



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

THIAGO CÉSAR SOUZA GUEDES

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS INCLUSÕES NÃO METÁLICAS DE
UM AÇO PERITÉTICO DURANTE AS ETAPAS FINAIS DE REFINO**

FORTALEZA

2017

THIAGO CÉSAR SOUZA GUEDES

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS INCLUSÕES NÃO METÁLICAS DE UM
AÇO PERITÉTICO DURANTE AS ETAPAS FINAIS DE REFINO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G959a Guedes, Thiago César Souza.

Avaliação do comportamento das inclusões não metálicas de um aço peritético durante as etapas finais de refino / Thiago César Souza Guedes. – 2017.
70 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de.

1. Forno Panela. 2. Inclusões. 3. Distribuidor. I. Título.

CDD 669

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

G959a Guedes, Thiago César Souza.
AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS INCLUSÕES NÃO METÁLICAS DE UM AÇO
PERITÉTICO DURANTE AS ETAPAS FINAIS DE REFINO/ Thiago César Souza Guedes. – 2017.
69 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de
Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

1. Inclusões. 2. Forno Panela. 3. Distribuidor. I. Título.

CDD 669

THIAGO CÉSAR SOUZA GUEDES

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS INCLUSÕES NÃO METÁLICAS DE UM
AÇO PERITÉTICO DURANTE AS ETAPAS FINAIS DE REFINO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng. Dr. Luís Flávio Gaspar Herculano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng. Pablo Bruno Paiva Leão
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais e meu avô.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, nosso Pai Celeste, Grandioso, Senhor da Vida, aquele que nos guia pela grande jornada. Tenho gratidão eterna por minha existência, Fé e Amor que o Senhor sempre me atribuiu a sobrevivência com paciência e inteligência todos os dias de minha vida.

Ao meu grande avô César Guedes, que hoje não está mais entre nós, mas que foi meu grande mentor.

A minha vó paterna, que é minha mãe amada e que me criou com muito amor e sempre me deu todo o suporte para a vida.

Ao meu pai e minhas tias Lais e Mônica, porque a família é o principal pilar da vida.

A minha amada noiva e futura esposa Janaína, ao qual foi sempre meu apoio sentimental e sempre entendeu motivos de ausência.

Ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pelos ensinamentos e pela excelente orientação dentro e fora do laboratório

Ao Eng.º Dr.º Luís Flávio Gaspar Herculano por todos os ensinamentos, disponibilidade, amizade e momentos de descontração.

Ao Eng.º mestrando Pablo Bruno Paiva Leão, pela amizade e parceria na construção deste trabalho.

Aos meus amigos Elias Bruno e Tiago Policarpo, pela amizade desde a infância.

Aos meus amigos Aldery Júnior, Lívia Bezerra, Mariana Lira, e especialmente Alanylson Duarte, que hoje infelizmente não está entre nós, meus primeiros e eternos amigos de faculdade, pela amizade sincera e duradoura.

A todos os meus amigos da graduação do LACAM, especialmente Whescley de Abreu, Dyego Irineu, João Vitor, Igor Anjos, Soraia Castro, Lucas Coelho, Matheus Vieira e aos já graduados Mirela Castro, Caio David, Hana Coelho, Diego Dias e Arthur Araújo.

Aos todos os colegas do LACAM da pós-graduação, pelos ensinamentos, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas sobre os mais diversos assuntos.

A todos os meus colegas de curso que ao longo desses anos de graduação contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação.

“Recomece, se esforce, relembre o que foi bom, reconstrua cada sonho, redescubra algum dom, reaprenda quando errar... e se um dia lá na frente a vida der uma ré, recupere sua fé e recomece novamente.”

Bráulio Bessa

RESUMO

O presente trabalho baseia-se na caracterização de inclusões não-metálicas de um aço peritético nas etapas finais de refino. O controle dos tipos de inclusões é muito importante para se atingir propriedades como melhoramento da usinabilidade, boas propriedades mecânicas e ausência de trincas. A amostragem do aço ocorreu nas seguintes etapas do processo: início do forno panela, após ajuste final de composição química no forno panela, no distribuidor e na placa. As amostras de aços foram preparadas metalograficamente sem a necessidade de ataque superficial. Uma área de 25 mm² foi selecionada e analisada via microscópio eletrônico de varredura equipado com um detector EDS. Assim, se obteve as quantidades de inclusões por área analisada, as faixas de tamanhos das inclusões e as suas composições e, observando-as, pôde-se discutir a diferença de quantidade de inclusões entre as amostras analisadas. Foi realizada uma plotagem das mesmas em diagramas ternários, observando seus respectivos pontos de fusão e assim conhecer a quantidade e diversidade de inclusões sólidas e líquidas nas temperaturas de aciaria.

Palavras-chave: Inclusões. Forno Panela. Distribuidor.

ABSTRACT

The present work is based on the characterization of non-metallic inclusions of a peritectic steel in the final stages of refining. The control of the types of inclusions is very important to achieve properties such as improved machinability, good mechanical properties and absence of cracks. The steel sampling took place in the following stages of the process: beginning of the ladle furnace, after final adjustment of chemical composition in the ladle furnace, tundish and slab. The steel samples were prepared metallographically without the need for etching. An area of 25 mm² was selected and analyzed by scanning electron microscope equipped with an EDS detector. Thus, if the inclusion quantities were obtained by area analyzed, the size ranges of the inclusions and their compositions, in observing them, the difference in the amount of inclusions between the analyzed samples could be discussed. A plot them were done in ternary diagrams, observing their respective melting points and thus know the amount of solid and liquid inclusions at the steelmaking temperatures.

Keywords: Inclusions. Ladle Furnance. Tundish.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Detalhe da região de solidificação dos aços peritéticos no sistema Fe-C	19
Figura 2	– Diagrama de fase do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , apresentando as cinco principais composições de cálcio aluminato	26
Figura 3	– Diagrama de fase do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , apresentando as cinco principais composições de cálcio aluminato	27
Figura 4	– Diagrama de fases do sistema ternário Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	29
Figura 5	– Diagrama de fases do sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	30
Figura 6	– Aspecto da obstrução causada pela deposição de inclusões em tubo submerso utilizado em lingotamento contínuo	31
Figura 7	– Em [I], indicação de rompimento de veio por colamento. Em [II], variação da viscosidade devido à adsorção de alumina pela escória	32
Figura 8	– Ilustração do comportamento das inclusões antes e após laminação	33
Figura 9	– Energia livre para formação de vários óxidos	35
Figura 10	– Mecanismo de formação da camada de escória aderida à parede	36
Figura 11	– Processo de erosão de um revestimento refratário com alta alumina a partir de escória vitrificada durante o refino secundário (a), (b), (c) e (d)	36
Figura 12	– Fontes de inclusões na panela	38
Figura 13	– Diagrama binário Al ₂ O ₃ -CaO.	40
Figura 14	– Mecanismo da modificação de inclusões de alumina pela adição de Ca	41
Figura 15	– Representação esquemática mostrando a modificação das inclusões com a adição de cálcio	42
Figura 16	– Amostragem do aço durante a rota na aciaria	43
Figura 17	– Amostra de lollipop adquirida no distribuidor	44
Figura 18	– Quantificação das inclusões por cada amostra.....	46

Figura 19 – Classificação por intervalo de tamanhos de inclusões: (a) amostra LF1, (b) amostra LF2, (c) amostra CC, (d) amostra P1	47
Figura 20 – Inclusões de Al_2O_3 de formato irregular em amostra retirada antes e após a etapa do forno panela: (a) amostra LF1, (b) amostra LF2	48
Figura 21 – Inclusões de $MgO.Al_2O_3$ em amostra retiradas do distribuidor e da placa lingotada. (a) amostra CC, (b) amostra P1	49
Figura 22 – Inclusões de $CA-MgO.Al_2O_3$ em amostra retiradas do distribuidor e da placa lingotada. (a) amostra CC, (b) amostra P1	50
Figura 23 – Inclusão de $CA-(Ca,Mn)S$ na amostra P1	51
Figura 24 – Cluster de alumina encontrado na amostra LF2	51
Figura 25 – Quantificação individual de inclusões por tipo: (a) amostra LF1, (b) amostra LF2, (c) amostra CC, (d) amostra P1	53
Figura 26 – Mapa de composição de química uma inclusão de alumina (a) e (b)	54
Figura 27 – Mapa de composição de química uma inclusão de aluminato de cálcio com espinélio $MgO.Al_2O_3$ (a) e (b)	56
Figura 28 – Mapa de composição de química uma inclusão de aluminato de cálcio com espinélio de CaS (a) e (b)	57
Figura 29 – Diagrama ternário $Al_2O_3-MgO-CaO$ das inclusões aluminato de cálcio com espinélio $MgO.Al_2O_3$ (a) e (b)	59
Figura 30 – Diagrama de $Al_2O_3-CaO-S$ das inclusões de aluminato de cálcio com espinélio de CaS (a) e (b)	60
Figura 31 – Diagrama $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ de inclusões de silicato na amostra LF1	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de inclusões por composição química (Para aluminatos de cálcio C = CaO e A= Al ₂ O ₃)	23
Tabela 2 – Nomeclatura das amostras analisadas	44
Tabela 3 – Composição química extraída por espectrômetro de emissão ótica para cada amostra	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FeO	Óxido de Ferro II
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro III
MnO	Óxido de Manganês
SiO ₂	Óxido de Silício
Al ₂ O ₃	Alumina
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo
TiO ₂	Dióxido de Titânio
MgO	Óxido de Magnésio
CaO	Óxido de Cálcio
MnS	Sulfeto de Manganês
CaS	Sulfeto de Cálcio
Lollipop	Amostra em formato de pirulito
Cut Off	Máquina de corte de amostras metálicas
Mesh	Unidade de medida do tamanho de partícula
KV	QuiloVolt
µm	Micrômetro
mm	Milímetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivo Específico	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Aços Peritéticos	18
3.1.1	<i>Reação Peritética</i>	19
3.2	Origem das Inclusões	20
3.2.1	<i>Classificação de inclusões quanto à origem</i>	21
3.2.2	<i>Classificações de inclusões quanto ao tamanho</i>	21
3.2.3	<i>Classificação de inclusões quanto à composição química</i>	22
3.3	Tipos de inclusões quanto à composição	24
3.3.1	<i>Óxidos</i>	24
3.3.2	<i>Aluminato de Cálcio</i>	25
3.3.3	<i>Espinélio</i>	26
3.3.4	<i>Silicatos</i>	27
3.3.5	<i>Sulfetos</i>	30
3.4	Inclusões e os problemas de lingotabilidade	31
3.4.1	<i>Efeitos de inclusões nas propriedades dos aços</i>	32
3.5	Principais origens de inclusões	34
3.5.1	<i>Desoxidação do aço</i>	34
3.5.2	<i>Reação entre escória e refratário da panela</i>	35
3.5.3	<i>Reoxidação</i>	37
3.6	Mecanismos de remoção de inclusões	39
3.7	Tratamento com cálcio	39
4	METODOLOGIA	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Quanto a quantidade de inclusões	45
5.2	Quanto aos tipos e morfologias das inclusões	48
5.3	Quanto a análise química das inclusões	52
6	CONCLUSÃO	63

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
	REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

Para desenvolver aços cada vez mais nobres, a indústria sempre busca uma constante evolução do controle dos seus processos de fabricação. O mercado cada vez mais exige requisitos de qualidade e, muitas vezes, são difíceis de atingir no processo industrial. O melhoramento da usinabilidade, elevada limpidez microestrutural, boas propriedades mecânicas e ausência de trincas são fatores indispensáveis na qualidade dos aços.

O controle dos tipos de inclusões é muito importante para se atingir de tais propriedades. Inclusões é nome dado as micropartículas não metálicas presentes no aço. Dependendo das características de tais inclusões, podem até ser benéficas ao aço, como o enxofre, que tanto forma inclusões de sulfetos que propiciam a lubrificação de ferramentas de usinagem quanto forma inclusões de sulfetos que prejudicam as propriedades do aço produzido. A alumina e outros compostos também formam inclusões que podem ser sólidas na temperatura de lingotamento do aço e que podem aderir à válvula refratária do distribuidor ou da panela, bloqueando o fluxo de aço e causando transtornos operacionais.

As inclusões podem ser originadas basicamente a partir das seguintes fontes: desoxidação do aço, escórias, refratários, aquecimento químico e reoxidação do aço. Os aços possuem, em solução sólida, vários elementos não metálicos, como oxigênio, enxofre e nitrogênio. Assim, estes podem formar produtos de baixo ponto de fusão, que podem ocasionar problemas como trincas a quente durante a laminação. Logo, torna-se importante a redução máxima destes elementos com o auxílio de elementos desoxidantes, porém uma parcela ficará retida no aço na forma de inclusões com alto ponto de fusão [1].

A escória é um dos principais meios para remover inclusões, onde o mecanismo baseia-se nas etapas de flotação, separação e dissolução. A eficiência de remoção através da interação inclusão/escória dependerá das propriedades físico-químicas das mesmas [2]. O tratamento com cálcio é um mecanismo bastante empregado nas siderúrgicas com o intuito de transformar inclusões de alumina sólida em cálcio aluminatos líquidos, beneficiando a lingotabilidade do processo [3].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Analisar e comparar a morfologia, a composição química, o tamanho e a quantidade de inclusões em amostras de aço peritético, utilizando MEV equipado com EDS.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a evolução da composição química e morfologia das inclusões ao longo do processo de refino do aço.

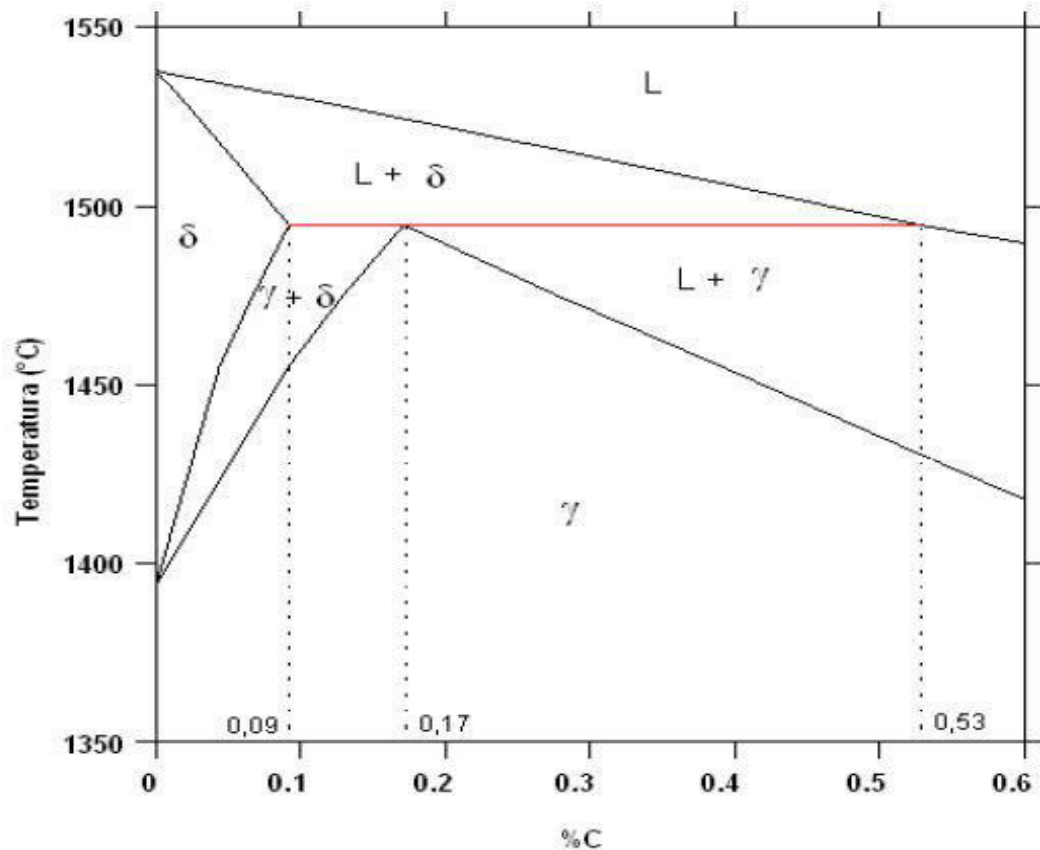
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para alcançar a composição química requerida para se obter boas propriedades mecânicas, adições de desoxidantes e elementos de liga são realizadas no estágio de refino do aço. É uma etapa crítica no processo, visto que nela é que se dá o cenário para o controle das reações dependentes do tempo e temperatura de precipitação de compostos não metálicos, conhecidos como inclusões, nos seguintes momentos: aço líquido, aço em solidificação, trabalho termomecânico e tratamento térmico. A manipulação destas reações de precipitação no estado líquido e sólido permite o controle das propriedades mecânicas e do comportamento do aço durante sua fabricação e no ambiente de serviço [4].

3.1 Aços Peritéticos

Os aços com teor de carbono entre 0,09% e 0,53%, denominados peritéticos, com solidificação que ocorre em 1493°C e se caracteriza pela reação da ferrita delta com o líquido gerando austenita. Pode-se dividir este grupo em 2 outros subgrupos em função do tipo de estrutura resultante da reação peritética. O primeiro subgrupo, hipoperitéticos, abrange os aços teores de carbono entre 0,09 e 0,17%. Para esta composição, a estrutura resultante da reação peritética é ferrita delta (δ -Fe) e austenita (γ). No segundo subgrupo onde hiperperitéticos são considerados os aços com teor de carbono acima de 0,17% onde após a reação peritética, estes apresentam ainda, fase líquida e austenita.

Figura 1 - Detalhe da região de solidificação dos aços peritéticos no sistema Fe-C



Fonte: [5]

3.1.1 Reação Peritética

Os aços com comportamento peritético têm forte tendência à contração devido à diferença de densidade entre a ferrita delta e a austenita. Em geral, apresentam máxima contração após a solidificação, gerando na peça solidificada a formação de uma superfície rugosa ou com depressão.

A reação peritética é a reação na qual um líquido mais uma fase sólida primária se transformam em uma fase sólida secundária. De forma geral a fase secundária cresce perifericamente sobre a fase primária. Este é o fato pelo qual a reação leva o nome de peritética [5]. Esta reação ocorre de forma rápida, sendo governada pela difusão através da fase líquida.

A reação peritética processa-se em dois estágios, onde no primeiro existe uma rápida transformação da ferrita delta (δ -Fe) e líquido para austenita (γ -Fe) no ponto peritético. No segundo estágio ocorre o crescimento da austenita, que segue até uma completa

aniquilação da ferrita delta e supõe-se que este processo seja bastante lento [6].

A reação peritética ocorre em torno de 1493°C, sendo fortemente afetada pela taxa de resfriamento, devido à rápida difusão do carbono. Foi mostrado experimentalmente, por meio de solidificação direcional e observações microestruturais, que a temperatura da reação peritética diminui com o aumento da taxa de resfriamento. A uma taxa de resfriamento muito alta, a transformação peritética ocorre muito rapidamente [5]. Na solidificação dos aços peritéticos, durante o crescimento da ferrita- δ , o metal líquido adjacente fica enriquecido com carbono devido à baixa solubilidade de carbono na fase ferrita- δ . Uma vez que a concentração de carbono na austenita- γ ($\approx 0,17$ % em peso) nesta temperatura é mais alta que a concentração na ferrita- δ ($\approx 0,09$ % em peso), mas menor que a concentração no líquido (0,53 % em peso), a austenita- γ cresce mais rapidamente onde o metal líquido e a fase ferrita- δ estão em contato direto. Deste modo, a austenita- γ cresce em torno do ferrita- δ , com consumo simultâneo de ambos, a ferrita- δ e o líquido [7].

3.2 Origem das Inclusões

Inclusões apresentam-se geralmente na forma de simples nitretos, sulfetos e óxidos, como por exemplo; FeO, Fe₂O₃, MnO, SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ e seus complexos [8].

As características de inclusões como o tipo, o tamanho e a composição podem mudar durante as etapas do processo de fabricação. A formação das inclusões em aços é bastante sensível quanto às mudanças em diferentes etapas da produção. São parâmetros importantes na aciaria que influenciam a formação das inclusões: tempo de agitação, composição dos refratários, prática de desoxidação, composição das ligas desoxidantes, detalhes do vazamento da corrida e operações de refino [9].

Sabe-se que não é viável a partir da relação custo/benefício, produzir aços totalmente livres de inclusões, apesar do conhecimento dos efeitos maléficos que as mesmas causam no material. O nível de inclusões será consequência direta do processo utilizado, dos tratamentos aplicados e da qualidade da matéria-prima utilizada [10].

Assim, dependendo das exigências dos clientes, o grau de limpeza do aço é definido através das propriedades requeridas e, portanto, para cada aplicação impõe-se diferentes requerimentos de aceitabilidade para inclusões, como distribuição, morfologia, densidade, limitações de composição química e principalmente tamanho, pois problemas de falhas podem ser causadas por uma única inclusão considerada grande.

3.2.1 Classificação de inclusões quanto à origem

As inclusões podem ter diversas origens diante do processo de fabricação, como a desoxidação, a reoxidação, a reação aço-escória, o aquecimento químico e as reações escória-refratário [11]. Porém, de maneira geral inclusões podem ser classificadas em dois tipos quanto a sua formação:

- **Endógenas:** São originadas a partir do processo de tratamento do metal líquido. Portanto, incluem óxidos, nitretos e sulfetos resultantes de reações químicas estabelecidas no aço líquido. Tais inclusões são geralmente pequenas e requerem aumento microscópico para sua identificação. Em geral, estão distribuídas uniformemente no interior do material [8].
- **Exógenas:** Têm sua origem ligada a fatores externos ao metal líquido, como partículas de escória, materiais do molde, refratários, contato com a atmosfera, etc. Estas são capturadas durante a fabricação do aço líquido e permanecem na matriz do mesmo após sua solidificação. Na maioria dos casos, esta classe apresenta características macroscópicas, podendo ser vistas a olho nu, além disso, não estão dispersas homogeneamente na matriz do material, sendo necessárias técnicas especiais para detecção, como o ultrassom [8].

3.2.2 Classificações de inclusões quanto ao tamanho

A classificação quanto ao tamanho, baseia-se em definir se a partícula não-metálica será uma microinclusão ou macroinclusão. De modo geral, a determinação para o tamanho das inclusões não são estabelecida como regra, pois é delimitada pela atribuição da aplicação do aço. Assim, temos que inclusões dentro dos limites pré-definidos para uma aplicação estipulada são consideradas microinclusões e caso estejam fora do limite serão interpretadas como macroinclusões. Dessa forma, sabendo que microinclusões são devidamente permitidas, estas podem ter efeito benéfico, como contribuir para o controle do crescimento de grãos, gerando ganhos em propriedades mecânicas, como o limite de escoamento e a dureza do aço. Ademais, ainda podem atuar como ponto de nucleação para precipitação de inclusões de carbonetos, sulfetos e nitretos, contribuindo também para obtenção de uma morfologia mais apropriada [12].

Alguns autores especificaram o tamanho de inclusões para cada classificação, como também para cada aplicação. Inclusões podem ser divididas em três classes, quanto ao

tamanho. As submicroscópicas possuem diâmetros inferiores a 1 μm e por conta de dificuldades experimentais, sua influência nas propriedades do aço não é completamente entendida. As microscópicas com diâmetros entre 1 a 100 μm possuem significativo efeito nas propriedades mecânicas do aço. Por fim, as macroscópicas ou macroinclusões com diâmetros superiores a 100 μm , que são as mais prejudiciais ao produto acabado [13].

3.2.3 Classificação de inclusões quanto à composição química

Podemos ainda classificar inclusões em função da sua composição química, dessa forma temos três grupos: óxidos, sulfetos e nitretos ou carbonitretos [11].

Dentre os óxidos podemos encontrar a alumina, a sílica, os aluminatos, os silicatos e os espinélios. Além destes, existem também óxidos de ferro, óxidos de manganês e óxidos mistos. Em aços acalmados ao alumínio e processados ao lingotamento contínuo, a alumina (Al_2O_3) é um dos principais problemas de fabricação. Caso a mesma esteja sólida nas temperaturas de lingotamento, podem-se acumular nas válvulas submersas provocando obstruções [14]. Após a laminação, a alumina fica na forma de aglomerados de pequenas partículas que prejudicam as etapas de estampagem do produto, causando fragilidade nas regiões onde estas inclusões estão alojadas [15].

Sulfetos são encontrados principalmente como sulfeto de manganês e sulfeto de cálcio. Geralmente, sulfeto de cálcio apresenta-se junto às inclusões globulares de aluminatos de cálcio, de alumina ou de óxido de cálcio. Também podem prejudicar o lingotamento pela obstrução de válvula submersa, efeito semelhante às inclusões de alumina [16].

Para os nitretos são encontrados compostos de acordo com os elementos de liga do aço, como os nitretos de alumínio, de titânio ou de outros elementos [16].

Atualmente, devido aos grandes avanços de desfosforação, inclusões de fosfestos são raras em aços [17]. A tabela 1, apresenta uma classificação química de inclusões contidas em aços pela NUSPL et al (2004), que não engloba somente óxidos de ferro e fosfestos.

Tabela 1- Classificação de inclusões por composição química (Para aluminatos de cálcio C = CaO e A= Al₂O₃).

Classe	Tipo de Inclusão	Descrição
1	Al ₂ O ₃	Inclusão de Alumina
2	CA	Aluminato de cálcio
3	CA-CaS	Aluminato de cálcio com sulfeto de cálcio
4	CA-(Ca.Mn)S	Aluminato de cálcio com sulfeto de cálcio-manganês
5	MgO.Al ₂ O ₃	Espinélio de magnésio
6	MnO. Al ₂ O ₃	Espinélio de manganês (galaxita)
7	Mn-Silicato	Silicato de manganês
8	Al-Silicato	Silicato de alumínio
9	Mn-Al-Silicato	Silicato de manganês e alumínio
10	CaO-CaS	Óxido de cálcio ou óxido de cálcio com sulfeto de cálcio
11	(Mn,Fe)S	Sulfeto de manganês e ferro
12	TiS	Sulfeto de titânio
13	(Mn,Fe,Ti)S	Sulfeto de manganês-ferro-titânio
14	CaS	Sulfeto de cálcio
15	(Mn,Fe,Ca,Ti,Mg)S	Sulfeto de manganês-ferro-cálcio-titânio-magnésio
16	OS	Oxissulfeto (óxido endógeno com sulfeto)
17	OCN	Oxicarbonitreto
18	OCN-S	Oxicarbonitreto com sulfeto
19	CN	Carbonitreto
20	CN-S	Carbonitreto co sulfeto
21	Exógena+Na	Inclusão exógena contendo sódio
22	Exógena	Inclusão exógena
23	Desconhecida	Partícula não classificada

Fonte [18]

A causa do óxido de ferro não aparecer nesta classificação, ocorre devido a desconsideração do Fe durante a determinação da composição química das inclusões, isto ocorre para eliminar a influência da matriz durante a análise da composição química, normalizando as porcentagens em massa de todos os outros elementos identificados [14].

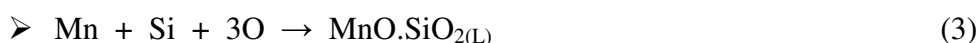
3.3 Tipos de inclusões quanto à composição

Serão discutidos os tipos mais importantes de inclusões verificados na produção dos aços que serão objeto de estudo deste trabalho.

3.3.1 Óxidos

Aços produzidos no lingotamento contínuo são acalmados com alumínio ou com alumínio-silício são, por exemplo, os aços de baixo teor de carbono ($C < 0,08\%$), que são empregados na construção de carros, eletrodomésticos, produtos revestidos para aplicações diversas [19]. O maior problema encontrado durante a produção desse tipo de aço na máquina de lingotamento é a presença de alumina (Al_2O_3), que forma as inclusões mais comuns e podem originar-se através de fontes como [20]:

- I. Na etapa de desoxidação, durante o vazamento da corrida e da transferência do aço líquido do conversor para a panela. Utilizam-se desoxidantes como alumínio, FeSiMn ou, ainda, FeMn [21], em que se destacam reações como:



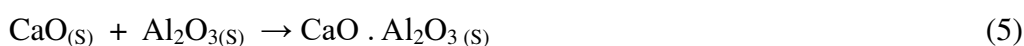
- II. Na reação de re-oxidação do aço, que ocorre devido à exposição do aço líquido à atmosfera, depois de já estar acalmado. A exposição causa aumento de oxigênio no banho, seja através de intensa agitação de aço na panela, ou através do não uso do sistema de proteção de válvula longa no vazamento da panela para o distribuidor, ou ainda, devido ao arraste de ar por entre as conexões do sistema válvula longa / tubo submerso [21,22].

3.3.2 Aluminato de Cálcio

Cálcio foi descoberto em 1808, quando Sir Davy isolou com sucesso esse elemento na forma pura; contudo, a sua utilização em escala industrial teve que esperar o desenvolvimento de Ca-Si, o que aconteceu em 1896 [23]. Ca-Si é usado em aciaria com as seguintes finalidades distintas [24]:

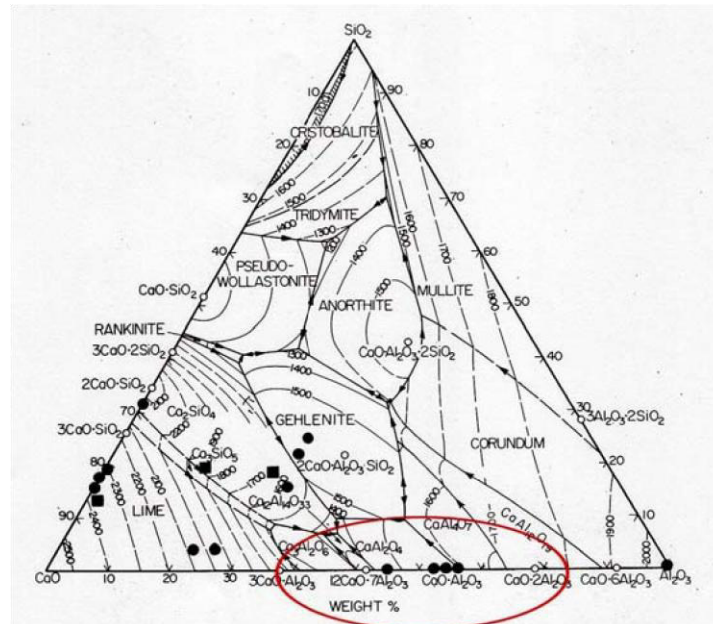
- Agir como elemento desoxidante e dessulfurante no processo de refino; o Controle da morfologia das inclusões de alumina geradas pelo processo de desoxidação do aço;
- Formação do eutético com baixo ponto de fusão, a fim de evitar deposição de alumina nas válvulas por onde escoo o aço, permitindo, assim, melhor lingotabilidade.

As reações que se desenvolvem devido à adição de Ca-Si no processo de refino são as seguintes:



A partir da reação (4), outras reações surgem dando origem a inclusões de cálcio aluminato, porém, com diferentes concentrações dos compostos, como pode ser observado na figura 2. Observam-se cinco composições diferentes de inclusões tendo duas principais origens que serão descritas conforme a seguir [20]:

Figura 2 - Diagrama de fase do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃, apresentando as cinco principais composições de cálcio aluminato



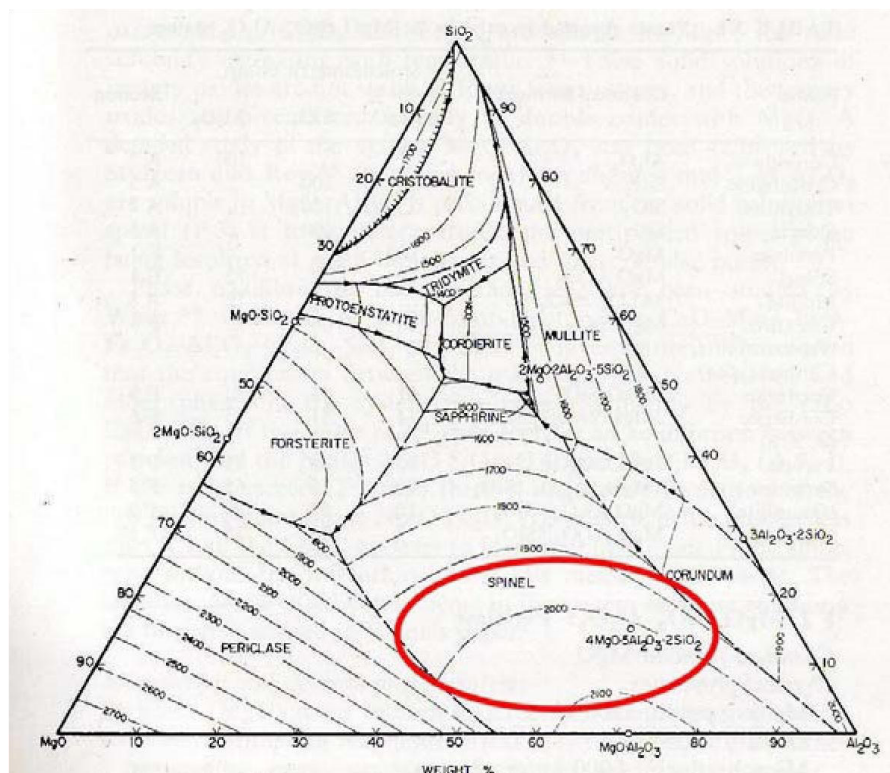
Fonte [24]

3.3.3 Espinélio

São as inclusões do sistema MgO-SiO₂-Al₂O₃. Destacam-se por representar as inclusões que se formam a partir da interação do banho metálico com os refratários, que são utilizados em aciaria no processo de produção, que se estende desde o refino primário até o lingotamento contínuo. Tijolos (sejam de conversor ou panela) e massas utilizadas em reparos, contêm em sua composição alguma quantidade de MgO, mesmo em refratários considerados neutros [26]. São inclusões complexas que usualmente envolvem o MgO e Al₂O₃, são sólidas e causam obstrução durante o lingotamento do aço [70].

A figura 3 apresenta o diagrama de fases com as principais composições apresentadas por este tipo de inclusão.

Figura 3 - Diagrama de fase do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃, apresentando as cinco principais composições de cálcio aluminato



Fonte[26]

As inclusões contendo MgO são caracterizadas como de origem exógena, tendo como principal fonte refratários de forno ou de panela e, no caso de lingotamento contínuo, de distribuidores e válvulas utilizadas (válvula longa e tubo submerso) para proteção e transporte do aço [26].

3.3.4 Silicatos

As inclusões contendo silicatos geralmente aparecem em aços desoxidados com FeSi, ou aços semi-acalmados desoxidados com Si/Mn, Si/Mn/Al, Si/Mn/Ca. As inclusões de silicatos englobam a sílica, os silicatos de manganês, os silicatos de cálcio, os silicatos de alumínio, os silicatos de alumínio-manganês, e os silicatos de cálcio. Os silicatos contendo manganês podem apresentar uma segunda fase composta de sulfeto de manganês, não miscível com a fase de silicatos.

A sílica (SiO₂) possui 3 transformações polimórficas com o aumento da temperatura: quartzo, tridimita, e cristobalita. Aumentando-se mais a temperatura tem-se a sílica fundida. Em cada uma das variações polimórficas muda-se o arranjo tridimensional dos

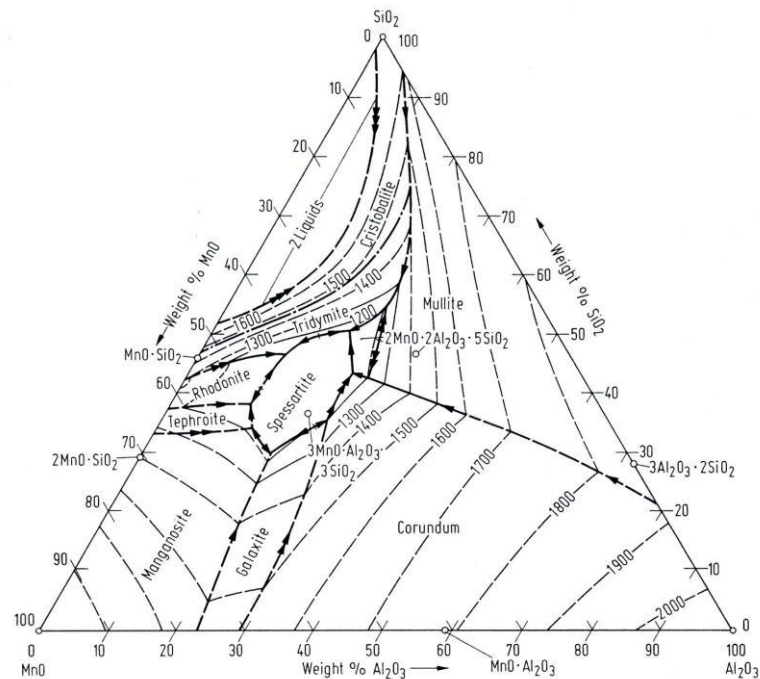
tetraedros de SiO_2 [26].

A cristobalita forma dendritas no interior de uma matriz de silicatos metálicos, já a tridimita só é estável se íons metálicos estiverem em solução sólida com ela. Quando se forma tridimita ou cristobalita, estas fases não se transformam facilmente em quartzo. E no caso de se encontrar inclusões de quartzo, há forte indício de origem exógena da inclusão, por exemplo, erosão de refratários de sílica [26].

Dentre os silicatos de alumínio, manganês e alumínio-manganês, a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) pode aparecer precipitada em uma matriz de alumina e sílica, mas é mais comum em inclusões exógenas. A rodonita (MnO.SiO_2) é uma fase comum em inclusões, aparecendo pura ou parcialmente vítrea. A espessartita ($3\text{MnO.Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$) aparece em inclusões apenas em aços laminados a quente e resfriados lentamente. E a Mn-anortita ($\text{MnO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) só aparece estabilizada com CaO, sendo que inclusões de anortita podem ter origem endógena a partir de um núcleo formado no forno ou da escória da panela [26]

Os silicatos de alumínio, manganês e alumínio-manganês podem ser vistos do diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ da Figura 4:

Figura 4 - Diagrama de fases do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$.

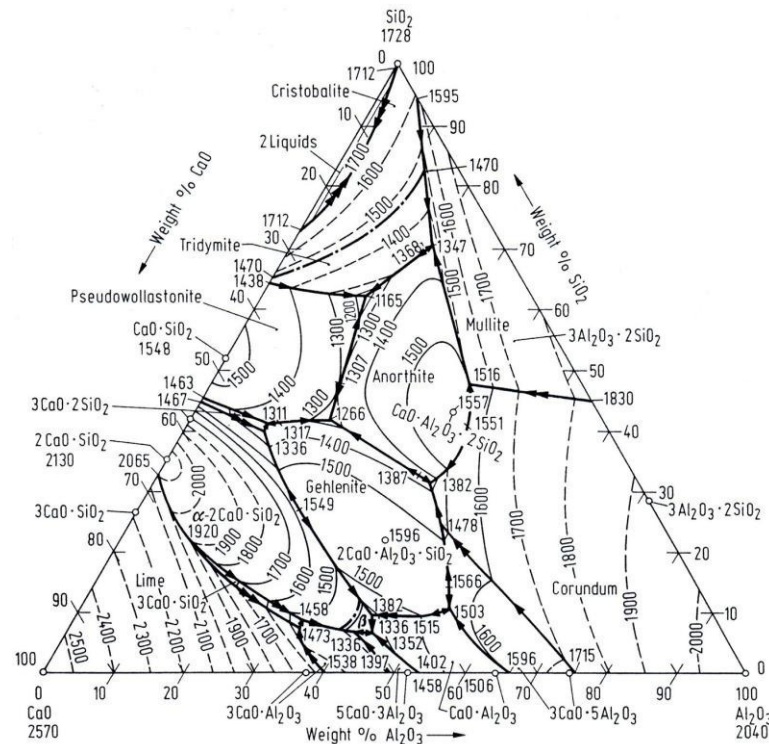


Fonte [27]

Os silicatos de cálcio possuem várias transformações polimórficas, e assim como para os aluminatos de cálcio, usa-se uma nomenclatura reduzida (C indicando CaO , e agora S indicando SiO_2). Existem os seguintes silicatos de cálcio: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (CS), $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), e o $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S).

Os silicatos de cálcio na aciaria surgem como resultado da modificação de inclusões de silicatos através do tratamento com cálcio, ou ainda da interação com a escória quando existe adição de cal.

Os silicatos de cálcio podem ser vistos no diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaOSiO}_2$ da Figura 5:

Figura 5 - Diagrama de fases do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$.

Fonte [27]

3.3.5 Sulfetos

São, em sua maioria, solúveis nos aços; porém, a solubilidade no aço sólido é muito baixa. Isso faz com que os precipitados tenham forma de sulfetos metálicos durante a solidificação e o modelo de precipitação é influenciado por forte tendência à segregação [26]. O mais importante sulfeto encontrado nos aços lingotados continuamente é o sulfeto de manganês (MnS), além deste são encontrados também o sulfeto de ferro, o sulfeto de cálcio e o sulfeto de titânio. O sulfeto de manganês pode apresentar-se sob três formas na composição dos aços [20], conforme segue:

1. Sulfeto de manganês tipo I: Sulfeto de Manganês esférico ocorre em aço com alto teor de oxigênio e é o menos deformável dos três.
2. Sulfeto de manganês tipo II: É encontrado em aços completamente acalmados; ao contrário do primeiro tipo, não possui uma forma definida, aparecendo, inclusive, com formato alongado na área mais central da placa. Este sulfeto é de baixa dureza quando comparado ao do tipo I.

3. Sulfeto de manganês tipo III: Sulfeto de manganês na forma facetada, interdendrítica, sólida em aço acalmado ao alumínio. Esta é considerada ser a mais plástica das inclusões de sulfetos de manganês.

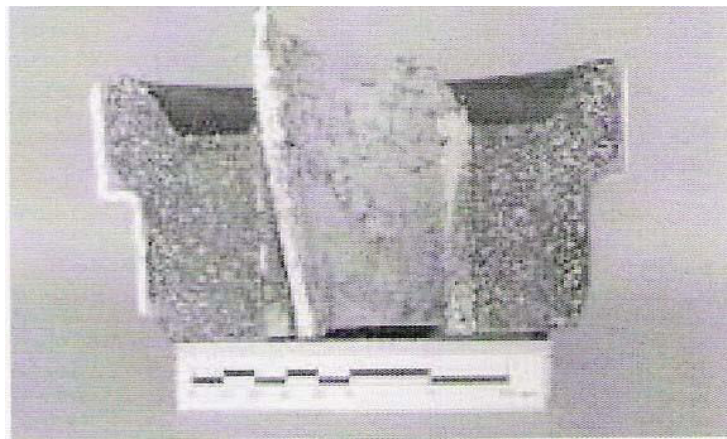
A principal reação que segue é a que dá origem ao sulfeto de manganês no aço [26]:



3.4 Inclusões e os problemas de lingotabilidade

O termo “lingotabilidade” pode ser definido como a capacidade do aço líquido de fluir livremente através da válvula da panela e do distribuidor. A ocorrência de obstrução está associada a depósitos de inclusões sólidas, sendo frequentes os depósitos de alumina como o apresentado na figura 6 [28]. Entre outras coisas, a utilização de cálcio (injetado em fio de Ca-Si) como forma de abrandar esse problema [29].

Figura 6 - Aspecto da obstrução causada pela deposição de inclusões em tubo submerso utilizado em lingotamento contínuo.

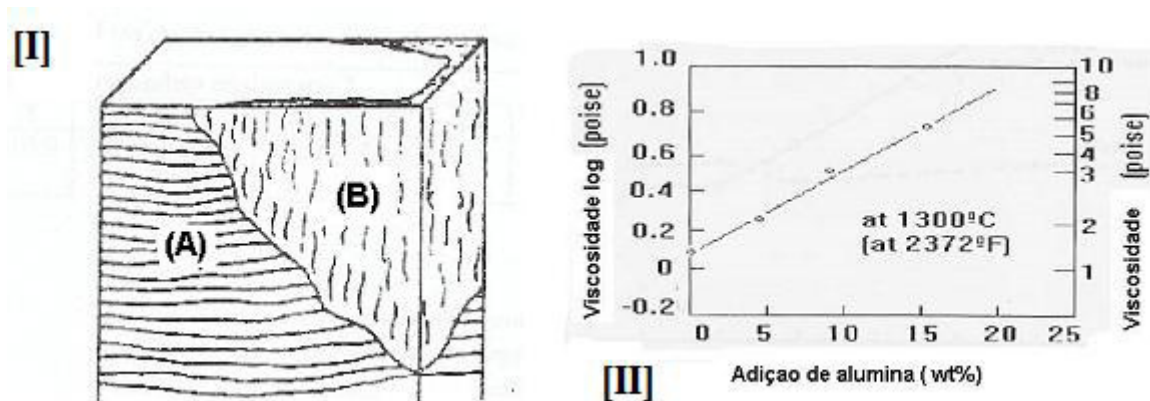


Fonte [30]

Outro aspecto da influência das inclusões sobre a lingotabilidade é a ocorrência de rompimento de veio. Esse rompimento faz com que haja vazamento do aço líquido para o

interior da máquina, interrompendo, assim, o processo produtivo. A alumina participa na formação de aglomerados (devido ao aumento da viscosidade da escória - figura 13 [II]), que são forçados para as faces estreitas do molde, bloqueando o fluxo de escória e, conseqüentemente, a lubrificação, fazendo com que haja o colamento da pele do veio nas paredes do molde [31], conforme mostrado na figura 7 [I]. Em (A) observam-se marcas de oscilação típicas de lingotamento contínuo e em (B) as marcas na posição vertical devido ao esforço de tração imposta à pele do veio [32].

Figura 7 - Em [I], indicação de rompimento de veio por colamento. Em [II], variação da viscosidade devido à adsorção de alumina pela escória.



Fonte [32,33]

3.4.1 Efeitos de inclusões nas propriedades dos aços

Inclusões possuem diferentes propriedades, caso comparadas com a matriz do aço, tal como plasticidade e coeficiente de expansão, resultando assim em diferentes tensões mecânicas e térmicas com relação à matriz do aço [16]. A influência das inclusões nas propriedades dos aços é dependente da morfologia, tamanho, composição química e distribuição, de acordo com a dureza e deformabilidade das mesmas [34]. Fratura dúctil, tenacidade, fadiga e usinabilidade são algumas das propriedades que são afetadas pela presença de inclusões [16, 34].

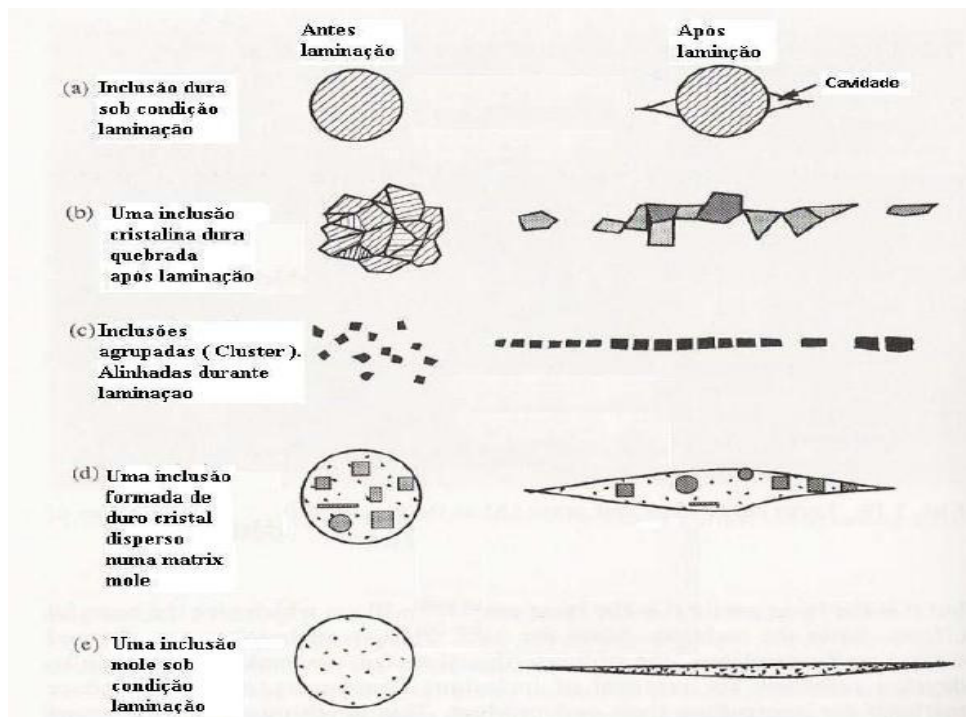
Assim, inclusões afetam a fratura dúctil através da nucleação de sítios para formação, crescimento e coalescimento de vazios, que propagam trincas [35]. Portanto, nestas regiões da matriz próximas as inclusões, na qual se encontram os vazios concentram-se os altos níveis de tensão e possivelmente uma decoesão [25]. Esta fratura dependerá do volume

das inclusões e de suas morfologias [34, 35].

Inclusões alongadas são prejudiciais a ductibilidade, devido ao seu comportamento anisotrópico e sua direção relativa a direção de trabalho. Assim, inclusões como MnS que são macias podem ser prejudiciais a resistência ao impacto e a fratura, pois possuem alta plasticidade. ((d) e (e) – figura 1) [36]. No entanto, sulfetos são importantes para estabelecer uma boa propriedade de usinabilidade, aumentando a vida útil das ferramentas de corte.

Para inclusões de óxidos como a alumina e cálcio aluminatos, que são concentradores de tensão, devido seu baixo coeficiente de expansão se comparado com a matriz do aço. Partículas duras e indeformáveis como silicatos globulares, cálcio aluminatos com alto teor de alumina e clusters de Al_2O_3 são ilustrados na figura 8 (respectivamente (a) e (b)) [37].

Figura 8 - Ilustração do comportamento das inclusões antes e após laminação.



Fonte: [38]

O efeito danoso às propriedades mecânicas do aço é elevado conforme a quantidade e tamanho das inclusões aumentam. Ademais, propriedades superficiais também são influenciadas, ocasionando uma baixa qualidade na aparência superficial, redução de aderência para recobrimentos, queda a resistência a corrosão e uma má polibilidade [34].

A nucleação de trincas induzidas por hidrogênio em um aço API dependerá da

morfologia e composição química das inclusões, por exemplo, os mesmos observaram que as trincas tem tendência de iniciar em inclusões com morfologia esférica e ricas em alumínio e silício, pois estas não possuem uma coesão com a matriz do aço, dessa forma, existem vazios [39]. Logo, o hidrogênio acumula-se nestas regiões e inicia-se a trinca. Enquanto que sulfetos de manganês alongados, possuem melhor resistência a este problema.

3.5 Principais origens de inclusões

3.5.1 Desoxidação do aço

O aço após vazamento do conversor possui um alto potencial de oxigênio. Por isso, tem-se a necessidade da adição de elementos desoxidantes, que possuem, pelo o oxigênio, uma afinidade bem maior que o ferro, dessa forma, estes elementos ajuda a diminuir o potencial de oxigênio, tornando o aço adequado para o processamento posterior. Caso o potencial de oxigênio não esteja adequado, a formação de inclusões não metálicas torna-se favorável.

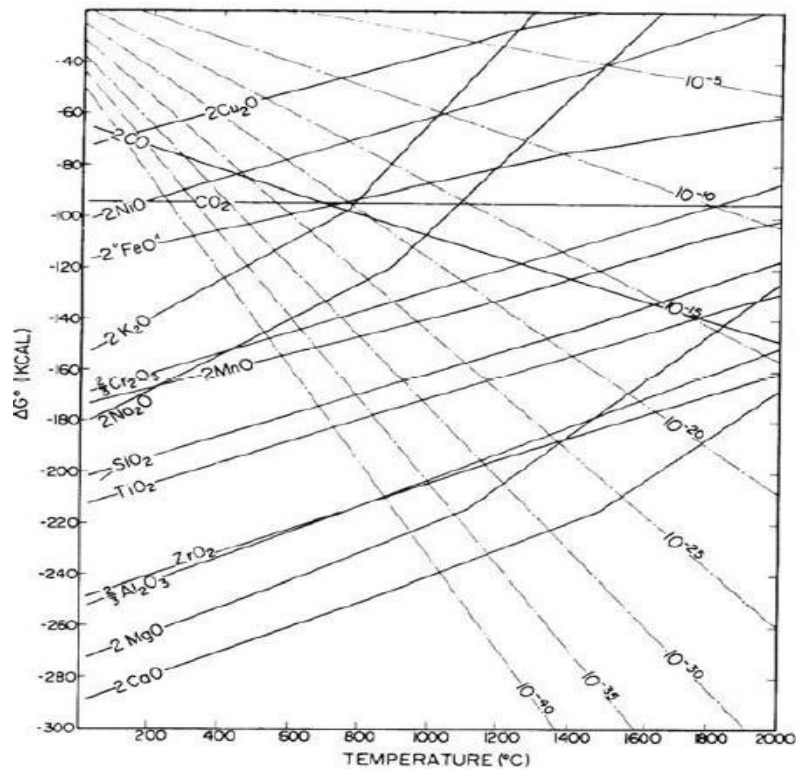
Uma desoxidação incorreta, ainda poderá deixar o material propício a defeitos durante o lingotamento, devido à baixa solubilidade do oxigênio no aço com o decréscimo da temperatura, gerando a formação de gases e conseqüentemente poros no produto lingotado.

Kiesling (1978) afirma que a desoxidação pode ser dividida em dois grupos:

- Desoxidação primária: Ocorre através das reações entre os elementos desoxidantes e o oxigênio dissolvido no aço. Produz inclusões endógenas primárias.
- Desoxidação secundária: acontece durante o decréscimo de temperatura, na qual a solubilidade do oxigênio cai, formando novos produtos de desoxidação. Produz inclusões endógenas secundárias.

Através da figura 9, podemos observar que os elementos que tem uma menor energia livre para a formação de óxidos que o FeO serão candidatos potenciais para serem utilizados como elementos desoxidantes. Torna-se importante considerar, que a atividade dos elementos em solução com o aço líquido, não é a mesma quando o elemento puro é considerado [40].

Figura 9 - Energia livre para formação de vários óxidos (As linha pontilhadas indicam uma mesma pressão de oxigênio em unidades de atmosfera).



Fonte: [41]

Manganês, silício e o alumínio, são os elementos mais utilizados como desoxidantes. O manganês é o desoxidante mais ineficaz entre os citados, em contrapartida, o alumínio é um dos mais ativos, tendo efeito menor apenas se comparado ao zircônio, que não é empregado devido à má relação custo/benefício.

3.5.2 Reação entre escória e refratário da panela

Durante a drenagem do aço a partir da panela, a escória de topo que sobrenada o aço entra em contato com as paredes refratárias da panela, dessa forma, uma fina camada de escória líquida adere às paredes refratárias. Esta camada irá penetrar nos poros do refratário tornando-se vítrea ocorrendo a sua solidificação durante o arrefecimento. Assim, origina-se uma fina camada de escória vítrea [42].

Dessa forma, quando uma nova corrida é vazada em uma panela neste estado, pode ocorrer a remoção parcial ou total desta zona de escória, contribuindo para a formação de inclusões não metálicas. A figura 10 ilustra o sistema de formação da escória vítrea [43].

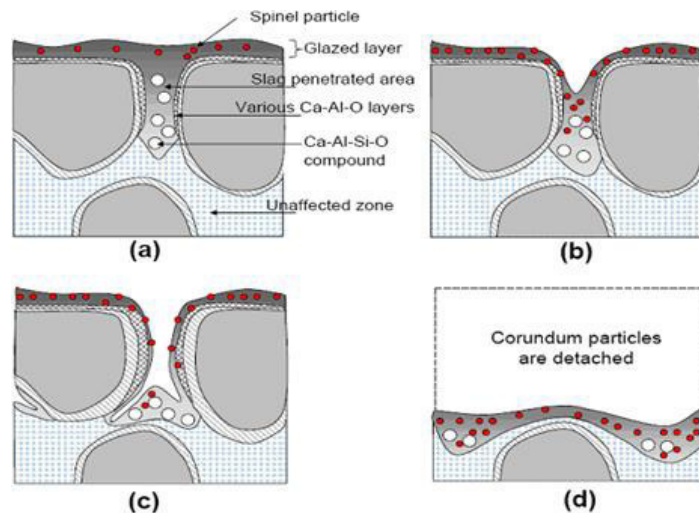
Figura 10 - Mecanismo de formação da camada de escória aderida à parede.



Fonte: [44]

Ainda na corrida seguinte, a película de escória funde novamente, penetra ainda mais nos refratários e reage com os componentes do revestimento [25]. Logo, durante o instante em que o refratário é submetido ao escoamento da escória aderida, a estrutura refrataria é quebrada, ocasionando a transferência de grãos refratários para o banho metálico. A figura 11 ilustra o mecanismo de aderência da escória vitria até a erosão do refratário [45, 46].

Figura 11 - Processo de erosão de um revestimento refratário com alta alumina a partir de escória vitrificada durante o refino secundário. (a) Formação da escória vitria, (b) Pitting formado pela escória vitria, (c) Severa erosão na interface das partículas de corundum e espinélio e (d) desprendimento da partícula de corundum da camada do revestimento.



Fonte: [47]

Este mecanismo já foi confirmado com a aplicação de marcadores de BaO na escória da panela. Assim, inclusões contendo em sua composição BaO foram encontradas em corridas posteriores [48]. O tempo de vida útil da panela também é um parâmetro importante na formação destas inclusões, pois quanto maior o tempo de uso, o trecho de escória aderida será bem mais espesso.

O contato entre a escória de topo e a escória vitrificada em temperaturas acima de 1538°C, causa a instabilidade do composto vitrificado [42]. Dessa forma, se estas condições forem alcançadas o produto desta reação dependerá da quantidade da escória vitrificada e de topo que estarão em contato. Em geral, esta reação poderá gerar quatro tipos de inclusões: Espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), solução de óxido líquido, espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) + líquido e espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) + $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [50].

Além disso, podem ser produzidas inclusões exógenas através da transferência de elementos da escória diretamente para o banho, por exemplo, durante a passagem de aço do conversor para a panela, causando a formação de inclusões de composição aproximada a escória, sendo estas geralmente esféricas. Estas, podem ainda atuar como sítios para nucleação heterogênea de novas inclusões [51].

As inclusões originadas a partir de escória tem composição próxima da mesma, tornando-se importante conhecer a origem e o estado da escória, pois sua composição é resultante das características da etapa do processo. Por exemplo, a escória do conversor, geralmente é rica em cálcio e possuem pouca alumina com residuais de TiO_2 e K_2O . Já escória das panelas, podem ser contaminadas pela deterioração dos refratários podendo ter um teor significativo de MgO e comumente são ricas em alumina [9].

3.5.3 Reoxidação

A reoxidação é causada pela diferença entre o potencial de oxigênio do aço líquido e seu ambiente [25]. Este fenômeno acarreta a oxidação de elementos reativos do banho formando inclusões exógenas, estas podem ser incorporadas ao banho e causar malefícios para a aplicação do material. [52, 53]. Geralmente, o grau de reoxidação é medido através da captura de nitrogênio pelo aço ou mais conhecido como *pick-up* de N_2 .

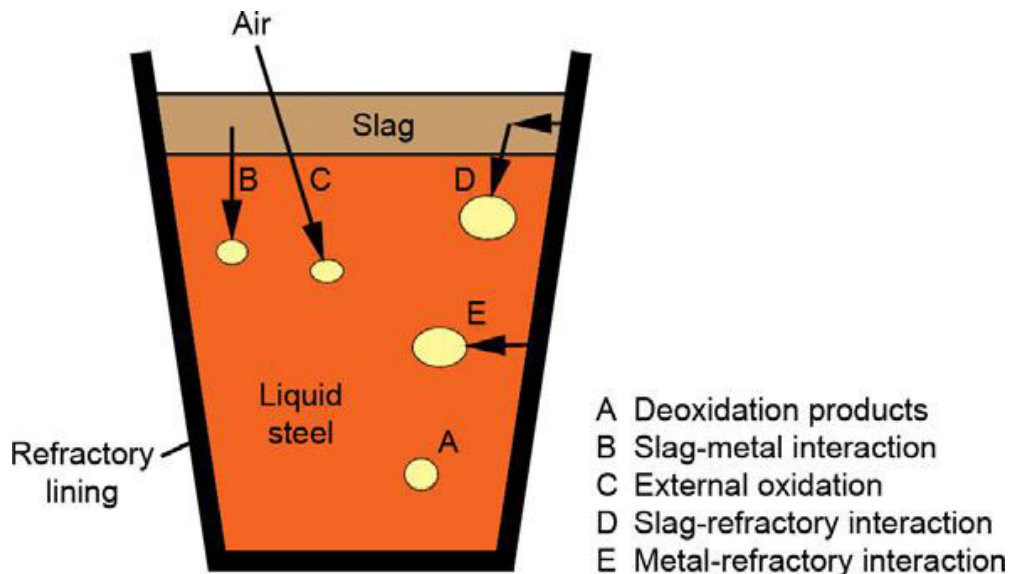
Em geral, as etapas para o processo de reoxidação são as seguintes [52]:

- 1- Transporte de oxigênio para o banho.
- 2- Transporte de massa no banho.
- 3- Precipitação de fase oxidada.

- 4- Crescimento do precipitado de oxido.
- 5- Aglomeração das inclusões menores, resultando em macro-inclusões.

Na etapa em que o aço permanece na panela, a reoxidação pode ocorrer também a partir das seguintes fontes de oxigênio: ar atmosférico, escória de panela, escória vitrificada, impurezas na adição de ligas e refratários. A figura 12 representa as maiores destas fontes [34, 51, 54, 55].

Figura 12 - Fontes de inclusões na panela.



Fonte: [55]

No distribuidor, os seguintes fatores poderão ser fontes de oxigênio para o aço líquido: Entradas de ar em aberturas de juntas ou rupturas feitas no distribuidor e/ou através dos tijolos refratários, exposição do aço líquido ao ar na entrada do distribuidor e na superfície do banho, pó de cobertura do distribuidor, escória residual do distribuidor, escória da panela e refratários do distribuidor [56].

Dessa forma, cuidados especiais são necessários ao longo da rota de produção, principalmente para que o aço desoxidado não entre em contato com o oxigênio da atmosfera, fazendo com que elementos reativos contido no aço formem novas inclusões [40].

Existem variados mecanismos aplicados para inibir a reoxidação, como: Injeção de argônio nas válvulas durante a transferência de aço da panela para o distribuidor e do distribuidor para o molde, injeção de argônio no distribuidor antes da abertura da panela, utilização de cobertura protetiva para o distribuidor, garantir a estanqueidade das peças refratárias e montagens, controle da intensidade de agitação para evitar a formação de olho na

escória, utilização de uma escória de alta viscosidade e tensão superficial para a panela e distribuidor, etc [17, 57].

3.6 Mecanismos de remoção de inclusões

Remoção de inclusões é a etapa mais importante do processo de desoxidação, pois não faria sentido desoxidar um aço, sem obter significativa remoção de oxigênio na forma de inclusões. Inclusões tendem a flotar naturalmente devido a diferença de densidade com o aço líquido. Tornam-se necessários meios para agitação do banho, com o intuito de promover a aceleração da flotação.

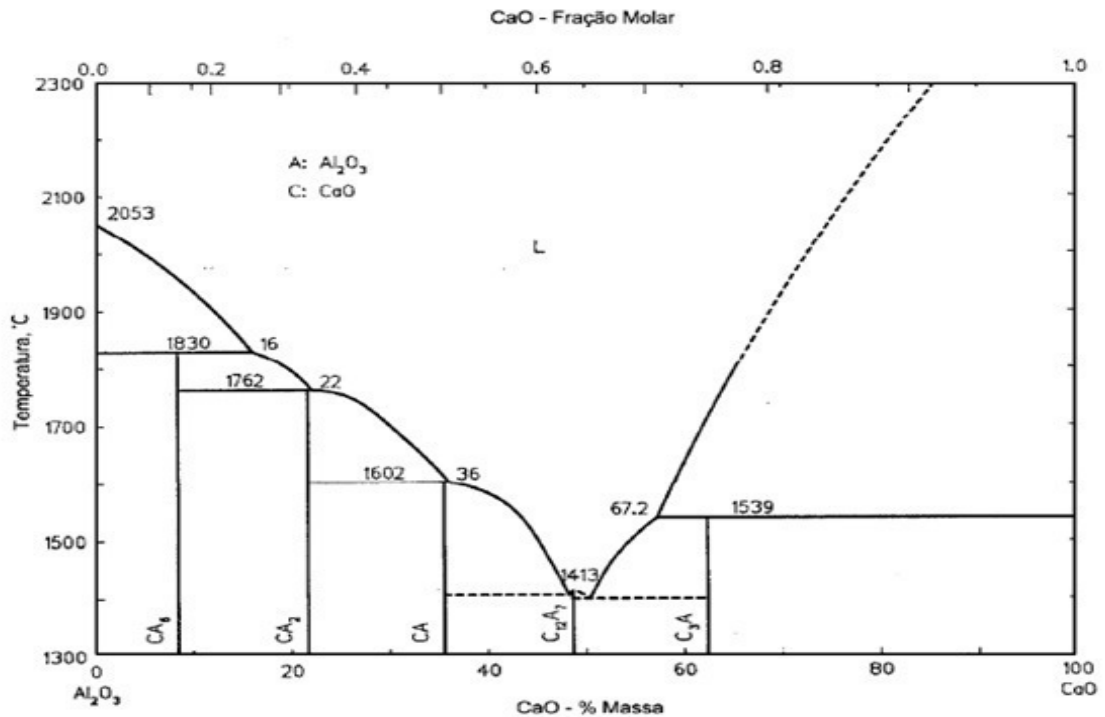
3.7 Tratamento com cálcio

Em usinas integradas o tratamento de cálcio é geralmente aplicado após a desgaseificação do aço. No entanto, existem também outros métodos como o duplo tratamento de cálcio que visa transformar inclusões do sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ para inclusões líquidas do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. O tratamento duplo é aplicado após o refino em forno panela e após a desgaseificação a vácuo [59].

O cálcio é introduzido ao banho na forma de ligas, como CaSi , CaC_2 ou CaAl , dependendo do teor de silício permitido no aço. Hoje, a forma mais empregada é na forma de tubos de aço recheado com CaSi em pó [3].

Quando existe uma proporção de inclusões sólidas maiores que 60-70%, problemas de lingotabilidade são mais pronunciados [60]. As obstruções poderiam ser evitadas, caso existisse mais do que 50% de inclusões líquidas [61].

Um dos objetivos do tratamento de cálcio é modificar inclusões, por exemplo, transformando inclusões sólidas em líquidas. Em aços desoxidados ao alumínio, onde o produto da desoxidação é a alumina sólida, o tratamento com cálcio transforma a mesma em cálcio-aluminato líquido [62,63]. Resultando na redução significativa de obstrução de válvulas. Na figura 13, pode-se observar que a partir de 35% CaO , tem-se uma fase de cálcio-aluminato com o ponto de fusão menor que a temperatura de processamento na aciaria.

Figura 13 - Diagrama binário Al_2O_3 -CaO.

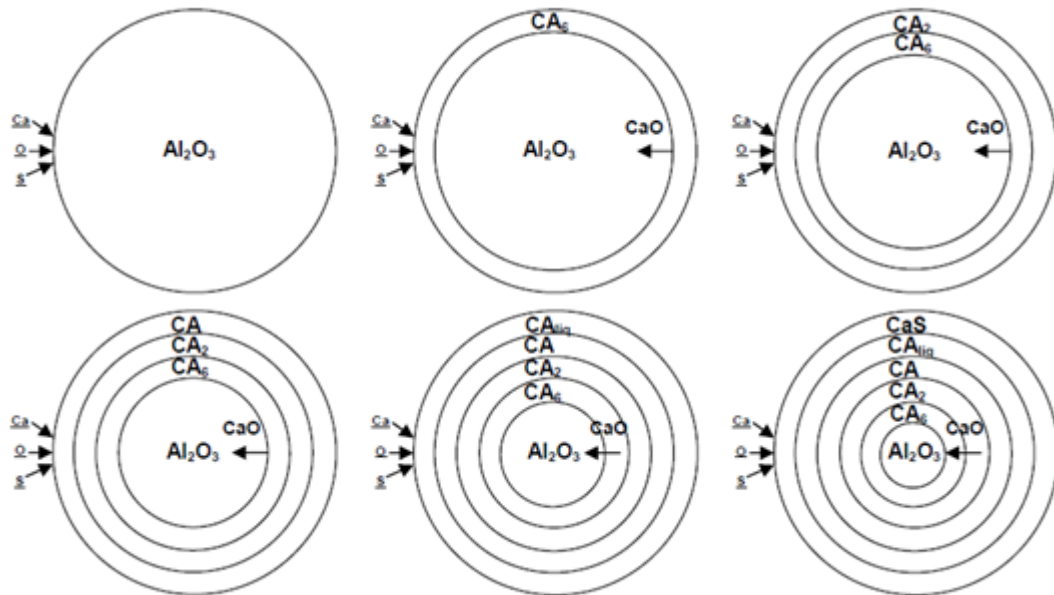
Fonte: [64]

No caso de aços desoxidados ao Si/Mn, o tratamento de cálcio transforma o produto de desoxidação, os silicatos de manganês em silicatos de cálcio ou aluminossilicatos de cálcio. Caso seja adicionado Al-Ca, inclusões de MnO-SiO₂ são alteradas para inclusões do sistema CaO-Al₂O₃ [65].

O cálcio e o oxigênio dissolvidos reagem com inclusões de alumina, ocasionando no aumento gradual de cálcio-aluminatos [66]. A formação de CaS poderá ocorrer na superfície da partícula, caso a atividade de oxigênio seja baixa.

A reação superficial, levando em conta a disponibilidade de enxofre poderá ocorrer através da formação de camadas com diferentes cálcio-aluminatos, devido a difusão de CaO para o interior da inclusão e as atividades de Ca, O e S na superfície da inclusão. O mecanismo é ilustrado na figura abaixo [67].

Figura 14 - Mecanismo da modificação de inclusões de alumina pela adição de Ca.



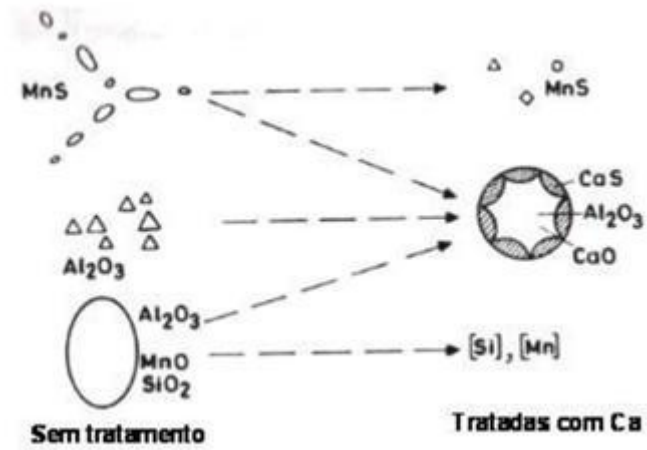
Fonte: [67]

O mecanismo apresentado na figura 14 ocorre conforme a seguintes etapas [67]:

- 1) Ocorre a difusão de Ca, O e S através da superfície sólida da alumina;
- 2) A primeira camada é formada por CA_6 na superfície da alumina;
- 3) Uma segunda camada de CA_2 é formada na superfície de CA_6 ;
- 4) Uma terceira camada de CA é formada na superfície de CA_2 ;
- 5) A quarta camada de CA_x líquida é formada na superfície de CA ;
- 6) Caso a atividade de oxigênio esteja baixa o suficiente ocorra a formação de CaS na superfície líquida de CA_x .
- 7) Por fim, ocorre a homogeneização interna de cálcio-aluminato, gerando finalmente uma inclusão com núcleo de cálcio-aluminato coberto por uma superfície de CaS .

Os aluminatos de cálcio que estão no estado líquido nas temperaturas de aciaria são mais dúcteis do que as inclusões de alumina, dessa forma são menos nocivas as propriedades mecânicas do aço [68]. Inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, como os silicatos de manganês e cálcio aluminatos possuem morfologia esférica [54]. O tratamento com cálcio promove também a formação de grandes inclusões de aluminatos de cálcio favorecendo a flotação [10]. A figura 15 ilustra a modificação de inclusões tratadas com cálcio.

Figura 15 - Representação esquemática mostrando a modificação das inclusões com a adição de cálcio.

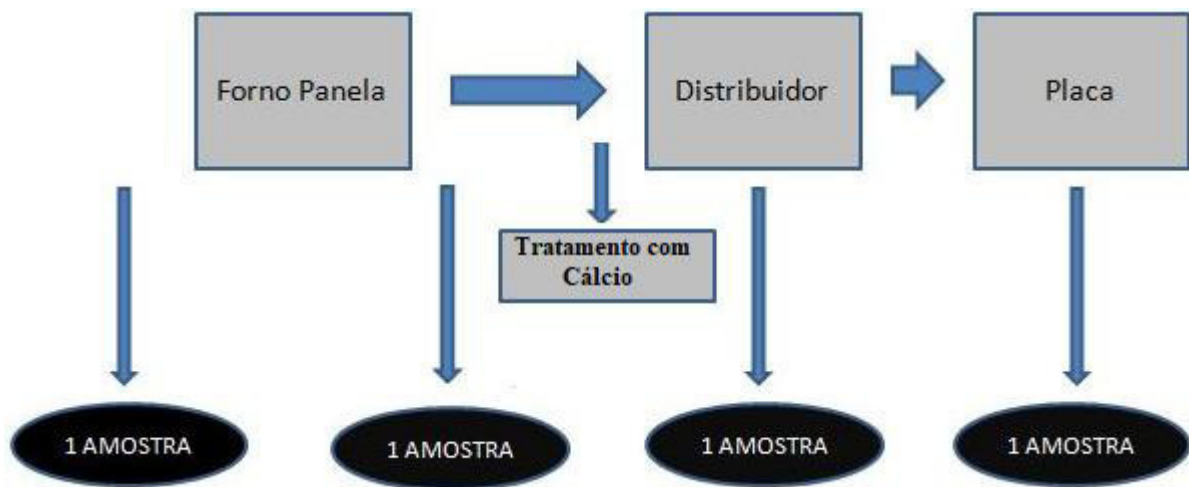


Fonte: [72]

4. METODOLOGIA

Um aço peritético desoxidado ao alumínio foi amostrado em uma usina siderúrgica, a partir de uma corrida em quatro pontos de sua rota na aciaria; antes do forno panela, após o forno panela, no distribuidor e na placa lingotada, como apresentado na figura 16. Para obtenção das composições químicas do aço e escória, as amostras destas passaram respectivamente por um espectrômetro de emissão ótica.

Figura 16 - Amostragem do aço durante a rota na aciaria.



Fonte [Autor]

A preparação das amostras de aço para a análise de inclusões, consistiu primeiramente no corte por *cut off*. Este corte visa reduzir o tamanho da amostra para a obtenção uma região central e mais interna possível, a partir da amostra de *lollipop* apresentada na figura 17, pois se trata de uma região que possui uma menor influência do meio externo.

Figura 17 - Amostra de lollipop adquirida no distribuidor.



Fonte [Autor]

As amostras foram embutidas e preparadas metalograficamente para a remoção de arranhões superficiais por lixamento e polimento, usando lixas de tamanhos de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* e pasta de diamante de tamanhos de 6 μm , 3 μm e 1 μm respectivamente. Nenhum ataque superficial foi aplicado.

Após preparação superficial, uma área de análise de 25 mm² foi selecionada em cada amostra, utilizando um marcador permanente para demarcação da área.

As amostras foram nomeadas segundo a tabela 2:

Tabela 2 - Nomeclatura das amostras analisadas.

AMOSTRAS	NOMECLATURA
ANTES DO FORNO PANELA	LF1
APÓS O FORNO PANELA	LF2
DISTRIBUIDOR	CC
PLACA LINGOTADA	P1

Fonte [Autor]

A análise de inclusões foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Tescan e de modelo VEGA XMU equipado com um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS). Os tamanhos, as morfologias e as composições das inclusões foram adquiridas de forma manual. O tempo de análise para cada amostra foi em média 14 horas.

. Foi utilizado um aumento de varredura de 500x e para a análise pontual de EDS, uma tensão de aceleração de 20KV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química média deste aço, obtida por um espectrômetro de emissão ótica é apresentada na tabela 3.

Tabela 3 – Composição química extraída por espectrômetro de emissão ótica para cada amostra.

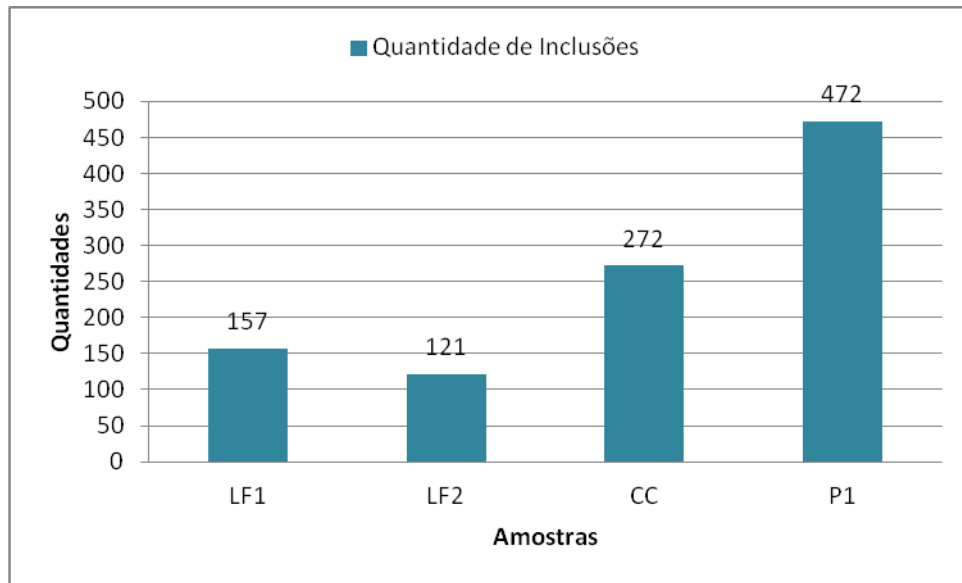
	C (%w)	Si (%w)	Mn (%w)	P (%w)	S (%w)	Cu (%w)	Al (%w)	Ni (%w)
LF1	0,0522	0,014	0,872	0,0084	0,0026	0,015	0,0285	0,004
LF2	0,0655	0,017	0,953	0,0099	0,0025	0,017	0,0336	0,004
CC	0,0766	0,019	0,954	0,0107	0,0026	0,016	0,0286	0,004
P1	0,07822	0,012	0,893	0,0061	0,0037	0,005	0,0735	0,009

Fonte [Lacam - UFC]

5.1 Quanto à quantidade de inclusões

Foram encontradas no total 1022 inclusões nas 4 amostras analisadas.. A figura 18 mostra as quantidades de inclusões por amostras. Vemos que para as amostras LF1 e LF2 a quantidade de inclusões diminuiu. Isto se deve à agitação do banho metálico no forno panela. Inicialmente, nesta agitação, as inclusões se agregam e aumentam o seu tamanho. Assim, as inclusões grandes e as que coalesceram são facilmente removidas do banho metálico por flotação. Para as inclusões subsecivas, os choques tornam-se difíceis devido a menor quantidade destas. A flotação também se torna difícil devido aos tamanhos destas inclusões remanescentes, restando assim pequenas inclusões no banho metálico [71].

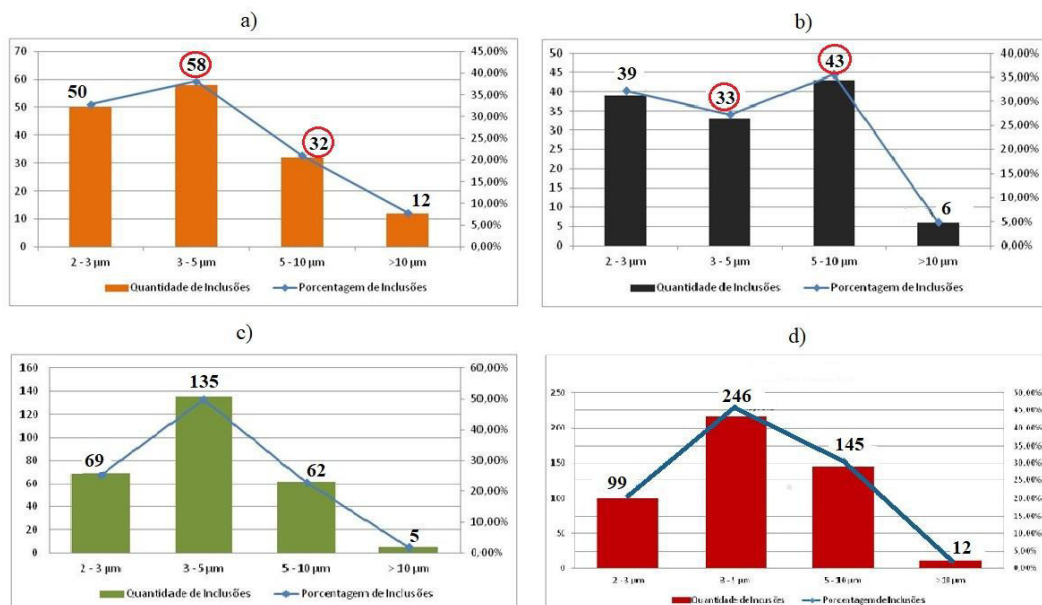
Figura 18 - Quantificação das inclusões por cada amostra.



Fonte [Autor]

Ainda na figura 18 vemos que a quantidade de inclusões totais aumentou na amostra CC (Distribuidor) em relação às amostras LF1 e LF2. A amostra P1 (Placa Lingotada) também teve um aumento no número das inclusões totais por área, em relação às outras 3 amostras. Isso se deve possivelmente a baixa solubilidade do O_2 no aço sólido e por isso pode precipitar em forma de inclusões.

Figura 19 - Classificação por intervalo de tamanhos de inclusões: (a) amostra LF1, (b) amostra LF2, (c) amostra CC, (d) amostra P1.



Fonte [Autor]

Vemos também que, ao longo do processo, a quantidade de inclusões maiores que 10 μm diminuiu. Isso deve-se ao fato do processo atender o mecanismo de remoção de inclusões, que devido ao seu tamanho relativamente grande, facilita a flotação e à migração destas inclusões para a escória [58].

Por outro lado, comparando as amostras LF1 e LF2, nas figuras 19 (a) e (b) respectivamente, vemos que o número inclusões na faixa de 5 – 10 μm aumentou. Isso pode ter ocorrido devido à aglomeração destas inclusões, mas não flotaram e permaneceram em solução [58].

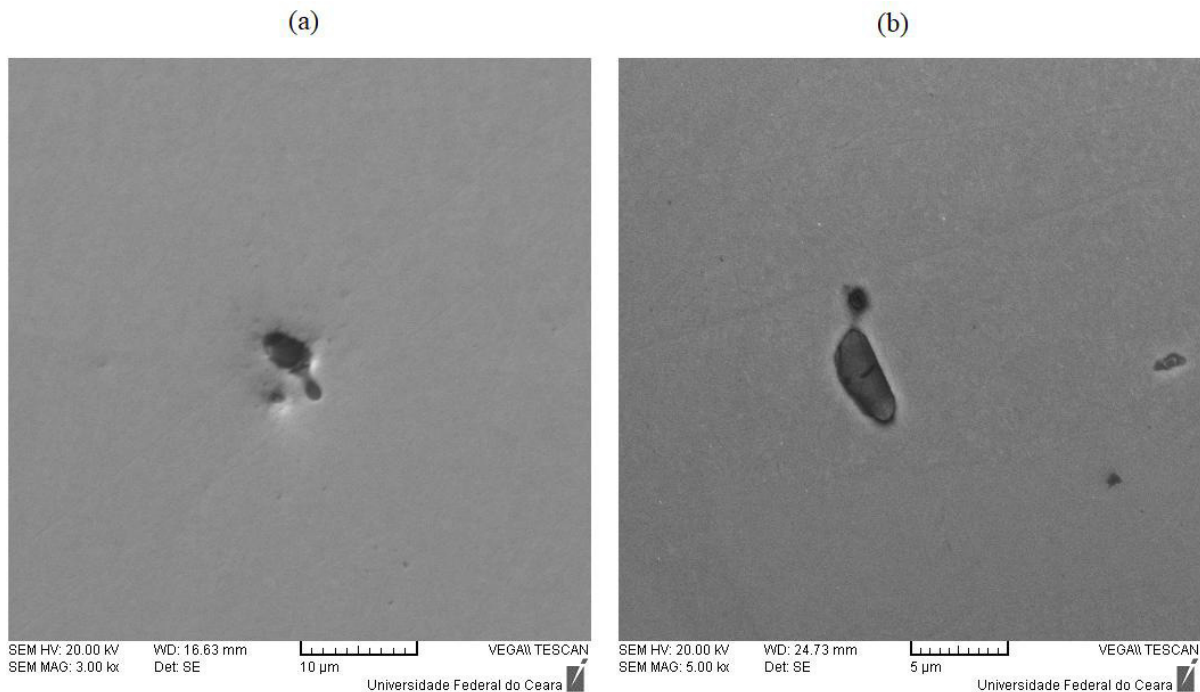
Comparando as quatro amostras, vemos que o número de inclusões aumentou, seguindo a rota de produção. Isso pode ter acontecido devido a vários aspectos, mas os principais são uma possível reoxidação do aço e/ou interação do aço líquido com o refratário. A reoxidação do aço é causada pela diferença entre o potencial de oxigênio do aço líquido e seu ambiente [25].

5.2 Quanto aos tipos e morfologias das inclusões

Serão apresentados exemplos de inclusões observadas nas amostras. A seleção das imagens foi feita levando em conta as diferentes morfologias representativas de cada composição química das inclusões, de acordo com a classificação adotada neste trabalho.

As inclusões de Al_2O_3 são aquelas compostas por alumina, podendo conter traços de óxidos em solução sólida como Cr_2O_3 , MgO , MnO e SiO_2 , além de $(\text{Mn,Fe})\text{S}$ como uma segunda fase não miscível com a fase de alumina [1]. Embora neste trabalho tenham sido encontradas apenas inclusões constituídas de alumina pura. As figuras 20 (a) e (b) mostram inclusões de Al_2O_3 das amostras LF1 e LF2 respectivamente.

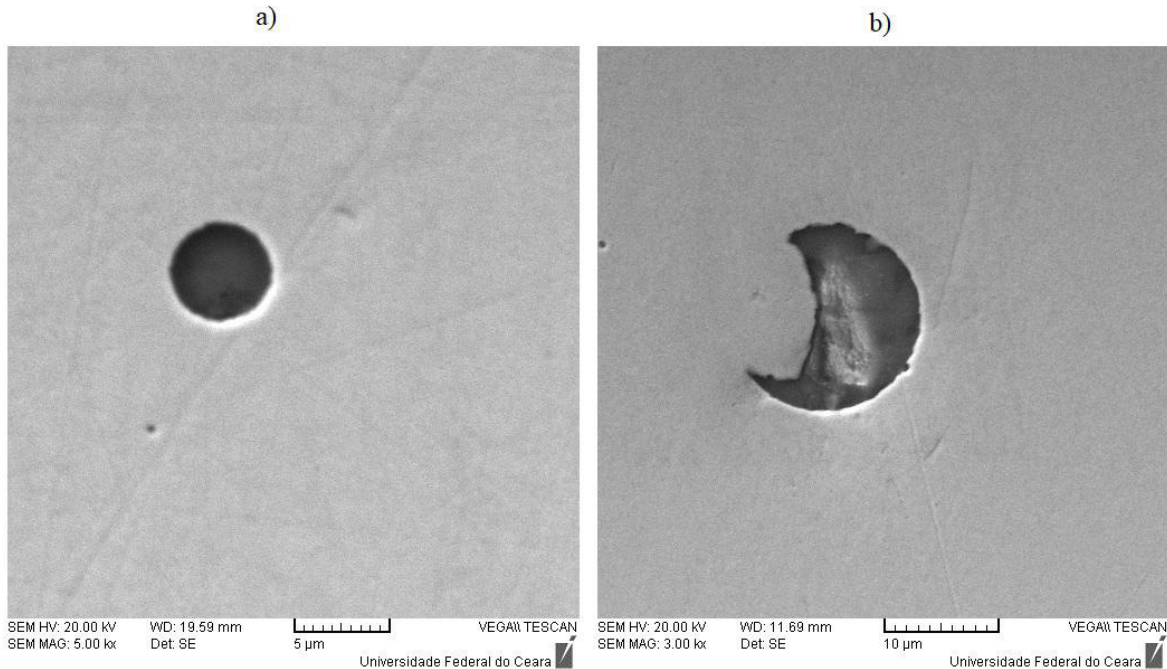
Figura 20 - Inclusões de Al_2O_3 de formato irregular em amostra retirada antes e após a etapa do forno panela: **a)** amostra LF1 em 3000x, **b)** amostra LF2 em 5000x.



Fonte [Autor]

Foram encontradas inclusões classificadas como espinélios. Um exemplo são as inclusões de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, que são aquelas compostas por espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), e podem conter SiO_2 ou MnO em solução sólida [26]. Elas também podem ser formadas por duas fases não miscíveis entre si, a fase espinélio e uma fase de silicatos de manganês: a fase espinélio podendo conter SiO_2 e MnO em solução sólida; e a fase de silicatos de manganês podendo conter CaO e TiO_2 em solução sólida [26]. A morfologia das inclusões de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ normalmente é globular. As figuras 21 (a) e (b) mostram a morfologia destas inclusões nas amostras CC (Distribuidor) e P (Placa):

Figura 21 - Inclusões de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ em amostra retiradas do distribuidor e da placa lingotada. **(a)** amostra CC em 5000x, **(b)** amostra P1 mostra uma inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com CaO em solução sólida, de formato irregular a 3000x.



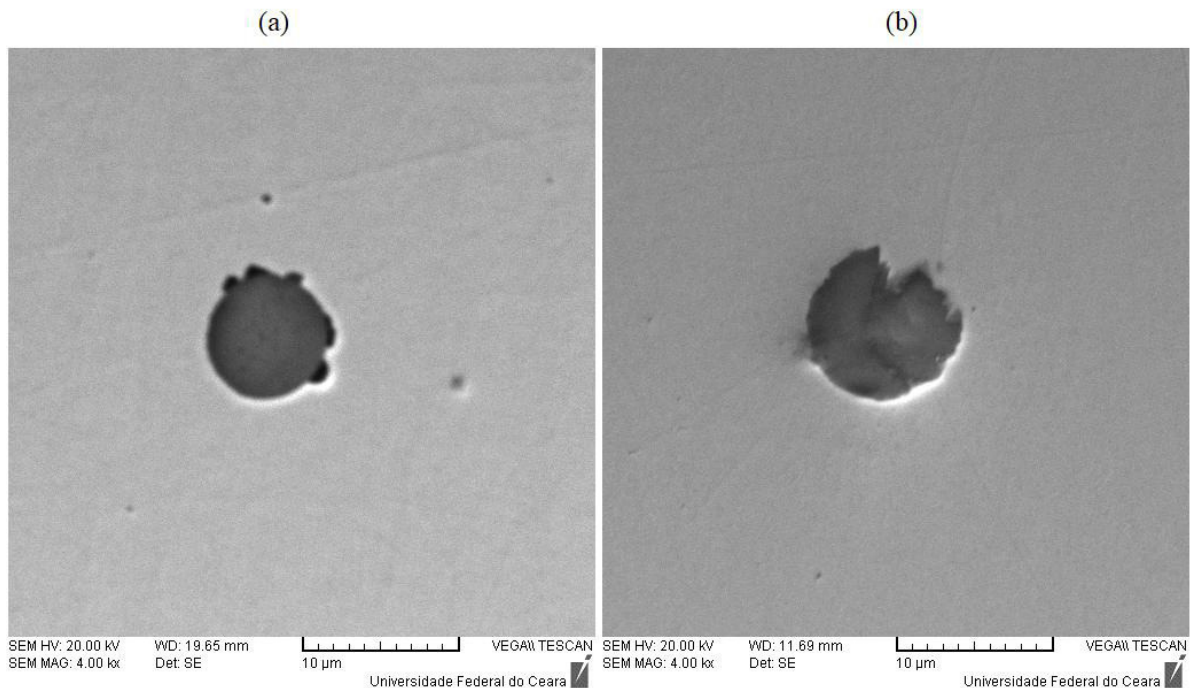
Fonte [Autor]

As inclusões de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ são formadas por aluminatos de cálcio com espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), tanto em solução sólida como em uma segunda fase não miscível com a fase de aluminato de cálcio, podendo conter SiO_2 e TiO_2 em solução sólida. As composições deste tipo de inclusões podem ser visualizadas diretamente em um diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$.

A morfologia das inclusões de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ geralmente são globulares e irregulares.

As figuras 22 (a) e (b) mostram inclusões de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ na amostra CC e amostra P1 respectivamente.

Figura 22 - Inclusões de CA-MgO.Al₂O₃ em amostra retiradas do distribuidor e da placa lingotada. (a) amostra CC em 4000x, (b) amostra P1 em 4000x.



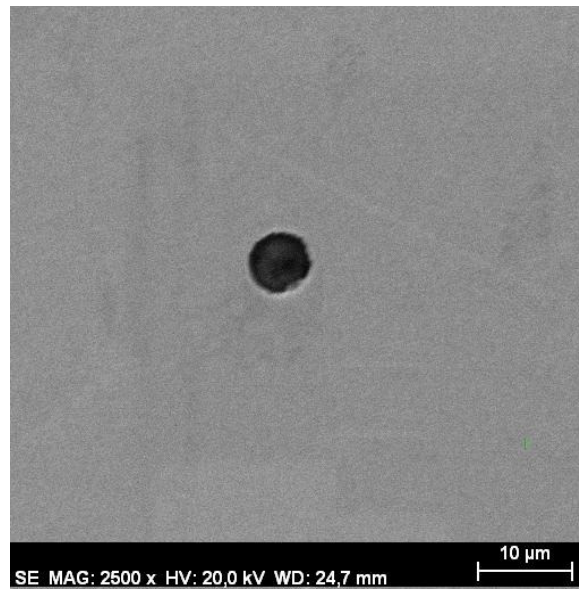
Fonte [Autor]

As inclusões de CA-(Ca,Mn)S são constituídas por aluminatos de cálcio com CaS, podendo ou não apresentar MnS. A fase aluminato de cálcio não contém MgO.Al₂O₃ em solução sólida.

Como já mencionado anteriormente, em um aço contendo Mn, o CaS é geralmente encontrado em uma solução com MnS, e a quantidade de CaS na inclusão depende do teor de Mn no aço. Quanto maior o teor de Mn, menor o teor de CaS [68, 73]. E durante a solidificação do aço ocorre a precipitação de (Ca,Mn)S sobre a superfície das inclusões de aluminato de cálcio, formando as inclusões de CA-(Ca,Mn)S [73]. As inclusões de CA-(Ca,Mn)S são as chamadas inclusões de aluminato de cálcio com anel de sulfeto, que na verdade trata-se de um anel de CaS-MnS.

Estas inclusões podem se apresentar nas formas globulares ou irregulares. A figura 23 mostra uma inclusão de CA-(Ca,Mn)S encontrada na amostra P1:

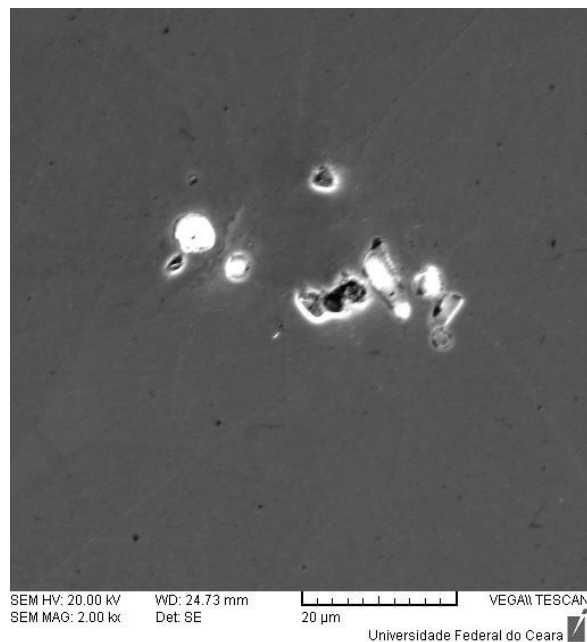
Figura 23 - Inclusão de CA-(Ca,Mn)S na amostra P1 em 2500x



Fonte [Autor]

Pequenas partículas de Al_2O_3 são formadas durante a desoxidação e podem se agrupar formando aglomerados denominados de Clusters [25, 46]. A figura 24 mostra um cluster encontrado na amostra LF2:

Figura 24 - Cluster de alumina encontrado na amostra LF2 em 2000x



Fonte [Autor]

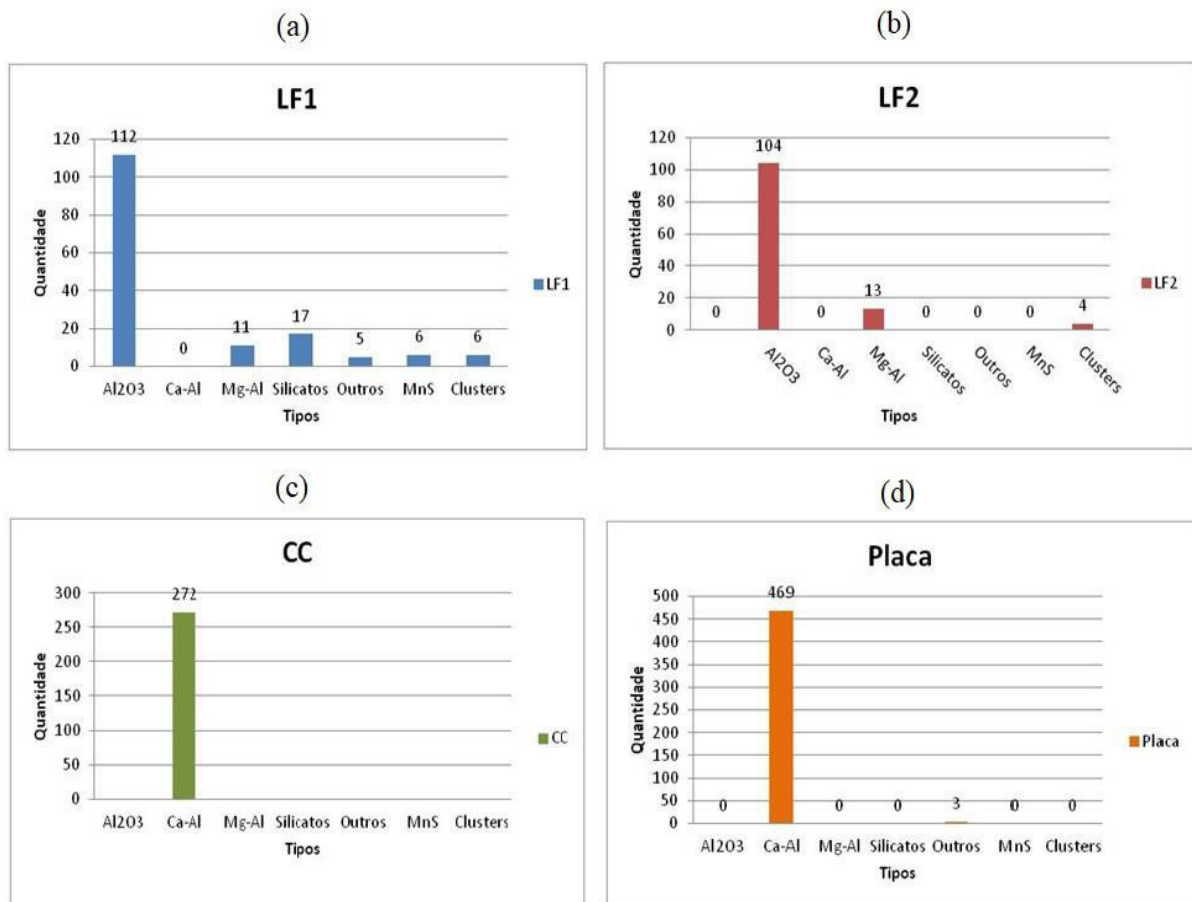
5.3 Quanto à análise química das inclusões

A figura 25 apresenta a quantidade de inclusões encontradas conforme o tipo, de acordo com a composição química em cada uma das amostras. Através dos resultados obtidos, nas amostras LF1 e LF2, o tipo de inclusão em maior quantidade foi a alumina e não foi encontrada nenhuma inclusão de aluminato de cálcio. Conseqüentemente, apenas nestas amostras citadas foram encontradas inclusões do tipo cluster. Não foi encontrada nenhuma inclusão de alumina nas amostras CC e P1.

Os silicatos foram encontrados apenas nas amostras LF1. Já as inclusões de aluminato de cálcio foram encontradas nas amostras CC e P1, com incidência de praticamente 100% em ambas, pois houve tratamento com Ca-Si após a etapa do forno panela.

Inclusões definidas como outros, tiveram composição complexas e foram constituídas principalmente por inclusões contendo titânio e alumínio e apareceram em pequenas quantidades nas amostras LF1 e P1. Inclusões de sulfeto foram encontradas também em pequenas quantidades apenas nas amostras LF1.

Figura 25 – Quantificação individual de inclusões por tipo: (a) amostra LF1, (b) amostra LF2, (c) amostra CC, (d) amostra P1.



Fonte [Autor]

Ainda pelo gráfico vemos que a quantidade de alumina diminui ao longo das etapas do processo na aciaria e que há um aumento no aparecimento de inclusões do tipo aluminato de cálcio.

As inclusões de alumina, que é produto de desoxidação, apresentaram-se em diferentes tamanhos e morfologias. As figuras 26 (a) e (b) exibem mapas elementares de composição química em área, a partir de MEV/EDS, para as inclusões mais presentes no aço em análise.

Figura 26(a) – Mapa de composição de química uma inclusão de alumina na amostra LF1

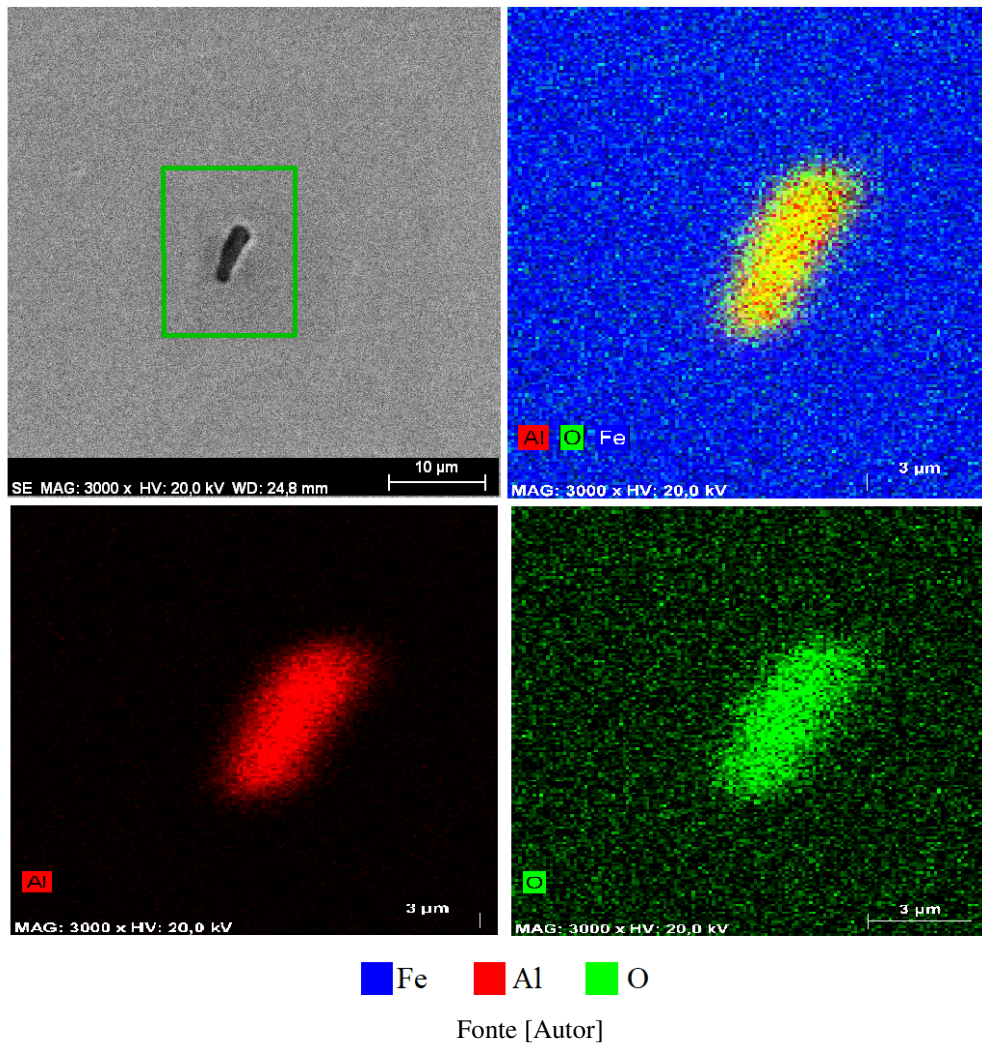
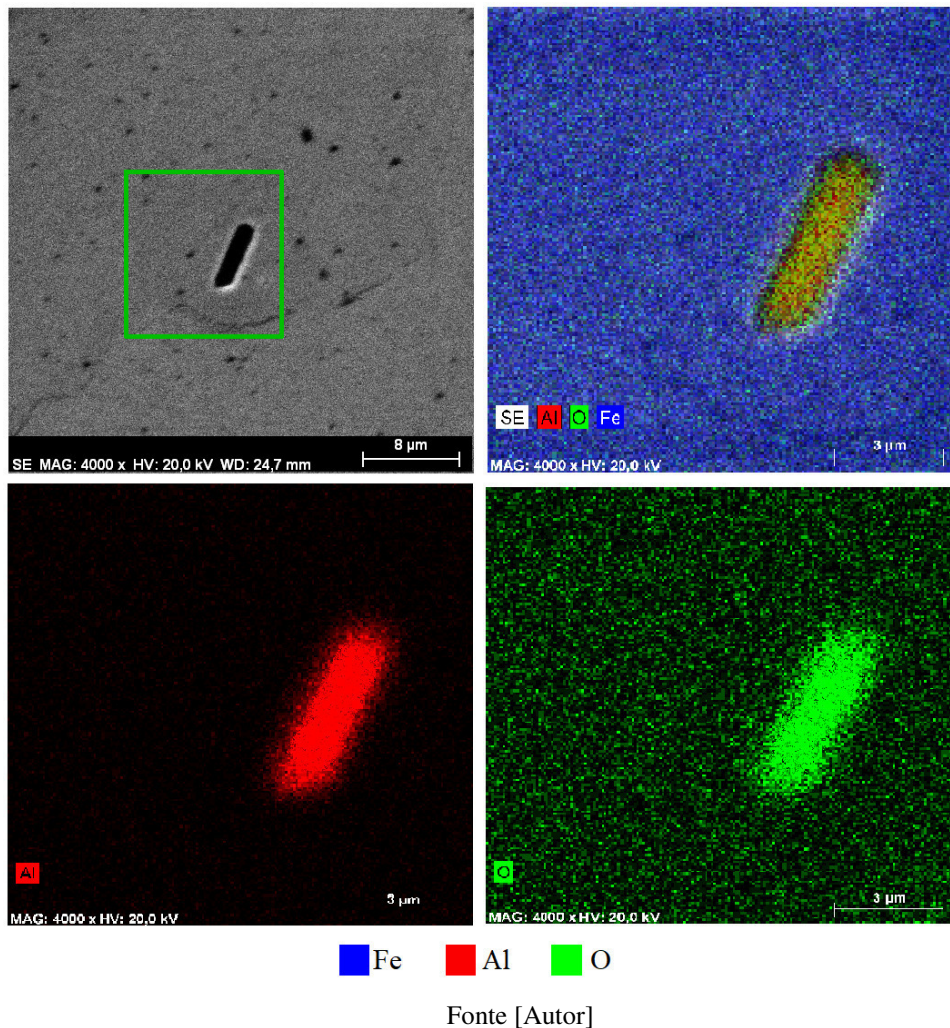
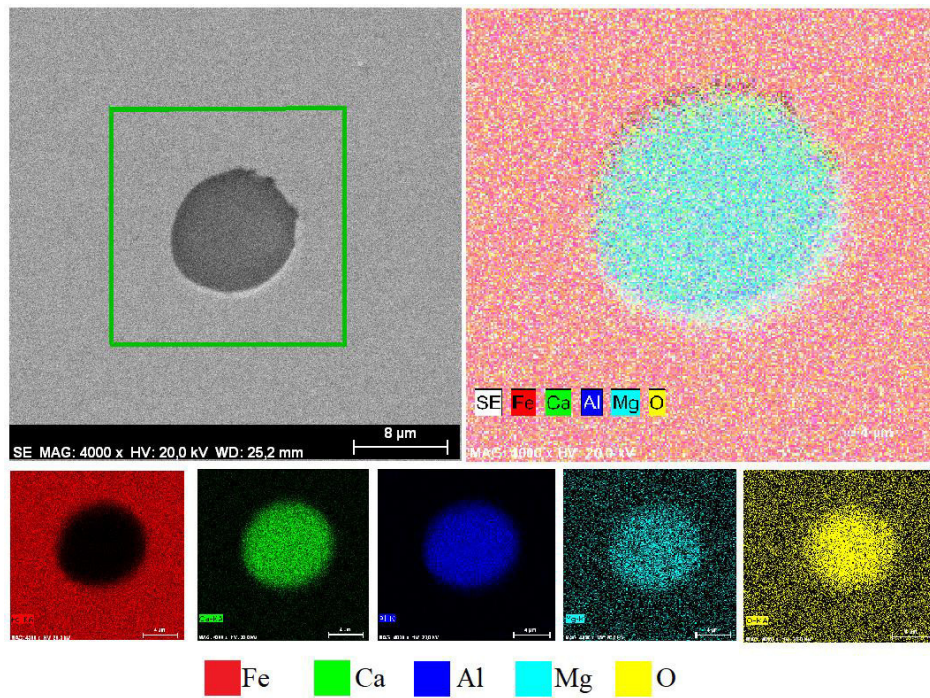


Figura 26(b) - Mapa de composição de química uma inclusão de alumina na amostra LF2



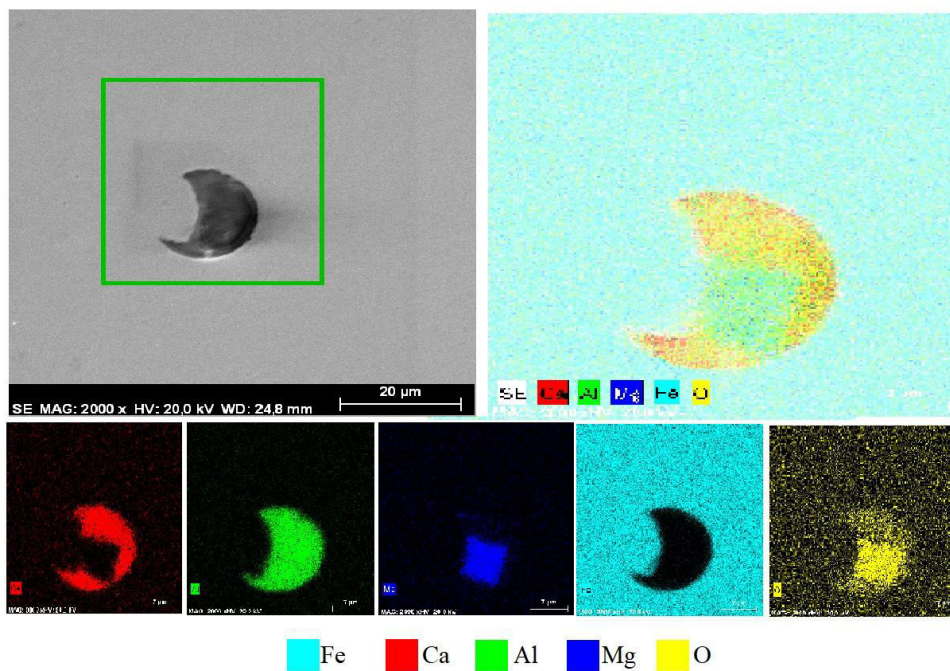
Já as figuras 27 (a) e (b) mostram mapas elementares de inclusões de aluminato de cálcio com espinélios $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, que adquirem possivelmente magnésio a partir dos refratários ou até mesmo da escória.

Figura 27(a) - Mapa de composição de química uma inclusão de aluminato de cálcio com espinélio $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ na amostra CC.



Fonte [Autor]

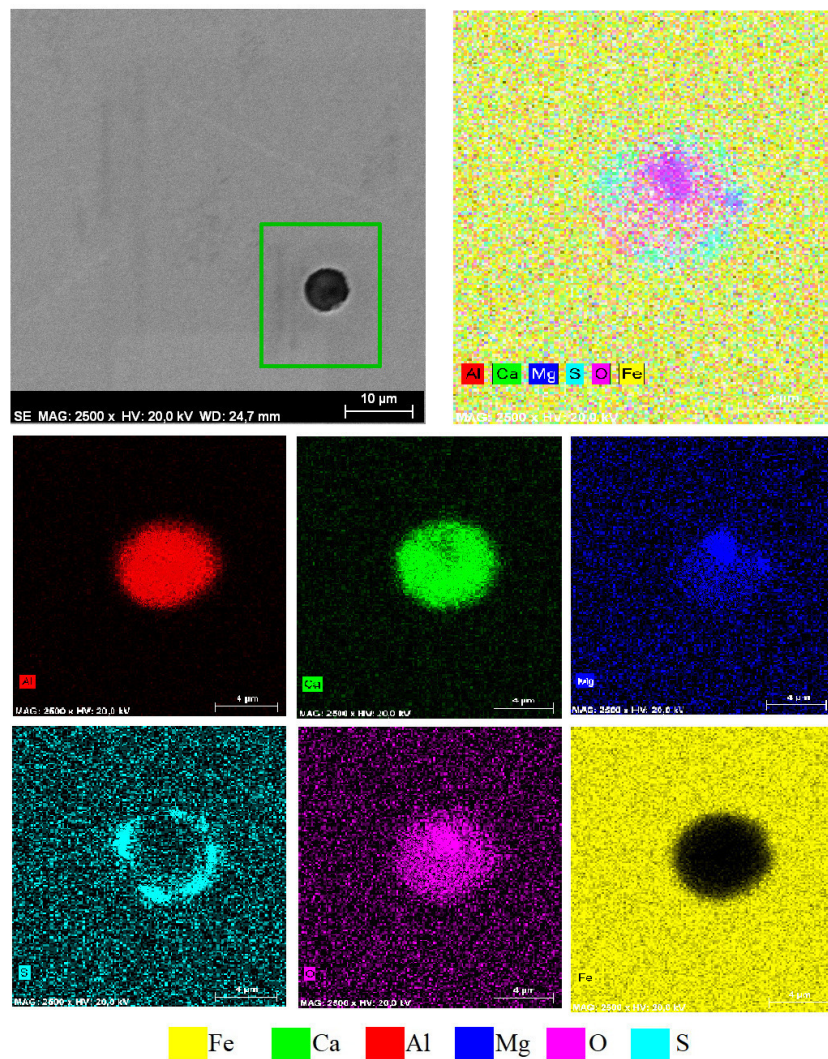
Figura 27(b) - Mapa de composição de química uma inclusão de aluminato de cálcio com espinélio $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ na amostra P1.



Fonte [Autor]

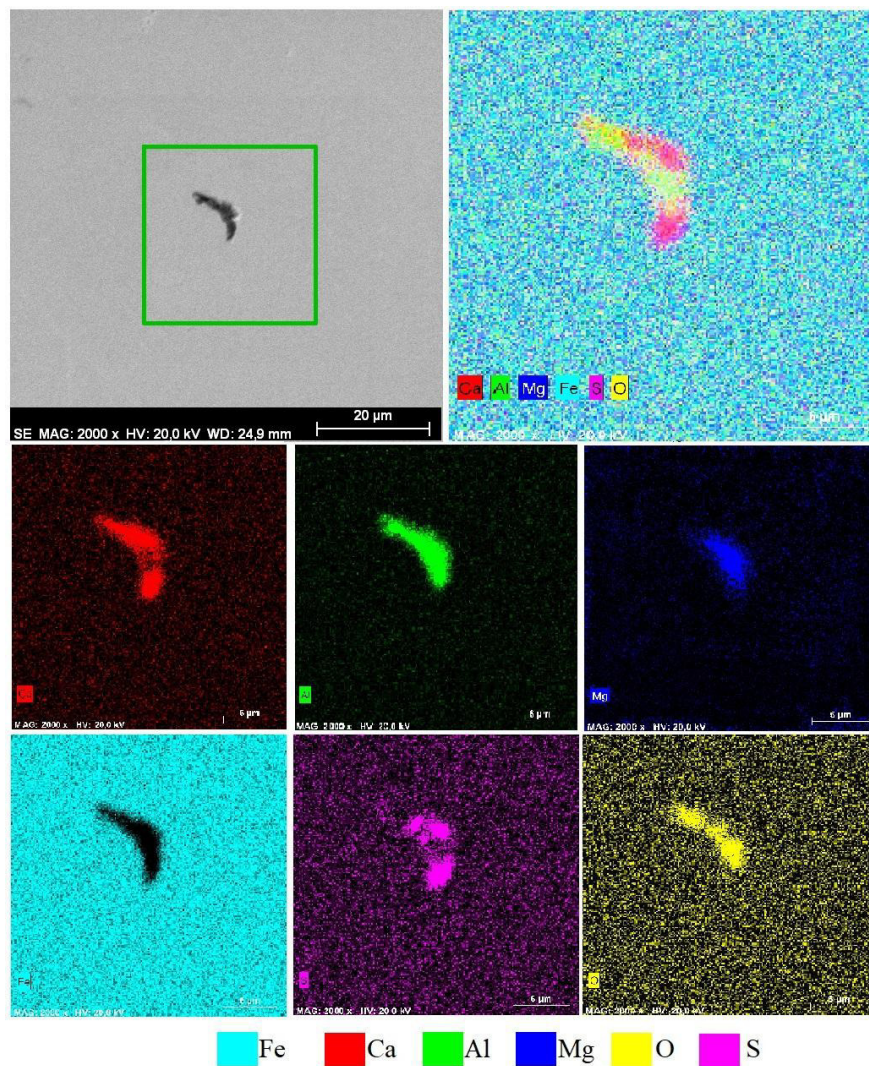
As inclusões de $\text{CA-MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ são compostas por aluminato de cálcio com espinélio de CaS, podendo ou não apresentar MnS. Dentre as amostras observadas, a maioria das inclusões contendo Ca e Al se inclui neste tipo. As inclusões deste tipo podem apresentar morfologia globular ou irregular. As figuras 28 (a) e (b) mostram inclusões de aluminato de cálcio com espinélio de CaS nas amostras CC e P1 respectivamente:

Figura 28(a) - Mapa de composição de química uma inclusão de aluminato de cálcio com espinélio de CaS na amostra CC.



Fonte [Autor]

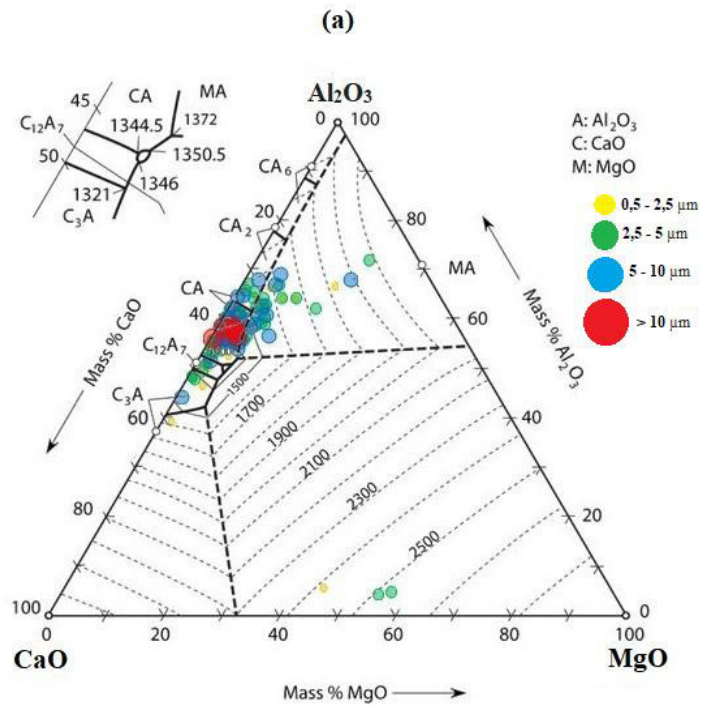
Figura 28(b) - Mapa de composição de química uma inclusão de aluminato de cálcio com espinélio de CaS na amostra P1.



Fonte [Autor]

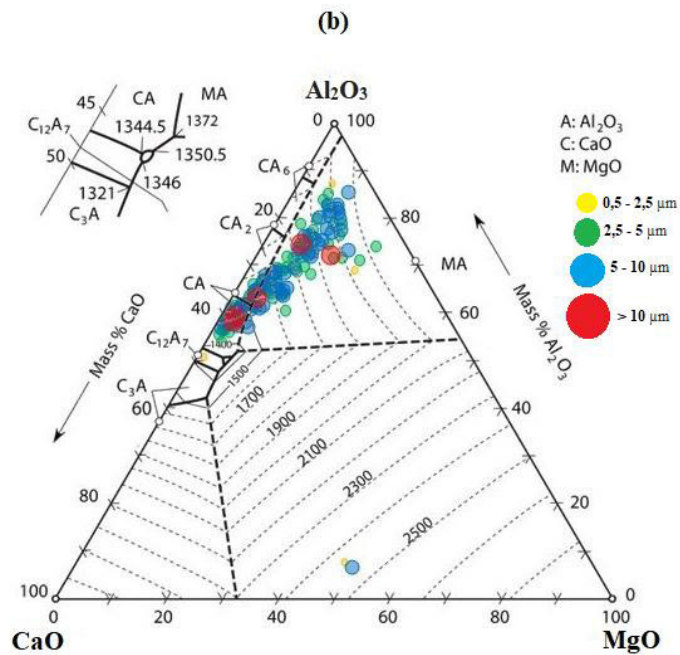
As composições químicas pontuais e balanceadas das inclusões com dois ou três óxidos foram plotadas em diagramas ternários contendo linhas liquidus nos sistemas: Al_2O_3 - MgO - CaO , SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e Al_2O_3 - CaO - S . As figuras 29 (a) e (b) mostram os diagramas ternários Al_2O_3 - MgO - CaO das amostras CC e P1:

Figura 29(a) – Diagrama ternário Al_2O_3 - MgO - CaO das inclusões aluminato de cálcio com espinélio $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ da amostra CC.



Fonte [Autor]

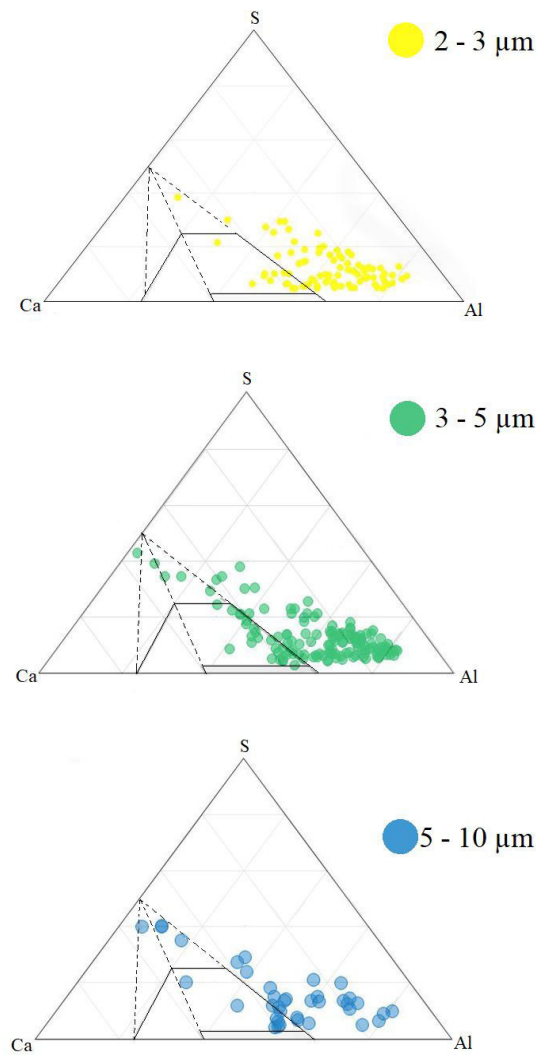
Figura 29(b) - Diagrama ternário Al_2O_3 - MgO - CaO das inclusões aluminato de cálcio com espinélio $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ da amostra P1.



Fonte [Autor]

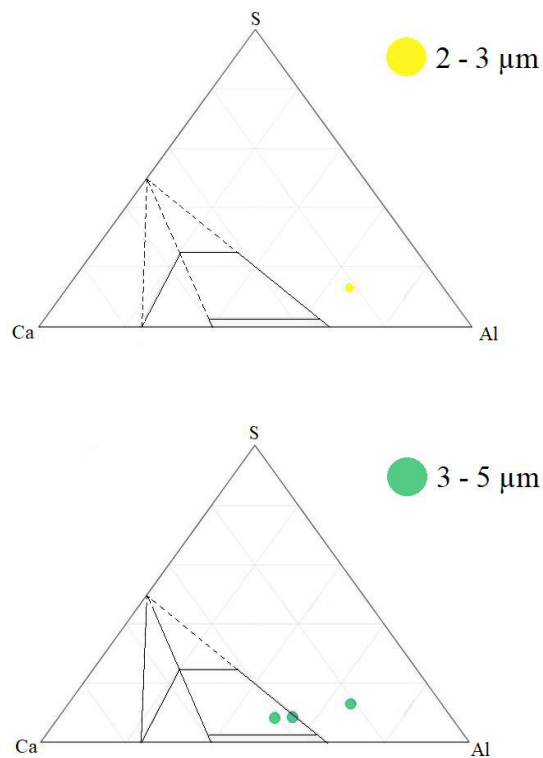
Já as figuras 30 (a) e (b) mostram os diagramas de Al_2O_3 -CaO-S, com a região onde as inclusões com boa lingotabilidade está destacada, das amostras P1 e CC respectivamente.

Figura 30(a) - Diagrama de Al_2O_3 -CaO-S das inclusões de aluminato de cálcio com espinélio de CaS na amostra P1.



Fonte [Autor]

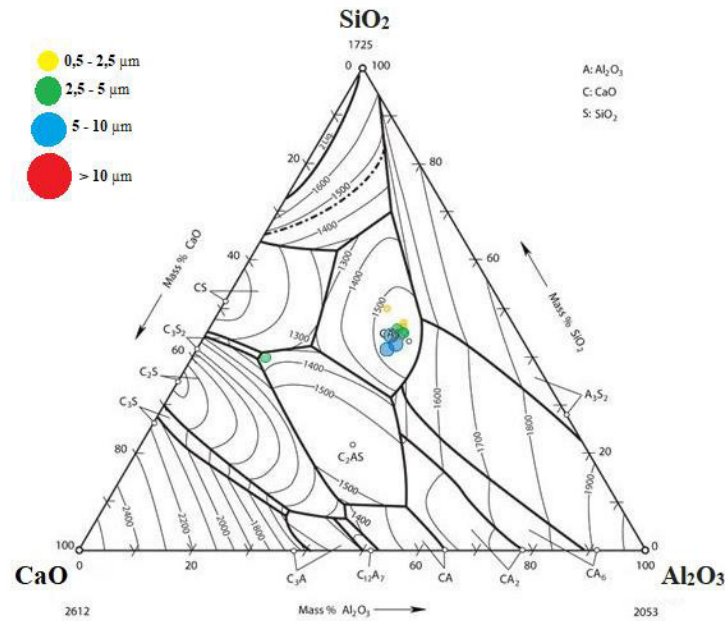
Figura 30(b) – Diagrama de Al_2O_3 -CaO-S das inclusões de aluminato de cálcio com espinélio de CaS na amostra CC.



Fonte [Autor]

Também foi quantificado o diagrama SiO_2 - Al_2O_3 -CaO para a amostra LF1, cujo foi a única amostra onde foi encontrado inclusões de silicatos. A figura 31 mostra este diagrama para a amostra LF1:

Figura 31 - Diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ de inclusões de silicato na amostra LF1.



Fonte [Autor]

Para alumina e sílica que são inclusões puras com apenas um óxido, seus pontos de fusão são respectivamente $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1710\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9]. Agora, é possível conhecer a quantidade de inclusões sólidas e líquidas durante o processo. Inclusões sólidas durante os processos de refino são ruins e podem induzir a obstrução está associada a depósitos de inclusões sólidas, sendo frequentes os depósitos de alumina e também outros tipos de inclusões [28].

Na amostra CC, as inclusões de aluminato de cálcio estavam quase que 100% na região de boa lingotabilidade, no diagrama ternário, durante o processo, como mostrado na figura 28(a).

Para a amostra CC, houve o aparecimento das inclusões de aluminato de cálcio com espinélio de CaS com boa lingotabilidade.

Todas as inclusões de silicatos, apenas encontradas na amostra LF1, foram líquidas durante o processo.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram analisadas, através da caracterização de amostras de aço peritético que foram retiradas 4 partes das etapas finais do processo de refino, inclusões de vários tipos, tamanhos, quantidade por área analisada.

1) Quanto as quantidades e tamanhos:

- A quantidade de inclusões maiores que 10 μm diminuiu, pois devido ao seu tamanho relativamente grande, facilitou a flotação e a migração destas inclusões para a escória.
- Em relação as amostras LF1 e LF2 o número inclusões na faixa de 5 – 10 μm aumentou. Isso pode ter ocorrido devido à aglomeração destas inclusões, mas não aconteceu a flotação para as mesmas e permaneceram em solução.
- Comparando as quatro amostras, vemos que o número de inclusões aumentou, seguindo a rota de produção. Isso pode ter acontecido devido a vários aspectos, mas os principais são a baixa solubilidade do O_2 no aço sólido e por isso pode precipitar em forma de inclusões, uma possível reoxidação do aço e/ou interação do aço líquido com o refratário.

2) Quanto às composições químicas:

- Para as inclusões de aluminato de cálcio quase que 100% estavam com boa lingotabilidade durante o processo para a amostra CC.
- Na amostra CC, mesmo com poucas inclusões de aluminato de cálcio com espinélio de CaS, houve o aparecimento de inclusões com boa lingotabilidade.
- Todas as inclusões de silicatos, apenas encontradas na amostra LF1, foram líquidas durante o processo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Replicação dos mesmos objetivos deste trabalho para mais corridas do aço peritético.
- Refazer os procedimentos deste trabalho com outro tipo de aço.

REFERÊNCIAS

- [1] – COLPAERT, Hubertus; SILVA, André Luiz da Costa e. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. 4.ed. Editora Blucher. 2008. p. 120-174.
- [2] - 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*, 3(2), 2014. p. 179-185.
- [3] – BIELEFEDT, W. V. Tratamento de Inclusões Não-metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620. 152 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [4] - HILTY, D. C.; KAY, D. A., Inclusion in Steels, Electric Furnace Steelmaking, Chapter 18, *Iron and Steel Society*, (1985), 239.
- [5] - FREDRIKSSON. H. The mechanism of peritectic reaction in iron-base alloys. *Metal Science*. Mar. 1976. pp. 77-86.
- [6] - DHINDAW, B. K., ANTONSSON, T.; TINOCO, J FREDRIKSSON, IH. Characterization of peritectic reaction in medium-alloy steel through microsegregation and heat-of-transformation studies. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol.35^a, setembro de 2004, pp. 2869-2879.
- [7] - TIADEN, J. *Phase field simulations of the peritectic solidification* of Fe-C. *Journal of Crystal Growth*, V 198-199. pp. 1275-1280. (1999)
- [8] - PAUL, K. Casting: Inclusion-Forming Reactions. 19.ed. ASM Handbook, vol.15, 1992. p.190-211.
- [9] - KIESSLING, R., LANGE, N. Non-metallic inclusions in steel - Parts I – IV. The Institute of Materials, London, UK, 1978.
- [10] - TORRES, B. G. Uma análise termodinâmica da formação de inclusões em aços. 44 f. Monografia (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
- [11] – HAHNE, C. Otimização do processo de desoxidação do aço e tratamento de inclusões com cálcio para fundição no lingotamento contínuo. 124 f. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.
- [12] - BARTOSIAKI, A. S. G. Estudos de inclusões não-metálicas de óxidos no aço SAE52100 durante o processo em aciaria elétrica. 124 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM)) Escola de

Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

[13] - NETO, M. F. Análise de inclusões não metálicas em aço de baixo carbono desoxidado ao alumínio produzido por lingotamento contínuo. 248 f. Dissertação Faculdade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

[14] – MORAES, L. A. B. Caracterização de Macro e Micro-inclusões em aços acalmados ao alumínio produzidos por lingotamento contínuo. 162 f. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

[15] – RIBEIRO, D.; SAMPAIO, R. S.; CASTRO, L. F. A.; TAVARES R. P.; QUINTÃO H. A.; CRUZ C. A.; SILVA C. A.; FERREIRA M. A. C.; AZEVEDO F. R. S. Refino Secundário dos Aços. Curso da ABM, 1996.

[16] - MURTA, M. C. J. Análise de inclusões não metálicas em aço por espectrometria de emissão óptica associada ao sistema Spark-DAT. 94 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

[17] – GHOSH, A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press LCC, 2001. p. 255 – 322.

[18] – NUSPL, M. et al. Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis. Analytical Bioanalytical Chemistry, vol. 379, n. 4, 2004. p. 640-645.

[19] - PEREIRA, P. F.; – “Controle da qualidade das placas” – In: “Lingotamento contínuo de placas de aços”, Curso ABM, Campos de Jordão, SP, Brasil, ABM, São Paulo, SP, Brasil, 1988.

[20] - MCPHERSON, N. A.; MCEAN, A. (Editors) – “Continuous casting”, vol. 7, Nonmetallic inclusions in continuously casting steel” – The Iron and Steel Society, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1995.

[21] - MILLMAN, S. – “Basic features and operating practices-Clean steel.” – In: IISI Study on Clean Steels, pp. 39-60, International Iron and Steel Institute-IISI, Brussels, Belgium, 2004. 106.

[22] - KOZAK, B.; DZIERZAWSKI, J. – “Continuous casting of steel. Basic principles” - In: AISI-american Iron and Steel Institute, “site” <http://www.steel.org/learning/howmade/concast.htm> consultado em janeiro de 2005.

[23] - OTOTANI, T. – “Calcium clean steel” – Materials Research Engineering, SpringerVerlag, Berlin, Germany, pp. 4 a 19, 1986.

[24] - KAY, D. A. R. – “Inclusions in calcium treated steels. In: International Symposium on

the effects and control of inclusions and residual steels, 2; Annual Conference on Metallurgists, 25, Toronto, Canada, 1986, Warrendale, Iron and Steel Society of AIME, pp. I-25 – I-42, 1986.

[25] - ENDE, M. A. V. Formation and Morphology of non-Metallic Inclusions in Aluminium Killed Steels. 261 f. Thèse. Université Catholique de Louvain, Belgium, 2010.

[26] - KIESSLING, R.; LANGE, N. – “Non-metallic inclusions in steel (Part II: Inclusions belonging to the systems MgO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-Al₂O₃ and related oxide systems. Sulphide inclusions)” – The Iron and Steel Institute, London, UK, 1966.

[27] - Slag Atlas. Düsseldorf, Germany: Verlag Stahleisen GmbH, 1981. 282 p.

[28] - CAMPOS, A.; TEIXEIRA, A.V.; CAVALIERI, E.S.; ROSSI, E.H.; LIMA, F.G.; CASTRO, G.M.; QUINTÃO, H.A.; ANK, J.G; FERREIRA, N.; TEIXEIRA, O.A.C.; LOURENÇO, S.A.B. – “Desenvolvimento do processo de fabricação de aços-carbono de alta pureza” – In: 40° Seminário de Laminação, processos e produtos laminados.

[29] - FRANK, L. A. – “Castability from alumina to spinels (and more)” – In: 84 th Steelmaking Conference Proceedings, 25-28 March, Baltimore, Maryland, USA, The Iron and Steel Society, Warrendale, Pennsylvania, USA, pp. 403-416, 2001.

[30] - PACK, A. – “Tracing of the origin of oxide inclusions in continuously cast steel using stable oxygen isotopes – an interdisciplinary approach”, Doctorate dissertation, Universität Bonn, Germany, pp. 6-15, 2000.

[31] - MILLS, K. C.; BILLANY, T. J. H.; NORMANTON, F. S.; WALKER, B.; GRIEVENSON, P. – “Causes of sticker breakout during continuous casting” – Ironmaking and steelmaking, vol.18, n.2, pp. 253-265, 1991.

[32] - CARVALHO, J. L. R. – “Solidificação de aço no molde” – In: “Lingotamento contínuo de placas de aços”, Curso ABM, Campos de Jordão, SP, Brasil, ABM, São Paulo, SP, Brasil, 1988.

[33] - UCHIYAMA, HIKARU – Characteristics and selection criteria of mould flux in different casting conditions – AISI technical committee on strand casting – September 1985.

[34] – NICHOLSON, A., GLADMAN, T. Non-metallic inclusions and developments in secondary steelmaking. Ironmaking & Steelmaking 13 (2) (1986) 53-69.

[35] – ATKINSON, H. V., SHI, G. Characterization of inclusions in clean steels: a review (5) (2003) 457-520.

[36] - BOOKSBANK, D., ANDREWS, K. W. Stress field around inclusions and their relations to mechanical properties. Journal of the Iron and Steel Institute 210 (1972) 246-255. vol.31, n. 3, 2004. p. 235-240.

- [37] – ENGH, T. A. Principles of Metal Refining, Oxford University Press, Oxford, (1992), 19-38.
- [38] – SIMENSEN, C. J. “The effect of dissolved elements and inclusions on the properties of metal products” – In: ENGH, T. A. – “Principles of metal refining”, Oxford University Press, Oxford, UK, p. 1-38, 1992.
- [39] – JIN, T. Y., LIU, Z.Y., CHENG, Y. F.; Effect of Non-Metallic Inclusions on Hydrogen-Induced Cracking of API5L X100 Steel. International Journal Of Hydrogen Energy, Alberta, Canada, Jun. 2010.
- [40] – WU, C. P. P. Inclusion Characterization in High Strength Low Alloy Steel. 90 f. Thesis (Department of Materials Science and Engineering) University of Toronto, Toronto, 2009.
- [41] – MUAN, A., OSBORN, E.F. Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley, Reading, Mass., USA, 1965, p. 4.
- [42] - LASCOSQUI, P.S.. Avaliação da Limpeza do Aço Líquido Através da Modelagem Matemática do Desgaseificador – RH da Companhia Siderúrgica de Tubarão – CST. 99 f., Dissertação de mestrado – REDEMAT-UFOP, Ouro Preto, 2006.
- [43] - IMAGO® – Software de análise de imagens ESSS - (48) 3334-8922, ramal 2112.
- [44] – TRIPATHI, N., NZOTTA, M., SANDBERG, A., SICHEN, D. Effect of ladle age on formation of nonmetallic inclusions in ladle treatment. Ironmaking and Steelmaking,
- [45] – BESKOW, K., TRIPATHI N. N., NZOTTA, M. A. Sandberg and Du Sichen: Impact of slag-refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel. Ironmaking & Steelmaking 31 (6) (2004) 514-518.
- [46] – BESKOW, K. SICHEN, D. Ladle glaze: major source of oxide inclusions during ladle treatment of steel. Ironmaking & Steelmaking 31 (5) (2004) 393-400.
- [47] – JUNG, I. H., SON, J. H., JUNG, S. M., GAYE, H., LEE, H. G. Influence of ladle glaze on steel cleanliness during ladle treatments. (in preparation).
- [48] – FUHR, F., TORGA, G., MEDINA, F., CICUTTI, C. Application of slag tracers to investigate source of non-metallic inclusions. Ironmaking & Steelmaking, 34(6) (2007) 463-470.
- [49] - PIELET, H. M.; BHATTACHARYA, D. – “Thermodynamics of nozzle blockage in continuously casting of calcium-containing steels” – Metallurgical Transactions B, vol. 15B, September, pp. 547-562, 1984 .
- [50] – SICHEN, D., BESKOW, K., NAGENDRA, T. – Formation and Chemical development of nonmetallic inclusions in steel ladle treatment, Metal Separation Technologies III, Proceedings of the symposium in Honour of Professor Lauri E. Holappa, R.E Aune, M.

Kekkonen (editors), Coppre Mountain, Colorado, June 20-24, 2004.

[51] - ZHANG, L.; THOMAS, B.G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. *ISIJ international*. v. 43, N° 3, p. 271-291, 2003.

[52] – WANG, Y. et al. Reoxidation of low-carbon, aluminum-killed steel. *AIST Transactions, Iron&Steel Technology*, fev. 2006. p. 87-96.

[53] – FARRELL, J.; BILEK, P.; HILTY, D. Inclusions originating from reoxidation of liquid steel. In: *Electric Furnace Proceedings*, vol. 28, Pittsburg, PA, USA, 1970. p. 64-68.

[54] – DEKKERS, R.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. Crystal Growth in liquid steel during secondary metallurgy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 34B, 2003 p. 161-171.

[55] – DYSON, D. J.; ROSE, A. J.; WHITWOOD, M. M.; WILCOX, D. P. Studies in development of clean steels - Part 2 Use of chemical analyses. *Ironmaking & Steelmaking* 25 (4) (1997) 279-286.

[56] – SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reoxidation behavior of molten steel in tundish. *ISIJ International* 40 (1) (2000) 40-47.

[57] – NADIF, M.; LEHMANN, J.; BURTY, M.; DOMGIN, J. F. Control of steel reoxidation and CC nozzle clogging: an overview. *Proc. 7th Int. Conf. on Clean Steel*, Balatonfured, Hungary, June 4-6, (2007), Hungarian Mining and Metall. Soc., 38-47.

[58] – HASSAL, G.; MILLS, K. Fundamental Studies Related to the Mechanisms of Inclusion Removal from Steel, *Technical Steel Research*, (1987), 31.

[59] – DENG, Z.; ZHU, M. A New Double Calcium Treatment Method for Clean Steel Refining. China, 2013.

[60] – FUHR, F.; CICUTTI, C. Relationship Between Nozzle Deposits and Inclusion Composition in the Continuous Casting of Steels. *Iron and Steelmaker*, p. 53-58, 2003.

[61] – PISTORIUS, P.C.; PRESOLY, P.; TSHILOMBO, K.G.; *Proc. of TMS Annual Meeting and Exhibition*, San Antonio, TX, (2006), 373.

[62] – PRETORIUS, E.; OLTMAN, H.; CASH, T.; *AIST 2010 Conf. Proc, ISS*, Warrendale, PA, USA, (2010), 31.

[63] – VERMA, N.; LIND, M.; PISTORIUS, P.C.; FRUEHAN, R.J.; POTTER, M. *Iron and steel Technology*, 7 (2010), 189.

[64] – *SLAG ATLAS.*, 2. ed. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

[65] – BIELEFELDT, W.; MARCON, L.; VILELA, A. Estudo experimental do tratamento de inclusões com cálcio em escala laboratorial. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, vol. 5, n. 2, 2008. p. 77-82.

- [66] – VISSER, H. J.; BOOM, R.; BIGLARI, M. Simulation of the Ca-Treatment of Al-Killed Liquid Steel. *Revue de Métallurgie-CIT*, n. 4, 2008 p. 172-180.
- [67] – YE, G.; JONSSON, P.; LUND, T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al₂O₃ Inclusions. *ISIJ International*, v. 36, Supplement, 1996 p. 105-108.
- [68] – PIRES, J.; GARCIA, A. Modification of oxide inclusions presente in aluminum-killed low carbono steel by addition of calcium. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, n. 57, vol. 3, jul. set. 2004. p. 183-189.
- [69] - DEO, B; BOOM, R.. *Fundamentals of steelmaking metallurgy*. 1° ed. Editora Prentice Hall, Grã Bretanha. 1993. p. 299.
- [70] - FRUEHAM, R. J. – “Introduction and fundamentals of clean steel production” – In: *Principles and practices for clean steel production*. Vitória, ES, Brasil, ABM, São Paulo, SP, Brasil, 2005, cap. 2, pp. 1-37 *Steelmaking Seminar-International*, 36, Vitória, ES, Brasil, [Apostila de Curso], 2005.
- [71] - Production of clean steel by bloom caster. *Steelmaking Conference Proceedings*, 1992, p. 397.
- [72] - ZHANG, L. F.; THOMAS, B. G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting. *Metallurgical and Materials Transactions B* 37 (5) (2006) 733-761.
- [73] - KOR, G.; GLAWS, P. Ladle Refining and Vacuum Degassing. In: FRUEHAN, R. *The Making, Shaping, and Treating of Steel. Steelmaking and Refining Volume*. 11th edition. Pittsburg, PA, USA: The AISE Steel Foundation, 1998. pp 661-713.