0,1	46,5	100
<b>50</b>	5,6	43,1	0,0	51,2	100

Tabela 5.10: Composição química do sulfeto Mn/S/Cr/Si. Resultado da análise ao ASCAT

<b>S (ppm)</b>	<b>%Si</b>	<b>%S</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Mn</b>	<b>Soma</b>
<b>200</b>	7,1	42,2	9,0	41,5	100
<b>170</b>	8,3	42,1	8,9	40,5	100
<b>150</b>	6,4	44,6	6,4	42,5	100
<b>125</b>	6,3	43,0	7,2	43,4	100
<b>115</b>	7,8	41,7	8,4	41,9	100
<b>100</b>	7,3	43,6	6,5	42,3	100
<b>60</b>	5,6	41,4	5,1	47,8	100
<b>55</b>	6,9	43,9	5,5	43,3	100
<b>50</b>	8,9	35,2	12,1	43,8	100

As diferenças das composições químicas entre os resultados das simulações ao CEQCSI<sup>®</sup> e das análises ao ASCAT, principalmente relacionadas ao elemento silício, podem ser parcialmente atribuídas ao fato de as simulações refletirem condições de equilíbrio sem interação com inclusões pré-existentes. Além do mais as transformações de fases podem continuar após solidificação completa.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados da simulação termodinâmica computacional, mostraram que a variável com resultados de maior significância nas simulações foi a basicidade binária da escória de panela, na faixa simulada entre 0,60 e 1,50. Esta variável foi explorada em testes industriais, no qual foram analisadas cinco corridas do cenário base ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,00$ ) e três corridas com um aumento de 0,50 na basicidade.

Os seguintes resultados foram obtidos:

- Através das simulações computacionais foi verificado que um aumento em aproximadamente 0,50 da relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  da escória de panela promove um decréscimo de aproximadamente 10ppm de oxigênio no aço;
- Foi observado que em todas as amostras das corridas com aumento de 0,50 na basicidade ocorreu uma diminuição da fração de área ocupada por inclusões em relação ao processo base. O fio-máquina, produto de interesse na limpidez, teve uma diminuição de 60% na fração de área ocupada por inclusões.
- As inclusões maiores que  $10\mu\text{m}$ , que somavam 28% de área ocupada no cenário base, não ultrapassam 2% no cenário com aumento de basicidade, além do aumento da fração mais fina, isto é, das inclusões inferiores a  $5\mu\text{m}$  de 45% para 85%.
- Houve um significativo impacto nas inclusões onde o silício é o elemento majoritário, com redução em 91% da fração de área ocupada no início de tratamento de refino secundário e 54% no fio-máquina.
- O aumento em 0,50 na relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  proporcionou melhor taxa de dissolução das inclusões na escória, devido a diminuição da viscosidade. Conseqüentemente, melhor absorção das inclusões pela escória e, como resultado, menor fração de área ocupada nas amostras, conferindo maior limpidez do aço.
- De acordo com as informações sobre superfícies *liquidus* de diagramas pseudo ternários  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3(15\%\text{MgO})$  nota-se que mesmo com o aumento em 0,50 na relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  da escória de panela, as inclusões permaneceram na região de baixa temperatura *liquidus*. Essa localização é muito importante, pois está intimamente relacionada à sua deformabilidade nos processos de conformação mecânica.

- Foi possível simular, através do *software* de termodinâmica computacional, CEQCSI<sup>®</sup>, a formação das fases mediante resfriamento no aço SAE 9254, adotando teores de enxofre de 30ppm, 50ppm, 120ppm e 150ppm. Os resultados apontaram maior influência do teor de enxofre (% em massa) sobre as fases com elementos majoritários Mn-S e Mn-S-Cr, com aumento de 66ppm para 162ppm a 1200°C e 0ppm para 228ppm a 1200°C, respectivamente, quando o teor de enxofre passou de 30ppm para 150ppm no aço.

- Foram coletadas amostras de fio-máquina de 9 corridas de aço SAE 9254 com teor de enxofre entre 50ppm e 200ppm, onde as inclusões de sulfetos foram caracterizadas ao MEV, utilizando EDS e ASCAT. Há um decréscimo da fração de área ocupada por inclusões das classes de tamanho 2,5µm a 5,0µm; 5,0µm a 10,0µm; 10µm a 20µm e >20µm. Para teores de enxofre no aço entre 100ppm e 50ppm observa-se uma mudança de patamar para a quantidade, através da fração de área ocupada pelas inclusões. A classe de tamanho >20µm não foi detectada. Todavia, há um ligeiro aumento da fração de área quando o teor de enxofre é de 50ppm, em especial nas classes de tamanho 1,0µm a 2,5µm e 2,5µm a 5,0µm. Por outro lado, o tamanho médio dos sulfetos reduz de 10µm para 6µm quando o teor de enxofre diminui de 200ppm para 55ppm e de 6µm para 4µm quando diminui de 55ppm para 50ppm no aço.

- As diferenças das composições químicas entre os resultados das simulações ao CEQCSI<sup>®</sup> e das análises ao ASCAT, principalmente relacionadas ao elemento silício, podem ser parcialmente atribuídas ao fato de as simulações serem realizadas nas condições de equilíbrio. Podem ocorrer transformações das inclusões após solidificação.

Finalmente, com base no estudo realizado, recomenda-se para a fabricação do aço SAE 9254 *superclean*, com maior vida à fadiga mediante esforços mecânicos cíclicos, o uso de escória de basicidade acima da unitária e o menor teor de enxofre possível, por exemplo, 50ppm.

## 7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Arames temperados e revenidos, principal matéria-prima para fabricação dos componentes veiculares, molas para suspensão, válvulas e embreagens, a partir do processo de enrolamento a frio, devem ser adequados para o trabalho em campo, onde há continuamente demanda por melhorias da qualidade interna e superficial, devido ao trabalho sob esforços mecânicos cíclicos. Requerem-se destes componentes, elevada resistência mecânica, alta resistência ao desgaste, tenacidade à fratura e resistência à fadiga, todas características primordiais.

A resistência à fadiga das molas está intimamente relacionada às propriedades das inclusões. Inclusões menores e deformáveis são menos prejudiciais porque podem reduzir a possibilidade de iniciação de trincas de fadiga e sua propagação durante a vida em serviço das molas.

Assim, as simulações do comportamento de variáveis do processo operacional, a partir da termodinâmica computacional, para avaliar a influência sobre as características das inclusões, bem como a experimentação industrial para validar aquela de maior significância, CaO/SiO<sub>2</sub> da escória de panela, possibilitou avaliar o comportamento da quantidade, tamanho e composição química das inclusões quando ocorreu o aumento em 0,50 desta relação. Os resultados sugerem que há uma relação CaO/SiO<sub>2</sub> acima da unitária, que pode maximizar os resultados da limpidez do aço, mantendo as inclusões deformáveis.

As simulações das fases formadas mediante resfriamento, a partir da termodinâmica computacional, e a avaliação em amostras de fio-máquina, mediante a variação do teor de enxofre no aço, demonstraram que o teor de enxofre inferior a 50ppm resulta em um aço com inclusões de menor tamanho e em menor quantidade, elevando o patamar de qualidade.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes laboratoriais e simulações para avaliar a taxa de dissolução de inclusões em escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, variando a relação CaO/SiO<sub>2</sub> entre 0,1 e 2,5 e MgO entre 5% e 20% (% em massa), correlacionando com a molhabilidade e viscosidade das escórias;
- Realizar testes industriais para avaliar o efeito conjunto da adição de até 15% de CaF<sub>2</sub> (% em massa) na escória e aumento da relação CaO/SiO<sub>2</sub>. De acordo com testes laboratoriais de Taira *et al.* (1993), a adição de CaF<sub>2</sub> pode aumentar a taxa de dissolução de inclusões em escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO em até seis vezes;
- Realizar testes industriais com variação da composição da escória sob proteção de atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio) ou até mesmo vácuo, durante o tratamento de refino secundário no forno panela e comparar os resultados do perfil inclusionário com os do cenário base e com incremento da relação CaO/SiO<sub>2</sub> da escória de panela;
- Avaliar através de simulação em *software* de termodinâmica computacional e testes industriais, a influência de uma microadição intencional de alumínio em um aço desoxidado ao Si-Mn, isto é, o quanto influenciará esta microadição na desoxidação do aço, para viabilizar inclusões menores e em menor quantidade e qual o nível de inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seriam formadas;
- Investigar o efeito de diferentes fontes de escórias sintéticas sobre as características das inclusões (escória de alto-forno, wollastonita, olivinas);

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINSON, H.V., SHI, G.; Characterization of inclusions in clean steels: a Review including the statistics of extremes methods; *Progress in Materials Science* 48 (2003) 457–520; Department of Engineering Materials, University of Sheffield, Mappin Street, Sheffield, UK.

BARTOSIAKI BG, Pereira JAM, Bielefeldt WV, Vilela ACF. Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel. *J Mater Res Technol* 2015; 4(3): 235–40. (2015).

CAI Xiaofeng, Yanping Bao, Lu Lin, and Chao Gu. Effect of Al Content on the Evolution of Non-Metallic Inclusions in Si–Mn Deoxidized Steel. *steel research int.* 86, No. 9999, (2015).

CASUCCIO, Gary (RJ Lee Group), Michael Potter (RJ Lee Group) Fred Schiverer (RJ Lee Group) Dr Richard J Fruehan (Carnegie Mellon University), Dr. Scott Story (US Steel). Automated Steel Cleanliness Analysis Tool (ASCAT). UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY (DOE). (2005).

CHO, W.D, Fan P. Diffusional dissolution of alumina in various steelmaking slags. *ISIJ International* v 44, p. 229–234. (2004).

CHOI, J.Y, Lee HG. Wetting of solid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with molten CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *ISIJ International* V. 43, p. 1348–1355. (2003).

CHOUHARY, S. K. Influence of modified casting practice on steel cleanliness. *ISIJ International*, v. 51, p. 557–565, 2011. (2011).

CICUTTI C, Capurro C. Steel cleanliness evaluation techniques review. Application to different industrial cases. In: 21a Conferencia del Acero IAS. (2016).

COSTA E SILVA, André Luiz de Vasconcelos. Non-metallic inclusions in steels - origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*. (2018).

HERAUS ELECTRO NITE. Folder do fabricante.

HOLAPPA, L.E.K.; and HELLE, A.S. Inclusion Control in High-Performance Steels. *Journal of Materials Processing Technology* 53 (1995), pp. 177-186. Helsinki University of Technology, Laboratory of Metallurgy, Finland.

OICA - <http://www.oica.net/category/production-statistics/2018-statistics/>

HU, Y. and W. Q. Chen. Effect of Deoxidation Process on Inclusion and Fatigue Performance of Spring Steel for Automobile Suspension. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International (2018).

HU, Y. and W. Q. Chen. Effect of refining slag composition on cleanness and fatigue life of 60Si2MnA spring steel. *Ironmaking and Steelmaking*. (2016).

HUA ZHANG, Cheng Song Liu, Qiang Lin, Bao Wang, Xiaoqin Liu. Formation of plastic inclusions in U71MnK High-speed heavy-rail steel refined by CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Slag. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. November (2018).

HUA ZHANG, Cheng Song Liu, Qiang Lin, Bao Wang, Xiaoqin Liu. Formation of plastic inclusions in U71MnK High-speed heavy-rail steel refined by CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Slag. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. November (2018).

JIANG, Min and Xinhua WANG, Bin CHEN and Wanjun WANG. 2010. Laboratory Study on Evolution Mechanisms of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloyed Steel Refined by High Basicity Slag. *ISIJ International*, Vol. 50 (2010), No. 1, pp. 95–104.

JUNIOR, J. A. S.; Vieira E.A.; Grillo, F. F.; Oliveira, J. R. The influence of tundish heating and purging on inclusion formation. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 68(3), 301-305, jul. sep. (2015)

KANG, Youn-Bae and Hae-Geon, LEE. Inclusions Chemistry for Mn-Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations. *ISIJ International*, Vol. 44, No. 6. (2004), pp. pp. 1006–1015.

KAUSHIK, P., M. Lowry, H. Yin and H. Piolet. Inclusion characterisation for clean steelmaking and quality control. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 39, No. 4. (2012).



KOBAYASHI, Saburo. Thermodynamic Fundamentals for Alumina-content Control of oxide inclusions in Si-Mn deoxidation of molten steel. *ISIJ International*, Vol. 39, Issue 7. (1999), pp. 664-670.

LEE, SH, Tse C, Yi KW, Misra P, Chevrier V, Orrling C, *et al.* Separation and dissolution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions at slag/metal interfaces. *J Non-Cryst Solids* 2001; 282:41–8.

LEE, Youn-Bae KANG and Hae-Geon. Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations. *ISIJ International*, Vol. 44 (2004), No. 6, pp. 1006–1015.

LINO, R. E.; Marins, A. M. F.; Marchi, L.; Neto, J. G.C. Influence of the chemical composition on steel casting performance. *Journal of Materials research and technology*. (2017)

MANDAL G. K.; Ashok Kamaraj; M. M. Humane; R. K. Minj; S. K. Das; R. B. V. Ramana; T. Venugopalan. Development of Speciality Grade Wire by Controlling the Inclusions in High-Carbon Steel Using Synthetic Slag Treatment. *The Indian Institute of Metals - IIM* (2018).

MARINS, A. M. F. Modelagem física e computacional do fluxo de aço em panela com agitação por gás inerte, com ênfase na separação de inclusões. Dissertação (Mestrado). Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT. Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

MICHELIC, Susanne & Goriupp, Jürgen & Feichtinger, Stefan & Kang, Youn-Bae & Bernhard, Christian & Schenk, Johannes. Study on Oxide Inclusion Dissolution in Secondary Steelmaking Slags using High Temperature Confocal Scanning Laser Microscopy. *Steel Research International* 87 No. 1. pp. 57-67. (2016).

MURAKAMI Y, Toriyama T, Coudert EM. Instructions for a new method of inclusion rating and correlations with the fatigue limit. *J Test Eval* (1994); 22(4):318–26.

MURAKAMI Y. Book *Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions* (Second Edition). Chennai, Índia. Elsevier, 2019.

PAEK, Min-Kyu, Jung-Mock JANG, Hee-Jun KANG and Jong-Jin PAK. Reassessment of  $AlN(s)=Al+N$  Equilibration in Liquid Iron. ISIJ International, Vol. 53 (2013), No. 3, pp. 535–537.

PARK, SEOK JUN and PARK, JOO HYUN. Effect of slag composition on the concentration of  $Al_2O_3$  in the inclusions in Si-Mn-killed steel. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. (2014).

REIS, B.H.; BIELEFELDT, W.V., VILELA, A.C.F. Absorption of non-metallic inclusions by steelmaking slags—a review. Journal of Materials Research and Technology. Volume 3, Issue 2, April–June 2014, Pages 179-185.

SASAI, Katsuhiko and MIZUKAMI, Yoshimasa. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Tundish. ISIJ International, Vol. 40, n°1. (2000), pp. 40-47.

SHA, Zongze Huang, Zan Yao, Xiaodong Ma, Geoff Wang, Zhouhua Jiang, Jin Zou and Baojun Zhao. 2017. Formation Mechanisms of Inclusions in Spring Steels. The Minerals, Metals & Materials Society. (2017).

SHANNON, G.N.; Y WANG, S VANTILT, B. COLETTI, B. BLANPAIN and S. SRIDHAR, Observations of behavior of oxide inclusions at molten slag/steel interfaces, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. (2004).

SHIWAKU, K., YAMADA, Y., KOARAI, J., KAWAGUCHI, Y. Improvement of Fatigue Life of Valve Spring Wire by Reducing Non-Metallic Inclusions, 850364, Kobe Society of Automotive Engineers, Inc., (1986), Kobe Steel Ltd. Kobe, Japan.

SUITO, Hideaki and INOUE, Ryo. Thermodynamic on Control of Inclusions Composition in Ultra clean Steels. ISIJ International, Vol. 36 (1996), No. 5, pp. 528-536.

TAIRA S, Nakashima K, Mori K. Kinetic behavior of dissolution of sintered alumina into  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  slags. ISIJ International. V 33. P.116–123. (1993)

TOMIOKA Kanehiro, OGAWA and Hiroshi MATSUMOTO. Thermodynamics of reaction between Trace Amount of Al and Inclusion in Mn-Si Killed Steel. ISIJ International, Vol. 36. (1996), pp. S101-S104.

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, pag. 3 -13.

VALDEZ, M.; SHANNON, George S.; SHIDRAR, S. The Ability of slags to absorb solid oxide inclusions, ISIJ International, Vol. 46; No. 3, pp. 450–457. (2006).

VERMA, P. C. PISTORIUS, R. J. FRUEHAN, M. POTTER, M. LIND, and SCOTT R. STORY. Transient Inclusion Evolution During Modification of Alumina Inclusions by Calcium in Liquid Steel. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International (2011).

WANG, Yong., TANG, H., WU, T., WU, G., and LI, J. Effect of Acid-Soluble Aluminum on the Evolution of Non-metallic Inclusions in Spring Steel. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*. (2017).

XIAOFEI He, Jingtao, Shuhao Chen, Xinhua Wang, Min Jiang. Research on transformation mechanism of oxide inclusion in Tire Cord Steel. The Indian institute of Metals – IIM 2014. Vol. 67 (6) pp 919-926. (2014).

YANG H. L., Jian Song YE, Xiao Liang WU, Yong Sheng PENG, Yi FANG and Xin Bing ZHAO. Optimum Composition of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Slag for Spring Steel Deoxidized by Si and Mn in Production. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*. (2016).

YANG H. L., Jian Song YE, Xiao Liang WU, Yong Sheng PENG, Yi FANG and Xin Bing ZHAO. Effect of top slag with low basicity on transformation control of inclusions, in spring steel deoxidized by Si and Mn. ISIJ International. Vol. 56 (2016), No. 1, pp. 108–115.

ZHANG Lifeng, Brian G.THOMAS, Xinhua WANG, Kaike CAI. Evaluation and control of steel cleanliness – review. 85th Steelmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, Warrendale, PA, (2002) pp. 431-452.

ZHANG, Lifeng and Brian G.THOMAS. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. ISIJ International, Vol. 43 (2003), No. 3, pp. 271–291.

ZHU Jingtao, Jingshe Li, Aimin Cheng , Liyuan Sun and Xiaoming Ding. Cleanliness Evaluation for 55SiMnMo Steels Produced by EAF→LF→VD→Billet Casting Process. Advanced Materials Research Vols. 535-537 pp 611-614. (2012).