



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**PABLO BRUNO PAIVA LEÃO**

**CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS DE AÇOS**  
**PERITÉTICOS PRODUZIDOS COM DIFERENTES TÉCNICAS DE**  
**DESOXIDAÇÃO**

**FORTALEZA**

**2018**

PABLO BRUNO PAIVA LEÃO

CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS DE AÇOS PERITÉTICOS  
PRODUZIDOS COM DIFERENTES TÉCNICAS DE DESOXIDAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Jeferson Leandro Klug  
Coorientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

FORTALEZA

2018

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)

---

L477c Leão, Pablo Bruno Paiva.

Caracterização de inclusões não-metálicas de aços peritéticos produzidos com diferentes técnicas de desoxidação / Pablo Bruno Paiva Leão. – 2018.

171 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.

Coorientação: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt.

1. Inclusões não metálicas. 2. Obstrução de válvulas submersas. 3. Termodinâmica computacional. I. Título.

CDD 620.11

---

PABLO BRUNO PAIVA LEÃO

CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS DE AÇOS PERITÉTICOS  
PRODUZIDOS COM DIFERENTES TÉCNICAS DE DESOXIDAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovada em: 05/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr.-Ing. Jeferson Leandro Klug (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

A Deus.

Aos meus pais, Antonio e Ana.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, proteção e inspiração fornecida durante esta etapa da vida. Aos meus pais e irmão, Antonio Barroso, Ana Maria e Thales Breno por todo o apoio fornecido, mesmo diante de todas as dificuldades, jamais hesitaram em satisfazer as necessidades existentes, para que este sonho se tornasse real. Sem eles, não teria conseguido.

A Hana Livia que esteve ao meu lado durante estes dois anos de dedicação, sempre me motivando.

As pessoas que indiretamente entraram na minha vida durante estes dois anos e que hoje são praticamente uma família para mim, Teina Frota, Raul Levi, Arthur Levi, Ysa Coelho e Adriano Coelho, um exemplo de pessoa e profissional para mim.

Aos meus amigos de infância Neto Marques e Thiago Paula, por sempre me incentivarem a seguir até o fim.

Aos meus grandes amigos Thiago Cesar e Soraia Castro por terem aceitado o desafio de participarem deste trabalho.

Aos amigos do laboratório LACAM Wesley de Abreu, Arthur Araújo e João Vitor por terem me ajudado e compartilhado momentos importantes, durante a construção deste trabalho.

A equipe vencedora da etapa regional *Steelchallenge-12* Diego Dias, Jamil Nobre e Emerson Edilson, que me deram total motivação com mais esta conquista.

Aos amigos da turma de mestrado Natan Lima e Raphaella Hermont por todos os conselhos e auxílios compartilhados.

Aos amigos e alunos de pós-graduação da UFRGS Vinicius da Rocha, Pedro Alves e Julio Pereira que juntos ao LaSid concederam-me amplo apoio e grandes contribuições para este trabalho.

Aos Professores Doutores Jeferson Klug, Hamilton Abreu e Wagner Bielefeldt e aos Engenheiros Miguel Bentes, Hilder Caldas, Carlos Carneiro e Raimundo Filho, por terem me apoiado e orientado em todo o decorrer deste trabalho.

“Sonhos determinam o que você quer.

Ação determina o que você conquista.”

Aldo Novak

## RESUMO

O presente trabalho baseia-se na caracterização de inclusões não-metálicas de aço peritético produzido em uma grande usina siderúrgica. Devido a uma grande incidência de obstruções de válvulas submersas, foram realizadas mudanças no processo de aciaria com intuito de reduzir ou sanar este problema. Com base nesta mudança, o trabalho foi importante para validar a melhoria do processo e conhecer as características das inclusões antes e após a mudança e ao longo do processo. A amostragem de aço foi realizada nas seguintes etapas da aciaria: antes da chegada ao forno-panela, após ajuste final de composição química no forno-panela, no distribuidor e na placa. Uma corrida foi utilizada para análise da evolução das inclusões durante o processo e dez corridas para validar a melhoria. As amostras de aços foram preparadas metalograficamente sem a necessidade de ataque superficial, para posterior análise em manual via microscópio eletrônico de varredura, equipado com um detector EDS. Foram obtidos os tamanhos, quantidades e composição química das inclusões, esta última, proporcionou plotagens em diagramas ternários, possibilitando conhecer a influência das inclusões sob a lingotabilidade do processo. Também foi aplicada a termodinâmica computacional utilizando o *software FactSage* para calcular as janelas de lingotabilidade, obtendo assim, as relações ótimas de Al e Ca em ppm para obter inclusões líquidas durante o tratamento com cálcio. Ademais, com o objetivo de gerar uma nova alternativa ao método em manual que apresenta um longo tempo de análise foi desenvolvido uma nova metodologia para viabilizar a análise de inclusões não-metálicas. Por fim, os resultados mostraram que o perfil inclusionário após a melhoria do processo apresentou-se mais adequado, o comportamento das características das inclusões ao longo de uma corrida na aciaria e através da nova metodologia de exploração de inclusões, o tempo de análise foi reduzido em até 2/3 com relação ao método em manual.

**Palavras-chave:** Inclusões não metálicas. Obstrução de válvulas submersas. Termodinâmica computacional.



## ABSTRACT

The present work is based on the characterization of non-metallic inclusions of peritectic steel produced in a large steel mill. Due to a high incidence of clogging in submerged valve, changes were made in the steelmaking process in order to reduce or stop this problem. Based on this change the work was important to validate the improvement of the process and to know the characteristics of the inclusions before and after the change and throughout the process. Samples of peritectic steel were obtained from the following steps of the steelmaking: Before the arrival to the ladle furnace, after final adjustment of chemical composition in the ladle furnace, in the tundish and in the plate. One heat was used to analyze the evolution of inclusions during the process and ten heats to validate the improvement. The samples of steels were prepared metallographically without the need of surface attack for later analysis in manual, via Scanning Electron Microscope (SEM) coupled with an EDS detector. Then the sizes, amounts and chemical compositions of the inclusions were obtained, the latter provided plots in ternary diagrams, allowing to know the influence of the inclusions under the process castability. It was also applied the computational thermodynamics using Software Factsage to calculate the castability windows, thus obtaining the optimal ratios of Al and Ca in ppm, to obtain liquid inclusions during the treatment with calcium. In addition, with the objective of generating a new alternative to the manual method, which presents a long time of analysis, a new methodology was developed to make feasible the analysis of non-metallic inclusions. Finally, the results showed that the inclusion profile after the improvement of the process presented itself more appropriately, the behavior of the characteristics of the inclusions during a run in the steelmaking and through the new methodology of exploration of inclusions, the analysis time was reduced in up to 2/3 in relation to the manual method.

**Keywords:** Non-metallic inclusions. Clogging. Computational thermodynamics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pareto para aços com problemas de obstrução em válvulas submersa.....	23
Figura 2 - Região peritética no Diagrama Fe-Fe <sub>3</sub> C.....	26
Figura 3 - Mecanismo da reação peritética durante a solidificação.....	28
Figura 4 - Reação peritética na interface líquido/ $\delta$ .ferrita.....	29
Figura 5 - Reação e transformação peritética em uma liga de Fe.0.18 %C, com taxa de resfriamento em 10°C/min.....	29
Figura 6 - Esquema do mecanismo de reação e transformação peritética na solidificação.....	30
Figura 7 - Modelo de crescimento da austenita na interface líquido/ $\delta$ .ferrita.....	31
Figura 8 - Mecanismo da transformação peritética.....	31
Figura 9 - Formação de um vazio após durante a solidificação de um aço 0,15 %C.....	33
Figura 10 - Rota de produção do aço peritético em uma usina integrada produtora de placas.....	34
Figura 11 - Reator Kanbara (KR).....	35
Figura 12 - Conversor LD.....	37
Figura 13 - Forno panela.....	38
Figura 14 - Esquema para o lingotamento contínuo.....	40
Figura 15 - Ilustração do comportamento das inclusões antes e após laminação.....	45
Figura 16 - Atividade do oxigênio no banho metálico com a aplicação de variados elementos desoxidantes à 1600°C.....	47
Figura 17 - Mecanismo de formação da camada de escória aderida a parede.....	48
Figura 18 - Processo de erosão de um revestimento refratário com alta alumina a partir de escória vitrificada durante o refino secundário. (a) Formação da escória vítrea, (b) Pitting formado pela escória vítrea, (c) Severa erosão na interface das partículas de corundum e espinélio e (d) despreendimento da partícula de <i>corundum</i> da camada do revestimento.....	49
Figura 19 - Mecanismo de reação entre o aço líquido desoxidado com Al e os refratários de MgO-C.....	51
Figura 20 - Fontes de inclusões na panela.....	53
Figura 21 - Quantidade e tamanho das inclusões para duas placas de espessuras diferentes, em função da posição de profundidade nas placas.....	56

Figura 22 - Calculo da quantidade de inclusões no aço líquido durante solidificação, via <i>FactSage</i> . a) Aço tratado com cálcio e com S = 50ppm, b) Aço tratado com cálcio e com S = 250 ppm.....	57
Figura 23 - Forma de uma gota de metal colocada sobre um suporte de óxido sólido.....	58
Figura 24 - Emersão de uma inclusão a interface metal-fase gasosa.....	59
Figura 25 - Papel desempenhado pelos fenômenos de interface no estabelecimento de contato e entre dois planos submergidos.....	61
Figura 26 - Eficiência de remoção entre partículas de inclusões líquidas e sólidas durante a agitação no desgaseificador.....	62
Figura 27 - Eficiência de remoção de inclusões como função da combinação da força motriz com a viscosidade efetiva $\Delta C / Ne$ .....	67
Figura 28 - Perfis de diferentes filtros.....	67
Figura 29 - Mecanismo da captura das inclusões por filtros cerâmicos.....	68
Figura 30 - Esquema da máquina de lingotamento contínuo de placas.....	69
Figura 31 - Diagrama binário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO.....	70
Figura 32 - Mecanismo da modificação de inclusões de alumina pela adição de Ca.....	71
Figura 33 - Modelo do núcleo não reagido.....	73
Figura 34 - Precipitação de inclusões durante solidificação de um aço com variados teores de Al, Ca e S. a) Fe-0,005Al-0,003S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa. b) Fe-0,005Al-0,03S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa. c) Fe-0,05Al-0,03S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa. d) Fe-0,05Al-0,8S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa.....	74
Figura 35 - Diagrama ternário Ca-Al-S em fração molar para as regiões de sulfetos.....	75
Figura 36 - Diagrama ternário Ca.Al.S em fração molar para as regiões de óxidos.....	76
Figura 37 - Perfis de distribuição de inclusões em diagramas ternários Ca-Al-S.....	76
Figura 38 - Transformação das inclusões em aço líquido. a) Formação de <i>clusters</i> . b) Formação de espinélios. c) Formação de inclusões do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO.....	77
Figura 39 - Representação esquemática mostrando a modificação das inclusões com a adição de cálcio.....	78
Figura 40 - Morfologia das inclusões, sem e com tratamento de cálcio, com alto e baixos teores de enxofre, para um aço no estado laminado.....	80
Figura 41 - Efeito do tipo do núcleo das inclusões na laminação. a) Núcleo não	

modificado por tratamento com cálcio. b) Núcleo modificado por tratamento com cálcio.....	81
Figura 42 - Influência do teor de Si do aço sob o rendimento do cálcio.....	82
Figura 43 - Influência da velocidade de injeção do arame sob o rendimento de cálcio....	82
Figura 44 - Influência da temperatura do banho sob o rendimento de cálcio.....	83
Figura 45 - Linhas de saturação para cálcio.aluminatos e CaS e a janela líquida para diferentes níveis de enxofre a 1600, 1550 e 1520 °C.....	84
Figura 46 - Efeito do oxigênio total (10, 20 ou 40ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.....	85
Figura 47 - Janela líquida para o aço SAE 1141 e a formação de fase líquida Ototal 24,5 ppm S=0,101% e T=1520°C.....	86
Figura 48 - Fluxograma para a metodologia de avaliação do perfil inclusionário durante uma corrida do novo processo.....	87
Figura 49 - Fluxograma para metodologia de avaliação da lingotabilidade.....	88
Figura 50 - Fluxograma para a metodologia de elaboração de uma técnica para suporte das análises de inclusões.....	88
Figura 51 - Amostragem na aciaria para avaliação do comportamento das inclusões durante a rota. ....	89
Figura 52 - Amostra de <i>lollipop</i> adquirida no distribuidor.....	90
Figura 53 - Amostra de placa após corte.....	90
Figura 54 - Amostragem no distribuidor para avaliação da lingotabilidade antes e após modificações.....	91
Figura 55 - Amostra de <i>lollipop</i> após corte e preparação.....	93
Figura 56 - Amostra de placa após preparação metalográfica e com área de análise selecionada.....	93
Figura 57 - Microscópio Eletrônico de Varredura da Central Analítica UFC.....	94
Figura 58 - Microscópio Eletrônico de Varredura do IPDI-UFC.....	95
Figura 59 - a) Amostra para oxigênio total bem preparada. b) Amostra para oxigênio total com ponto de oxidação.....	98
Figura 60 - Quantidade de inclusões durante a rota na aciaria.....	102
Figura 61 - Classificação das inclusões por faixa de tamanho.....	104
Figura 62 - Tipos de inclusões encontrados na amostra LF1.....	105
Figura 63 - Tipos de inclusões encontrados na amostra LF2.....	106

Figura 64 - Mapa de composição de química uma inclusão de alumina na amostra LF1.....	107
Figura 65 - Mapa de composição de química uma inclusão de alumina na amostra LF2.....	107
Figura 66 - Tipos de inclusões encontrados na amostra CC.....	108
Figura 67 - Inclusões da amostra CC para os sistemas Al-Ca-S e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-MgO.....	109
Figura 68 - Tipos de inclusões encontrados na amostra PL.....	109
Figura 69 - Inclusões da amostra PL para os sistemas Al-Ca-S e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-MgO.....	110
Figura 70 - Mapa de composição química de uma inclusão do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO da amostra CC.....	111
Figura 71 - Mapa de composição química de uma inclusão complexa da amostra CC.....	112
Figura 72 - Mapa de composição química de uma inclusão do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO da amostra P1 .....	112
Figura 73 - Mapa de composição química de uma inclusão complexa da amostra P1.....	113
Figura 74 - Composição química elementar média das inclusões para cada etapa do processo.....	113
Figura 75 - Comparação da quantidade e área total de inclusões antes e após a mudança.....	116
Figura 76 - Tamanho médio das inclusões.....	116
Figura 77 - Perfil da distribuição de tamanho das inclusões.....	117
Figura 78 - Influência da temperatura do distribuidor sob a quantidade de inclusões.....	118
Figura 79 - Influência do alumínio em solução sob a quantidade de inclusões.....	120
Figura 80 - Influência do cálcio em solução sob a quantidade de inclusões.....	120
Figura 81 - Influência do O <sub>total</sub> sob o número de inclusões.....	121
Figura 82 - Valor médio de O <sub>total</sub> para os dois contextos analisados.....	122
Figura 83 - Composição das inclusões de 5 amostras Antes da moficação para os sistemas CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO e Ca-Al-S.....	123
Figura 84 - Composição das inclusões de 5 amostras Após a moficação para os sistemas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-MgO e Ca-Al-S.....	123
Figura 85 - Quantidade média de inclusões nas regiões líquidas e sólidas dos diagramas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-MgO.....	124
Figura 86 - Quantidade média de inclusões nas regiões de boa e má lingotabilidade	

para os diagramas Ca-Al-S.....	125
Figura 87 - Quantidade média global de inclusões para os diagramas dos sistemas CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO e Ca-Al-S.....	126
Figura 88 - Frequência de camadas de cálcio aluminatos para inclusões menores que 5 µm.....	127
Figura 89 - Frequência de camadas de cálcio aluminatos para inclusões maiores que 5 µm.....	128
Figura 90 - Perfil das inclusões antes da modificação.....	130
Figura 91 - Perfil das inclusões após modificação.....	131
Figura 92 - Janelas de lingotabilidade para as corridas 1, 2, 3, 4 e 5.....	133
Figura 93 - Janelas de lingotabilidade para as corridas A, B, C, D e E.....	134
Figura 94 - Nível de aço no molde para uma sequência de corridas após a mudança. a) Veio 1, b) Veio 2.....	136
Figura 95 - Comparação da quantidade inclusões em 25 mm <sup>2</sup> entre 8 amostras.....	137
Figura 96 - ANOVA para os tamanhos das inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm <sup>2</sup> da amostra A.....	138
Figura 97 - ANOVA para os teores de Ca nas inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm <sup>2</sup> da amostra A.....	138
Figura 98 - Distribuição da composição química nos diagramas ternários Ca-Al-S para inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm <sup>2</sup> da amostra A.....	139
Figura 99 - Distribuição da composição química nos diagramas ternários CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO para inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm <sup>2</sup> da amostra A.....	139
Figura 100 - Imagem de 25 mm <sup>2</sup> , resultante da junção de imagens menores retiradas com 2000x para a amostra CC.....	141
Figura 101 - Quantidade de inclusões por faixas de tamanho via método campo amplo para a amostra CC.....	142
Figura 102 - Comparação da quantidade de inclusões por faixas de tamanho encontrada entre os métodos manual e campo amplo para a amostra CC..	142
Figura 103 - Distribuição de 5 amostragens representativas com 34 inclusões cada uma, adquiridas aleatoriamente em uma área de 25mm <sup>2</sup> na amostra CC...	144
Figura 104 - ANOVA para as 5 amostragens representativas da % Ca nas inclusões da amostra CC.....	145

Figura 105 - Distribuição de composição de 272 inclusões analisadas pelo método em manual para uma área de 25mm <sup>2</sup> da amostra CC.....	145
Figura 106 - Tempos de análise para os métodos em manual e via campo amplo.....	146
Figura 107 - Quantidades total de inclusões para 6 amostras de corridas distintas em 25 mm <sup>2</sup> de área analisada.....	148
Figura 108 - Comparação da quantidade de inclusões por faixas de tamanho encontrada entre os métodos manual e campo amplo para a amostra CC1.....	148
Figura 109 - Distribuição de composição das inclusões da amostra CC1 em diagramas CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO. a) Método em manual, b) Método via campo amplo....	149
Figura 110 - Distribuição de composição das inclusões da amostra CC1 em diagramas Ca-Al-S. a) Método em manual, b) Método via campo amplo.....	149

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Custo para dessulfuração.....	35
Tabela 2 - Classificação de inclusões por composição química (Para aluminatos de cálcio $C = CaO$ e $A = Al_2O_3$ ).....	43
Tabela 3 - Nomenclatura das amostras entre as etapas da rota na aciaria.....	89
Tabela 4 - Nomenclatura para as amostras do distribuidor.....	91
Tabela 5 - Composição química das amostras do distribuidor.....	92
Tabela 6 - Faixas de classificação para as camadas de cálcio aluminatos.....	97
Tabela 7 - $O_{total}$ e temperatura do distribuidor para as 10 amostras comparativas do distribuidor.....	132
Tabela 8 - Valores de P das ANOVAs para tamanhos e % Ca das amostras 1, 2, 3, 4, B, C e D.....	140
Tabela 9 - Porcentagem de inclusões de cálcio aluminatos encontrados em $75mm^2$ nas amostras do distribuidor.....	143
Tabela 10 - Valores usados nas variáveis da amostragem representativa.....	144
Tabela 11 - Vantagens e desvantagens para os métodos em manual e via campo amplo.....	147



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	Espectrômetro de Energia Dispersiva
ppm	Parte por milhão
ANOVA	Analysis Of Variance
KR	Reator Kanbara
LD	Linz Donawitz
mm <sup>2</sup>	Milímetro Quadrado
API	American Petroleum Institute
µm	Micrômetros

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ca	Cálcio
S	Enxofre
O	Oxigênio
Al	Alumínio
Si	Silício
S-Al	Alumínio dissolvido no banho
T-Al	Alumínio total
O <sub>total</sub>	Oxigênio total
Ca <sub>CaS</sub>	Cálcio contido no sulfeto de cálcio
Ca <sub>t</sub>	Cálcio total
Ca <sub>Al</sub>	Cálcio restante que está no aluminato de cálcio
Mn	Manganês
P	Fósforo
°C	Graus Celsius
K	Kelvin
%	Porcentagem
$\pi$	Pi = 3,141592

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	22
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	25
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	25
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	25
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	26
<b>3.1</b>	<b>Aços peritéticos</b> .....	26
<b>3.1.2</b>	<i>Classificação dos aços peritéticos</i> .....	27
<b>3.1.3</b>	<i>Reação e transformação peritética</i> .....	28
<b>3.1.3.1</b>	<i>Mecanismo da reação peritética</i> .....	30
<b>3.1.3.2</b>	<i>Mecanismo da transformação peritética</i> .....	31
<b>3.1.4</b>	<i>Problemas durante o lingotamento de aços peritéticos</i> .....	32
<b>3.2</b>	<b>Rota de produção de um aço peritético em uma aciaria integrada</b> .....	33
<b>3.2.1</b>	<i>Pré-tratamento</i> .....	34
<b>3.2.2</b>	<i>Refino primário</i> .....	36
<b>3.2.3</b>	<i>Refino Secundário</i> .....	38
<b>3.2.4</b>	<i>Lingotamento contínuo de placas</i> .....	39
<b>3.3</b>	<b>Características de inclusões não metálicas</b> .....	40
<b>3.3.1</b>	<i>Classificações de inclusões por tamanho</i> .....	41
<b>3.3.2</b>	<i>Classificação de inclusões quanto a origem</i> .....	41
<b>3.3.3</b>	<i>Classificação de inclusões por composição química</i> .....	42
<b>3.3.4</b>	<i>Efeitos de inclusões sobre propriedades de aços</i> .....	44
<b>3.4</b>	<b>Principais origens de inclusões</b> .....	45
<b>3.4.1</b>	<i>Desoxidação do aço</i> .....	46
<b>3.4.2</b>	<i>Reação entre escória e refratário da panela</i> .....	48
<b>3.4.3</b>	<i>Reação entre aço líquido e refratário</i> .....	50
<b>3.4.4</b>	<i>Aquecimento químico</i> .....	52
<b>3.4.5</b>	<i>Reoxidação</i> .....	52
<b>3.4.6</b>	<i>Etapa de Solidificação do aço</i> .....	54
<b>3.5</b>	<b>Mecanismos de remoção de inclusões</b> .....	57
<b>3.5.1</b>	<i>Fenômenos de interface</i> .....	58
<b>3.5.2</b>	<i>Flotação (Lei de Stokes)</i> .....	63

3.5.3	<i>Agitação mecânica do banho</i> .....	63
3.5.4	<i>Função da Escória</i> .....	65
3.6	<b>Obstrução de válvulas submersas</b> .....	68
3.7	<b>Tratamento com cálcio</b> .....	69
3.7.1	<i>Modificação das inclusões de alumina</i> .....	70
3.7.2	<i>Modificação das inclusões de espinélio</i> .....	77
3.7.3	<i>Modificação de outras inclusões</i> .....	78
3.8	<b>Influência do tratamento com cálcio nas propriedades do aço</b> .....	78
3.9	<b>Fatores operacionais do tratamento com cálcio</b> .....	81
3.10	<b>Janelas de lingotabilidade ou janelas líquidas</b> .....	83
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	87
4.1	<b>Materiais</b> .....	87
4.2	<b>Metodologia do trabalho</b> .....	87
4.3	<b>Amostragem em planta industrial e preparação das amostras</b> .....	88
4.4	<b>Técnicas utilizadas nas análises</b> .....	94
4.5	<b>Elaboração de uma técnica para suporte as análises de inclusões</b> .....	98
4.6	<b>Estudo termodinâmico</b> .....	100
4.7	<b>Análise de variância (ANOVA - Analysis of variance)</b> .....	100
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	102
5.1	<b>Comportamento das inclusões durante uma corrida na aciaria</b> .....	102
5.1.1	<i>Quantidade e faixas de tamanhos das inclusões</i> .....	102
5.1.2	<i>Composição química e morfologia das inclusões</i> .....	105
5.2	<b>Lingotabilidade do aço peritético, antes e após modificações no processo de aciaria</b> .....	114
5.2.1	<i>Tamanhos, quantidades e área das inclusões</i> .....	115
5.2.2	<i>Temperatura do distribuidor</i> .....	117
5.2.3	<i>Análise de Composição química</i> .....	118
5.2.3.1	<i>Composição química do aço</i> .....	118
5.2.3.1.1	Cálcio e alumínio.....	118
5.2.3.1.2	Oxigênio total.....	121
5.2.3.2	<i>Composição química das inclusões</i> .....	122
5.2.3.2.1	Diagramas ternários.....	122
5.2.3.2.2	Linha de composição química (Scan line).....	126

5.2.3.2.3	Mapa de composição química ( <i>Mapping</i> ) .....	128
5.2.4	<i>Janelas de lingotabilidade</i> .....	132
5.2.5	<i>Lingotabilidade</i> .....	134
5.3	<b>Elaboração de uma técnica para suporte em análises de inclusões</b> .....	136
5.3.1	<i>Redução da área de análise</i> .....	137
5.3.2	<i>Contagem de inclusões da amostra CC</i> .....	140
5.3.3	<i>Amostragem representativa para composição química pontual da amostra CC</i> .....	142
5.3.4	<i>Outros resultados aplicados a indústria</i> .....	147
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	150
6.1	<b>Comportamento das inclusões durante uma corrida na aciaria</b> .....	150
6.2	<b>Lingotabilidade do aço peritético, antes e após modificações no processo de aciaria</b> .....	150
6.3	<b>Elaboração de uma técnica para suporte em análises de inclusões</b> .....	152
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	153
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	154

## 1 INTRODUÇÃO

Inclusões podem ser definidas como fases não metálicas e algumas vezes intermetálicas embutidas na matriz do aço (PAUL, 1992). Estas podem ser originadas basicamente a partir das seguintes fontes: desoxidação do aço, escórias, refratários, aquecimento químico e reoxidação do aço. Portanto, inclusões podem ter efeitos benéficos e na maioria das vezes maléficis, tanto para o processamento como para as propriedades mecânicas do material.

Em geral, aços possuem em solução sólida vários elementos não metálicos, como oxigênio, enxofre e nitrogênio. Assim, estes podem formar produtos de baixo ponto de fusão, como por exemplo o FeO e FeS, ocasionando 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 (COLPAERT *et al.*, 2008).

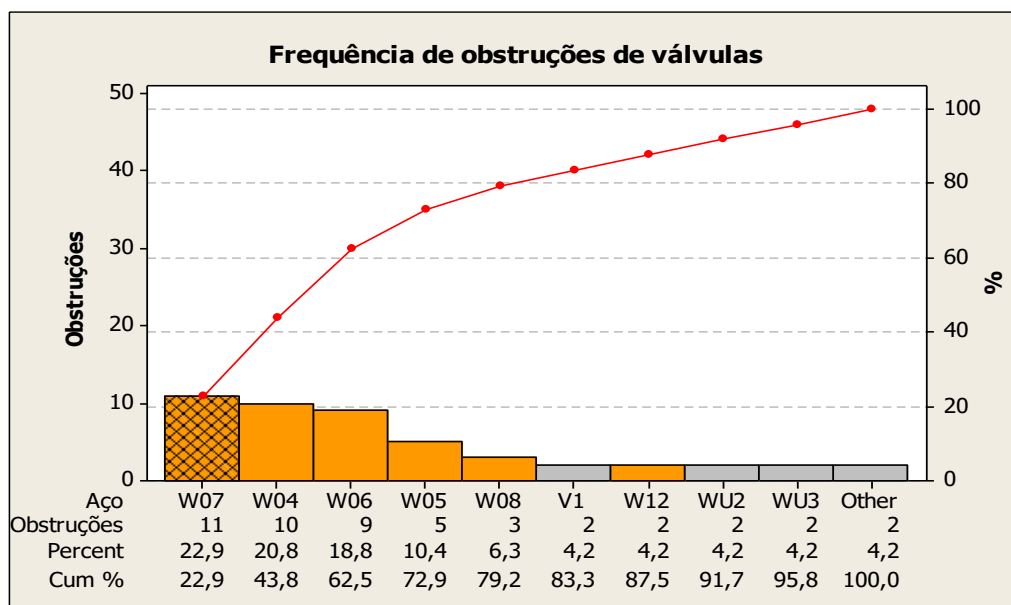
No entanto, deve-se ter o controle adequado destas inclusões, pois caso existam uma quantidade, morfologia e/ou composição química inadequada das mesmas, poderão ocorrer problemas como: obstrução de válvulas submersas, trincas induzidas por hidrogênio, fragilidade em baixas temperaturas, quebra de fio durante trefilação, etc (PAUL, 1992; JIN *et al.*, 2010; BIELEFELDT, 2009).

Para adequar as inclusões às características desejáveis ou reduzi-las para quantidade aceitáveis, alguns recursos são bastante empregados. Como a aplicação de elementos desoxidantes apropriados podendo reduzir a quantidade de inclusões indesejáveis. Outro meio ocorre através do tratamento da escória, pois esta é um dos principais meios para remoção de 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 (REIS *et al.*, 2014). O tratamento com cálcio é um mecanismo bastante empregado nas siderúrgicas, tendo o intuito de transformar inclusões de alumina sólida em cálcio aluminatos líquidos, beneficiando a lingotabilidade do processo (BIELEFELDT, 2009).

O presente trabalho foi estabelecido a partir de recorrentes eventos de obstrução de válvulas submersas no distribuidor de uma siderúrgica, no qual foi aplicado um diagrama de Pareto para identificar quais aços tinham maior ocorrência deste problema. Na Figura 1, pode-se observar que os aços intitulados como W (em laranja), aços acalmados ao alumínio

e tratados com cálcio representaram 83,4% das ocorrências de obstrução, sendo que os aços peritéticos (barra com malha) apresentaram a maior frequência deste problema. Dessa forma, modificações durante o processo foram empregadas a este aço, servindo como modelo para os outros de mesmo perfil.

Figura 1 - Pareto para aços com problemas de obstrução em válvulas submersa.



Fonte: Minitab 16 *Statistical software*.

As modificações foram as seguintes:

- a) introdução de uma etapa de pré-desoxidação através da adição de Fe-Si, a adição desta ferro-liga em quilos foi realizada em aproximadamente a metade do alumínio adicionado durante a desoxidação final, esta proporção é dependente do teor de Si residual permitido. Dessa forma, somente é adicionado Al após a total dissolução de Si durante o borbulhamento, fazendo com que o Si reaja com parte do oxigênio inicial e portanto, necessitando de uma menor parcela de alumínio. Este procedimento reduziu a quantidade de alumínio em 20%, além de favorecer a uma menor formação de alumina;
- b) tratamento de escória do forno-panela consistindo basicamente na modificação da composição da mesma, porém o presente trabalho será focado em outros parâmetros. Este tratamento foi aplicado visando as seguintes propriedades:

- decréscimo do ângulo de contato entre escória do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  e inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- conseqüentemente em resposta ao decréscimo do ângulo de contato, ocorre a queda da tensão superficial entre a escória e as inclusões, melhorando a molhabilidade da escória pelas inclusões de alumina;
- redução da alumina contida na escória, aumentando a força motriz para captura das inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por parte da escória.

As motivações deste estudo foram avaliar as características das inclusões não metálicas antes e após as modificações de processo citadas, analisar o comportamento das inclusões durante uma corrida para o novo processo e aplicar ferramentas auxiliares para análises de inclusões não metálicas, como a termodinâmica computacional.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Avaliar o perfil inclusionário para dois cenários: antes e após modificações no processo de produção de um aço peritético.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Analisar morfologia, composição química, tamanho e quantidade de inclusões em amostras de aço peritético, utilizando MEV equipado com EDS.
- Utilizar a termodinâmica computacional, para determinar a quantidade ideal de Ca (ppm) em função da quantidade de Al (ppm) dissolvido no aço líquido, visando inclusões líquidas.
- Criar técnica/metodologia para redução do tempo de análise em manual de inclusões não-metálicas.

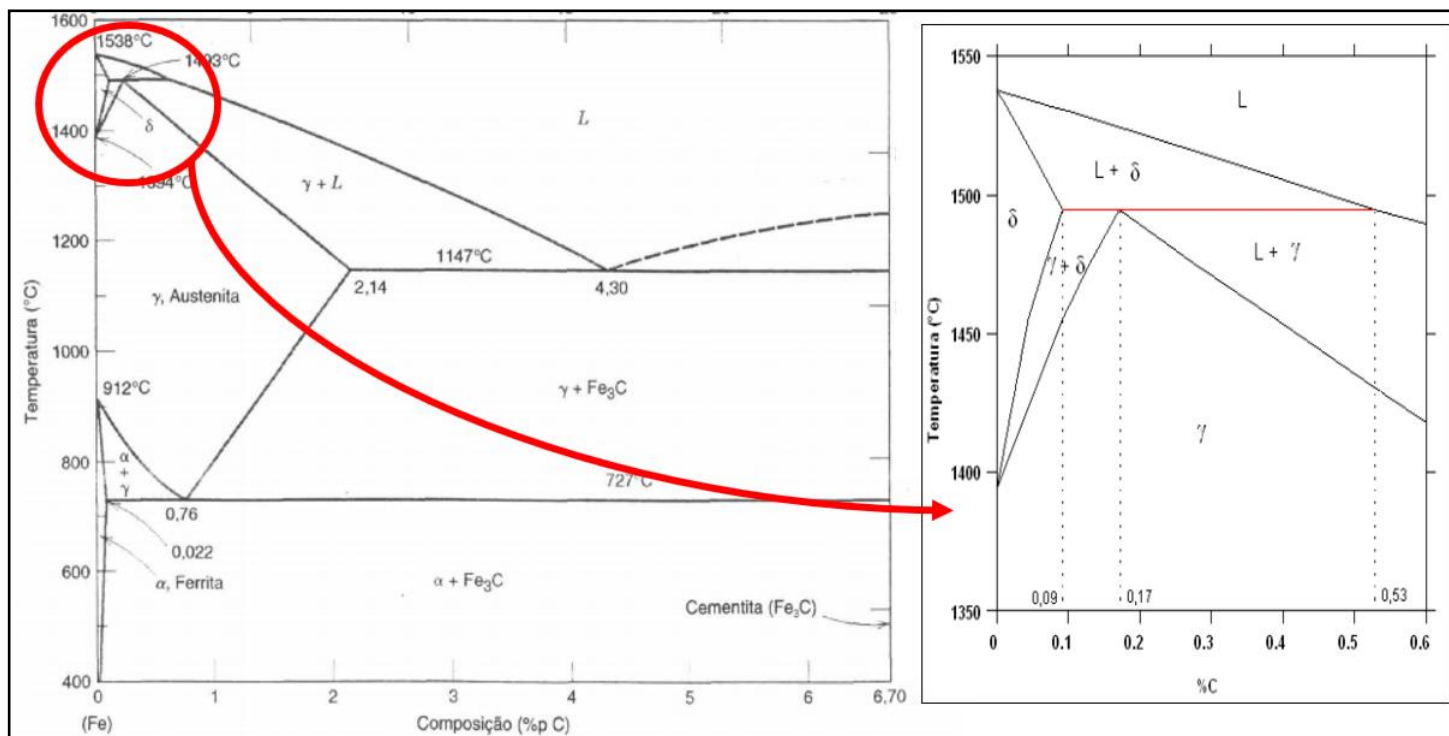
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma abordagem geral das características do aço em estudo e do seu processo produtivo. Na sequência serão discutidos aspectos da Engenharia de Inclusões, como o tratamento com cálcio, os tipos de classificações, as origens, os mecanismos de remoção, janelas de lingotabilidade, etc.

#### 3.1 Aços peritéticos

Aço peritético é um tipo de aço que possui um perfil de lingotamento complexo, devido a sua grande contração volumétrica durante a solidificação. As transformações de fases durante a solidificação deste aço ocorrem de acordo com o diagrama Fe-C, apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Região peritética no Diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C.



Fonte: (CALLISTER, 2008; KLIEMANN, 2012) adaptado.

Aços peritéticos apresentam, quando submetidos a resfriamentos, uma transformação de dupla fase; assim, uma fase sólida primária ( $\delta$ ) e uma líquida (L), resultam em uma única fase sólida secundária ( $\Upsilon$ ) (SANTOS, 2006).



Aços com composições peritéticas possuem elevadas tendências na formação de defeitos no produto final. Isto deve-se mais uma vez, a sua contração volumétrica gerada pela diferença da densidade entre a ferrita delta ( $\delta$ -Fe) e a austenita ( $\Upsilon$ ) (KLIEMANN, 2012).

Considerando o ponto peritético, a modificação das fases ocorre basicamente em dois estágios. O primeiro, ocorre uma rápida transformação da  $\delta$ -ferrita e fase líquida para  $\Upsilon$ -austenita (reação peritética) e em seguida o estágio posterior é dirigido pelo crescimento da  $\Upsilon$ -austenita, conjuntamente com a eliminação das fases iniciais, este último é considerado um processo lento (transformação peritética) (DHINDAW *et al.*, 2004).

### 3.1.2 Classificação dos aços peritéticos

Existem classificações com divisões e subdivisões para os aços peritéticos, de acordo com o seu teor de carbono.

Aços com um teor de carbono menor ou igual a 0,09%, contendo uma temperatura *liquidus* acima de 1530°C são denominados aços *hipoperitético off*. Para este grupo, à medida que o resfriamento ocorre, a formação da fase sólida intitulada  $\delta$ -ferrita é favorecida, não existindo nenhuma outra transformação até a solidificação completa (KLIEMANN, 2012).

Para aços com teores de carbono de 0,09% à 0,53% e que possuem uma temperatura para início de solidificação em 1493°C são intitulados *peritéticos*, podendo ainda serem divididos em dois subgrupos (*hipoperitético* e *hiperperitético*) de acordo com a sua estrutura, após a reação *peritética*. No intervalo de 0,09% à 0,17% de carbono, forma-se como estrutura resultante da reação peritética a  $\delta$ -ferrita e a  $\Upsilon$ -austenita, sendo este o subgrupo *hipoperitético*. Já para o subgrupo *hiperperitético*, que é encontrado na faixa de 0,17% à 0,53% de carbono, possuem as fases líquida (L) e  $\Upsilon$ -austenita, abaixo da temperatura de 1493°C (KLIEMANN, 2012).

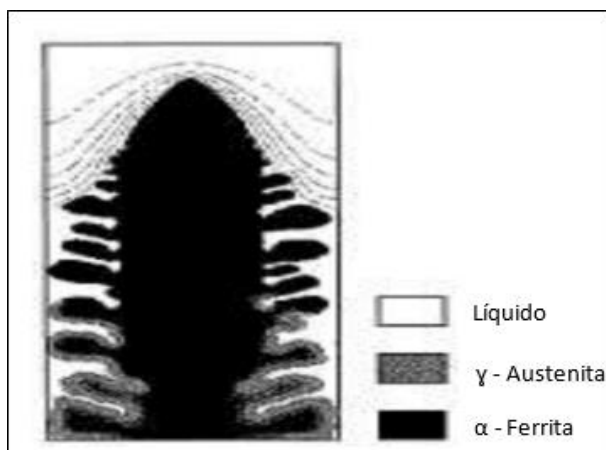
Por fim, com teores acima de 0,53% de carbono, encontram-se os aços *hiperperitéticos off*, onde ocorre a formação da  $\Upsilon$ -austenita a partir da fase líquida. Estas classificações podem ser observadas na Figura 1 (KLIEMANN, 2012).

### 3.1.3 Reação e transformação peritética

A reação peritética é coordenada pelo mecanismo de difusão do carbono através da fase líquida (KLIEMANN, 2012). Dessa forma, esta reação é vigorosamente influenciada pela taxa de resfriamento. Fredriksson (1976) demonstrou que um aumento da taxa de resfriamento resulta na queda da temperatura da reação peritética, assim como, para uma taxa de resfriamento mais elevada, a velocidade de transformação peritética eleva-se simultaneamente.

Durante a solidificação de aços peritéticos, ocorre o crescimento da  $\delta$ -ferrita na forma de dendritas sobre o metal líquido. Esta ferrita possui baixa solubilidade de carbono, resultando em uma região adjacente a mesma, com metal líquido rico em carbono. Considerando a temperatura de 1493°C no diagrama Fe-C, pode-se observar que a concentração de carbono na fase líquida ( $\approx 0,53\%$  em massa) é maior que na austenita ( $\approx 0,17\%$  em massa) e a  $\delta$ -ferrita ( $\approx 0,09\%$  em massa) possui a menor concentração entre estas. Assim, a fase austenita nucleia na raiz dos braços dendríticos da  $\delta$ -ferrita e cresce na interface  $\delta$ -ferrita / metal líquido, ao passo que o líquido é transformado na fase  $\delta$ -ferrita (crescimento da dendrítica) (ZOU *et al.*, 1992). A Figura 3 apresenta um esboço do mecanismo citado.

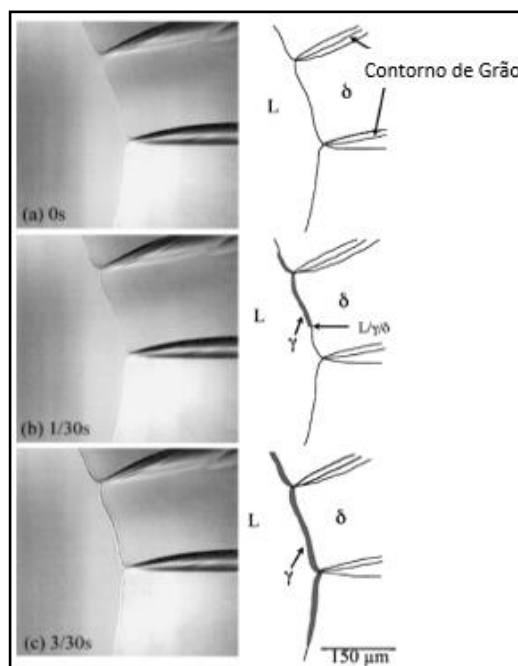
Figura 3 - Mecanismo da reação peritética durante a solidificação.



Fonte: (TIANDE, 1999).

Shibata *et al.* (2000) através da técnica de microscopia confocal de varredura a laser em altas temperaturas e em um experimento *in-situ*, evidenciaram que a reação peritética inicia-se e propaga-se rapidamente através do crescimento de uma fina camada de  $\gamma$ -austenita ao longo da interface líquido/ $\delta$ -ferrita, como mostrado na Figura 4.

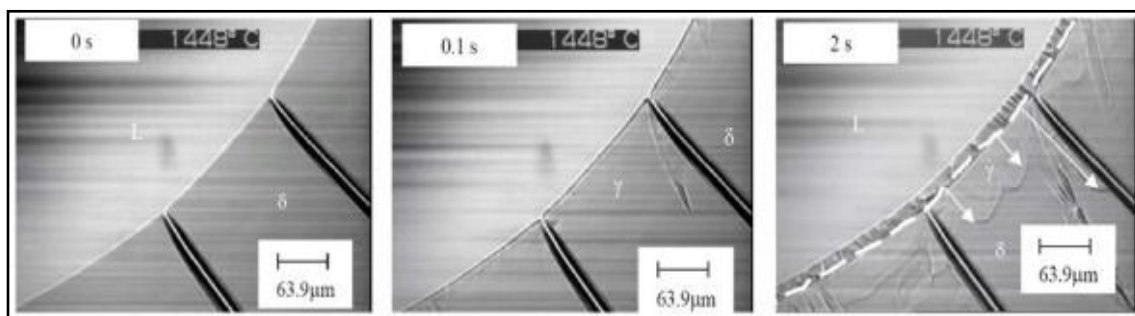
Figura 4 - Reação peritética na interface líquido/ $\delta$ -ferrita.



Fonte: (SHIBATA *et al.*, 2000).

Uma vez que a reação é completada e a interface líquido/ $\delta$ -ferrita está preenchida com  $\gamma$ -austenita, a transformação peritética inicia-se. Phelan *et al.* (2006) confirmaram por meio de experimentos esta sequência de eventos, como mostrado na Figura 5.

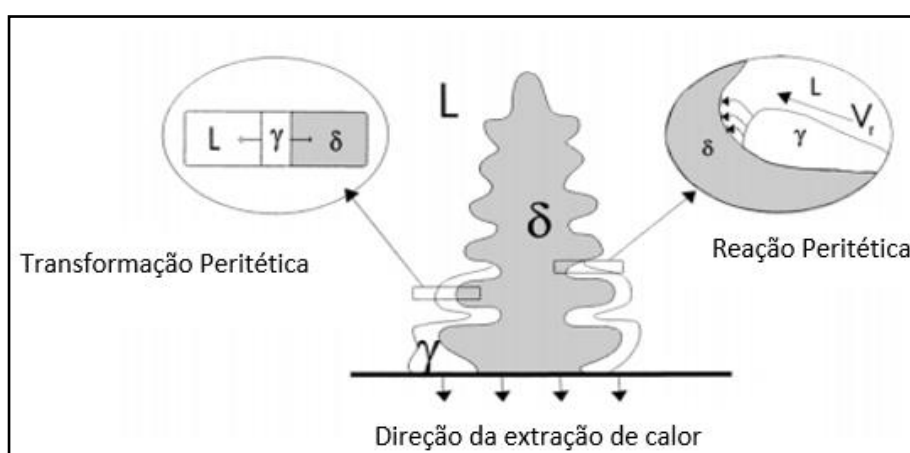
Figura 5 - Reação e transformação peritética em uma liga de Fe-0.18 %C, com taxa de resfriamento em  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Fonte: (PHELAN *et al.*, 2006).

Stefanescu (2006) apresentou de forma resumida a sequência dos eventos da reação e transformação peritética através da Figura 6. Durante a reação peritética, um fino filme de  $\gamma$ -austenita cresce ao longo da interface líquido/ $\delta$ -ferrita, conduzida pela supersaturação de soluto na fase líquida. Dessa forma, quando a reação peritética é finalizada, onde toda a interface líquido/ $\delta$ -ferrita estará coberta com  $\gamma$ -austenita, a transformação peritética inicia-se. A fase  $\gamma$ -austenita cresce por solidificação direta na fase líquida e por difusão em estado sólido na fase  $\delta$ -ferrita.

Figura 6 - Esquema do mecanismo de reação e transformação peritética na solidificação.

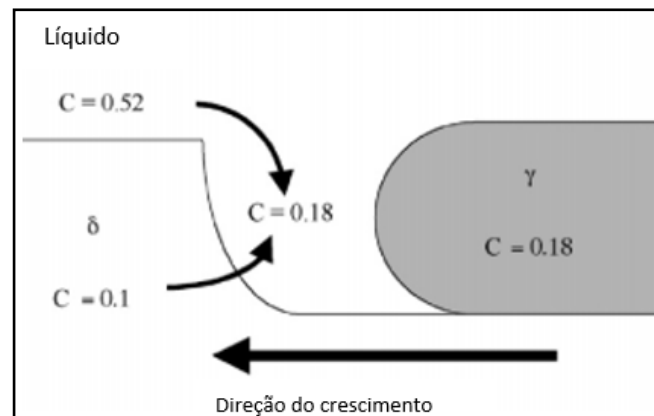


Fonte: (STEFANESCU, 2006).

### 3.1.3.1 Mecanismo da reação peritética

Phelan *et al.* (2008) apresentaram um modelo em que a reação peritética é controlada pela difusão térmica. Sendo assim, a mesma ocorre em alta velocidade e o crescimento da fase  $\gamma$ -austenita, possui uma forte influência do gradiente térmico na região de frente ao crescimento da  $\gamma$ -austenita na interface líquido/  $\delta$ -ferrita. Desta forma, este modelo é ilustrado na Figura 7. Neste, ocorre a parcial refundição da  $\delta$ -ferrita adiante do crescimento da estrutura de  $\gamma$ -austenita, isto é resultante do calor latente de fusão liberado pela formação da  $\gamma$ -austenita. Esta  $\delta$ -ferrita refundida (0,1 %C) mistura-se com a fase líquida (0,52 %C), formando uma região com uma quantidade de carbono resultante de 0,18% à frente da ponta de crescimento da estrutura da  $\gamma$ -austenita. Logo, o crescimento desta ocorre em direção a região líquida que contém sua mesma composição (0,18 %C), sem a necessidade da difusão do carbono entre a  $\delta$ -ferrita e a  $\gamma$ -austenita.

Figura 7 - Modelo de crescimento da austenita na interface líquido/  $\delta$ -ferrita.

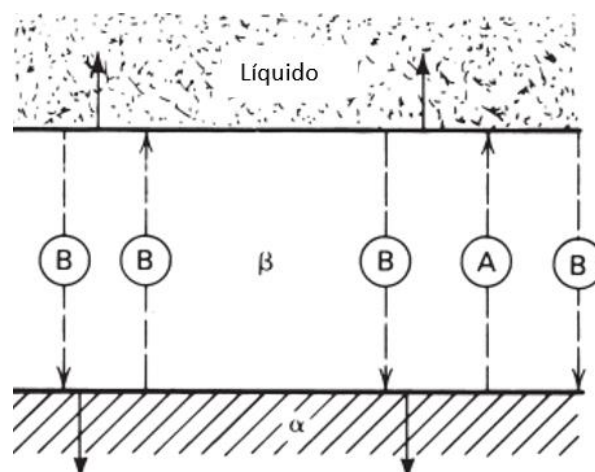


Fonte: (PHELAN *et al.*, 2008).

### 3.1.3.2 Mecanismo da transformação peritética

Após a separação da  $\delta$ -ferrita da fase líquida, devido a formação da camada de  $\gamma$ -austenita, esta última começa a tornar-se espessa e crescer em direção as fases isoladas, este evento é a chamada transformação peritética (KERR *et al.*, 1974). Esta transformação é controlada pela difusão dos átomos de soluto da fase líquida para a  $\delta$ -ferrita, através da  $\gamma$ -austenita. A Figura 8 ilustra este fenômeno, através da representação dos átomos de soluto por círculos intitulados A e B.

Figura 8 - Mecanismo da transformação peritética.



Fonte: (INVARIANT, 2004; HILLERT, 1979).

Phelan *et al.*, (2006) mostraram através de seus experimentos com microscopia confocal de varredura a laser e simulações de fases, o comportamento da transformação peritética em um aço 0,18 %C, diante de duas taxas de resfriamento (10°C/min e 100°C/min). Os resultados revelaram que, para a menor taxa de resfriamento, a taxa de propagação da interface sólido/sólido foi maior do que na interface líquido/sólido. Isto foi correlacionado com a diferença de composição do soluto carbono, que é menor na interface sólido/sólido e maior na interface líquido/sólido. Assim, a lógica desta afirmação é que menos difusão de soluto são requeridas para a transformação  $\delta$  -  $\gamma$  ocorrer, do que a líquido -  $\gamma$ .

Para uma taxa de maior de resfriamento o oposto ocorreu. Isto é uma decorrência da mudança do perfil do soluto nas fases, que é uma função do resfriamento. Podendo ser explicado pelo fato de que a concentração limite na interface líquido/  $\gamma$  é fixada pelo diagrama de fases, porém o tempo disponível para a difusão do soluto no líquido, não é. Portanto, para pequenas taxas de resfriamento existe um tempo de difusão maior, levando a uma melhor uniformidade na distribuição do carbono na fase líquida, se comparado com altas taxas. Logo, o aumento do fluxo de soluto entre a  $\gamma$ -austenita/líquido é correlacionado com o gradiente de concentração abrupta de soluto, gerado pela alta taxa de resfriamento, ocasionando no aumento da velocidade de crescimento da  $\gamma$ -austenita na direção da interface líquido/  $\gamma$ .

### **3.1.4 Problemas durante o lingotamento de aços peritéticos**

Devido as características de solidificação dos aços peritéticos, estes necessitam de um cuidado maior ao serem produzidos, devido a sua tendência a formação de defeitos superficiais como as trincas (HIEBLER *et al.*, 1999; BERNHARD *et al.*, 2002).

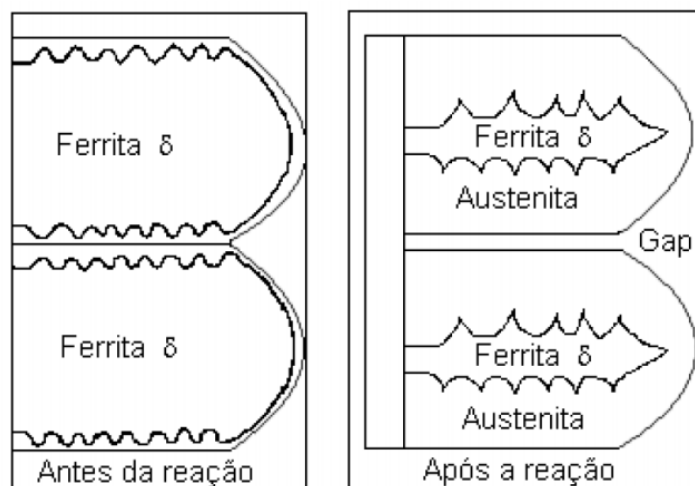
A variação volumétrica negativa que ocorre durante a solidificação destes aços é causada pela transformação da estrutura cristalina, de Cúbica de Corpo Centrado (CCC) para Cúbica de Face Centrada (CFC), ou seja, transformação da  $\delta$ -ferrita para a  $\gamma$ -austenita. A estrutura  $\delta$ -CCC é 2,3% maior em volume molar que a  $\gamma$ -CFC (ARAI *et al.*, 2005; SHIBATA *et al.*, 2000).

Esta variação de volume, pode causar problemas no produto, como defeitos superficiais e formação de vazios, que podem tornar a estrutura susceptível a trincas a



quente (KLIEMANN, 2012). A Figura 9 apresenta a formação de um vazio ou *gap*, após a reação peritética para um aço com 0,15% de carbono.

Figura 9 - Formação de um vazio após durante a solidificação de um aço 0,15 %C.



Fonte: (GARCIA *et al.*, 2006).

Ademais, a contração volumétrica ainda pode resultar no desprendimento da casca solidificada a partir da superfície do molde, podendo estas regiões ficarem sujeitas a uma queda no fluxo de calor extraído, causando pontos quentes que aumentam os riscos de *breakouts* (rompimento da casca solidificada no molde) e trincas na superfície. Estes riscos serão maiores em placas finas e em velocidades de lingotamento maiores. Caso existam trincas na superfície de uma placa lingotada, este defeito é um sério problema e ainda poderá está na superfície do produto, após a laminação a quente. Caso a trinca não seja muito severa é possível escarfar a placa, porém será um custo adicional ao processo. Este problema pode ser mais grave em placas de espessuras menores, pois caso apresente trincas profundas o produto geralmente é sucitado. (MOON, 2015)

### 3.2 Rota de produção de um aço peritético em uma aciaria integrada

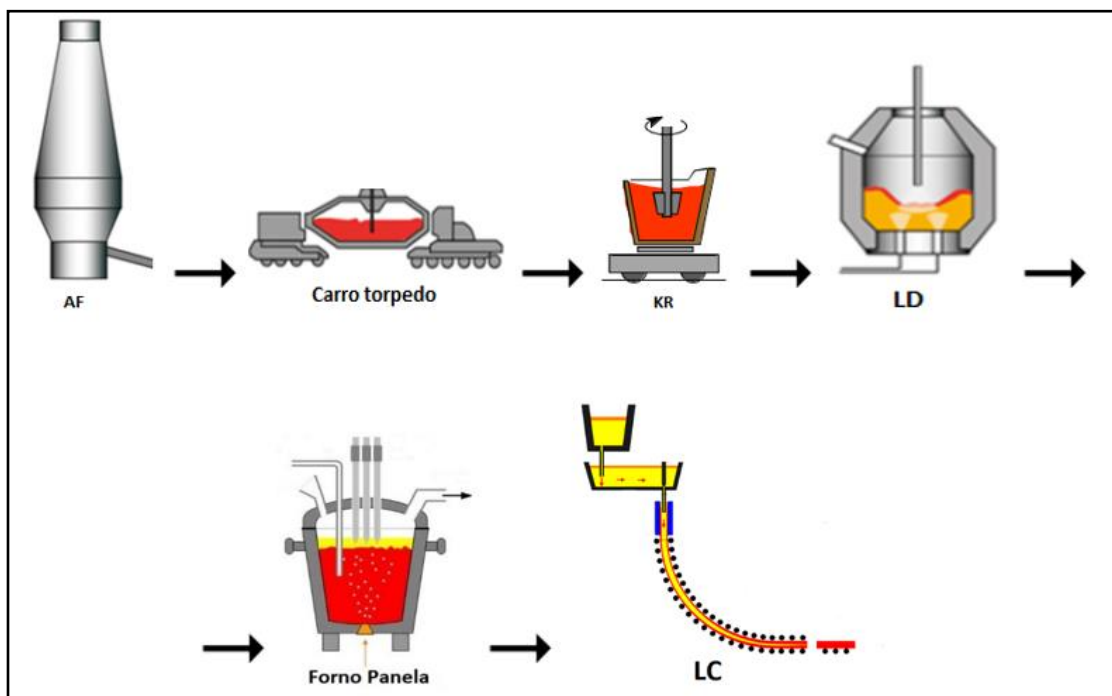
Em aciarias integradas, uma das matérias primas para a produção do aço é o ferro-gusa, no qual é produzido em altos-fornos a partir de minério de ferro, fundentes (calcário) e coque (carvão mineral) ou carvão vegetal.

A produção do ferro-gusa decorre de forma idêntica para todos os graus de aços, de forma simplificada o processo no alto-forno ocorre através da formação de gases redutores

gerados pela queima do coque ou carvão vegetal, que reagem reduzindo o minério de ferro, obtendo-se um produto com cerca de 4% de carbono e elementos residuais como o silício, manganês, fosforo e enxofre, estes dois últimos indesejáveis. Dessa forma, após passar por um pré-tratamento para minimizar os teores de impurezas, o ferro-gusa está pronto para ser utilizado como uma das principais matérias-primas do refino primário (RIZZO, 2009).

Para o aço em estudo a rota de produção ocorreu basicamente em quatro etapas, sendo elas: pré-tratamento (Reator Kanbara-KR), refino primário (Conversor Linz Donawitz-LD), refino secundário (Borbulhamento e Forno panela) e lingotamento contínuo de placas. A Figura 10 apresenta a rota citada.

Figura 10 - Rota de produção do aço peritético em uma usina integrada produtora de placas.



Fonte: (HURKEN *et al.*, 2015) adaptado.

### 3.2.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento de ferro-gusa tem como finalidade remover elementos residuais como silício, fosforo e/ou enxofre. Para cada um destes existem métodos específicos, possibilitando a utilização das matérias-primas economicamente viáveis e o alcance de especificações mais rigorosas para os aços.

A Tabela 1 revela que a maneira mais viável para remoção de enxofre, ocorre através do pré-tratamento do ferro-gusa em panela.

Tabela 1 - Custo para dessulfuração.

Equipamento	Dessulfuração			
	Alto-Forno	Gusa em panela	Conversor	Aço em panela
Custo para remover 1Kg de S, US\$	27	10,5	177	64

Fonte: (HUESKEN *et al.*, 2011)

O pré-tratamento utilizando o Reator Kanbara (KR) desenvolvido no Japão, apresenta uma excelente performance na dessulfuração do gusa. Neste equipamento utiliza-se como reagente principal a cal, podendo ainda ser misturada com fluorita de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e/ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Geralmente os reagentes são adicionados pelo topo da panela, porém ainda podem ser injetados juntos ao gás nitrogênio, através da lança rotativa que contém quatro pás maciças constituídas de material refratário, estas geram turbulência no banho quando submetidas a rotação (SCHRAMA *et al.*, 2014). A Figura 11 ilustra o equipamento KR.

Figura 11 - Reator Kanbara (KR)



Fonte: (SCHRAMA *et al.*, 2014).

A formação da turbulência gera bolhas de gás menores e um maior tempo de residência da cal no banho, se comparado com uma injeção estática. Dessa forma, o tempo de residência torna-se importante, por conta da cal que apresenta um tempo de reação lento (FILBRI *et al.*, 2011; SESHADRI *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 201; ISOO *et al.*, 2010). Além disso, o grau de dispersão das partículas via KR pode atingir 100%, enquanto que em outros processos sem a agitação mecânica, esta chega no máximo à 30% (SILVA *et al.*, 1997).

A cal reage com o enxofre do banho de acordo com a equação 2, o produto da reação o sulfeto de cálcio chega a superfície por flotação, formando uma camada de escória rica em enxofre, na qual é eliminada mecanicamente com a inclinação da panela e com raspagem.



### 3.2.2 Refino primário

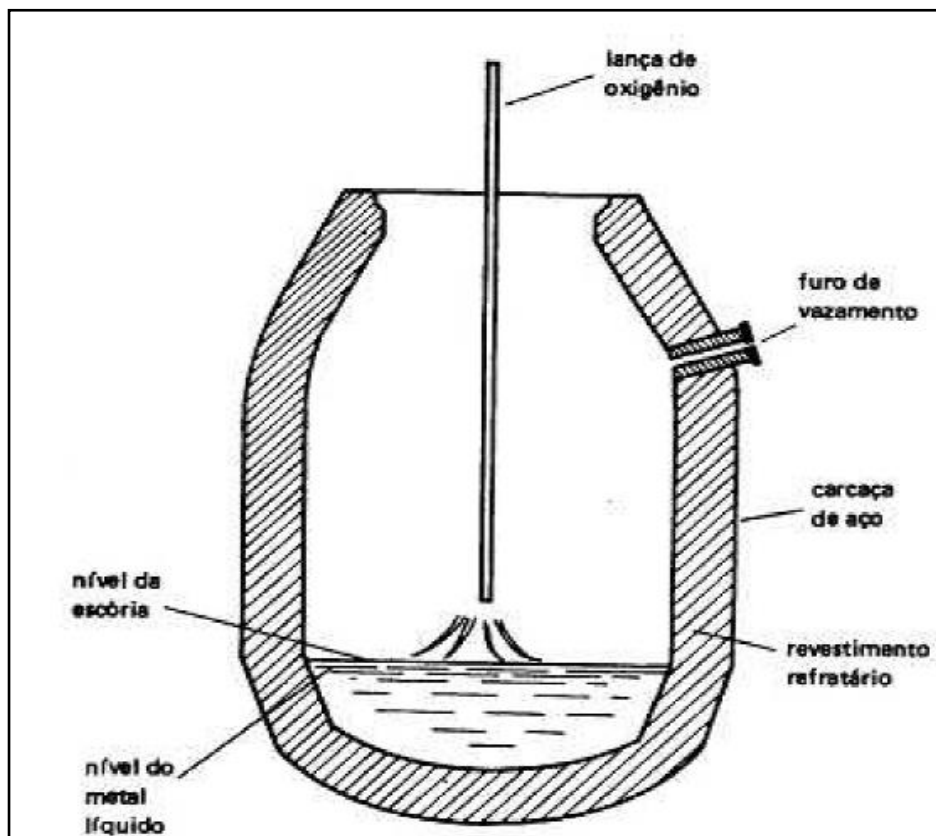
O refino primário ocorre no conversor Linz Donawitz, tendo como matérias-primas o ferro-gusa líquido pré-tratado, cal, sucata e durante seu processamento há a injeção de oxigênio através de uma lança de cobre, que é refrigerada à água. O refino primário, tem como objetivo a descarburização, a desfosforação e a retirada de outros elementos residuais como o silício e manganês, ademais existe uma certa perda metálica pela formação do óxido de ferro. Todos estes, podem ser eliminados na forma de gases ou escória (SILVA, 1988).

A lança de oxigênio possui grande influência sobre a descarburização do aço, devido a formação de emulsão que depende da maneira de utilização da lança, como a distância entre esta e o banho metálico e a vazão de oxigênio. A adição de cal adequada também é necessária para formação de uma escória líquida.

Devido as várias reações de oxidação durante o refino primário, sendo estas exotérmicas, aumentam a temperatura do banho para o vazamento, não necessitando de fontes externas de aquecimento. Para ter uma boa otimização do processo, visando uma resposta rápida de temperatura de vazamento e composição química do aço, da escória e do gás são realizados cálculos de energia e balanço de massa, através das composições e temperaturas das matérias-primas, introduzidas no início da corrida, além da quantidade de oxigênio a ser injetada.

As etapas de trabalho de um conversor são basicamente as seguintes; primeiramente faz-se o carregamento inicial com carga metálica sólida, junto a ligeiros basculamentos com o intuito de secar a carga para evitar explosões por conta da umidade, em seguida é carregado o ferro-gusa líquido. Após o carregamento, inicia-se o sopro de oxigênio, neste momento são também adicionados fundentes ou formadores de escória. Ao fim do sopro, é realizada a introdução da sublança para medição de temperatura, composição, espera e resopro. Após o ajuste dos parâmetros desejados, o aço é vazado através do furo de corrida para a panela, na qual são adicionados ferroligas, desoxidantes e recarburantes. Então a escória fundida permanece no conversor e aplicado um espirro de escória ou *slag splashing* para a proteção dos refratários, este processo consiste na aproximação da lança de oxigênio até a escória remanescente e assim é aplicado um jato de nitrogênio de alta pressão, espirrando escória fundida nas paredes refratarias do conversor. Por fim, ocorre o vazamento da escória restante para a panela de escórias. Dessa forma, o aço está preparado para o refino secundário, também conhecido como metalurgia de panela. A Figura 12 ilustra um conversor LD (RIZZO, 2005; MILLS *et al.*, 2005).

Figura 12 - Conversor LD.



Fonte: (CRUZ *et al.*, 1999).

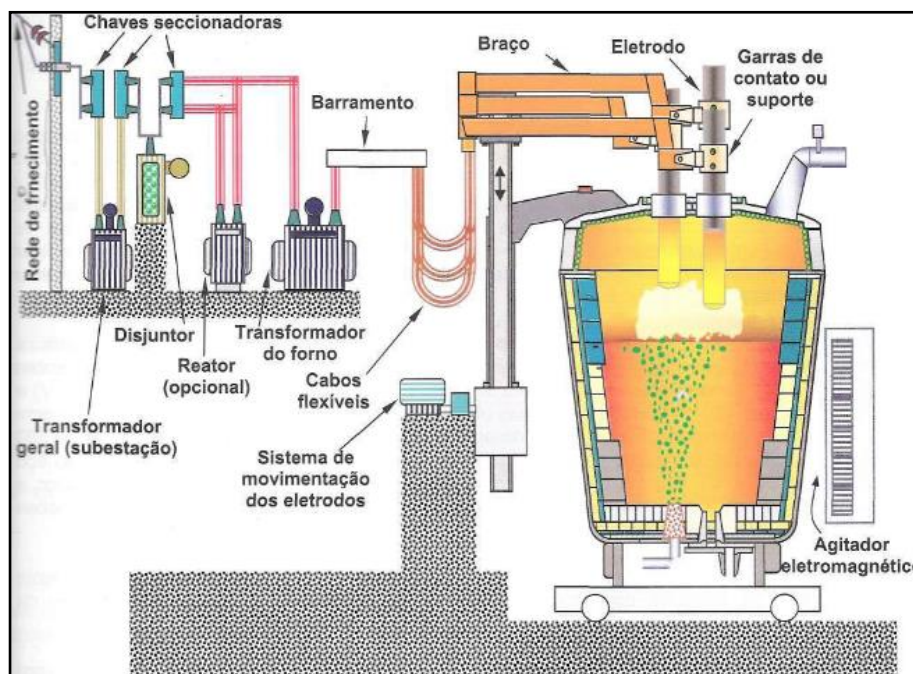
### 3.2.3 Refino Secundário

Durante o refino secundário, o aço em estudo foi processado apenas em forno-panela, porém outros graus podem passar apenas pelo desgaseificador a vácuo ou ainda terem rota dupla, passando pelos dois equipamentos.

Após o refino primário, durante o vazamento do aço para a panela é realizada a desoxidação através da adição de Fe-Si, Fe-Mn e/ou Al, em seguida a panela é enviada para a estação de borbulhamento, onde ocorre uma agitação com injeção de gás argônio para homogeneizar o banho.

Posteriormente, a panela é inserida em uma instalação chamada forno-panela, onde são realizados ajustes de temperatura e de composição química, podendo também ocorrer uma nova dessulfuração devido as condições redutoras e caso exista uma escória básica com a adição de cal, contendo também porções de  $Al_2O_3$ ,  $CaF_2$  e outros compostos, como silicatos. (CRUZ *et al.*, 1999). A Figura 13 apresenta um esquema em corte de um forno-panela em funcionamento e seus principais circuitos de alimentação de energia.

Figura 13 – Esquema de um forno-panela do tipo corrente alternada.



Fonte: (RIZZO, 2006).

Então, quando a panela é inserida no equipamento forno-panela a abóbada é abaixada, iniciando o processo de aquecimento. O mecanismo de aquecimento desta etapa

ocorre através da formação de um arco elétrico entre os eletrodos e o banho metálico. Quando é necessário adiciona-se cal ou escória sintética para ajustar o volume de escória e a sua viscosidade. O volume de escória é importante para impedir a exposição do arco elétrico, evitar a perda térmica do banho e capturar as inclusões. No geral a etapa de aquecimento dura em torno de dez minutos (RIZZO, 2006).

Como o aquecimento do banho ocorre no sentido de cima para baixo, a homogeneização da temperatura através da agitação do metal líquido com gás inerte (geralmente argônio), torna-se importante. Este gás é injetado através de um *plugs* porosos que estão localizados na base da panela. Esta agitação geralmente é usada durante todo o processo de forno-panela, ocasionando também na homogeneização de composição química e a flotação de inclusões.

Por último, faz-se o ajuste de composição química através da adição dos elementos de ligas e microligantes. As adições são realizadas em porções para que seja possível sua dissolução no banho metálico (CRUZ *et al.*, 1999).

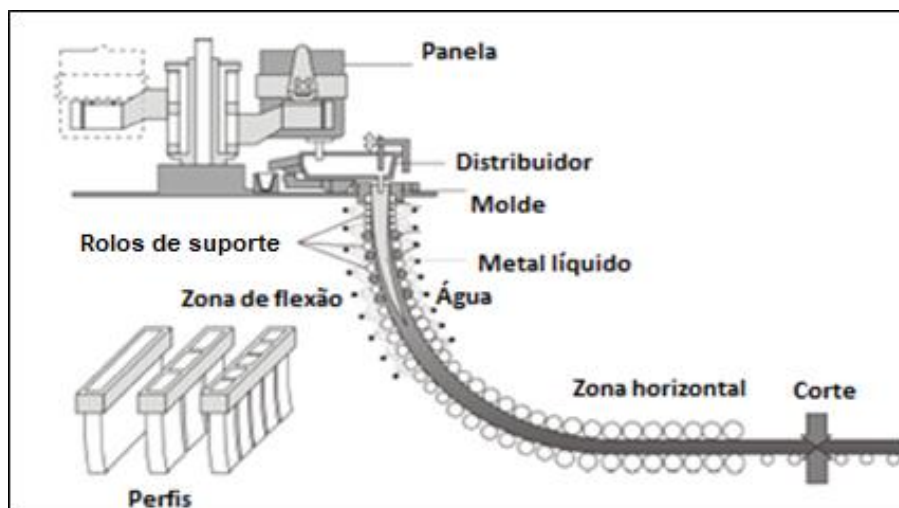
### **3.2.4 Lingotamento contínuo de placas**

Após o processamento em forno-panela, a panela é transportada para o sistema de lingotamento contínuo, no qual possui um distribuidor ou *tundish* que mantém uma pressão metalostática constante. Este tem a função de reter o aço líquido e controlar sua vazão, principalmente durante a troca de panelas. No distribuidor, ainda podem ocorrer alterações morfológicas e químicas das inclusões, além do controle do superaquecimento e homogeneização química e térmica do aço (THOMAS, 1986).

Logo abaixo do distribuidor existe o molde, este é constituído de cobre e pode possuir perfis variados, como apresentado na Figura 14. O molde permanece em constante oscilação e é refrigerado por água. Durante a passagem do aço pelo mesmo, o metal líquido é resfriado com o objetivo de forma a primeira casca sólida, com aproximadamente 1,5 cm de espessura. Dessa forma, passando pelos moldes a placa de aço contém, uma superfície sólida e um centro líquido, com aproximadamente 5 à 45 °C da temperatura *liquidus*. Em seguida, o produto passa por uma sequência de rolos que geram uma pressão sobre o material, pois durante a solidificação existe a contração volumétrica do aço. A solidificação é heterogênea e ocorre por nucleação e crescimento. Ao decorrer do processo, o aço é resfriado pelo contato com o ar e água injetada por *sprays*, existindo uma região em que

este estará completamente solidificado, assim, a distância do início do lingotamento até este ponto é conhecida como comprimento metalúrgico.

Figura 14 - Esquema para o lingotamento contínuo de placa.



Fonte: (ADAMCZYK, 2006) adaptado.

### 3.3 Características de inclusões não metálicas

Inclusões apresentam-se geralmente na forma de simples nitretos, sulfetos e óxidos, como por exemplo;  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{CaS}$  e seus complexos (PAUL, 1992).

Segundo Kiesling *et al.*, (1978), características de inclusões como o tipo, tamanho e composição podem mudar durante as etapas do processo de fabricação. A formação de inclusões em aços é bastante sensível quanto a mudanças durante as etapas da sua produção. Alguns dos parâmetros importantes na aciaria que influenciam a formação das inclusões: tempo de agitação, composição dos refratários, prática de desoxidação, composição das ligas desoxidantes, detalhes durante o vazamento da corrida e operações de refino.

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 da rota de processo escolhida, dos tratamentos aplicados e da qualidade da matéria-prima utilizada (TORRES, 2010)



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

### ***3.3.1 Classificações de inclusões por 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 é estabelecida como regra, pois é delimitada pela atribuição da aplicação do aço. Assim, tem-se que inclusões dentro dos limites pré-definidos para uma aplicação estipulada são consideradas microinclusões e caso estejam fora do limite serão interpretadas como macroinclusões (BARTOSIAKI, 2016).

Dessa forma, sabendo que microinclusões são devidamente permitidas, estas podem ter efeito benéficos, como contribuir para o controle do crescimento de grão, 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 (BARTOSIAKI, 2016).

Alguns autores especificaram o tamanho de inclusões para cada classificação, como também para cada aplicação. Segundo Neto (2001), inclusões podem ser divididas em três classes, quanto ao tamanho. As submicroscópicas possuem diâmetros inferiores a 1  $\mu\text{m}$  e por conta das dificuldades experimentais, sua influência nas propriedades do aço não são completamente entendidas. As microscópicas com diâmetros entre 1 a 100  $\mu\text{m}$ , possuem significativo efeito nas propriedades mecânicas do aço. Por fim, as macroscópicas ou macroinclusões com diâmetros superiores a 100  $\mu\text{m}$ , que são as mais prejudiciais ao produto acabado (NETO, 2001).

### ***3.3.2 Classificação de inclusões quanto a origem***

Lascosqui (2006) afirma que 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. Porém, de maneira geral as inclusões podem ser classificadas em dois tipos quanto a sua formação:

- a) exógenas: Sua origem advém de 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 sua detecção, como o ultrassom (PAUL, 1992);
- b) 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. Estas estão distribuídas uniformemente no interior do material (PAUL, 1992).

### ***3.3.3 Classificação de inclusões por composição química***

Para Hahne (1998), pode-se ainda classificar inclusões em função da sua composição química, dessa forma existem três grupos: óxidos, sulfetos e nitretos ou carbonitretos.

De acordo com Moraes (2009), dentre os óxidos pode-se 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 em lingotamento contínuo, a alumina ( $Al_2O_3$ ) é um dos principais problemas na produção. Caso a mesma esteja sólida nas temperaturas de lingotamento, podem-se acumular nas válvulas submersas provocando obstruções. Ademais, Ribeiro et al. (1996) afirmam que após a laminação, a alumina encontra-se na forma de aglomerados de pequenas partículas, que prejudicam as etapas de estampagem do produto, causando fragilidade nas regiões onde estas inclusões estão alojadas.

Sulfetos são encontrados principalmente como sulfeto de manganês e sulfeto de cálcio. Geralmente sulfeto de cálcio apresentam-se junto a 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 as inclusões de alumina (MURTA, 2013).

Já os nitretos são encontrados como compostos, de acordo com os elementos de liga do aço, como os nitretos de alumínio, de titânio ou de outros elementos (MURTA, 2013).

Atualmente, devido aos grandes avanços da desfosforação, inclusões de fosfetos são raras em aços (GHOSH, 2001). A Tabela 2 apresenta uma classificação química de inclusões contidas em aços pela Nuspl *et al.*, (2004), esta não engloba os óxidos de ferro e os fosfetos.

Tabela 2 - Classificação de inclusões por composição química (Para aluminatos de cálcio C = CaO e A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Classe	Tipo de inclusão	Descrição
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espinélio de magnésio
6	MnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espinélio de manganês (galaxita)
7	Mn-Silicato	Silicato de manganês
8	Al-Silicato	Silicato de alumínio <sup>1</sup>
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 com sulfeto
21	Exógena+Na	Inclusão exógena contendo sódio
22	Exógena	Inclusão exógena
23	Desconhecida	Partícula não classificada

Fonte: (NUSPL *et al.*, 2004).

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 (MORAES, 2009).

### 3.3.4 Efeitos de inclusões sobre propriedades de aços

As influências de inclusões nas propriedades dos aços são dependentes da morfologia, tamanho, composição química e distribuição, de acordo com a dureza e deformabilidade das mesmas (NICHOLSON *et al.*, 1986).

Inclusões possuem diferentes propriedades, se comparadas com a matriz do aço, tais como plasticidade e coeficiente de expansão, resultando assim em diferentes tensões mecânicas e térmicas com relação a matriz do aço (GHOSH, 2001). Fratura dúctil, tenacidade, fadiga e usinabilidade são algumas das propriedades que são afetadas devido presença de inclusões (GHOSH, 2001; NICHOLSON *et al.*, 1986).

Portanto, inclusões afetam a fratura dúctil através da nucleação de sítios para formação, crescimento e coalescimento de vazios, que propagam trincas (ATKINSON *et al.*, 2003). Portanto, nestas regiões da matriz próximas as inclusões, na qual encontram-se os vazios, concentram-se os altos níveis de tensão e possivelmente uma decoesão (ENGH, 1992). Dessa forma, para a ocorrência da falha do material, como por fratura dependerá da quantidade de inclusões e de suas morfologias (NICHOLSON *et al.*, 1986; ATKINSON *et al.*, 2003).

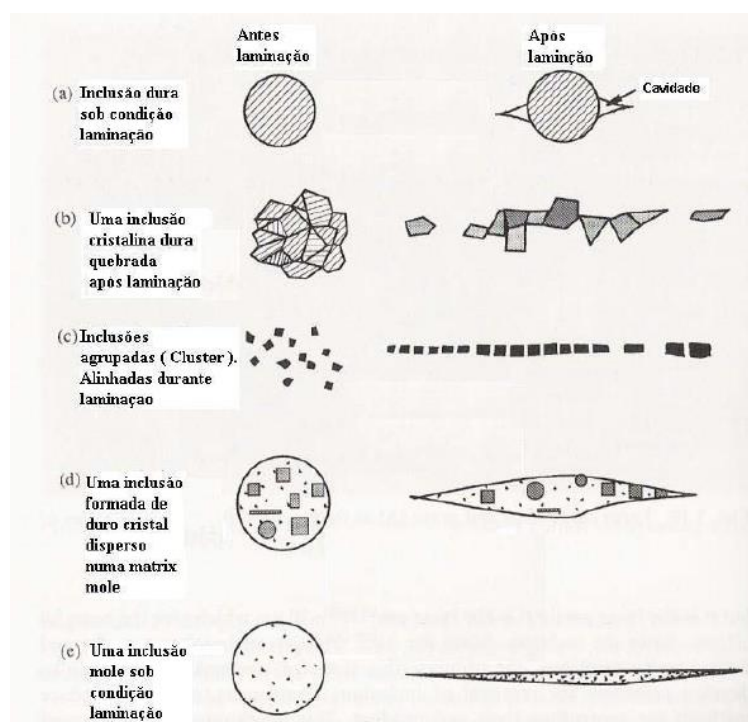
Inclusões alongadas são prejudiciais a dutibilidade, devido ao seu comportamento anisotrópico e sua direção relativa a direção de laminação. Assim, inclusões como MnS que são macias e podem ser prejudiciais a resistência ao impacto e a fratura, pois possuem alta plasticidade (Figura 15-d e Figura 15-e) (BOOKSBANK, *et al.* 1972). No entanto, sulfetos são importantes para estabelecer uma boa propriedade de usinabilidade, aumentando a vida útil das ferramentas de corte.

Inclusões de óxidos como a alumina e o cálcio aluminato, que possuem um baixo coeficiente de expansão se comparado com a matriz do aço são concentradores de tensão. Partículas duras e indeformáveis como silicatos globulares, cálcio aluminatos com alto teor de alumina e clusters de  $Al_2O_3$  são ilustrados na Figura 15 (respectivamente Figura 15-a, Figura 15-b e Figura 15-c) (ENGH, 1992).

O efeito danoso nas 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 (NICHOLSON *et al.*, 1986).

Jin *et al.*, (2010) mostraram que a nucleação de trincas induzidas por hidrogênio em um aço API é dependente da morfologia e composição química das inclusões, assim, os mesmos observaram que as trincas tinham a tendência de nuclearem em inclusões com morfologia esférica e ricas em alumínio ou silício, enquanto que sulfetos de manganês alongados apresentaram melhor resistência a este problema. Já Liu *et al.*, (2009) estudaram trincas atribuídas à corrosão sob tensão, em um aço API. Eles observaram que as inclusões ricas em alumínio, duras e incoerentes com a matriz, formam facilmente regiões com microtrincas e intertícios na interface inclusão/matriz quando ocorre a submissão de tensão. Dessa forma, o hidrogênio é aprisionado nestas regiões auxiliando a propagação das trincas. Para inclusões ricas em silício, também encontradas neste aço, não exibiram o mesmo comportamento, pois são mais facilmente deformáveis.

Figura 15 - Ilustração do comportamento das inclusões antes e após laminação.



Fonte: (SIMENSEN, 1992).

### 3.4 Principais origens de inclusões

Como já mencionado, inclusões não-metálicas podem ser classificadas como endógenas ou exógenas quanto a sua origem. As principais fontes de inclusões são a desoxidação, a reoxidação do aço líquido pelo ar, reação aço-escória, arraste mecânico de

escória da panela e do distribuidor, aquecimento químico, reação escória-refratário ou desgaste do refratário e incrustação de pó fluxante no molde. Dessa forma, torna-se evidente ter o conhecimento das etapas do processo siderúrgico, para entender o surgimento das inclusões.

### **3.4.1 Desoxidação do aço**

Após refino primário e vazamento, o aço possui um alto potencial de oxigênio. Por isso, tem-se a necessidade da adição de elementos desoxidantes, que possuem uma elevada afinidade pelo oxigênio. Dessa forma, estes elementos diminuem 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.

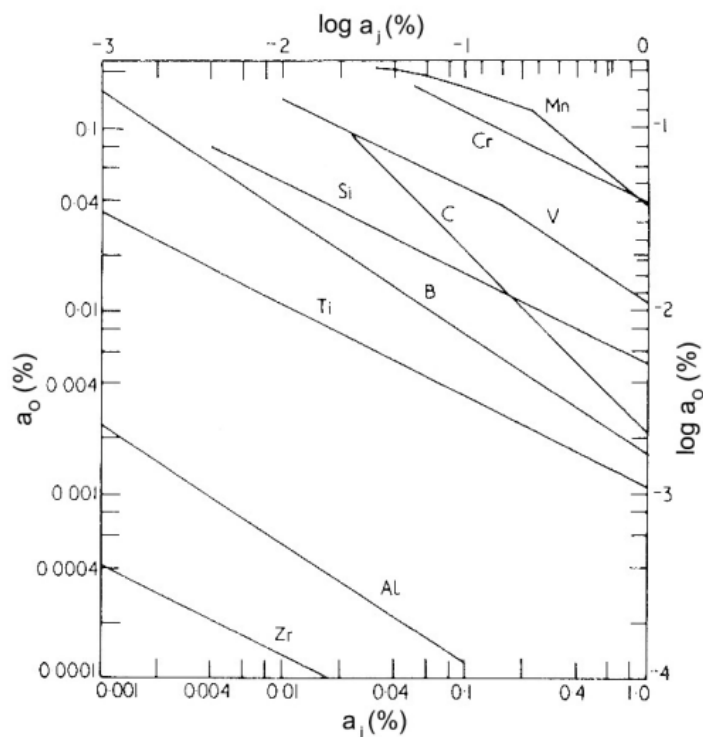
Uma desoxidação incorreta ainda poderá deixar o material propício a defeitos durante o lingotamento, devido à baixa solubilidade do oxigênio no aço com o decréscimo da temperatura, gerando a formação de gases e conseqüentemente poros no produto lingotado.

Kieslling *et al.*, (1978) afirmam que a desoxidação pode ser dividida em dois grupos:

- a) desoxidação primária: Ocorre através das reações entre os elementos desoxidantes e o oxigênio dissolvido no aço. Este grupo produz inclusões endógenas primárias;
- b) desoxidação secundária: acontece durante o decréscimo de temperatura, na qual a solubilidade do oxigênio cai, formando novos produtos de desoxidação, resultando em inclusões endógenas secundárias.

Manganês, silício e o alumínio são os elementos mais utilizados como desoxidantes, devido as suas melhores viabilidade e por apresentarem energias livres de formação de óxidos menores que a formação de FeO. A Figura 16 apresenta o poder de desoxidação de vários elementos desoxidantes em banho metálico à 1600 °C, exibindo no equilíbrio termodinâmico a atividade do oxigênio ( $a_O$ ) em função da atividade do elemento desoxidante utilizado ( $a_j$ ) (TORRES, 2010).

Figura 16 – Atividade do oxigênio no banho metálico com a aplicação de variados elementos desoxidantes à 1600°C.



Fonte: (SLOMAN *et al.*, 1951).

Pode-se observar que o manganês é o desoxidante mais ineficaz, 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 (TORRES, 2010).

Após a adição dos desoxidantes iniciam-se a nucleação, precipitação e o crescimento de inclusões não metálicas. Neste momento o controle se dá através da difusão entre o elemento desoxidante e o oxigênio. Mesmo após a nucleação, grandes inclusões continuam crescendo fazendo com que as concentrações de oxigênio e do elemento desoxidante diminuam no banho, resultando na dissolução das inclusões menores. Isto ocorre rapidamente até que os tamanhos das inclusões tornem-se uniformes. Este fenômeno é conhecido como “*Ostwald Ripening*” (LASCOSQUI, 2006).

Após o considerável aumento no tamanho das inclusões, o crescimento passa a ser controlado por colisões turbulentas e por outras colisões causadas pela lei de *Stokes*. As maiores inclusões são removidas por conta da diferença de densidade entre o metal líquido e as inclusões, além da incorporação das mesmas às bolhas de gás. Já inclusões menores, passam para o processo posterior, ainda em suspensão no aço líquido, podendo estas serem

removidas através da escória e pelas paredes refratárias, através de reações interfaciais e de difusão (LASCOSQUI, 2006).

### 3.4.2 Reação entre escória e refratário da panela

Durante o vazamento 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 pode aderir as paredes refratárias. Esta camada irá penetrar nos poros do refratário tornando-se vítrea, que é solidificada durante o arrefecimento. Assim, origina-se uma fina camada de escória vítrea (LASCOSQUI, 2006).

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 novas inclusões não metálicas. A Figura 17 ilustra o sistema de formação da escória vítrea:

Figura 17 – Mecanismo de formação da camada de escória aderida a parede da panela.



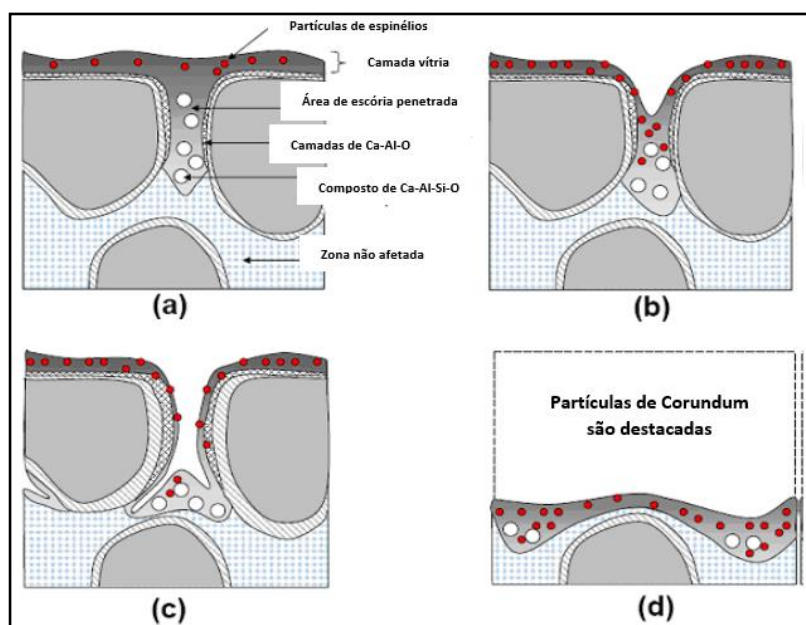
Fonte: (TRIPATHI *et al.*, 2004).

Ainda na corrida seguinte, a película de escória funde novamente, penetra ainda mais nos refratários e reage com os componentes do revestimento (ENDE, 2010). Logo, durante o instante em que o refratário é submetido ao escoamento da escória aderida, a estrutura refratária é quebrada, ocasionando a transferência de grãos refratários para o banho metálico. A Figura 18 ilustra o mecanismo de aderência da escória vítrea, até a erosão do refratário (BESKOW; TRIPATHI; NZOTTA, 2004; BESKOW; SICHEN, 2004).



Este mecanismo já foi confirmado com a aplicação de marcadores de BaO na escória de panela. Assim, inclusões contendo em sua composição BaO foram encontradas em corridas posteriores (FUHR *et al.*, 2007). O tempo de vida útil da panela também é um parâmetro importante na formação destas inclusões, pois quanto maior o tempo de uso, a camada de escória aderida será bem mais espessa.

Figura 18 – Processo de erosão de um revestimento refratário com alta alumina a partir de escória vitrificada durante o refino secundário. (a) Formação da escória vítrea, (b) Início de erosão formado pela escória vítrea, (c) Severa erosão na interface das partículas de corundum e espinélio e (d) desprendimento da partícula de *corundum* da camada do revestimento.



Fonte: (ENDE, 2010).

O contato entre a escória de topo e a escória vitrificada em temperaturas acima de 1538°C, causa a instabilidade do composto vitrificado (LASCOSQUI, 2006). 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 ( $MgO-Al_2O_3$ ), solução de óxido líquido, espinélio ( $MgO-Al_2O_3$ ) + líquido e por fim espinélio ( $MgO-Al_2O_3$ ) +  $2CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (SICHEN *et al.*, 2004).

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 (ZHANG *et al.*, 2003).

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, Geiseler (1996) analisou escória de conversor em faixas de; 45-55 %CaO, 12-18 %SiO<sub>2</sub>, < 3 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 3 %MgO, < 5 %MnO, < 2 %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 14-20 %Fe<sub>tot</sub> e < 10 %Cal livre, para um baixo teor de MgO e 42-50 %CaO, 12-15 %SiO<sub>2</sub>, < 3 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-8 %MgO, < 5 %MnO, < 2 %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15-20 %Fe<sub>tot</sub> e < 10 %Cal livre, para um alto teor de MgO. Kiessling *et al.*, (1978) citam que este tipo de escória pode apresentar residuais de TiO<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O.

Para a escória de forno-panela, Rađenović *et al.*, (2013) utilizaram em seu estudo uma escória com a seguinte composição química; 48 %CaO, 15 %SiO<sub>2</sub>, 14,3 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,25 %MgO, 2,73 %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,54 %FeO e residuais de Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Logo, pode-se notar que a escória de forno-panela é menos oxidada apresentando um menor teor de Fe, porém em contrapartida possui teores maiores de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **3.4.3 Reação entre aço líquido e refratário**

O desgaste de refratários promove a formação de inclusões exógenas, possuindo sua composição química continuamente modificada durante o processo. Assim, as inclusões originadas a partir do refratário geralmente não possuem a composição química idêntica ao mesmo. O mecanismo de modificação conhecido é baseado na atuação dos produtos de deterioração como núcleos, para a precipitação de inclusões endógenas, no momento em que estas adentram o aço líquido (KIESSLING *et al.*, 1978).

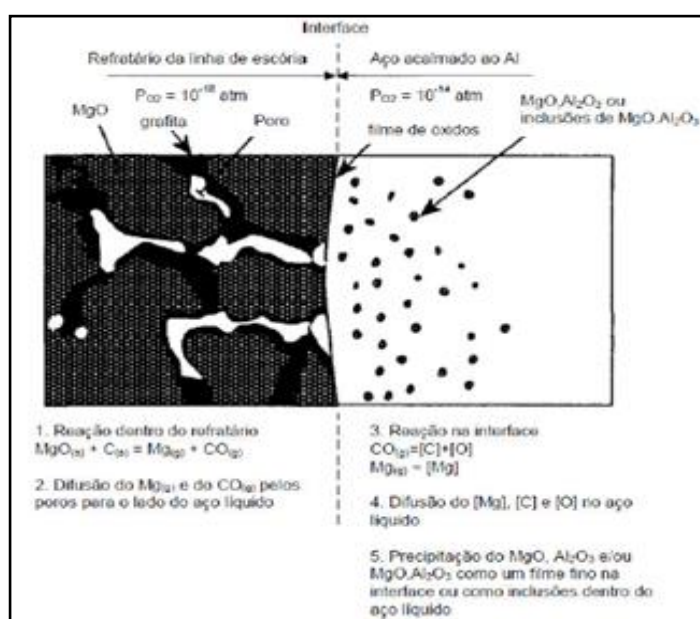
Outros tipos de reações também podem modificar as partículas proveniente do refratário, como as reações de superfície, alterando a estrutura e a composição químicas das inclusões originais. Dessa forma, para rastrear a origem das inclusões, pode-se analisar se estas possuem os traços dos compostos refratários, como o MgO (KIESSLING *et al.*, 1978).

Como a escória sobrenada o aço líquido e possui características agressivas ao refratário, a composição deste na porção superior é diferente, devido a linha de escória. Nesta região esses são geralmente constituídos de magnésia-carbono (MgO-C) (MORAES, 2009).

A resistência superior deste refratário deve-se a uma espessa camada superficial de MgO, impedindo a entrada do metal líquido para o interior dos refratários. Porém, torna-se possível a passagem de Mg para o aço em determinadas situações em que a camada superficial do refratário torna-se instável, como por exemplo, durante o tratamento sob vácuo que gera a redução da pressão (BRABIE, 1996; THE REACTION OF CARBON MONOXIDE IN ALUMINUM DEOXIDIZED MOLTEN STEEL, 1996).

Para a formação de inclusões contendo Mg, sucedem-se alguns mecanismos. Primeiramente ocorre a reação no interior do refratário entre o MgO(s) e o C(s), resultando em produtos gasosos (Mg(g) e CO(g)). Então, decorre-se uma difusão dos produtos gasosos, através dos poros dos refratários até a interface com o aço líquido. Assim, acontecem novas reações diante da interface, uma agregação e uma nova difusão do Mg, C e O no aço líquido. Na etapa final, na forma de um filme ou já como inclusões sobre a interface aço-refratário, podem precipitar como MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/ou MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes mecanismos estão esquematizados na Figura 19 (BRABIE, 1996).

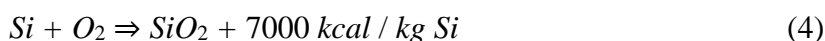
Figura 19 - Mecanismo de reação entre o aço líquido desoxidado com Al e os refratários de MgO-C.



Fonte: (BRABIE, 1996).

### 3.4.4 Aquecimento químico

Em geral, o aquecimento químico é utilizado para adequar a temperatura do aço nas estações de refino secundário. Este tipo de aquecimento é realizado através de reações exotérmicas que liberam energia suficiente para aquecer o aço. Deste modo, utiliza-se uma lança para soprar oxigênio e adiciona-se também um elemento que tenha alta afinidade por este, como por exemplo Si ou Al, dependendo do tipo de aço. Estas reações são apresentadas a seguir (LASCOSQUI, 2006):



Fazendo um comparativo com o aquecimento elétrico que é utilizado no forno-panela através de eletrodos, o aquecimento químico possui uma taxa de aquecimento bem maior, porém devido a necessidade dos elementos que possibilitam as reações exotérmicas, resultam na formação de inclusões não-metálicas (LASCOSQUI, 2006).

### 3.4.5 Reoxidação

A reoxidação é causada pela diferença entre o potencial de oxigênio do aço líquido e seu ambiente (ENDE, 2010). Este fenômeno acarreta na oxidação de elementos reativos do banho, formando inclusões exógenas. Estas podem ser incorporadas ao banho e causar malefícios para a aplicação do material (WANG *et al.*, 2006; FARRELL *et al.*, 1970). A fonte de oxigênio pode está no próprio aço que contém o mesmo dissolvido, na atmosfera (ar), no refratário ou na escória. Geralmente, o grau de reoxidação é medido através da captura de nitrogênio pelo aço ou mais conhecido como *pick-up* de N<sub>2</sub>.

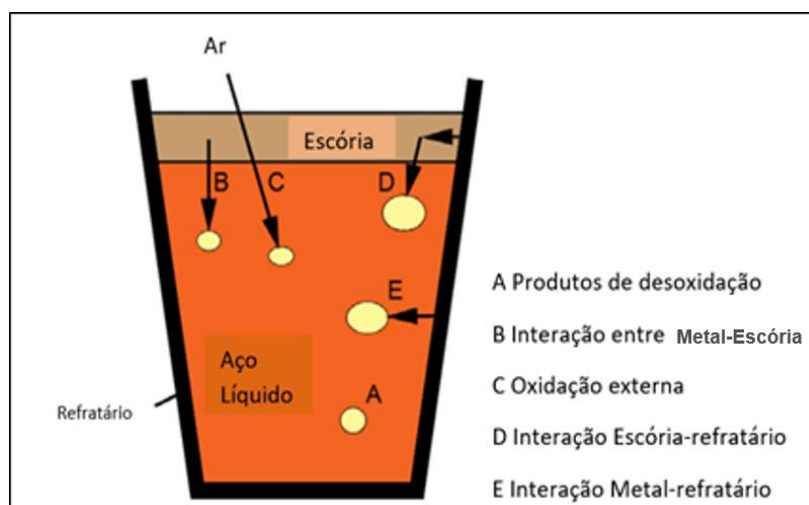
Em geral, as etapas para o processo de reoxidação são as seguintes (WANG *et al.*, 2006):

- a) transporte de oxigênio para o banho;
- b) transporte de massa no banho;
- c) precipitação de fase óxida;
- d) crescimento do precipitado de óxido;

e) 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 constituídos por componentes instáveis. A Figura 20 ilustra a maioria destas fontes (NICHOLSON *et al.*, 1986; ZHANG *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2006; DYSON *et al.*, 1997).

Figura 20 - Fontes de inclusões na panela.



Fonte: (DYSON *et al.*, 1997).

Para prevenir reoxidações na panela, alguns fatores são importantes como a aplicação de uma agitação no banho adequada, pois caso esta seja demasiadamente elevada poderão ocasionar aberturas de olhos na escória e conseqüentemente o contato do metal líquido com a atmosfera. Outro princípio considerável é a utilização de uma escória com baixos teores de FeO, MnO e SiO<sub>2</sub>, que são óxidos de menor estabilidade que a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assim no caso de um aço desoxidado ao alumínio, este elemento dissolvido no banho poderá interagir com os óxidos da escória e os mesmos poderão ser reduzidos formando novas inclusões de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No caso de aços desoxidados ao alumínio e ligados ao titânio podem surgir inclusões do tipo dupla camada, com um núcleo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma camada de óxido complexo, constituído por Al-Ti-O (PARK *et al.*, 2004). Leão *et al.*, 2017 encontram em um aço ultra baixo carbono, desoxidado ao alumínio e ligado ao titânio inclusões de morfologia complexa do tipo Al-Ti-O, provavelmente provenientes de reoxidações.

No distribuidor, os seguintes fatores poderão ser fontes de oxigênio para o aço líquido: entrada 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 (SASAI *et al.*, 2000).

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 contidos no aço não formem novas inclusões (WU, 2009)

Variados mecanismos podem ser 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, garantia da estanqueidade das peças refratárias e montagens, controle da intensidade de agitação para evitar a formação de olho na escória, utilização de uma escória na panela e distribuidor com alta viscosidade e tensão superficial, etc (GHOSH, 2001; NADIF *et al.*, 2007).

### **3.4.6 Etapa de Solidificação do aço**

Além das inclusões que permanecem no aço após as etapas de refino em uma aciaria, novas inclusões podem ser formadas e crescerem durante o lingotamento e a solidificação do aço.

Alguns autores utilizaram modelos matemáticos para prever o acréscimo da quantidade e/ou do tamanho das inclusões após lingotamento e solidificação do aço (OVTCHINNIKOV *et al.*, 2003; SUZUKI *et al.*, 2001; LEI *et al.*, 2009).

Este acontecimento durante esta etapa do processo geralmente ocorre por conta da diminuição da solubilidade do oxigênio no aço com o decréscimo da temperatura, também podem ocorrer reações com escórias, materiais refratários e eventuais reoxidações. (NURMI *et al.*, 2009).

Portanto, durante a solidificação decorrem segregações de solutos, como os agentes desoxidantes e o oxigênio, resultando na precipitação de novos produtos de desoxidação. Estes são formados nos espaços interdendriticos do aço solidificado. Assim, estas inclusões também devem ser controladas, para não ocasionarem problemas no material (OVTCHINNIKOV *et al.*, 2003).

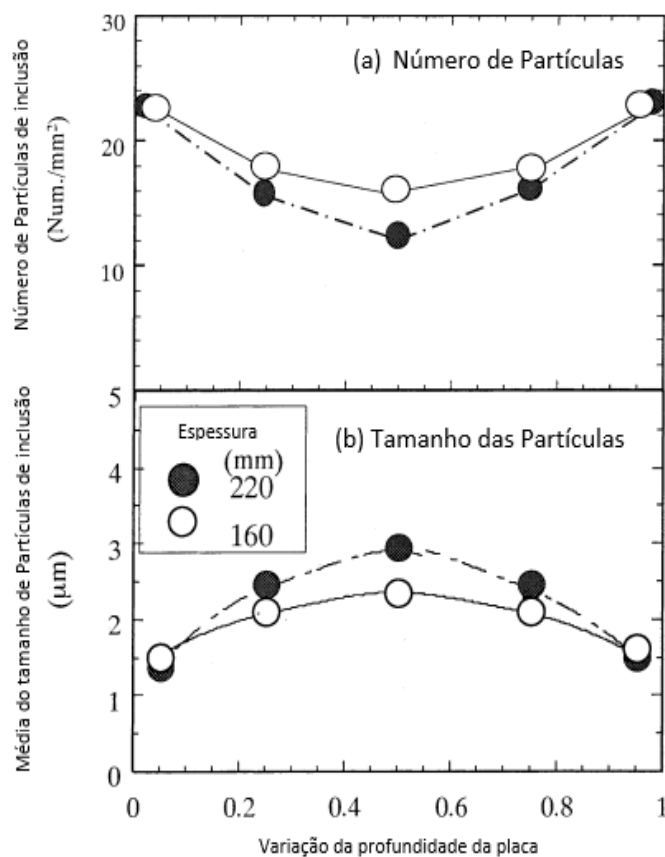
Ghosh (2001), explica que a supersaturação de solutos é a força motriz para precipitação de novas inclusões durante a solidificação do aço. O autor cita algumas causas para esta supersaturação:

- a) o decréscimo na temperatura do aço líquido no molde, durante o resfriamento conduz o equilíbrio das reações a favor da formação de óxidos e sulfetos;
- b) os metais e ligas sólidas possuem solubilidade de solutos bem menor se comparado com os mesmos líquidos. Isto faz com que o material já sólido, rejeite soluto para a região líquida através da interface líquido-sólido, ocasionando a segregação;
- c) alguma reoxidação pode ocorrer durante o lingotamento.

Suzuki *et al.*, (2001), através do estudo do comportamento das inclusões em um aço inoxidável, desoxidado ao Si e Mn e processado em lingotamento contínuo, apresentaram as seguintes características:

- a) o tamanho das inclusões aumentou e a quantidade destas diminuíram, com o aumento da profundidade na espessura da placa lingotada, este comportamento é ilustrado na Figura 21;
- b) duas medidas foram encontradas para reduzir o aumento do tamanho das inclusões durante o lingotamento das placas; reduzir a espessura da placa e a concentração de oxigênio no banho metálico;
- c) boas correlações foram encontradas entre predições no aumento de tamanhos das inclusões pelo modelo de crescimento *Ostwald Ripening* e os tamanhos das partículas observados na placa lingotada. Após excedido o tamanho inicial, as inclusões para o aço inoxidável crescem durante a solidificação.

Figura 21 - Quantidade e tamanho das inclusões para duas placas de espessuras diferentes, em função da posição de profundidade nas placas.



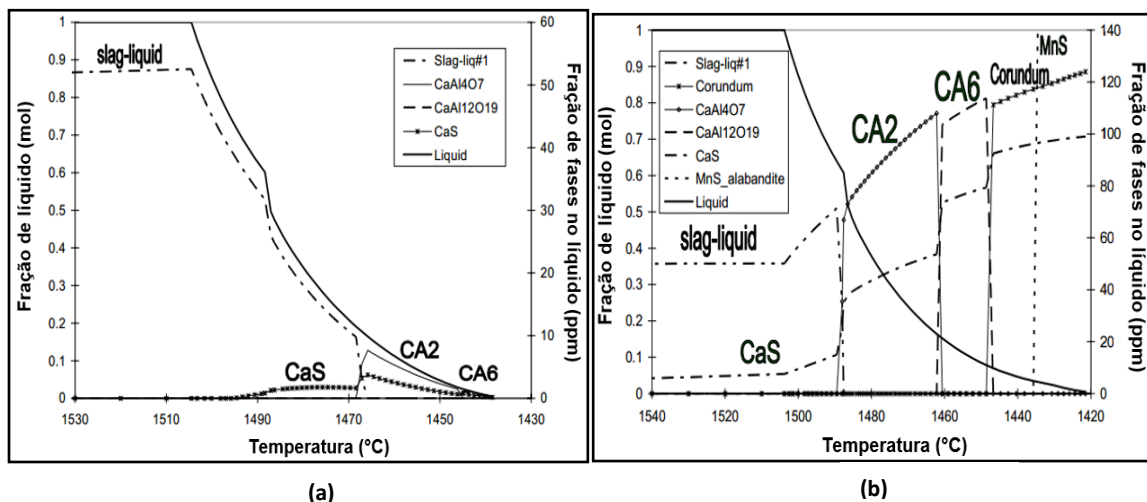
Fonte: (SUZUKI *et al.*, 2001).

Um tipo comum de inclusão que geralmente precipita durante a solidificação de aços tratados com cálcio é o CaS (TORRES, 2010).

Nurmi *et al.*, (2009), através do *software FactSage* simularam a formação das inclusões durante a solidificação de um aço desoxidado ao Al e tratado com cálcio, para dois teores de enxofre (50 e 250ppm). A Figura 22 apresenta a quantidade de inclusões presentes na fase líquida residual do aço.



Figura 22 – Cálculo da quantidade de inclusões no aço líquido durante solidificação, via *FactSage*. (a) Aço tratado com cálcio e com S = 50ppm, (b) Aço tratado com cálcio e com S = 250 ppm.



Fonte: (NURMI *et al.*, 2009).

Para o aço analisado com 50 ppm de S, pode-se observar na Figura 22-a, que a precipitação de CaS inicia após o início da solidificação do aço, consequência do enriquecimento do S no líquido residual. Cálcio aluminatos também são formados (NURMI *et al.*, 2009).

Assim, para o outro aço com 250 ppm de S, pode-se observar na Figura 22-b que a inclusão de CaS inicia sua precipitação em altas temperatura e também resultando em grandes quantidades de sulfetos contidos neste aço, podendo acarretar em obstrução de válvula submersa (NURMI *et al.*, 2009).

### 3.5 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 à diferença de densidade com o aço líquido. Hassal *et al.*, (1987), calcularam o tempo de flotação em uma distância de 2,5 metros para uma inclusão de alumina com 100  $\mu\text{m}$  de tamanho, esse tempo foi 5 minutos, porém para uma inclusão com 20  $\mu\text{m}$  o tempo passou para 2 horas. Portanto,

torna-se necessário meios para agitar o banho, com o intuito de promover a aceleração da flotação.

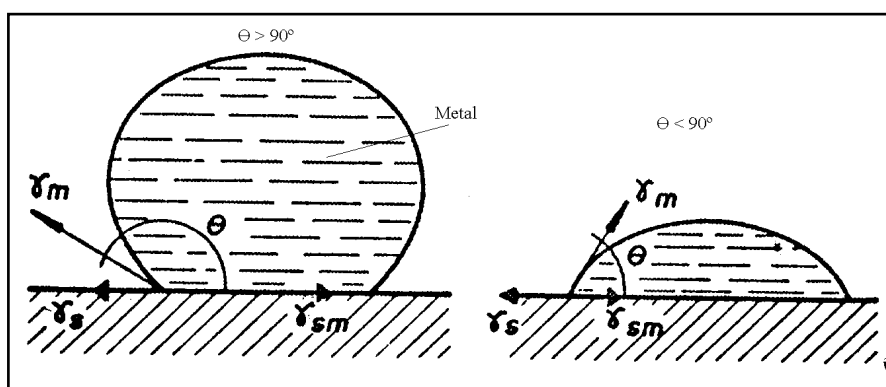
Em geral, os métodos de agitação mais comuns são o eletromagnético e por injeção de gases. A escória possui também um papel importante, sendo necessário que esta possua propriedades adequadas para uma ótimo desempenho na absorção das inclusões. Para a retirada de inclusões três características são fundamentais (CAMPOS, 1985):

- a) fenômenos de interface;
- b) flotação (Lei de Stokes);
- c) agitação mecânica do banho.

### 3.5.1 Fenômenos de interface

Fenômenos de interface possuem importantes funções quando existem diferentes fases em contato, como inclusões não metálicas incorporadas no banho metálico. A Figura 23 apresenta o contato entre uma gota de metal líquido e um óxido sólido, tendo ainda a fase gasosa sobre as duas. Também são ilustradas as energias interfaciais atuando sobre o contato metal-inclusão-fase gasosa. A fase gasosa na pratica é substituída pela fase escória (CAMPOS, 1985)

Figura 23 - Formas de uma gota de metal colocada sobre um suporte de óxido sólido.



Fonte: (CAMPOS, 1985).

Considerando o equilíbrio para as forças interfaciais no plano horizontal, tem-se:

$$\gamma_s - \gamma_m \cdot \cos\Theta - \gamma_{sm} = 0 \quad (5)$$

Onde:

$\gamma_m$  = Energia da interface metal-gás;

$\gamma_s$  = Energia da interface inclusão-gás;

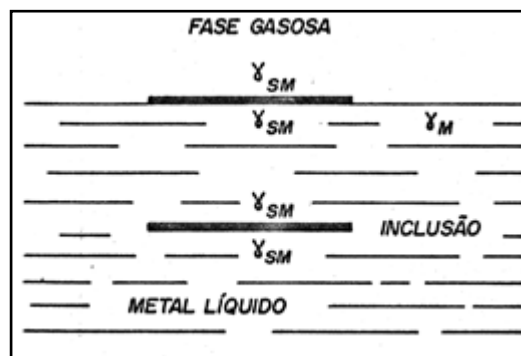
$\gamma_{sm}$  = Energia da interface inclusão-metal.

Portanto, através da Equação 5 pode-se encontrar o ângulo de contato, sendo possível estabelecer o que transcorrerá para variados sistemas inclusão-aço. Na prática, procura-se estabelecer a energia livre da interface, na qual é causada por desequilíbrios. A energia livre pode ser calculada a partir da subtração entre a energia das interfaces formadas e a energia das interfaces que desaparecem (CAMPOS, 1985).

Como exemplo, na Figura 24 tem-se uma representação de uma inclusão emergindo do metal líquido, dessa forma, ocorre o desaparecimento das interfaces metal-gás e inclusão-metal e o aparecimento da interface inclusão-gás. Logo, teremos:

$$\Delta G = \gamma_s - \gamma_m - \gamma_{sm} \quad (6)$$

Figura 24 - Emersão de uma inclusão a interface metal-fase gasosa.



Fonte: (CAMPOS, 1985).

Geralmente, para ligas a base de ferro  $\gamma_s$  é menor que  $\gamma_m$ , obtendo uma energia livre interfacial negativa, porém o resultado de  $\Delta G$  dependerá da composição aço-inclusão, causando influência no comportamento de emersão (OLETTE, 1973). Assim, baseando-se no sistema real a fase escória substituiria a fase gás, isso diminuiria ainda mais o valor de  $\Delta G$ , pois tem-se agora uma interface entre as fases inclusão-escória que são muito idênticas.

Logo, a presença da escória será benéfica a retirada de inclusões do aço líquido. Porém, as propriedades da escória devem estar adequadas para favorecer a remoção das inclusões. Assim, a absorção da inclusão pela fase escória é dependente das seguintes características: temperatura da escória, composição química da escória e inclusão e a tensão superficial entre inclusão e banho metálico.

Outro fator importante é a capacidade de aglomeração das inclusões e da facilidade com que esta adere a uma bolha de gás, estes auxiliam o processo de flotação. Yang *et al.*, (2014) explicaram que a aglomeração, reduz a energia total interfacial do sistema inclusão/aço líquido, pois é o produto da energia interfacial e da área de contato.

Para correlacionar a facilidade que uma inclusão pode ser separada do banho metálico, Yang *et al.*, (2014) calcularam o trabalho de adesão para inclusões identificadas em seu estudo, através da Equação 7. Assim, o ideal para uma melhor separação é um pequeno trabalho de adesão.

$$W_{ad} = \gamma_{ig} + \gamma_{sg} - \gamma_{si} \quad (7)$$

Onde:

$\gamma_{ig}$  = Energia da interface inclusão-gás;

$\gamma_{sg}$  = Energia da interface aço-gás;

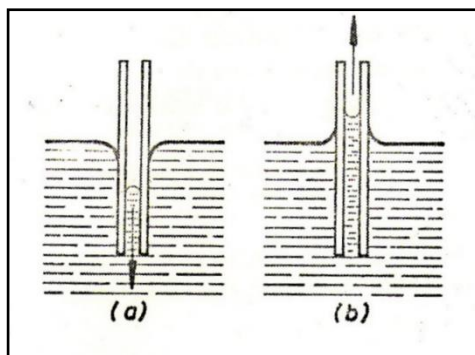
$\gamma_{si}$  = Energia da interface aço-inclusão.

Logo é possível relacionar o ângulo de contato, com a aglomeração das inclusões, por exemplo, na Figura 25-a o metal tem a tendência de deixar ou não entrar no menisco com um ângulo de contato maior que  $90^\circ$ , resultando na aglomeração de inclusões. Para o

oposto na figura 25-b com o ângulo de contato menor que  $90^\circ$ , o metal tende a subir e as inclusões tenderão a não aglomerar-se (CAMPOS, 1985).

Dessa forma, inclusões líquidas possuem pequenos ângulos de contato, sendo assim, molhadas pelo banho metálico, ou seja, existe uma grande dificuldade de separá-las do aço líquido. Já para inclusões sólidas, que possuem um elevado ângulo de contato, não são molhadas pelo banho líquido. Portanto, nestas últimas a separação é mais simples (REIS, 2013).

Figura 25 - Papel desempenhado pelos fenômenos de interface no estabelecimento de contato e entre dois planos submergidos.

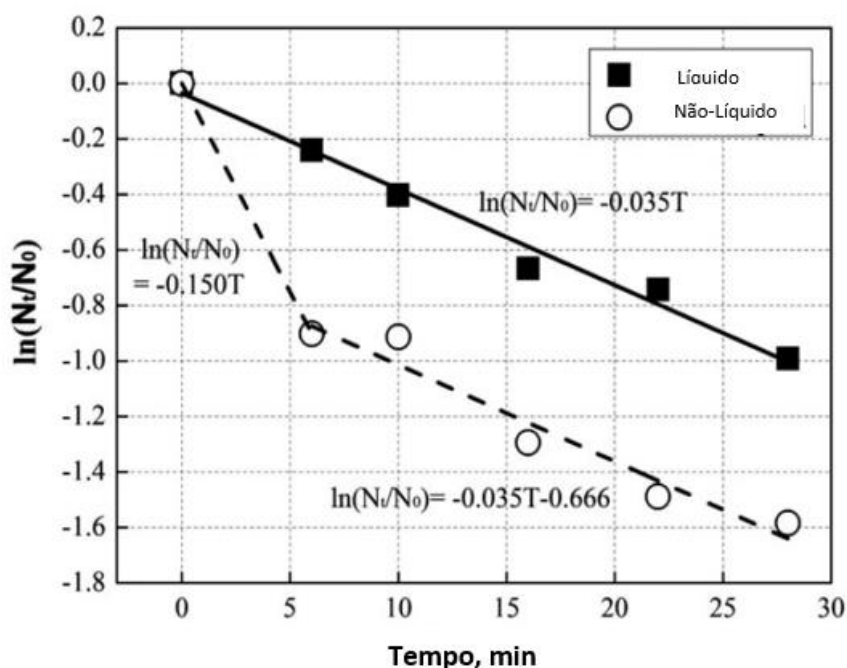


Fonte: (CAMPOS, 1985).

Yang *et al.*, (2014) apresenta na Figura 26, resultados que mostram a diferença de remoção entre inclusões sólidas e líquidas em duas corridas com a variação do tempo de tratamento em um desgaseificador. Onde,  $N_0$  é a quantidade inicial de inclusões e  $N_t$  a quantidade total de inclusões após o processamento. Logo é possível observar que no geral a eficiência de remoção de inclusões é maior para as sólidas, em um desgaseificador.

Em relação a interação bolha-inclusão, caso existam partículas molháveis pelo aço líquido, permaneceram dispersa no mesmo. Já no caso oposto, as partículas terão maior facilidade de incorporação as bolhas.

Figura 26 – Eficiência de remoção entre partículas de inclusões líquidas e sólidas durante a agitação no desgaseificador.



Fonte: (YANG *et al.*, 2014).

Na Figura 26 pode-se observar também para as inclusões sólidas, uma grande eficiência de remoção inicial e após cerca de seis minutos esta taxa de remoção decai e mantém-se constante. Fukusaki *et al.*, (1992) propuseram um modelo que tem comportamento idêntico a este evento. Neste modelo os autores apresentaram que esta remoção ocorre em dois estágios:

- a) estágio 1: Nesta etapa o processo de agitação tem grande influência na retirada de inclusões, pois o mesmo auxilia nos mecanismos de crescimento e flotação das inclusões, conseqüentemente elevando a taxa de remoção.
- b) estágio 2: Nesta etapa a taxa de remoção decresce e tende a manter-se constante, pois as inclusões remanescentes estão em menor quantidade, dificultando o contato entre elas e portanto o crescimento das mesmas. Logo, estas são menores ocasionando dificuldades para a flotação. Então para este estágio, torna-se importante uma aplicação adequada da agitação no banho e propriedades adequadas na escória.

### 3.5.2 Flotação (*Lei de Stokes*)

Caso um grande intervalo de tempo fosse estabelecido entre as etapas de desoxidação e o lingotamento contínuo, a flotação natural das inclusões seria estabelecida, ou seja, uma grande quantidade de inclusões com densidade menor que a do metal líquido, poderiam migrar até a superfície, sendo por fim capturadas pela escória. A velocidade com que as inclusões ascendem é proporcional ao seu tamanho e densidade. Esta poderá ser calculada através da lei de *Stokes*, considerando que as partículas são circulares e que estão completamente molhadas pelo metal líquido (CAMPOS, 1985):

$$v = \frac{g \cdot \Delta\rho \cdot d^2}{18\mu} \quad (8)$$

onde:

$v$  é a velocidade terminal de ascensão da inclusão;

$g$  é a constante gravitacional;

$\Delta\rho$  é a diferença entre a densidade das inclusões e o aço em  $\text{g/cm}^3$ ;

$d$  é o diâmetro inicial das inclusões em cm;

$\mu$  é a viscosidade do aço líquido.

Através da lei de *Stokes* é possível afirmar que inclusões grandes são facilmente removidas, por terem uma maior velocidade de flotação. Então, torna-se possível conhecer o tamanho das inclusões que permaneceram no banho sabendo-se as dimensões do equipamento e o tempo de processamento.

Porém, para lei de *Stokes* existem algumas limitações, pois a mesma é somente aplicável para inclusões sólidas com diâmetro inferior a  $20 \mu\text{m}$  e que discorram em fluxo lamelar estável, o que não ocorre na prática (fluxo turbulento) (NETO, 2001). Contudo, existem algumas aproximações.

### 3.5.3 Agitação mecânica do banho

Resultados de experimentos realizados em laboratórios mostraram que a agitação do banho promove uma melhor dissolução dos elementos desoxidantes e ajuda no

crescimento das inclusões por coalescimento ou por formação de aglomerados (CAMPOS, 1985).

No caso da agitação com gases, a flotação é intensificada devido a adesão das inclusões as bolhas e da velocidade de emersão do banho, no qual dependerá dos seguintes atributos (CUNHA, 2015):

- a) número de bolhas;
- b) diferença de velocidade entre as bolhas e o aço líquido;
- c) volume do aço líquido;
- d) diâmetro da bolha.

As bolhas formadas, possuem uma densidade menor que das inclusões e geralmente são maiores que estas, dessa forma sua velocidade de subida é bem maior que das inclusões. Portanto, com a adesão de inclusões as bolhas, a flotação ocorrerá de maneira mais simples (MENDONÇA, 2016).

A agitação através da energia eletromagnética é aplicada em painéis, distribuidores ou molde com o objetivo de gerar homogeneização e possibilitar uma maior flotação das inclusões (CREMER *et al.*, 1982; KADDAH, 1988; ALEXIS *et al.*, 2011). Este método induz altas velocidades próximas a parede da panela, dessa forma, deve-se tomar cuidado com elevadas velocidades próximas a esta, para evitar desgaste dos refratários e impedir a formação de novas inclusões (ALEXIS *et al.*, 2011; ILEGBUSI *et al.*, 1989). Estudos realizados na remoção de inclusões em um distribuidor, utilizando energia eletromagnética, apresentaram um decréscimo na turbulência, causando um menor efeito de coalescimento das inclusões, porém a flotação de partículas maiores foi eficiente. Os agitadores eletromagnéticos também são aplicados para refinar a estrutura de solidificação dos produtos fundidos, além de minimizar a segregação e inclusões de solidificação.

Ademais, Yang *et al.*, (2015) estudaram a aplicação de agitadores eletromagnéticos para a formação de vórtices na válvula submersa. Os autores observaram que o efeito causa o direcionamento de inclusões de baixa densidade como a alumina para o centro da rotação, devido a força centrífuga, dessa forma evitando obstruções de válvulas para este tipo de inclusão. Além disso, foi visto que o efeito do vórtice no molde é positivo, promovendo uma melhor remoção de inclusões leves como também de densidades mais elevadas, através do contato das mesmas com o pó fluxante do molde.



### 3.5.4 Função da Escória

Segundo Reis, Bielefeldt, Vilela (2014), a escória é um dos recursos disponíveis para promover o controle na remoção de inclusões, através de três etapas: flotação, separação e dissolução.

Para que uma inclusão seja totalmente absorvida por uma escória, ela deve ser removida do aço para a interface aço/escória e depois capturada pela escória a partir desta interface. Caso a inclusão tenha sido apenas removida do aço e esteja ainda retida na interface aço/escória a partícula poderá retornar para o banho. Logo, torna-se importante conhecer as etapas de atuação da escória (YI *et al.*, 2003; AFS INCLUSION ATLAS, 2013; CHOI *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2001).

Como foi visto, o mecanismo de flotação é importante para transportar inclusões do banho metálico para a interface com a escória, existindo outros meios para favorecer este mecanismo como a agitação, que favorece o coalescimento e o transporte através de bolhas.

Na separação, tem-se que uma inclusão ao separar-se do aço líquido para uma outra interface como a aço líquido/escória, a aço líquido/refratário ou a aço líquido/gás, termodinamicamente estas interfaces terão uma menor energia. Entretanto é necessário que a inclusão tenha contato com esta interface, iniciando pela drenagem do aço que está entre as partes e assim, formando um espaço vazio. Caso a energia da inclusão exceda a energia superficial entre os dois líquidos (escória e aço líquido), este espaço irá crescer espontaneamente por conta da energia interfacial e a inclusão será absorvida pela interface aço líquido/escória (AFS INCLUSION ATLAS, 2013).

No entanto, no caso em que a partícula ou gota não tenha energia suficiente, antes da separação existe um período de residência em que ocorre a estabilização da inclusão. Neste caso, durante o tempo de estabilização a partícula ou gota poderá retornar ao banho. Deste modo, para melhorar a eficiência da remoção destas inclusões é visado um aumento na flotação e na força de inércia, isto é adquirido através do aumento da espécie por aglomeração (AFS INCLUSION ATLAS, 2013).

A propriedade de molhabilidade de uma inclusão, como discutido anteriormente, possui grande influência na etapa de separação. Tendo boa influência para inclusões sólidas e menos desejáveis para as líquidas. Porém, em relação a escória é desejado a existência de uma excelente molhabilidade.

Alguns fatores que podem gerar uma escória com alta molhabilidade para partículas sólidas são: uma boa tensão superficial, uma boa basicidade e baixo teor de alumina (CHOI *et al.*, 2003).

Para a etapa de dissolução a facilidade é maior para inclusões líquidas que podem ser dissolvidas por um simples contato com a escória (LEE *et al.*, 2001). No caso de inclusões sólidas, a dissolução é controlada pela transferência de massa e pode ser limitada por cinéticas de difusão e reação. (AFS INCLUSION ATLAS, 2013; CHOI *et al.*, 2002; PARK *et al.*, 2006; VALDEZ *et al.*, 2006; VALDEZ *et al.*, 2003). A limitação da solubilidade, também pode ser dependente das características da escória, como volume e temperatura da mesma (AFS INCLUSION ATLAS, 2013; CHOI *et al.*, 2002; VALDEZ *et al.*, 2003; CHOI *et al.*, 2003).

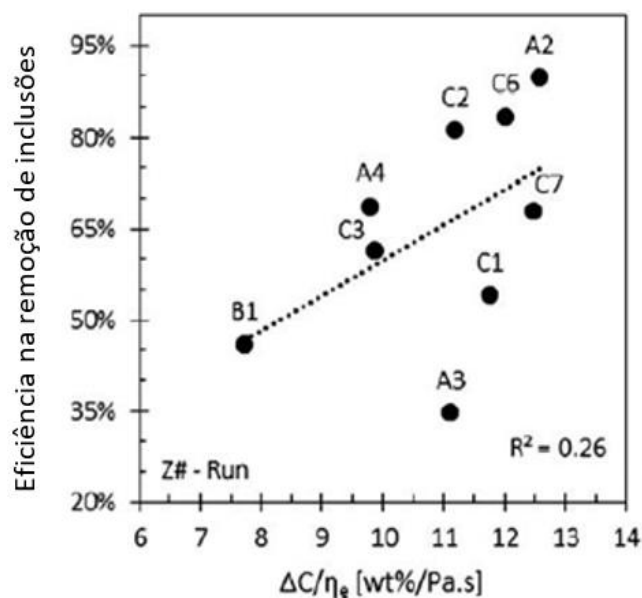
Um aumento na força motriz também é importante para dissolução das inclusões, esta pode ser representada como a diferença de concentração da partícula que quer se dissolver na escória e um estado padrão, uma escória saturada e em equilíbrio com esta partícula (ROCHA, 2016).

Valdez *et al.*, (2002) citam a importância da viscosidade da escória para a dissolução de inclusões e afirmam que uma viscosidade mais baixa, melhora a absorção devido um aumento da difusão das inclusões (transferência de massa). A basicidade pode ajustar a viscosidade da escória.

A Figura 27 apresenta uma relação da força motriz e viscosidade da escória sobre a remoção das inclusões. Nesta figura pode-se notar que a força motriz é diretamente proporcional a remoção das inclusões, enquanto que a viscosidade é inversamente proporcional (Reis *et al.*, 2014).

Em termos operacionais, Cho *et al.*, (2004) mostraram que a adição de MgO e CaF<sub>2</sub> acima de 4% aumentam a taxa de dissolução de alumina, porém entre ambos o CaF<sub>2</sub> é o mais influente. Outro dado importante, apresentado por Taira *et al.*, (1993) para um sistema de escória CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi a quantidade da adição de NaF ou CaF<sub>2</sub>. Quando este chega a 15% para uma basicidade binária entre 0,85 e 1,25 a taxa de dissolução aumenta em seis vezes, quando comparado ao mesmo sistema sem adição de fluxo.

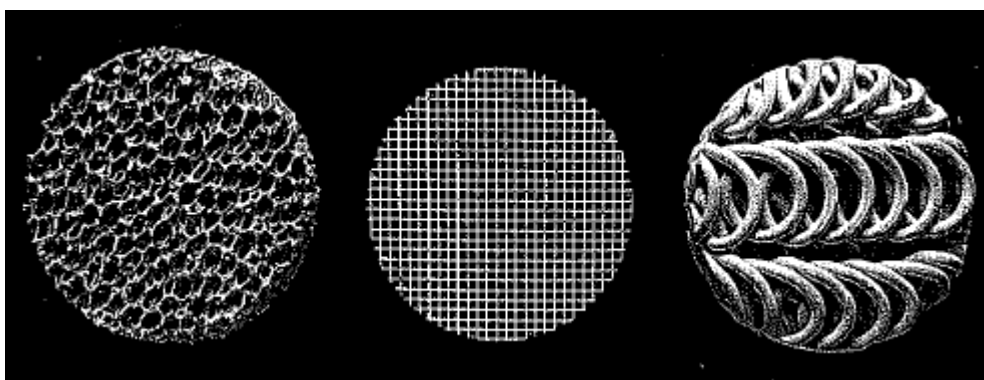
Figura 27 – Eficiência de remoção de inclusões como função da combinação da força motriz com a viscosidade efetiva  $\Delta C/\eta_e$ .



Fonte: (Reis *et al.*, 2014).

Outro modo bastante empregado para remover inclusões, ocorre através da aplicação de filtros estrategicamente posicionados no distribuidor, diante do fluxo de aço. A Figura 28 apresenta filtros com formas diferentes. Estes são constituídos de materiais cerâmicos como por exemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  (RAIBER *et al.*, 1995).

Figura 28 – Perfis de diferentes filtros.

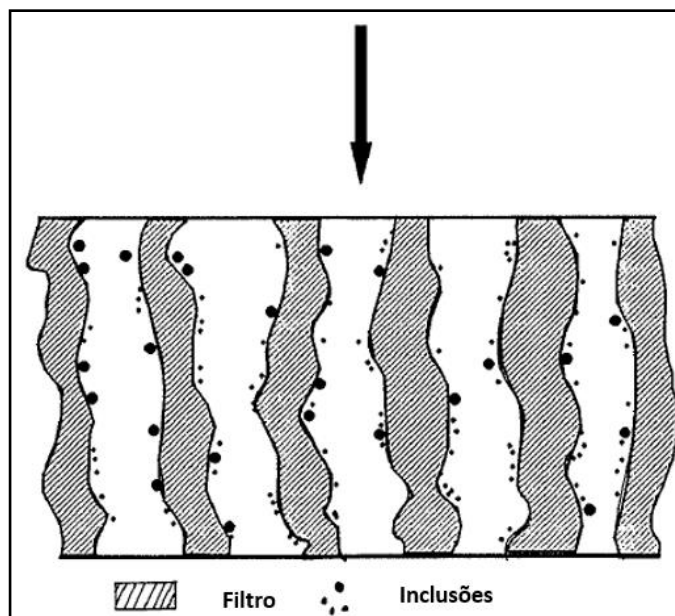


Fonte: (RAIBER *et al.*, 1995).

A Figura 29 ilustra o mecanismo de filtragem, na qual inclusões agregam-se as paredes do filtro. Este mecanismo é baseado nas propriedades físico-químicas superficiais

das inclusões sólidas, como a alumina que possui maior afinidade pelo refratário do filtro que o aço líquido. Logo, inclusões sólidas agregam-se a estes filtros e são removidas do processo (RAIBER *et al.*, 1995).

Figura 29 – Mecanismo da captura das inclusões por filtros cerâmicos.



Fonte: (RAIBER *et al.*, 1995).

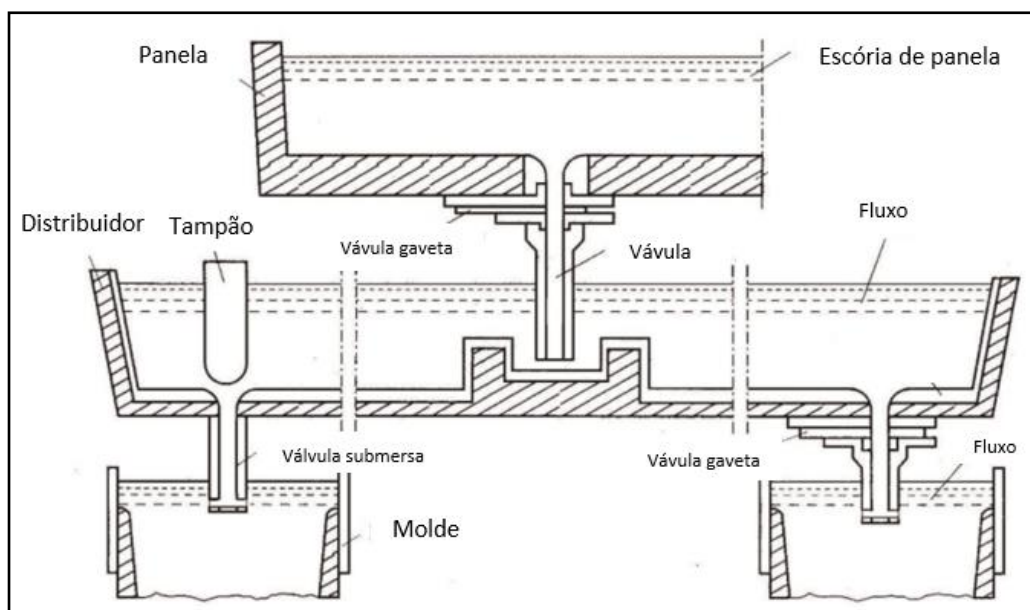
### 3.6 Obstrução de válvulas submersas

A partir do eventual momento em que o lingotamento contínuo foi empregado, obstrução de válvulas tornou-se um assunto recorrente em pesquisas e publicações no conteúdo de metalurgia (HARCSIK *et al.*, 2012).

O alumínio geralmente adicionado para desoxidação e o cálcio adicionado para dessulfuração geram respectivamente alumina e sulfeto de cálcio. Estas inclusões são sólidas durante a elaboração do aço na aciaria. Dessa forma, estes óxidos e sulfetos juntos a outras inclusões não metálicas sólidas, tendem a depositar-se nas válvulas submersas durante o lingotamento contínuo (RACKERS *et al.*, 1995).

A Figura 30 apresenta as válvulas que normalmente existem em uma máquina de lingotamento contínuo, podendo estas terem a sua abertura controlada por um tampão ou na forma de gaveta. Estas são utilizadas em sequência para várias corridas, por isso a importância de evitar obstruções ou prolongar o tempo de vida das mesmas, evitando eventuais paradas no processo.

Figura 30 – Esquema da máquina de lingotamento contínuo de placas.



Fonte: (HARCSIK *et al.*, 2012).

Girase *et al.*, (2007) estudaram ferramentas para quantificar a extensão de obstrução em válvulas submersas. Os autores encontraram boas correlações a partir do nível do aço no molde e do posicionamento do tampão, observando a lingotabilidade para diferentes graus de aço.

Bielefeldt (2009) afirma que o tratamento com cálcio é um mecanismo consideravelmente usado em siderúrgicas para promover a transformação de inclusões de alumina sólida em cálcio aluminatos líquidos, melhorando o grau de lingotabilidade. Dessa forma, inclusões líquidas tendem a não aglomerar-se nos refratários das válvulas.

### 3.7 Tratamento com cálcio

Em usinas integradas o tratamento com cálcio é geralmente aplicado após o processamento em forno-panela ou após a degaseificação 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 degaseificação a vácuo, considerando uma dupla rota (DENG *et al.*, 2013).

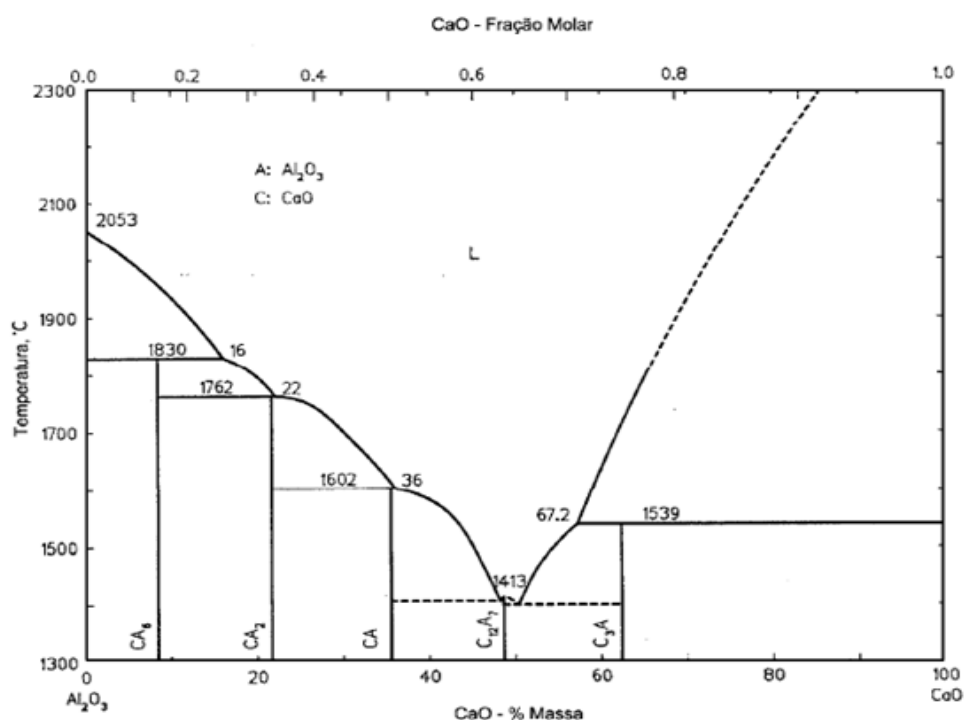
O cálcio é introduzido ao banho na forma de ligas, como CaSi, CaC<sub>2</sub> ou CaAl, dependendo do teor de silício permitido no aço. Hoje, a forma mais empregada ocorre na forma de tubos constituídos aço e recheados com CaSi em pó (BIELEFELDT, 2009).

De acordo com resultados obtidos por Fuhr *et al.*, (2003), quando existem uma proporção de inclusões sólidas maior que 60-70%, problemas de lingotabilidade são mais pronunciados. Pistorius *et al.*, (2006) sugeriram que obstruções de válvulas no distribuidor poderiam ser evitadas, caso existisse mais do que 50% de inclusões líquidas.

### 3.7.1 Modificação das inclusões de alumina

Um dos objetivos do tratamento com cálcio é a conversão de inclusões sólidas em inclusões 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 (PRETORIUS *et al.*, 2010; VERMA *et al.*, 2010). Resultando na redução significativa de obstrução de válvulas. Na Figura 31, pode-se observar que entre e aproximadamente 35% e 57% de CaO, tem-se uma fase de cálcio-aluminato com o ponto de fusão menor que as temperaturas de processamento na aciaria, considerando estas próximas de 1600°C.

Figura 31 - Diagrama binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO.



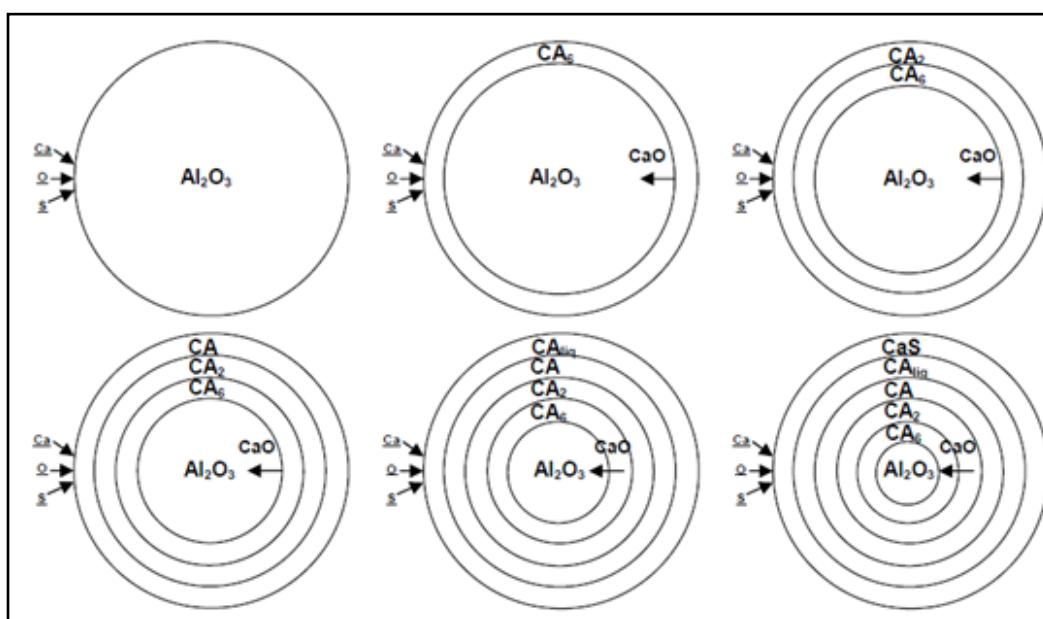
Fonte: (SLAG ATLAS, 1995).

Visser *et al.*, (2008), através de experimentos realizados em laboratório, admitem que o cálcio e o oxigênio dissolvidos reagem com inclusões de alumina ocasionando um aumento gradual de cálcio-aluminatos. A formação de CaS poderá ocorrer na superfície da partícula, caso a atividade de oxigênio seja baixa.

Uma 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 32 e ocorre conforme as seguintes etapas (YE *et al.*, 1996):

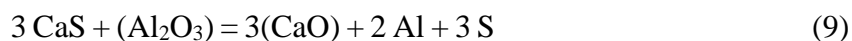
- a) ocorre a difusão de Ca, O e S através da superfície sólida da alumina;
- b) a primeira camada é formada por  $CA_6$  na superfície da alumina;
- c) uma segunda camada de  $CA_2$  é formada na superfície de  $CA_6$ ;
- d) uma terceira camada de CA é formada na superfície de  $CA_2$ ;
- e) a quarta camada de  $CA_x$  líquida é formada na superfície de CA;
- f) caso a atividade de oxigênio esteja baixa o suficiente ocorra a formação de CaS na superfície líquida de  $CA_x$ ;
- g) por fim, ocorre a homogeneização interna de cálcio-aluminato, gerando finalmente uma inclusão com núcleo de cálcio-aluminato coberto por uma superfície de CaS.

Figura 32 - Mecanismo da modificação de inclusões de alumina pela adição de Ca.



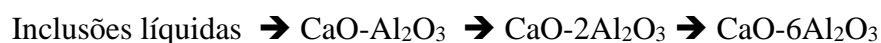
Fonte: (YE *et al.*, 1996).

Geralmente a precipitação de CaS ocorre após a formação de cálcio aluminatos, pois a sua precipitação torna-se mais fácil em menores temperaturas. Dessa forma, a temperatura e o teor de S contido no aço são os fatores que mais influenciam a precipitação de CaS. Assim, em temperaturas baixas e um alto teor de enxofre torna-se fácil a precipitação de inclusões duplex de sulfetos de óxido (XU *et al.*, 2016). Para as inclusões de cálcio aluminatos que possuem alta atividade de CaO, este pode reagir com o Al e S do banho formando CaS e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como na reação a seguir (YE *et al.*, 1996):



Xu *et al.*, (2016) apresentam um modelo para inclusões duplex de sulfetos de óxido precipitadas, este é ilustrado na Figura 33. Neste modelo, a reação da Equação 9 que ocorre na camada de reação e continua até que o CaO desta camada não possa reagir com o [Al] e [S] do aço líquido. Assumindo que o [Al] e [S] do aço não mudem durante o processo da reação citada, a camada C-A-S é uma camada estável não reagindo novamente com estes elementos. Além disso, considera-se que o CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaS não podem difundir-se completamente por toda a inclusão, devido a diferença de concentração, significando que todos estão no processo da reação da Equação 9. Então, neste modelo o CaO e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do aluminato de cálcio e os que participaram da reação mencionada, bem como o CaS e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados por esta mesma reação, constituem a camada C-A-S estável.

Ren *et al.*, (2014) apresentaram o comportamento do tipo de inclusões durante solidificação de um aço *linepipe* variando o teor de S (10, 30, 100 e 300 ppm), a partir da termodinâmica computacional utilizando o *software FactSage*. Para 10 ppm de S, os autores mostraram que no banho metálico à 1600° C, que as inclusões estão líquidas e durante solidificação as inclusões de óxido transformam-se na seguinte sequência:

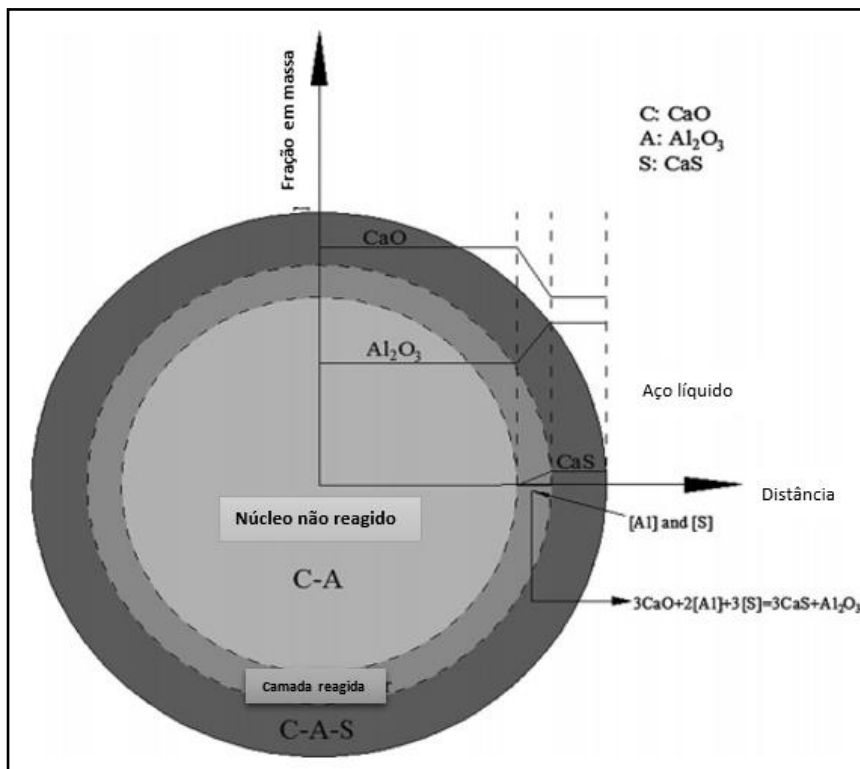


Simultaneamente, o CaS precipita durante o decréscimo da temperatura do aço, sem a precipitação de MnS. Para os outros teores de enxofre (30, 100 e 300 ppm) durante a redução da temperatura os cálcio aluminatos transformam-se em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ocorre um aumento relativo de inclusões do tipo CaS, além da precipitação de MnS. Este último tende



elevant-se em quantidade com o aumento do teor de enxofre, enquanto as outras inclusões não sofreram mais influência.

Figura 33 – Modelo do núcleo não reagido.



Fonte: (XU *et al.*, 2016).

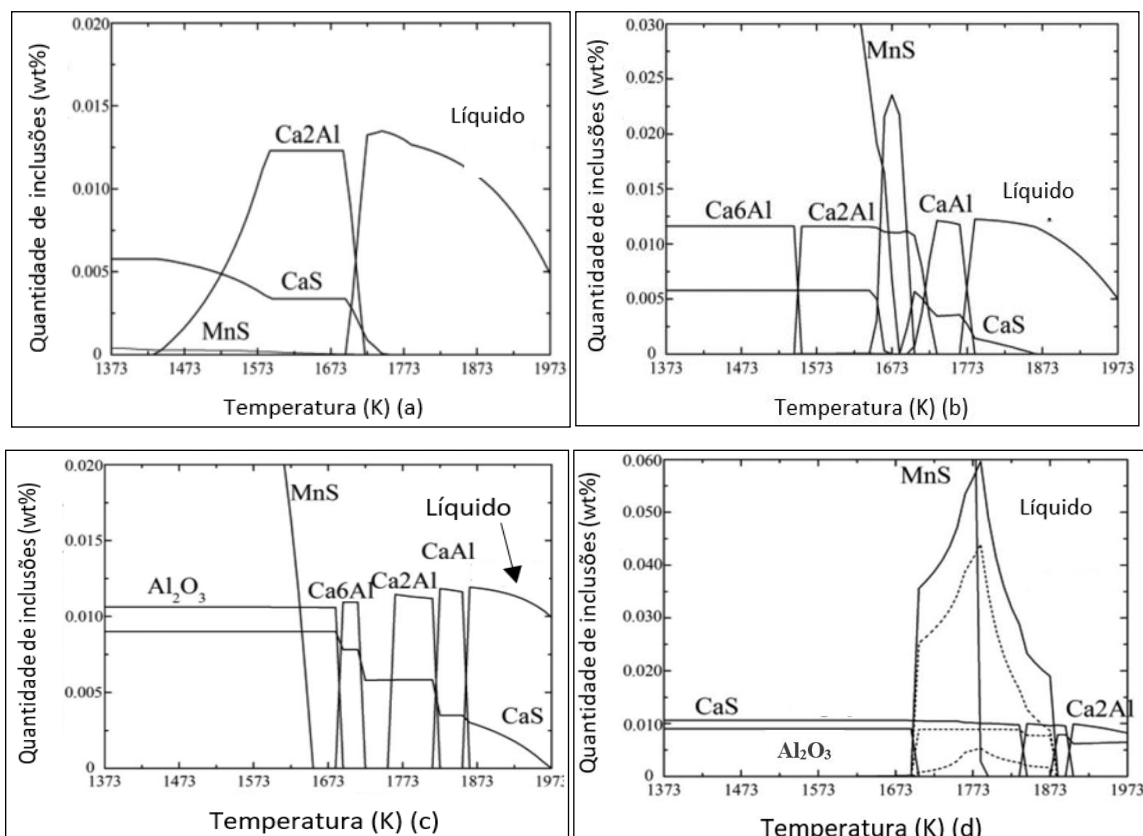
Zhang *et al.*, (2017) também utilizando o *software Factsage* apresentaram resultados para a modificação de inclusões, durante o resfriamento de um aço desoxidado ao Al, tratado com Ca e com a variação de S e Al. Os resultados são apresentados na Figura 34. A Figura 34-a com a menor quantidade de S e Al simulada, demonstra a maior região líquida. Com o aumento de S de 0,005 para 0,03%, observa-se na Figura 34-b a trajetória de transformação das inclusões segue a seguinte sequência:

Inclusões líquidas → CaS → CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CaO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CaO-6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para um aumento no teor de Al de 0,005 para 0,05 praticamente não haverá inclusões líquidas abaixo de 1823 K, além disso mais sulfeto de cálcio precipitará com a queda da temperatura, Figura 34-c. Por fim, elevando-se ainda mais o S para 0,8% pode-se notar que praticamente não foi encontrado cálcio aluminato líquido, resultando na

substituição desta por inclusões de cálcio aluminatos sólidos e sulfeto de cálcio, Figura 34-d.

Figura 34 – Precipitação de inclusões durante solidificação de um aço com variados teores de Al e S. a) Fe-0,005Al-0,003S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa. b) Fe-0,005Al-0,03S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa. c) Fe-0,05Al-0,03S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa. d) Fe-0,05Al-0,8S-0,005Ca-1,5Mn-0,005O % em massa.



Fonte: (ZHANG *et al.*, 2017).

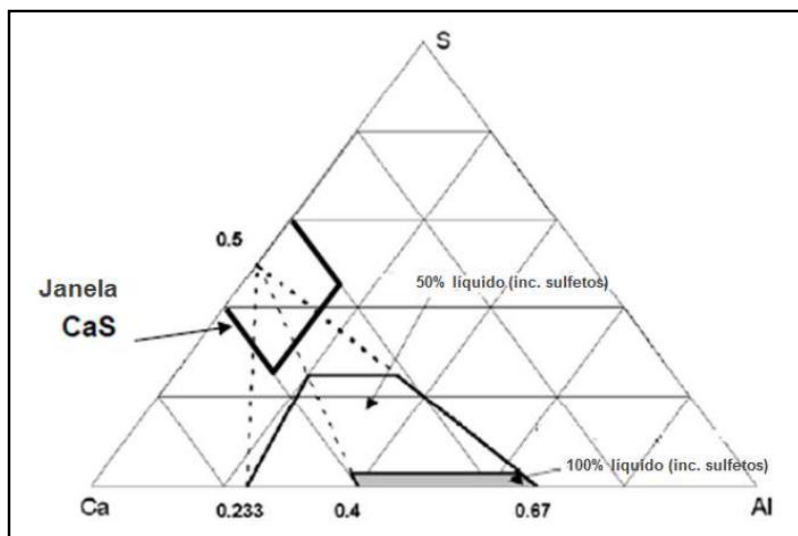
Para aços tratados com cálcio, geralmente as inclusões encontradas são do tipo duplex, consistindo de cálcio aluminatos e sulfetos de cálcio. Deste modo, torna-se difícil entender a influência destas inclusões sobre o processo. Story *et al.*, (2004) estudaram o desempenho do processo de acordo com a composição química das inclusões para este tipo de aço, plotando as composições em diagramas ternários do sistema Ca-Al-S.

Na Figura 35 está ilustrado o diagrama ternário do sistema Ca-Al-S, apresentando características das inclusões em regiões específicas. A região onde existe 100% de inclusões líquidas de sulfetos está demarcada com a cor cinza e para o eixo Ca-Al situa-se entre 0,4 e 0,67 de fração molar de Al. A região onde existe 50% de sulfetos líquidos

demarcada por um polígono em linhas contínuas pretas, situando-se no eixo Ca-Al entre 0,233 e 0,67 de fração de Al. Estas duas regiões são conectadas ao ponto em que se tem 0,5 de fração molar no eixo Ca-S, correspondendo a composição estequiométrica de CaS.

Já na região intitulada como janela de CaS, existe uma grande presença de sulfetos de cálcio.

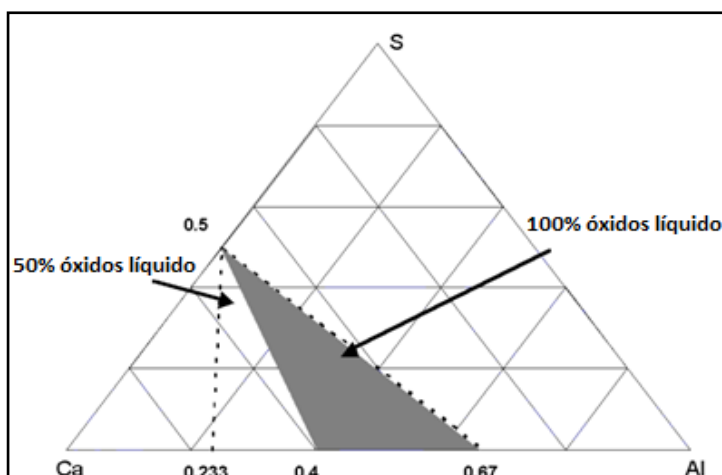
Figura 35 – Diagrama ternário Ca-Al-S em fração molar para as regiões de sulfetos.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004).

Ahlborg *et al.*, (2003) apresentaram para o mesmo sistema uma classificação para os óxidos. Na Figura 36 o triângulo em cinza corresponde a região onde são encontradas 100% de inclusões de óxidos líquidos. Já para região a esquerda da região cinza e delimitada por uma linha pontilhada, encontra-se a região onde são encontrados 50% óxidos líquidos.

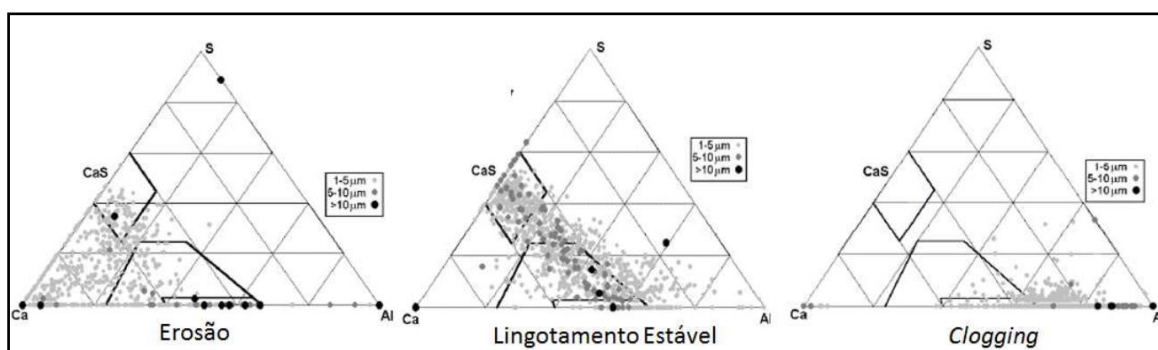
Figura 36 - Diagrama ternário Ca-Al-S em fração molar para as regiões de óxidos.



Fonte: (AHLBORG *et al.*, 2003) adaptado.

Por fim, Story *et al.*, (2004) apresentou o perfil da distribuição das inclusões em diagramas Ca-Al-S e suas respectivas influências no processo. Na Figura 37 é apresentado o comportamento de três corridas ocasionado um bom lingotamento, obstrução de válvulas e erosão de refratários a base de alumina. Deste modo foi determinado que a região triangular entre os pontos do eixo Ca-Al 0,233 e 0,67 de fração molar de alumínio, ligados até o ponto de 0,5 de fração molar de enxofre no eixo Ca-S é a região de lingotamento estável. A direita desta região ocorre uma tendência *clogging* na válvula e para a esquerda da região de estabilidade ocorre a erosão. Ademais, os autores mencionam ainda que o uso da relação Ca/Al do aço, levando em consideração a quantidade de cálcio combinada com o enxofre das inclusões, também é bastante empregada para previsão destes fenômenos. Assim, os autores explicam que para elevados valores desta relação ocorre uma tendência de erosão dos refratários e *clogging* para pequenos valores.

Figura 37 – Perfis de distribuição de inclusões em diagramas ternários Ca-Al-S.

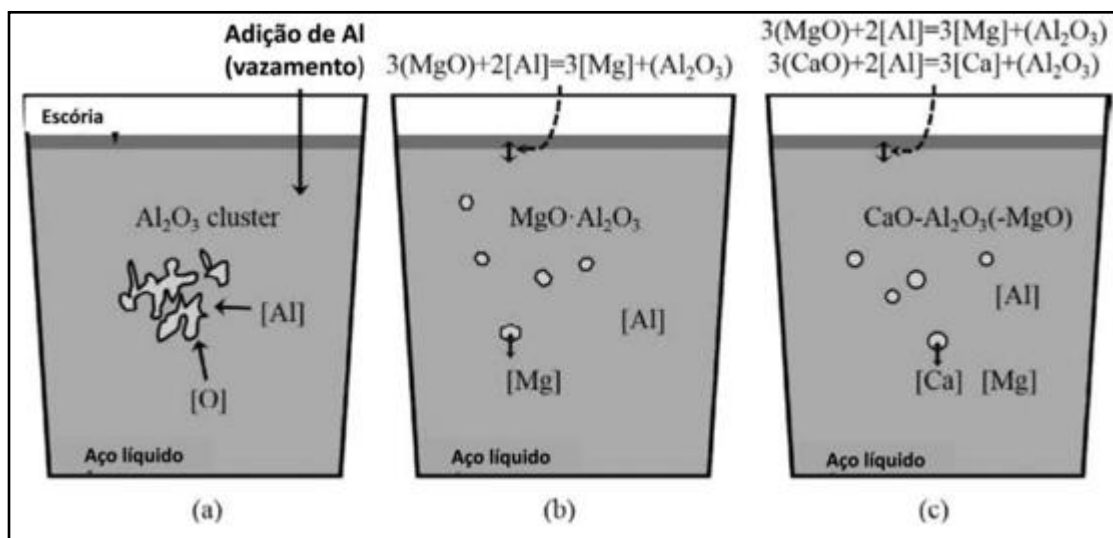


Fonte: (STORY *et al.*, 2004) adaptado.

### 3.7.2 Modificação das inclusões de espinélio

Os espinélios podem ser totalmente ou parcialmente modificados pela adição de cálcio no banho metálico (VERMA *et al.*, 2012). A Figura 38 demonstra o mecanismo de formação das inclusões do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.

Figura 38 – Transformação das inclusões em aço líquido. (a) Formação de *clusters*. (b) Formação de espinélios. (c) Formação de inclusões do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.



Fonte: (DENG *et al.*, 2013).

A evolução destas inclusões inicia-se com a formação de *clusters* de alumina através da adição de alumínio após o vazamento (Figura 38-a). Estas são flotadas e são capturadas para a escória, dessa forma, uma pequena parte permanece no aço líquido com um baixo teor de oxigênio (Figura 38-b) (DENG *et al.*, 2013).

Com a presença de Al no banho metálico, o MgO da escória e do refratário torna-se mais instável que o CaO e é reduzido pelo alumínio, formando Mg dissolvido. Em seguida, inclusões do sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são formadas através da reação do Mg dissolvido com inclusões de alumina do banho (Figura 38-b) (DENG *et al.*, 2013).

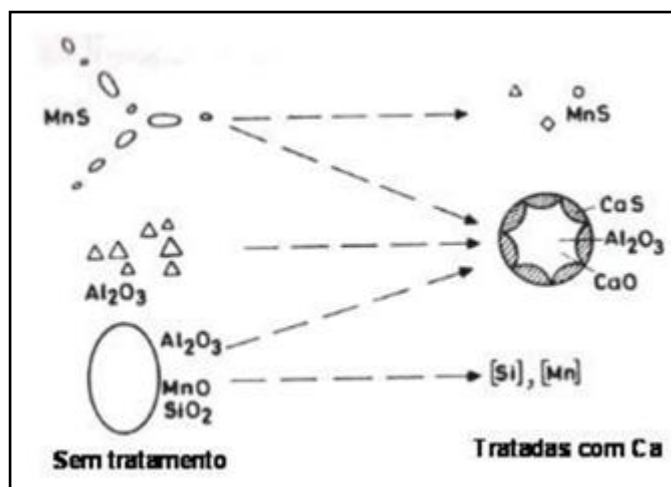
Assim, conforme a reação entre aço e escória ocorre, o CaO contido na escória é também reduzido pelo alumínio, formando Ca dissolvido. Dessa forma, com a presença de Ca dissolvido no aço líquido, as inclusões do sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tornam-se instáveis e convertendo-se em inclusões do sistema CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas, dependendo do teor de

Ca estarão líquidas nas temperaturas de aciaria e globulares. (Figura 38-c) (DENG *et al.*, 2013).

### 3.7.3 Modificação de outras inclusões

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 aluminos silicatos de cálcio. Caso seja adicionado Al-Ca, inclusões de MnO-SiO<sub>2</sub> são alteradas para inclusões do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BIELEFELDT *et al.*, 2008). Inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, como os silicatos de manganês e cálcio aluminatos possuem morfologia esférica (DEKKERS *et al.*, 2003). O tratamento com cálcio promove também a formação de grandes inclusões de aluminatos de cálcio favorecendo a flotação (TORRES, 2010). A Figura 39 ilustra a modificação de inclusões tratadas com cálcio.

Figura 39 - Representação esquemática mostrando a modificação das inclusões com a adição de cálcio.



Fonte: (DEO *et al.*, 1993).

### 3.8 Influência do tratamento com cálcio nas propriedades do aço

O tratamento com cálcio também tem a finalidade de beneficiar as propriedades mecânicas do aço. No geral, inclusões de óxidos e sulfetos podem prejudicar as propriedades do aço tais como; a resistência à fadiga, tenacidade, ductilidade e estampabilidade (SCHAUWINHOLD *et al.*, 1987; LAGNEBORG, 1981).

No caso de óxidos, o cálcio transforma gradualmente inclusões sólidas e duras de alumina, em cálcio aluminatos líquidos com morfologia globular, estas são mantidas com este formato após a solidificação e a laminação. Assim, este efeito sobre inclusões de óxidos é ilustrado na Figura 40-a e 40-b. (HOLAPPA *et al.*, 1977)

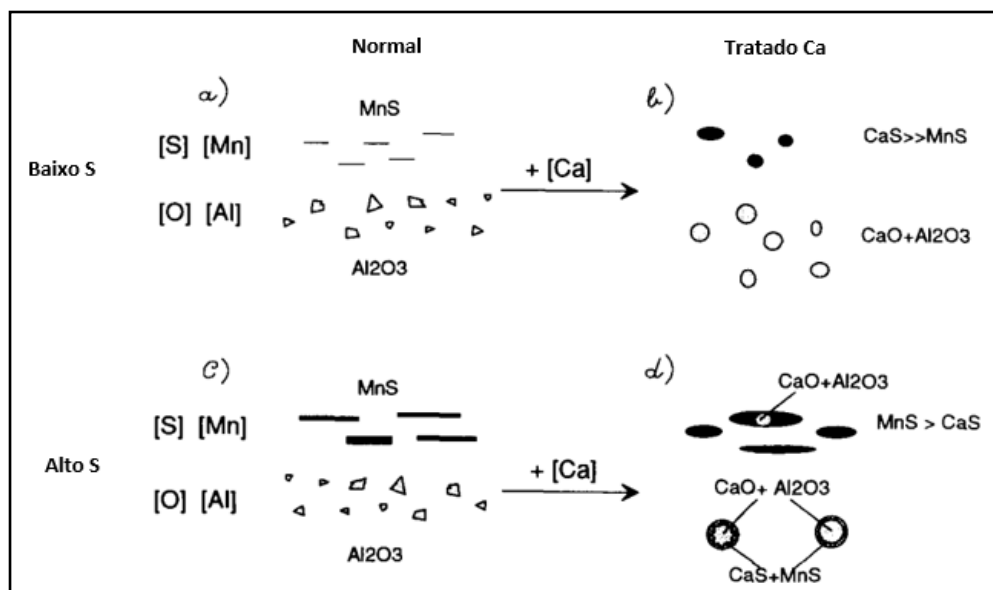
No entanto, inclusões de alumina e de cálcio aluminato que excedem um tamanho crítico de cerca de 10  $\mu\text{m}$ , podem gerar sítios de nucleação de trincas, devido aos baixos índices de deformabilidade. Neste caso, os sulfetos de manganês são menos prejudiciais. (KIESSLING, 1989)

Para inclusões de sulfeto de manganês, estas são macias e tornam-se alongados após a laminação à quente, podendo reduzindo drasticamente as propriedades mecânicas no sentido transversal ou através da espessura do produto. O comportamento oposto ocorre para inclusões de sulfeto de cálcio, resultantes do tratamento com cálcio. Estas são quase não deformáveis durante a laminação, reduzindo assim, a anisotropia (Figura 40-b). Inclusões ricas em sulfeto de manganês com algum cálcio aluminato também são encontradas, sendo ainda deformáveis, porém menos que os sulfetos de manganês puros (Figura 40-d) (HOLLAPA *et al.*, 1995).

Ademais, para aços tratados com cálcio e desoxidados ao alumínio, o efeito da modificação das inclusões, gerando cálcio aluminatos envolvido por uma camada de (Ca,Mn)S, resultam em benefícios na usinabilidade e ainda podem aumentar a vida útil das ferramentas utilizadas na usinagem, em até quatro vezes, se comparado com um aço convencional sem o tratamento com cálcio (TIPNIS, 1974; BRUNOT, *et al.*, 1977).

Com relação ao teor de enxofre, aços com baixos teores de enxofres ( $S \leq 0,005 \%$ ) e tratados com cálcio, terão a maior parte do enxofre na forma de CaS, enquanto que uma mínima quantidade precipitará na forma de MnS (Figura 40-b). Já para aços com alto teores de enxofre ( $S \geq 0,03 \%$ ) e tratados com cálcio, não será possível ligar todo o enxofre ao cálcio, assim são formadas inclusões ricas em MnS contendo algum CaS (Figura 40-d). Para este último são comuns também inclusões de cálcio aluminato com uma camada de CaS. (HOLLAPA *et al.*, 1995).

Figura 40 - Morfologia das inclusões, sem e com tratamento de cálcio, com alto e baixos teores de enxofre, para um aço no estado laminado.



Fonte: (HOLLAPA *et al.*, 1995).

Guo *et al.*, (2013) analisaram o comportamento da deformabilidade de inclusões duplex em um aço desoxidado ao alumínio e tratado com cálcio, após processos de laminação. As inclusões analisadas foram de dois tipos:

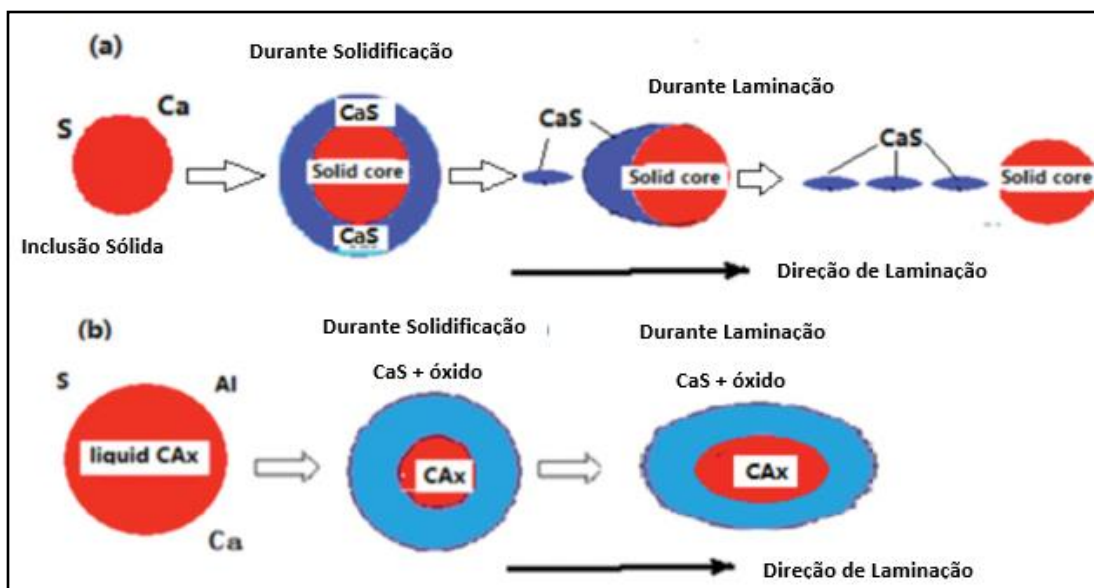
- inclusões com um núcleo completamente transformado pelo tratamento com cálcio (cálcio aluminato), envolvido por um anel de CaS formado durante solidificação;
- inclusões com um núcleo não modificado pelo tratamento com cálcio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO ou cálcio aluminato com pouca modificação), envolvido por um anel de CaS formado durante solidificação.

Dessa forma, os autores mostraram que as inclusões com um núcleo duro, constituído de alumina, espinélio ou cálcio aluminato pouco modificado não deformam-se durante o processo de laminação, podendo gerar a separação do anel de CaS do núcleo duro, como pode ser observado na Figura 41-a). Ademais, observaram a ocorrência de formação de microtrincas geradas por estas inclusões, prejudicando a vida útil do produto.

Já para inclusões com um núcleo macio, constituído por cálcio aluminato, estas apresentaram boa deformabilidade na direção de laminação, enquanto que a camada de CaS não separou-se do núcleo de cálcio aluminato, como ilustrado na figura 41-b).



Figura 41 – Efeito do tipo do núcleo das inclusões na laminação. a) Núcleo não modificado por tratamento com cálcio. b) Núcleo modificado por tratamento com cálcio.



Fonte: (GUO *et al.*, 2013).

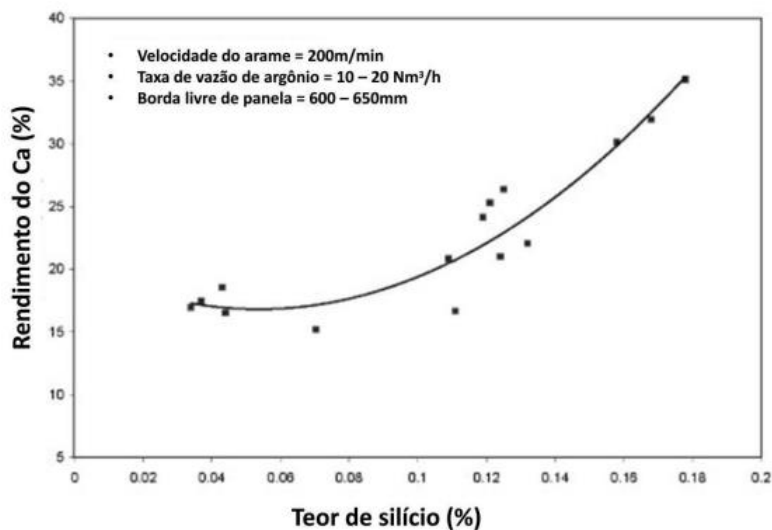
### 3.9 Fatores operacionais do tratamento com cálcio

Durante a aplicação do tratamento com cálcio é objetivado um alto rendimento deste elemento, pois o mesmo apresenta fácil volatilização. Dessa forma, alguns fatores são importantes para alcançar este rendimento, entre estes estão a velocidade da injeção do arame, o tempo de tratamento, o nível de oxidação do banho, a temperatura do banho e o teor de Si no aço, caso seja adicionado na forma de CaSi.

Basak *et al.*, (2010) estudaram a influência do teor do silício, a velocidade de adição do arame de cálcio e a temperatura do banho sobre o rendimento do cálcio.

Mantendo alguns parâmetros de processo constantes, como a velocidade de injeção do arame, a taxa de vazão do argônio e a borda livre da panela, a Figura 42 apresenta o efeito do teor de Si do aço sobre o rendimento do cálcio adicionado na forma da liga CaSi. Pode-se observar que o rendimento de Ca aumenta com o aumento do teor de Si. Este evento está vinculado com uma maior dificuldade de reação do Si presente na liga CaSi com o aumento do Si no banho, fazendo com que a mesma permaneça um maior tempo no banho sem reagir, consequentemente diminuindo a pressão de vapor do CaSi e fazendo com que menos Ca evapore (BASAK *et al.*, 2010).

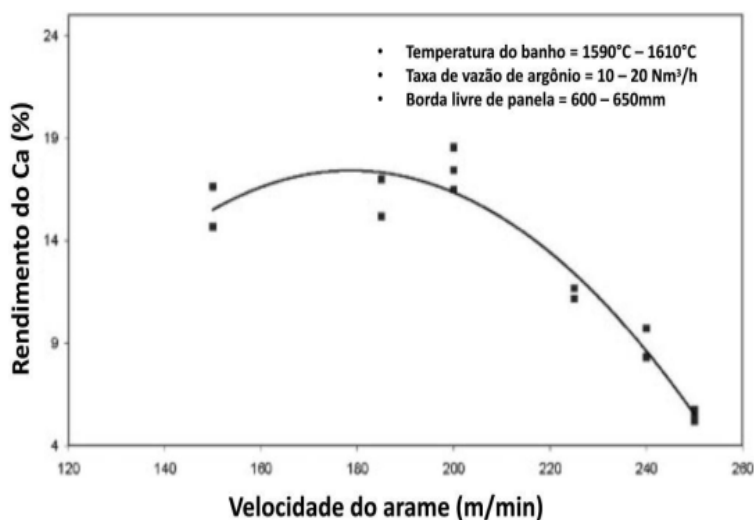
Figura 42 – Influência do teor de Si do aço sob o rendimento do cálcio.



Fonte: (BASAK *et al.*, 2010).

Já para avaliar a influência da velocidade de injeção do arame no rendimento de cálcio foram mantidos constantes a temperatura do banho, a taxa de vazão de argônio e a borda livre de panela, os resultados são apresentados na Figura 43. Observa-se que para altas velocidades o rendimento decresce, este acontecimento pode ser causado pelo aumento da fusão do arame devido a alta velocidade de injeção, fazendo com que facilite a liberação de cálcio para o banho, portanto o cálcio irá vaporizar mais rapidamente (BASAK *et al.*, 2010).

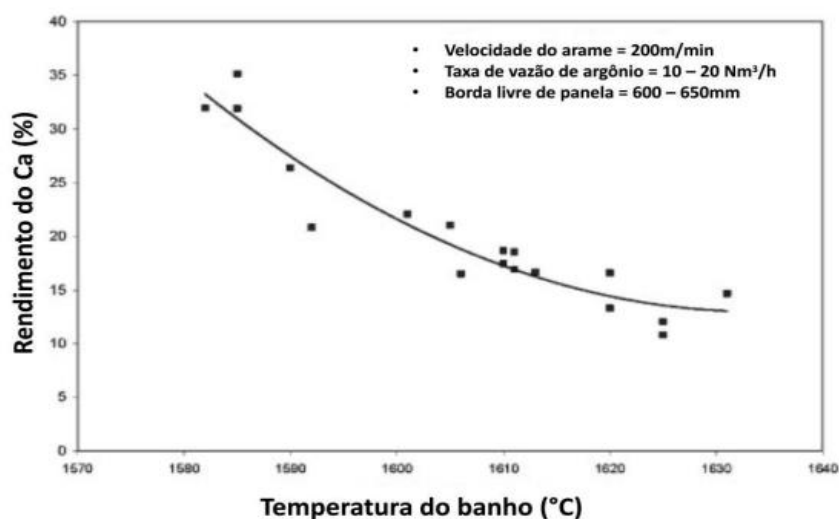
Figura 43 - Influência da velocidade de injeção do arame sob o rendimento de cálcio.



Fonte: (BASAK *et al.*, 2010).

A Figura 44 mostra que o aumento da temperatura do banho influencia negativamente o rendimento de cálcio. Esta influência deve-se novamente a facilidade da fusão de arame, resultando na liberação da liga de CaSi em pó para o banho em uma profundidade menor, facilitando a perda de Ca para a atmosfera por vaporização (BASAK *et al.*, 2010).

Figura 44 – Influência da temperatura do banho sob o rendimento de cálcio.



Fonte: (BASAK *et al.*, 2010).

No caso do aumento do tempo de injeção da liga de cálcio, ocasionando em uma maior quantidade de CaSi injetada por tonelada de aço, Turkdogan (1988) apresentou que estes acréscimos geram uma queda na retenção de Ca no aço. Esta perda ocorre devido a flotação de cálcio aluminatos e inclusões de sulfeto devido o longo tempo de injeção da liga.

Por fim, Ciccuti *et al.*, (2001) avaliaram a eficiência da adição de cálcio em relação a composição química da escória. Para um alto teor de FeO os autores observaram uma queda no rendimento do Ca, podendo isto ser atribuído a perda de cálcio por oxidação.

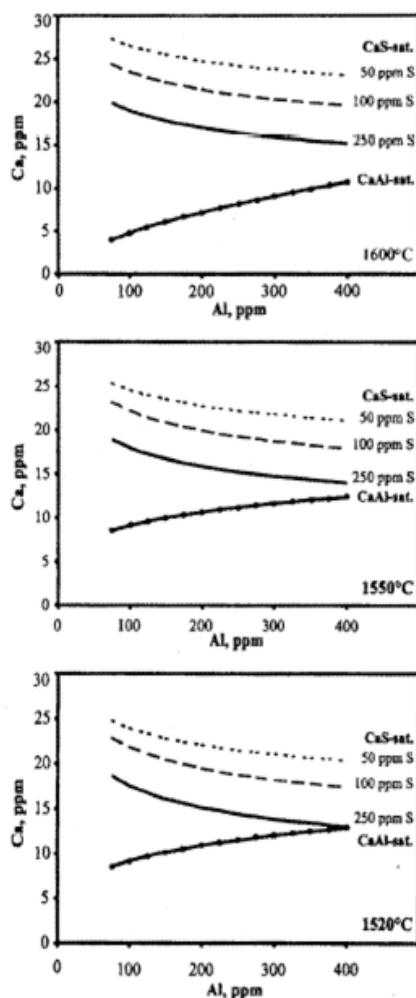
### 3.10 Janelas de lingotabilidade ou janelas líquidas

A termodinâmica computacional é uma ferramenta muito utilizada para prever o tipo de inclusão que será formada a partir da relação entre Ca e Al que estão em equilíbrio no banho metálico.

Holappa *et al.*, (2003), através do *software ChemSage* analisaram a relação de Ca-Al avaliando as regiões líquidas, para um aço de composição determinada e com a variação de parâmetros como temperatura, teor de S e a quantidade de oxigênio total. Os resultados são apresentados nas Figuras 45 e 46, no qual apresentam linhas de saturação de cálcio-aluminatos ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ ) e CaS, delimitando a região na qual encontram-se inclusões líquidas, esta região é também conhecida como janela de lingotabilidade.

Na Figura 45, os cálculos são realizados para três temperaturas diferentes (1520, 1550 e 1600 °C) mantendo o oxigênio total constante (20ppm). A janela líquida aumenta sua área com o aumento da temperatura, provavelmente devido a maior solubilidade de oxigênio no banho metálico e dificultando a formação de CaS. Pode-se observar que o inverso ocorre com o aumento do enxofre, causado pelo aumento da estabilidade de CaS.

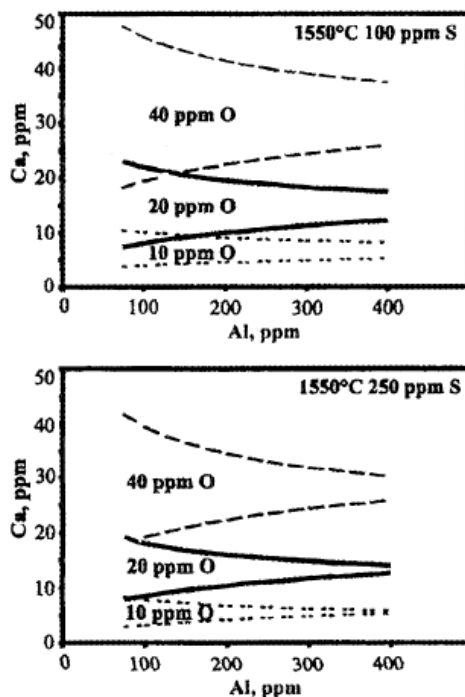
Figura 45 - Linhas de saturação para cálcio-aluminatos e CaS e a janela líquida para diferentes níveis de enxofre a 1600, 1550 e 1520 °C.



Fonte: (HOLAPPA *et al.*, 2003).

Os resultados para variação do teor de S (100 e 250 ppm) e do oxigênio total (10, 20 e 40 ppm) para uma temperatura constante de 1550°C são apresentados na Figura 46. O resultado indica mais uma vez que o aumento do teor de enxofre aumenta a estabilidade do CaS, reduzindo a área líquida. Por fim, levando em conta o oxigênio total, que representa a soma do oxigênio dissolvido e do oxigênio na forma de óxido (inclusões) são visados baixos valores para este, resultando em janelas mais estreitas, porém mais próximas do eixo do Al, necessitando de uma menor parcela de cálcio para se ter inclusões líquidas. No contrário serão necessários elevados teores de cálcio para alcançar as áreas líquidas, porém estas serão mais largas (HOLAPPA *et al.*, 2003).

Figura 46 - Efeito do oxigênio total (10, 20 ou 40 ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de enxofre.

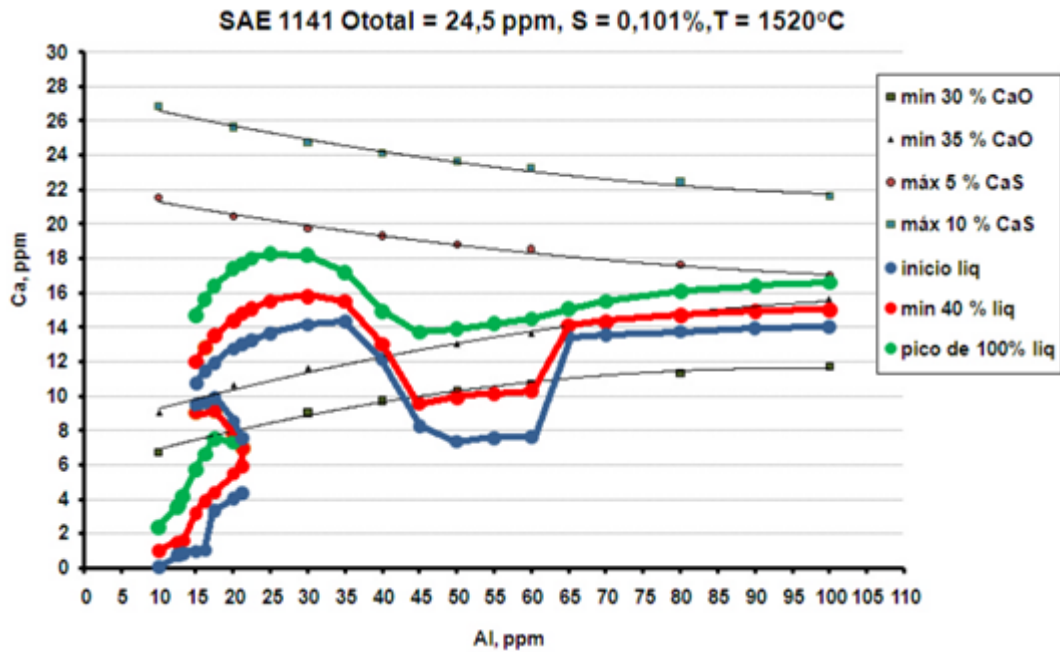


Fonte: (HOLAPPA *et al.*, 2003).

Bielefeldt (2009), utilizando o *software FactSage* calculou várias janelas líquidas para um aço SAE 1141. A Figura 47 apresenta uma das janelas calculadas, esta é demarcada pelas linhas de 35% CaO e 5% CaS, as outras linhas de porcentagem para CaO e CaS são apenas complementares. Neste caso, o autor plotou também as frações de inclusões líquidas (início de inclusões líquidas, 40% de inclusões líquidas e 100% de inclusões líquidas) estas foram obtidas por gráficos que continham fração em massa dos óxidos nas inclusões vs teor

de Ca no aço, usando o mesmo *software*. Assim, a Figura 47 mostra que apenas a partir de 45 ppm de Al, a curva de 35% de CaO e os pontos de fração líquidas concordam entre si.

Figura 47 - Janela líquida para o aço SAE 1141 e a formação de fase líquida Ototal 24,5 ppm S=0,101% e T=1520°C.



Fonte: (BIELEFELDT, 2009).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho foi um aço peritético acalmado ao alumínio e tratado com cálcio, fornecido por uma usina siderúrgica semi-integrada a coque. Este foi processado em um forno-panela de 300 toneladas, contendo 2 plugs de borbulhamento e uma máquina de lingotamento contínuo com um distribuidor com capacidade para 70 toneladas, contendo 2 veios para placas. As válvulas que controlam a vazão do aço do distribuidor para os moldes são do tipo gaveta.

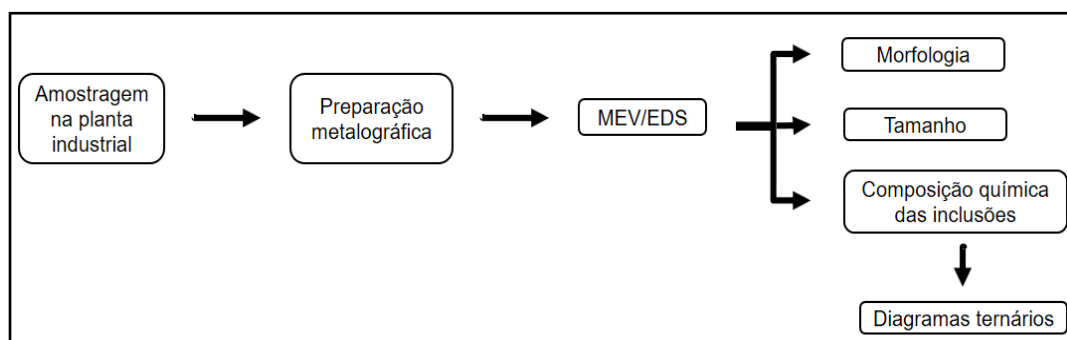
No total foram concedidas quatorze amostras, sendo quatro amostradas entre as etapas da rota de uma corrida e dez, amostradas apenas no distribuidor para dez corridas diferentes. As composições químicas das amostras são apresentadas na seção 4.3.

### 4.2 Metodologia do trabalho

Este trabalho foi baseado em três vertentes: (i) conhecer o perfil inclusionário durante uma corrida do novo processo, (ii) avaliar a lingotabilidade do aço, antes e após modificações no processo de aciaria e (iii) elaboração de uma técnica para suporte das análises de inclusões, afim de minimizar o tempo de análise destas. A seguir são apresentadas as metodologias resumidas para cada uma das etapas:

- a) conhecer o perfil inclusionário durante uma corrida do novo processo;

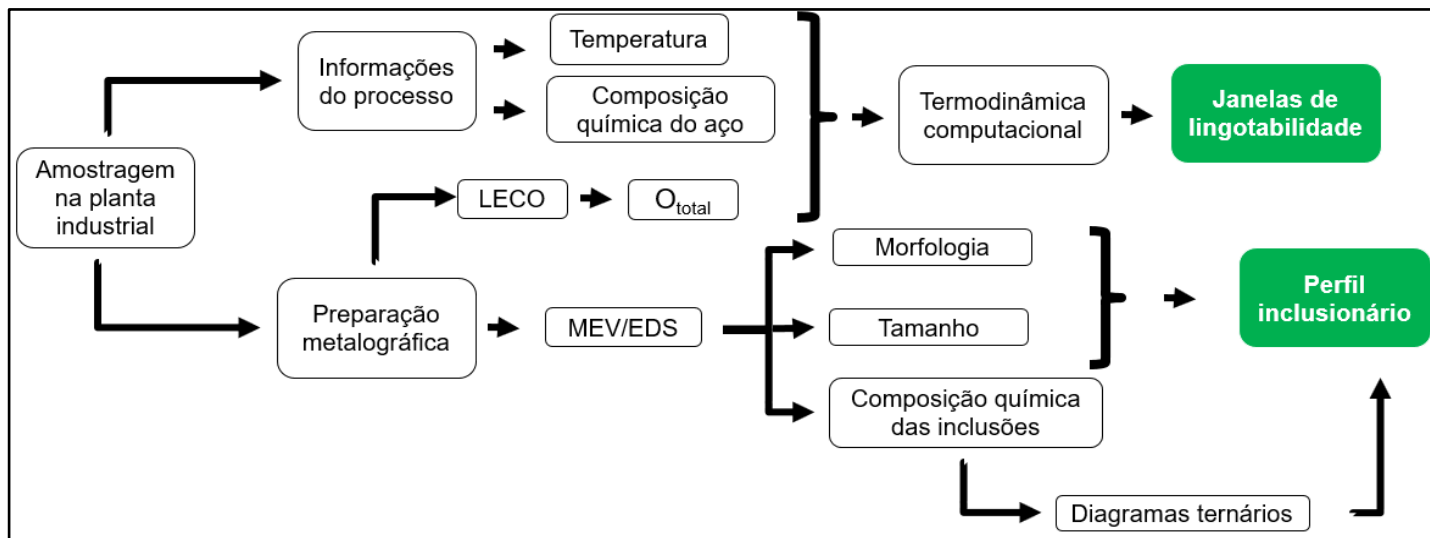
Figura 48 – Fluxograma para a metodologia de avaliação do perfil inclusionário durante uma corrida do novo processo.



Fonte: Autor.

b) avaliar a lingotabilidade do aço, antes e após modificações no processo de aciaria;

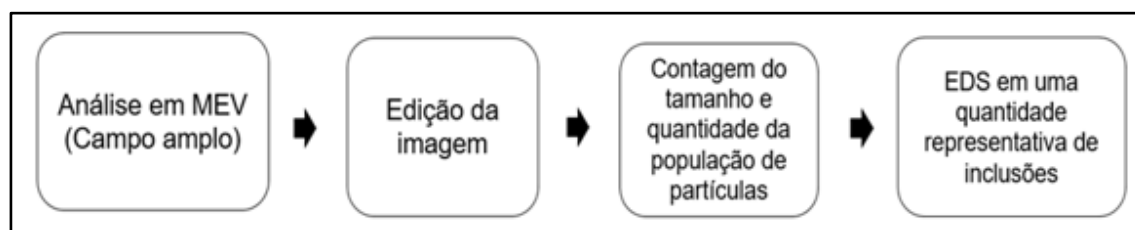
Figura 49 - Fluxograma para metodologia de avaliação da lingotabilidade.



Fonte: Autor.

c) elaboração de uma técnica para suporte das análises de inclusões.

Figura 50 – Fluxograma para a metodologia de elaboração de uma técnica para suporte das análises de inclusões.



Fonte: Autor.

### 4.3 Amostragem em planta industrial e preparação das amostras

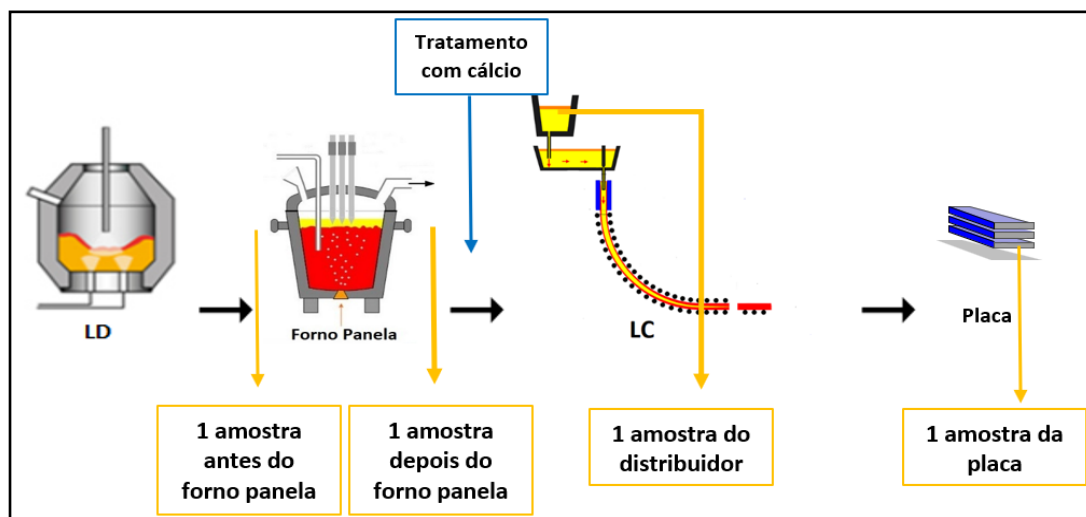
A amostragem se deu de acordo com a finalidade das análises e em função de apenas duas vertentes:

a) conhecer o perfil inclusionário durante uma corrida do novo processo: esta amostragem resultou em quatro amostras, obtidas nas seguintes etapas; antes do forno panela, após o processo no forno panela, distribuidor e placa



lingotada. A Figura 51 ilustra esta amostragem e na tabela 3 está apresentado a nomenclatura dada a cada amostra. Esta amostragem foi realizada já para o novo processo (após modificação);

Figura 51 - Amostragem na aciaria para avaliação do comportamento das inclusões durante a rota.



Fonte: (HUESKEN *et al.*, 2011; LINGOTAMENTO, 2017) adaptado.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras entre as etapas da corrida.

Local da amostragem	Nomenclatura
Antes do forno-panela	LF1
Após o forno-panela	LF2
Distribuidor	CC
Placa Lingotada	PL

Fonte: Autor.

As amostras LF1, LF2 e CC foram colhidas através de amostradores do tipo *lollipops* sem desoxidante e com a dimensão da face de 3,4 cm para o diâmetro menor e 4,1 cm para o diâmetro maior e para a espessura 1,4 cm. A Figura 52 apresenta uma das amostras.

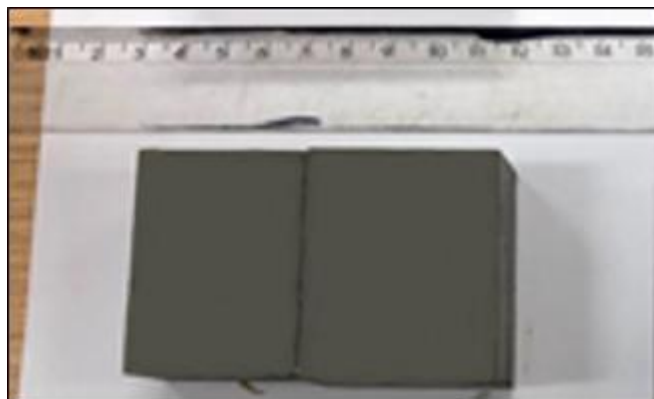
Figura 52 - Amostra de *lollipop* adquirida no distribuidor.



Fonte: Autor.

Já a amostra de placa foi retirada a partir de oxicorte, onde a seção da extremidade final da placa foi cortada e a região central desta foi tomada para a análise, a Figura 53 ilustra esta amostra.

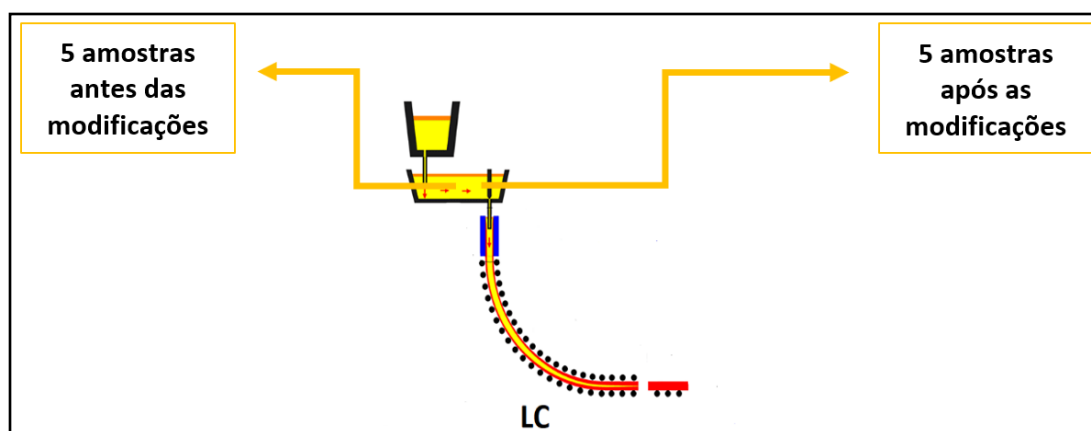
Figura 53 - Amostra de placa após corte.



Fonte: Autor.

b) avaliar a lingotabilidade do aço, antes e após modificações no processo de aciaria: Nesta amostragem foram adquiridas dez amostras do distribuidor por amostradores do tipo *lollipops* e sem desoxidante, para cinco corridas antes da modificação e outras cinco após a modificação do processo. Nas duas categorias foram corridas sequenciais. A Figura 54 ilustra esta amostragem e nas Tabela 4 e 5 são apresentadas respectivamente a nomenclatura de cada amostra e suas composições químicas, contendo o alumínio total (T-Al) e o solúvel (S-Al);

Figura 54 - Amostragem no distribuidor para avaliação da lingotabilidade antes e após modificações.



Fonte: (LINGOTAMENTO CONTÍNUO, 2017) adaptado.

Tabela 4 - Nomenclatura para as amostras do distribuidor.

Momento da amostragem	Nomenclatura
Antes	1
	2
	3
	4
	5
Após	A
	B
	C
	D
	E

Fonte: Autor.

Tabela 5 - Composição química das amostras do distribuidor.

Amostra	C	Si	Mn	P	S	T-Al	S-Al	Ca	N	O <sub>total</sub> médio (ppm)
1	0,0701	0,020	0,784	0,0136	0,0021	0,0402	0,0362	0,0025	0,0053	43,5
2	0,0774	0,013	0,755	0,0121	0,0027	0,0382	0,0277	0,0032	0,0042	55,5
3	0,0732	0,012	0,730	0,0120	0,0031	0,0341	0,0268	0,0016	0,0034	52
4	0,0677	0,010	0,712	0,0125	0,0032	0,0338	0,0271	0,0021	0,0029	59
5	0,0702	0,015	0,750	0,0164	0,0025	0,0314	0,0233	0,0015	0,0042	42
A	0,0692	0,035	0,740	0,0092	0,0020	0,042	0,0383	0,0034	0,0042	37
B	0,0719	0,029	0,761	0,0101	0,0032	0,0433	0,0386	0,0035	0,0027	43
C	0,0674	0,029	0,722	0,0130	0,0035	0,0457	0,0412	0,0032	0,0023	36
D	0,0641	0,026	0,771	0,0124	0,0038	0,0316	0,0274	0,0031	0,0021	40
E	0,0653	0,032	0,775	0,0094	0,0029	0,0405	0,0353	0,0032	0,0020	37,5

Fonte: Empresa fornecedora.

c) elaboração de uma técnica para suporte em análises de inclusões: Foram utilizadas algumas das amostras já empregadas nas vertentes anteriores. São estas as amostras intituladas como CC, 1, 2, 3, 4, A, B, C e D. A metodologia para este tópico é apresentada na seção 4.6.

A preparação das amostras de *lollipop*, consistiram primeiramente em corte por *cut off*. Este corte visa diminuir o tamanho da amostra e adquirir uma região mais interna e central a partir da amostra inicial, ou seja, uma região que possui menor influência do meio. Após o corte estas foram embutidas. Para a amostra de placa foi feito corte por fita-serra para reduzir o tamanho da amostra inicial adquirida por oxi-corte, esta não foi embutida.

Posteriormente todas foram preparadas metalograficamente para a remoção de arranhões superficiais. Esta preparação foi realizada por lixamento e polimento, respectivamente com lixas de tamanhos de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* e pasta de diamante de tamanhos de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Nenhum ataque superficial foi aplicado. As amostras preparadas estão apresentadas nas Figuras 55 e 56.

Figura 55 - Amostra de *lollipop* após corte e preparação.



Fonte: Autor.

Figura 56 - Amostra de placa após preparação metalográfica e com área de análise selecionada.



Fonte: Autor.

Após preparação superficial, uma área de análise de  $25 \text{ mm}^2$  foi selecionada para as amostras da primeira vertente e  $75 \text{ mm}^2$  para as amostras de segunda vertente. Estas últimas também tiveram a área de  $75 \text{ mm}^2$  subdivididas em 3 áreas menores de  $25 \text{ mm}^2$  para a terceira vertente. As marcações foram realizadas com paquímetro e estilete, arranhando a região superficial de cada amostra, como indicado na Figura 56.

#### 4.4 Técnicas utilizadas nas análises

As técnicas utilizadas foram as seguintes:

a) composição química do aço: Espectrômetro de emissão ótica de modelo *THERMO-ARL4460M*, estabelecido nas instalações da empresa que forneceu o material;

b) análise de inclusões: Análise pontual, em linha e em mapa de composição química de raios-x nas inclusões, a partir de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com sistema de Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) acoplado. Esta análise foi realizada em dois microscópios:

- MEV de marca *FEI* e de modelo *Quanta 450 Field Emission Gun (FEG)*, com recurso especial de campo amplo e equipado com um EDS de marca *Bruker*. Este equipamento está localizado na Central Analítica da UFC. O equipamento é apresentado na Figura 57;

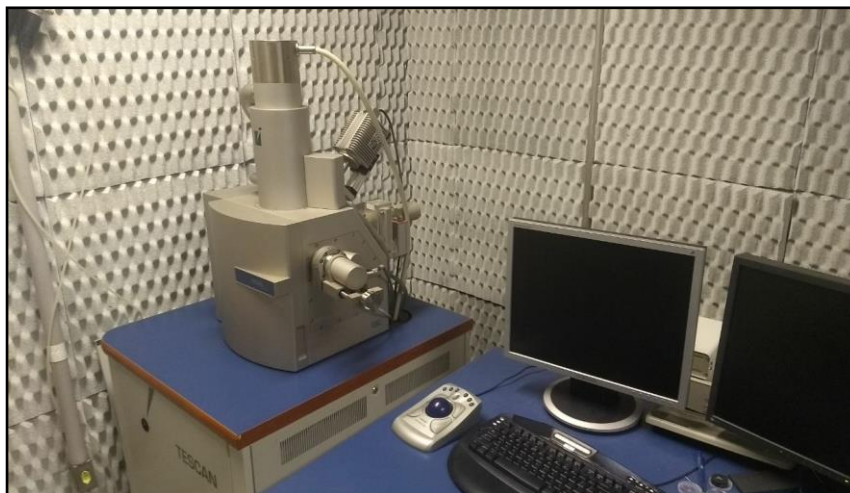
- MEV de marca *TESCAN* de modelo *Vega XMU*, equipado com EDS da *Bruker*. Este equipamento está localizado no Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (IPDI) na UFC. O equipamento é apresentado na Figura 58.

Figura 57 - Microscópio Eletrônico de Varredura da Central Analítica UFC.



Fonte: Central Analítica-UFC.

Figura 58 - Microscópio Eletrônico de Varredura do IPDI-UFC.



Fonte: Autor.

Através de análises em manual no MEV foram adquiridos tamanhos, quantidades e composições elementares por EDS das inclusões contidas nas áreas selecionadas. A duração destas análises foi de 8 a 20 horas por amostra, dependendo do tamanho da área selecionada e da quantidade de inclusões na mesma.

Foi utilizado um aumento de varredura de 500x para a contagem de inclusões em manual, uma voltagem de aceleração de 20KV, um *live time* de 100 segundos (tempo no qual o detector colhe fótons de raios-X), um *dead time* ajustado entre 20 a 40 % (tempo no qual o pulso é processado e o detector não atua) e uma distância de trabalho de 25mm para as análises de EDS pontual, em linha e em mapa. Estes parâmetros foram utilizados nos dois microscópios citados.

As composições químicas elementares de cada inclusão foram convertidas para óxidos. Para as amostras do distribuidor e placa que apresentaram inclusões com variados teores de Mg, Al, Ca e S, ou apenas três ou dois destes elementos, foi necessário definir o sistema ternário para as inclusões que continham quatro elementos. Esta escolha foi aplicada de acordo com o teor de enxofre, caso este fosse maior ou igual 5% a inclusão seria no sistema Al-Ca-S, ao contrário seria do sistema  $Al_2O_3$ -CaO-MgO.

Assim as inclusões do sistema Al-Ca-S, tiveram primeiramente seus elementos convertidos em sulfeto de cálcio com o consumo total do enxofre, já que não ocorreram casos de inclusões com manganês nestas amostras, o restante do cálcio foi convertido para óxido. Após todas as conversões, aplicou-se uma normalização para que a soma das porcentagens seja 100%.

Após a conversão das composições elementares das inclusões, estas foram plotadas em diagramas ternários para conhecer os pontos de fusão das mesmas ou regiões em que estas resultam em uma boa lingotabilidade, esta última para amostras do distribuidor. Apenas as composições das inclusões do sistema Al-Ca-S foram convertidas para fração molar e o restante para porcentagem em massa.

As linhas de composições (*Scan lines*) foram realizadas com o intuito de observar os tipos de camadas de cálcio aluminatos ( $CA_6$ ,  $CA_2$ ,  $CA$ ,  $C_{12}A_7$  e  $C_3A$ ) nas inclusões das amostras do distribuidor. Dessa forma, foram selecionados apenas os seguintes elementos durante a análise: S, Al e Ca. A linha foi ajustada de acordo com o diâmetro da inclusão e foram feitos 100 pontos de EDS para cada linha. Cada ponto apresentou o valor percentual dos três elementos normalizado para 100%. Então para caracterizar o tipo de camada foi avaliado a frequência da relação Ca/Al, porém esta frequência não foi contada entre os pontos de EDS, mas através da presença da camada por inclusão (ex: Caso os 100 pontos resultassem no aparecimento de apenas uma camada não seria contado a frequência 100, mas 1). Neste caso, cinco inclusões menores que 5  $\mu\text{m}$  e cinco inclusões maiores que 5  $\mu\text{m}$  foram avaliadas para cada uma das dez amostras do distribuidor, resultando em um total de 100 inclusões analisadas através de linha de composição. Logo, serão 25 inclusões para cada condição (menores que 5  $\mu\text{m}$  e antes da mudança – menores que 5  $\mu\text{m}$  após mudança - maiores que 5  $\mu\text{m}$  e antes da mudança - maiores que 5  $\mu\text{m}$  e após mudança). Ao fim foram adquiridas a média das frequências para cada condição.

Dessa maneira, para calcular a relação entre cálcio e o alumínio, este foi baseado na metodologia utilizada por Filho (2017), que encontrou uma boa associação entre as relações de cálcio-alumínio e o estado das inclusões durante o lingotamento. O autor removeu o Ca que estava unido ao S, produzindo o CaS. Então, para saber a quantidade de  $Ca_{Al}$  presente nos aluminatos, foi necessário remover do Cálcio Total  $Ca_t$  (cálcio fornecido pelo *Scan line*) o cálcio ligado ao S, o  $Ca_{CaS}$ ;  $Ca_{Al} = Ca_t - Ca_{CaS}$ . Resultando na relação  $Ca_{Al}/Al$  e as camadas foram classificadas de acordo com a Tabela 6:



Tabela 6 – Faixas de classificação para as camadas de cálcio aluminatos.

Nível	Ca <sub>Al</sub> /Al
A-CA <sub>6</sub>	$x \leq 0,12$
CA <sub>6</sub> -CA <sub>2</sub>	$0,12 > x \leq 0,37$
CA <sub>2</sub> -CA	$0,37 < x \leq 0,74$
CA-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	$0,74 < x \leq 1,27$
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> A	$1,27 < x \leq 2,22$
C <sub>3</sub> A	$2,22 < x \leq 2,50$

Fonte: (FILHO, 2017).

Os mapas de composição foram aplicados para observar as variadas fases contidas em inclusões complexas.

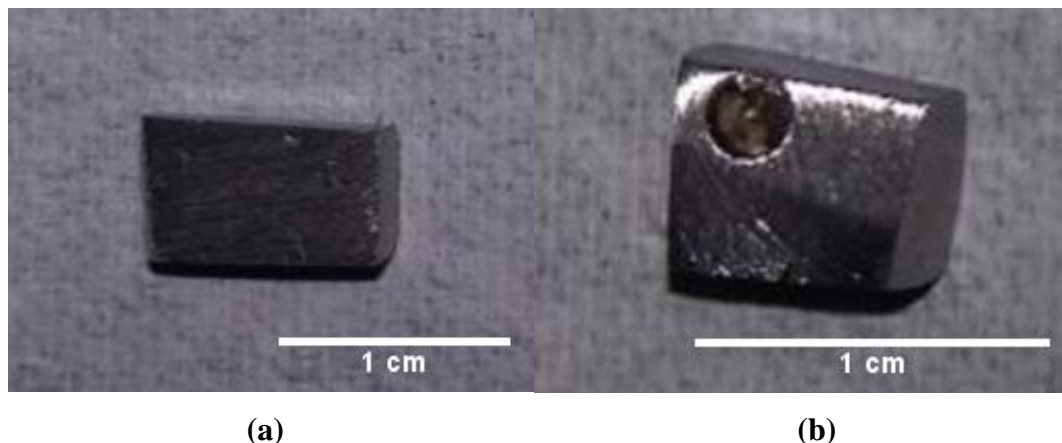
Os tamanhos das inclusões por amostra foram classificados nas seguintes faixas: 2 - 3  $\mu\text{m}$ , 3 - 5  $\mu\text{m}$ , 5 - 10  $\mu\text{m}$  e 10 - 15  $\mu\text{m}$ .

a) oxigênio total: Equipamento de detecção simultânea de oxigênio total e nitrogênio LECO de modelo *Eltra ON-900*, estabelecido nas instalações da empresa que forneceu o material.

O oxigênio total foi obtido apenas para as amostras da segunda vertente, com o intuito de alimentar os dados de entrada da termodinâmica computacional e correlacionar com quantidades de inclusões. Foram obtidos para cada corrida três valores de oxigênio total, sendo adquirida a média dos dois valores mais próximos e o mais distante foi descartado. As amostras de  $O_{\text{total}}$  foram retiradas a partir do centro das amostras de *lollipops*, estas foram lixadas até que adquirissem um peso de 0,5 gramas ( $\pm 0,05$ ), além disso, deve-se realizar um ótimo acabamento superficial para remover possíveis óxidos da superfície, pois estes influenciaram nos resultados. A Figura 59 apresenta duas amostras, uma própria e outra não própria para a análise de  $O_{\text{total}}$ . Após lixamento, as amostras foram armazenadas e conservadas em álcool isopropílico, para não sofrerem qualquer oxidação. Por fim, a análise é realizada em um equipamento *LECO*, no qual a amostra é fundida em um cadinho de grafita, fazendo com que todo o oxigênio do aço reaja com o carbono do cadinho, formando gases de monóxido de carbono. Um óxido de cobre e de terra rara é aquecido e posicionado diante da passagem do monóxido de carbono, este transforma o gás em dióxido de carbono. Por fim, o dióxido de carbono passa por um detector infravermelho que capta o oxigênio contido neste gás. Desta maneira, tem-se uma medida

de oxigênio geral do aço que estava tanto na forma de óxido, como na forma de oxigênio dissolvido no mesmo (JÚNIOR, 2009).

Figura 59 – (a) Amostra para oxigênio total bem preparada. (b) Amostra para oxigênio total com ponto de oxidação.



Fonte: Autor.

#### 4.5 Elaboração de uma técnica para suporte as análises de inclusões

Com o intuito de minimizar o tempo de análise da área total ( $75\text{mm}^2$ ), esta foi dividida em três partes iguais de  $25\text{mm}^2$ . Dessa forma foram realizadas análises comparativas das características das inclusões (quantidade e composição químicas) entre as áreas. Para cada amostra uma análise de variância foi aplicada em quantidades iguais de inclusões entre as áreas de  $25\text{mm}^2$ , esta quantia foi definida a partir da menor porção de inclusões apresentada entre as três áreas. Esta comparação tem o intuito de verificar se a escolha da região teria influência sobre o tamanho e a % Ca das inclusões. Esta avaliação foi aplicada para as amostras intituladas como 1, 2, 3, 4, A, B, C e D.

Após estas avaliações uma área de  $25\text{mm}^2$  foi empregada na amostra CC e então foram realizadas análises em MEV, através do recurso campo amplo e na forma em manual. O recurso campo amplo possibilita a produção de uma única imagem com alta resolução para uma área consideravelmente grande ( $25\text{mm}^2$ ), pois o mesmo captura imagens com o aumento que foi determinado (neste caso  $2000\times$ ) e realiza ao fim da análise, uma junção das mesmas.

Posteriormente, a imagem de alta resolução da área completa é tratada com a intenção de elevar o contraste entre as partículas de inclusões em preto e a matriz do aço

em cinza, além de possibilitar a remoção de possíveis defeitos ou sujeiras que foram captados. Isto foi realizado a partir do *software* Adobe Photoshop CC 2015.

Após o tratamento da imagem, o *software ImageJ* foi utilizado para realizar a contagem das partículas, gerando informações da população total de inclusões existentes naquela área e os seus respectivos tamanhos.

Agora conhecendo a população de inclusões, pode-se conhecer a quantidade de inclusões representativas para se obter a composição química a partir do EDS. Esta quantidade é obtida através de cálculos para populações finitas a partir das Equações 10 e 11 (TAMANHO, 2018):

$$n = \frac{P(1-P)}{(B/Z\alpha)^2} \quad (10)$$

Onde:

n = Tamanho da amostra para população infinita;

P = Proporção da população conhecida;

B = Erro máximo admitido;

Z $\alpha$  = Quantil da normal padrão (para intervalo de confiança de 95%, Z $\alpha$ =1,96)

$$n * = n / (1 + (n - 1) / pop) \quad (11)$$

Onde:

n\* = Tamanho da amostra para uma população finita;

pop = Tamanho da população conhecida;

Com esta quantidade menor, porém representativa de inclusões pode-se obter informações sobre as composições químicas das mesmas em um menor intervalo de tempo. Então, para avaliar o método de tamanho amostral de inclusões foram adquiridas cinco vezes uma amostragem aleatória de inclusões para a mesma área da amostra de aço, comparando as composições através de uma análise de variância e diagramas ternários.

Por fim, os resultados foram comparados com a análise em manual.

#### 4.6 Estudo termodinâmico

A termodinâmica computacional foi utilizada para calcular as janelas de lingotabilidade, com o objetivo de avaliar a posição de cada corrida diante da janela líquida para as amostras da segunda vertente. Foi utilizado para os cálculos termodinâmicos o *software Factsage 7.1* instalado no Laboratório de Siderurgia da UFRGS. Os dados de entrada para o *software* em cada corrida foram: Temperatura do aço no distribuidor, composição química do aço no distribuidor e oxigênio total da amostra de distribuidor. Para cada corrida, as simulações foram realizadas variando a porcentagem do alumínio de entrada (50-1000 ppm), dessa forma para cada alumínio fixo foi simulado um estado de variação de cálcio (0-70 ppm).

Foi escolhido o modo equilíbrio e foram usados os bancos de dados *FToxid* (para escória, vidros, minerais, refratários, cerâmicas, etc) e *FTmisc* (para sulfetos, ligas, etc) (BALE *et al.*, 2016)

Por fim, para construção das janelas líquidas os limites adquiridos foram:

- a) linha superior: Um máximo de 5% de CaS. Assim é considerado que acima desse limite, forme-se CaS sólido nas inclusões;
- b) linha inferior: Um mínimo de 35 % de CaO. Assim é considerado que a partir desse limite inicie-se a formação de inclusões líquidas.

#### 4.7 Análise de variância (ANOVA - *Analysis of variance*)

Neste trabalho foi utilizado a partir do *software Minitab 16* o método de análise de variância, conhecida como *ANOVA OneWay* (fator único). O objetivo desta análise é avaliar se um determinado fator tem influência ou não sobre os valores da variável que está em observação. Desta forma, os resultados da *ANOVA* obtidos pelo teste F são baseados em duas hipóteses:

- a) H0: Não existe diferenças significativas entre os grupos;
- b) H1: Existe diferenças significativas entre os grupos.

Assim as Hipóteses podem ser definidas de duas formas (RIBEIRO *et al.*, 2014):

- b) através da comparação entre o F calculado e o F tabelado. Então se o F calculado é maior que o F tabelado rejeita-se  $H_0$  e aceita-se  $H_1$ , no contrário, aceita-se  $H_0$  e rejeita-se  $H_1$ ;
- c) através do valor de P. Se o valor de  $P < 0,05$  rejeita-se  $H_0$  e aceita-se  $H_1$ , no contrário, aceita-se  $H_0$  e rejeita-se  $H_1$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão expostos todos os resultados encontrados de acordo com os objetivos citados e a metodologia proposta, tendo como base a literatura para compreender os resultados alcançados.

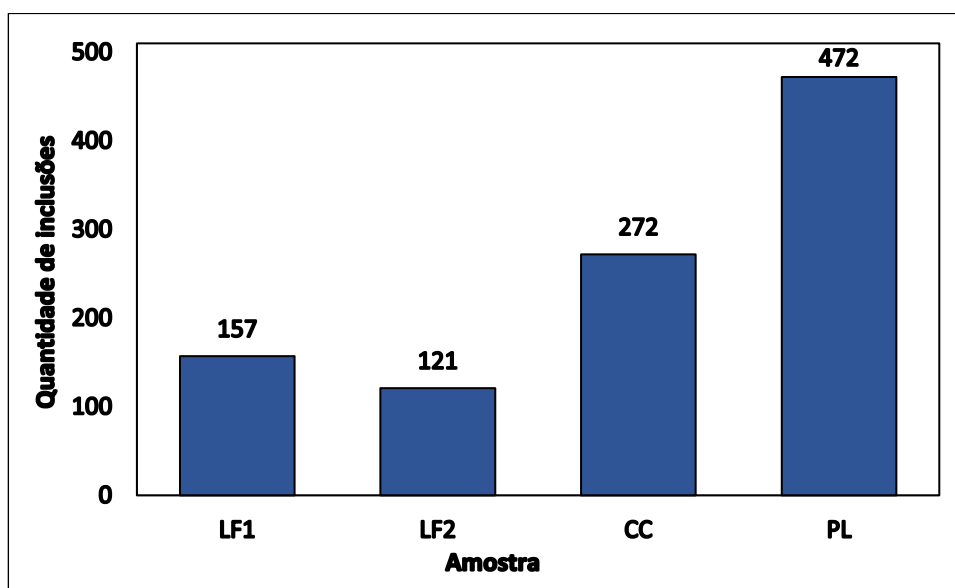
### 5.1 Comportamento das inclusões durante uma corrida na aciaria

Para conhecer o comportamento das inclusões do aço peritético nas etapas da corrida na aciaria, foram analisadas quantidades, faixas de tamanhos, composição química e morfologias das mesmas, correlacionando com a influência do processo. Estas análises realizadas em manual duraram um total de 48 horas e 56 minutos para as quatro amostras e uma média de 12 horas e 14 minutos por amostra.

#### 5.1.1 Quantidade e faixas de tamanhos das inclusões

No total foram encontradas 1022 inclusões nas quatro amostras adquiridas entre as etapas do processo. Na Figura 60 é apresentado o total de inclusões encontradas para cada amostra, com uma área de 25 mm<sup>2</sup> analisada em cada uma.

Figura 60 - Quantidade de inclusões durante a rota na aciaria.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que após o forno-panela, ou seja a amostra LF2 há um decréscimo de 22,92% das inclusões em relação a LF1. Isto mostra que a agitação do banho durante o forno-panela e a captura das inclusões pela escória modificada está tendo efeito significativo na remoção destas partículas.

Porém, as amostras CC e PL mostraram respectivamente um aumento de 124,76% e 290,08% no total de inclusões em relação a LF2. Para o distribuidor (amostra CC), este aumento pode estar relacionado com o decréscimo de temperatura natural durante o processo e/ou alguma possível reoxidação, já que nesta etapa o aço está muito desoxidado, dessa forma, caso existam fontes de oxigênio que possam reagir com o alumínio do banho, poderão formar novas inclusões.

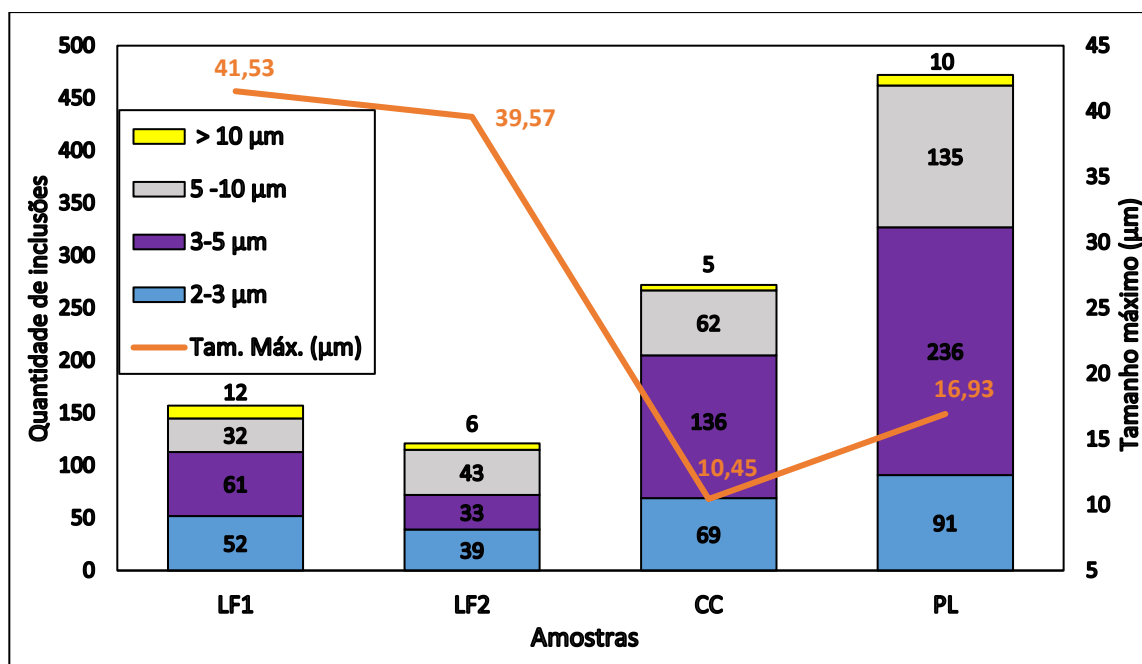
Sasai *et al.*, (2000), apresentaram algumas fontes de reoxidação no distribuidor como exposição do aço líquido ao ar na entrada do distribuidor e na superfície do banho com o pó de cobertura do distribuidor, com a escória residual do distribuidor, etc.

Já para a amostra da placa (amostra PL), Nurmi *et al.*, (2009), justificam o surgimento de novas inclusões em placas devido ao decréscimo da solubilidade do oxigênio no aço, além disso, podem ocorrer novas reoxidações.

Dessa forma, Ovtchinnikov *et al.*, (2003) afirmam que a precipitação de novas inclusões na solidificação pode ocorrer devido a segregação de solutos e do oxigênio.

Pode-se observar na Figura 61 que a maior parte das inclusões encontradas estão na faixa de 3-5  $\mu\text{m}$  (cerca de 45,59% do total), esta tendência só não ocorreu para a amostra LF2. Esta apresenta a maior quantidade de inclusões para a faixa de 5-10  $\mu\text{m}$ , podendo ser novamente um indício do coalescimento das partículas durante a agitação no forno-panela, já que a quantidade de inclusões menores diminuiu em relação a LF1, ocasionando o decréscimo na porção de inclusões da amostra LF2, devido a facilidade da flotação de inclusões maiores.

Figura 61 - Classificação das inclusões por faixa de tamanho.



Fonte: Autor.

Para as partículas acima de 10  $\mu\text{m}$ , as amostras LF1 e PL apresentaram as maiores quantidades. Como este aço é desoxidado ao alumínio, as grandes inclusões de LF1 podem estar associadas a formação da alumina. Durante a desoxidação são formadas pequenas inclusões de alumina que podem aglomerar-se e formar *clusters* (BESKOW *et al.*, 2003; ENDE *et al.*, 2010).

Já para a amostra PL estas partículas podem estar associadas com o modelo de crescimento *Ostwald Ripening*, durante a solidificação. Suzuki *et al.*, (2001) encontraram boa correlação deste modelo para um aço inoxidável. Este mecanismo de crescimento é descrito na seção 3.4.1.

A linha em laranja na Figura 61, apresentam o tamanho máximo de inclusão encontrada para cada amostra, estando este também de acordo com os mecanismos já citados. A amostra LF1 apresentou o maior tamanho máximo dentre todas as amostras, sendo este 41,53  $\mu\text{m}$ , um *Cluster* de alumina. Provavelmente um efeito da desoxidação. Já na amostra LF2, o tamanho máximo decresceu para 39,57  $\mu\text{m}$ , provavelmente devido a maior flotação ocasionado pela agitação do forno-panela, porém esta inclusão ainda é um *Cluster* de alumina. Nas amostras CC e PL os tamanhos máximos são bem menores que as amostras LF1 e LF2, respectivamente 10,45  $\mu\text{m}$  e 16,93  $\mu\text{m}$ , sendo estas inclusões de cálcio

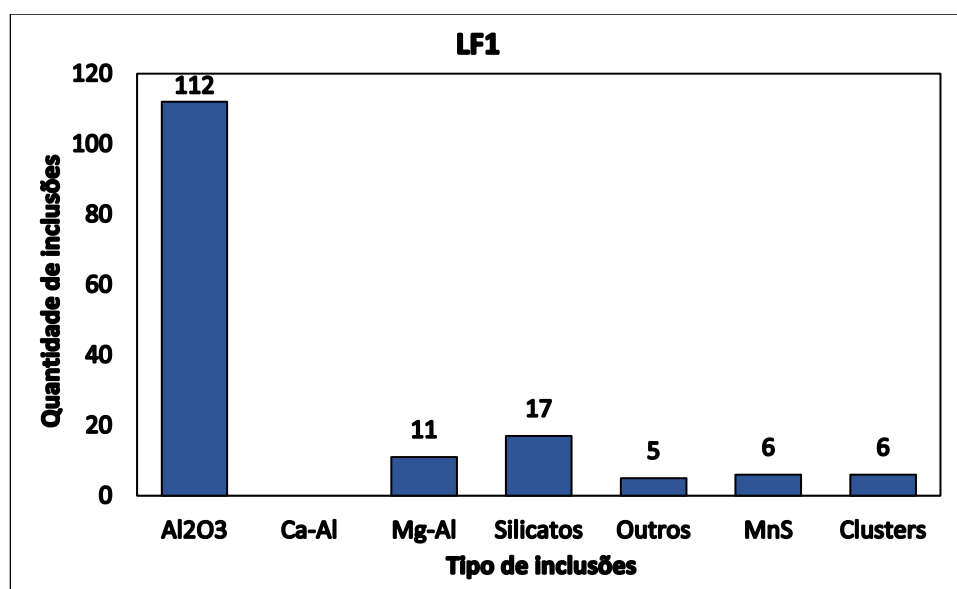


aluminatos e caracterizando a influência do modelo de crescimento *Ostwald Ripenings* com o aumento máximo de tamanho das inclusões da amostra CC para a PL.

### 5.1.2 Composição química e morfologia das inclusões

A Figura 62 expõe os tipos de inclusões encontrados após a desoxidação do aço em estudo (amostra LF1). As principais inclusões encontradas nesta amostra foram alumina (71,33%), silicatos (10,82%) e espinélios (7%).

Figura 62 - Tipos de inclusões encontrados na amostra LF1.



Fonte: Autor.

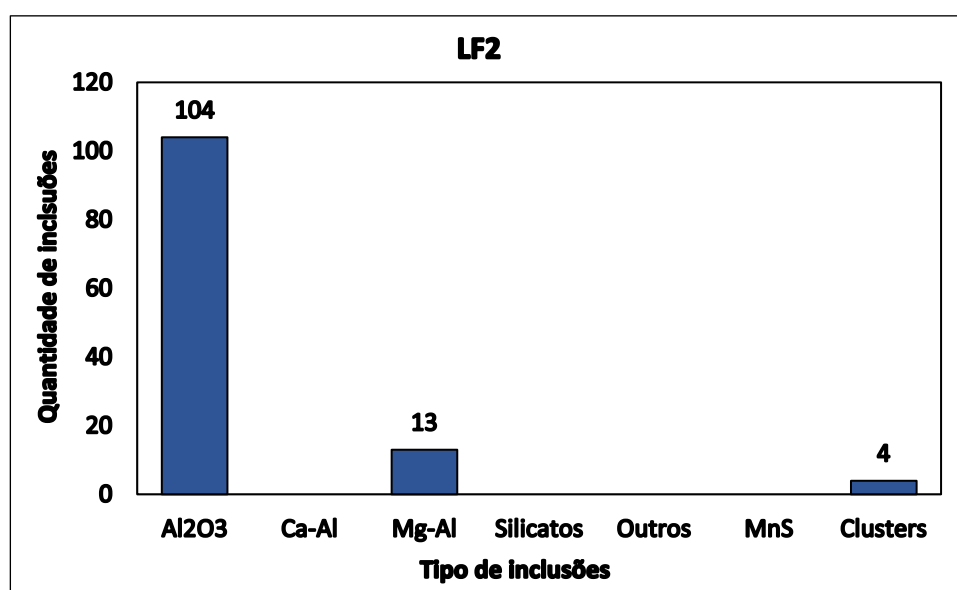
A alumina é resultante do principal agente desoxidante utilizado, o alumínio. Porém são fontes de alumínio também, refratários aluminosos e o Al na forma de impurezas em ferro ligas (KIESSLING *et al.*, 1978). Os silicatos encontrados foram do tipo SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, provavelmente devido a formação de SiO<sub>2</sub> como produto da pré-desoxidação realizada com Si. Já o CaO, pode ser uma fonte de escória vinda a partir do conversor, pois estas são ricas em cálcio (KIESSLING *et al.*, 1978). Os espinélios são formados a partir de inclusões de alumina que são modificadas a partir do fornecimento de Mg por parte dos refratários (CHI *et al.*, 2017).

Também foram encontradas inclusões na forma de *clusters* (aglomerados de alumina), sulfeto de manganês e inclusões classificadas como Outros (inclusões dos

sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  e  $\text{MnS-MnO}$ ). Para esta etapa do processo, este titânio pode ser decorrente da escória de conversor, já que esta possui residuais de  $\text{TiO}_2$  (KIESSLING *et al.*, 1978). Para o manganês, uma possível fonte também é a escória de conversor, pois esta é bastante oxidada, sendo o  $\text{MnO}$  e o  $\text{FeO}$  utilizados como índices de oxidação metálica.

Após o refino do aço em forno-panela, pode-se observar na Figura 63 que os tipos de inclusões que permaneceram no aço foram ou de alumina pura ou a base destas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (85,95%),  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (10,74%) e *clusters* de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3,3%) que não conseguiram flotar.

Figura 63 - Tipos de inclusões encontrados na amostra LF2.

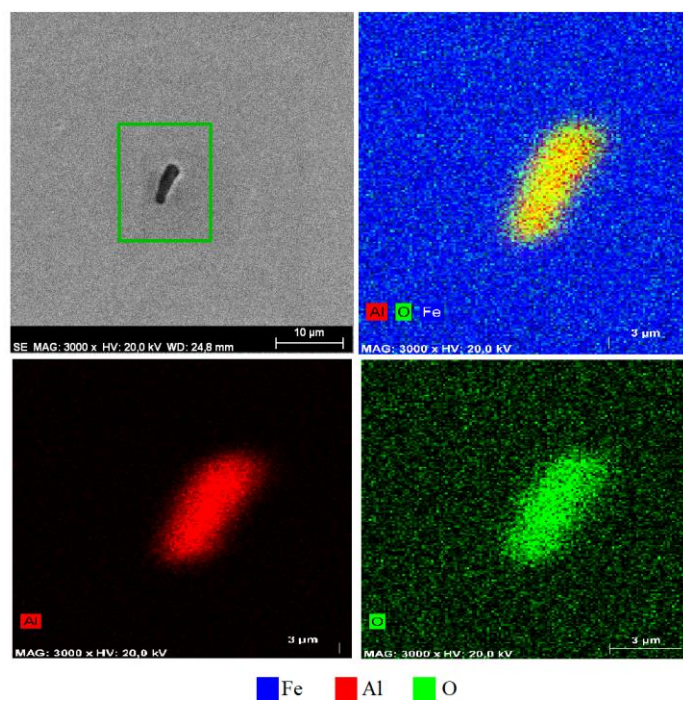


Fonte: Autor.

Inclusões com  $\text{SiO}_2$ , um dos principais produtos da desoxidação aplicada a este aço, não foram mais encontradas, possivelmente devido a maior facilidade de remoção das mesmas, consequência da sua baixa densidade. Além disso foi utilizado uma quantidade maior de Al que de Si, durante a desoxidação. Formando assim, uma menor quantidade deste tipo de inclusão (FINARDI, 1989; KIESSLING *et al.*, 1978).

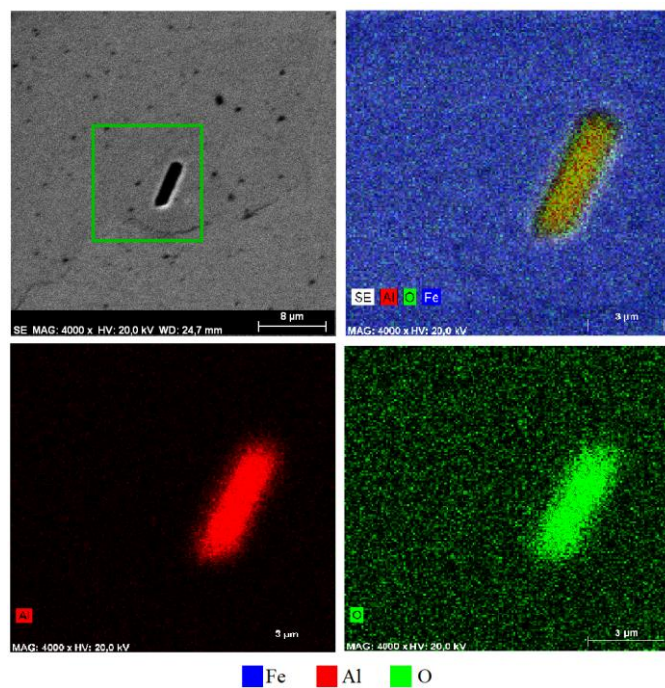
No geral, para as principais inclusões encontradas nas amostras LF1 e LF2, ou seja, inclusões de alumina, estas apresentaram morfologia irregular e forma poligonal, como apresentado nas Figuras 64 e 65.

Figura 64 – Mapa de composição de química uma inclusão de alumina na amostra LF1



Fonte: Autor.

Figura 65 - Mapa de composição de química uma inclusão de alumina na amostra LF2.

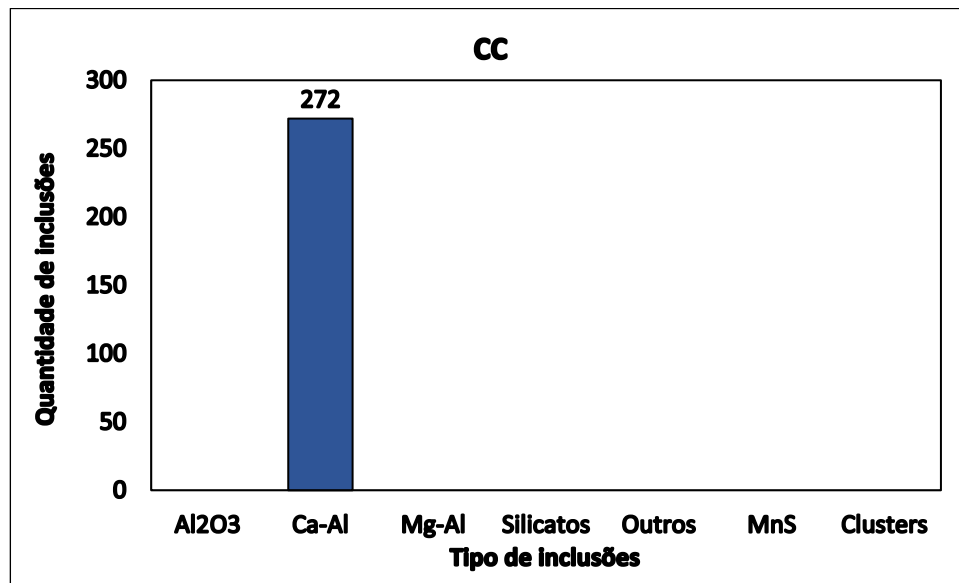


Fonte: Autor.

Para a amostra CC do distribuidor foram encontrados apenas cálcio aluminatos, evidenciando o efeito do tratamento com cálcio que ocorre antes da chegada da panela ao distribuidor, a Figura 66 exhibe estes resultados. Para observar o comportamento destas inclusões as mesmas foram plotadas em diagramas ternários dos sistemas Al-Ca-S e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO.

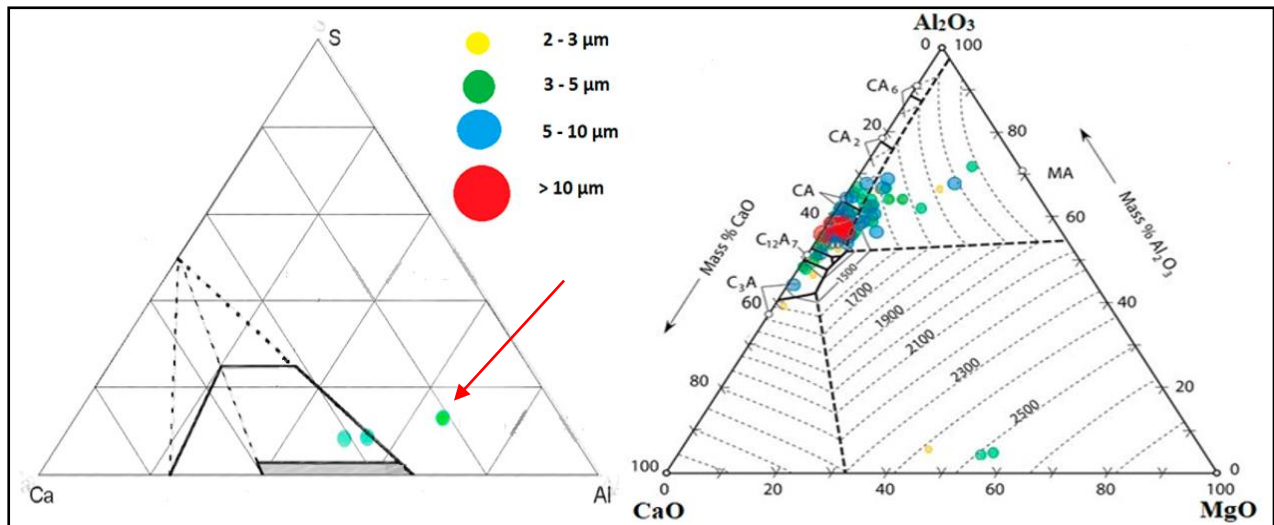
Na Figura 67 pode-se observar que foram encontradas apenas quatro inclusões para o sistema Al-Ca-S (existe uma inclusão sobreposta como indicado por uma seta na Figura 67) e o restante para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO, neste último as inclusões estão em maior parte nas regiões de baixo ponto de fusão, pois a temperatura média do distribuidor foi de 1551 °C. Portanto, favorecendo a lingotabilidade do processo.

Figura 66 - Tipos de inclusões encontrados na amostra CC.



Fonte: Autor.

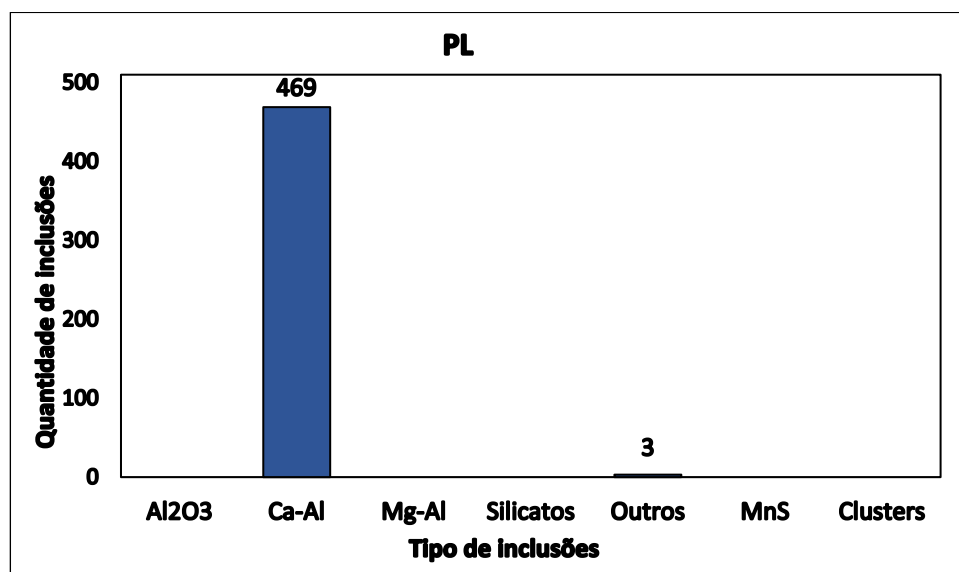
Figura 67 - Inclusões da amostra CC para os sistemas Al-Ca-S e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004; SLAG ATLAS,1995) adaptado.

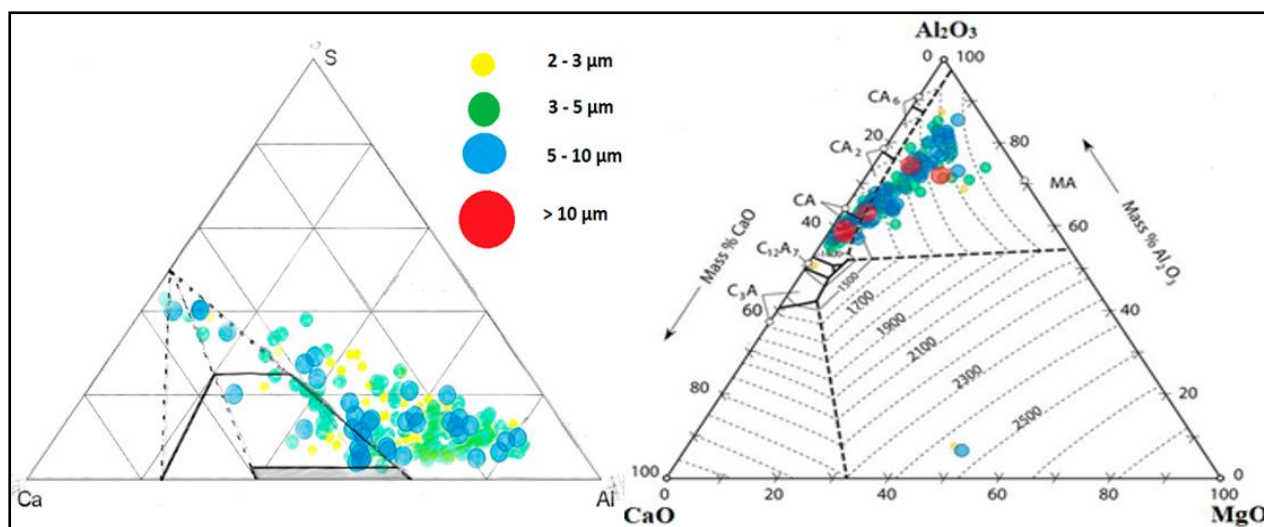
Através da Figura 68 é possível notar que para a amostra PL foram encontradas praticamente inclusões de cálcio aluminatos e apenas três inclusões classificadas como Outros, sendo estas, inclusões complexas do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO-TiO<sub>2</sub>. Novamente as composições das inclusões de cálcio aluminatos foram plotados em diagramas ternários dos sistemas Al-Ca-S e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO para a amostra PL, como apresentado na Figura 69.

Figura 68 - Tipos de inclusões encontrados na amostra PL.



Fonte: Autor.

Figura 69 - Inclusões da amostra PL para os sistemas Al-Ca-S e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ .



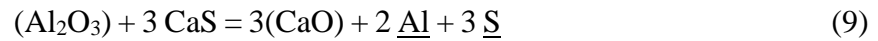
Fonte: (STORY *et al.*, 2004; SLAG ATLAS,1995) adaptado.

Na Figura 69 pode-se observar que a composição das inclusões mudou em relação a amostra CC. As inclusões do sistema Al-Ca-S aumentaram de 4 para 310, existindo dessa forma uma maior quantidade de inclusões com S e a composição química destas concentrou-se na região de maior teor de Al.

Para as inclusões do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  houve uma queda no teor de Ca, um pequeno aumento no teor de Mg e um grande aumento no teor de Al, em relação as inclusões do distribuidor. Possivelmente este resultado possa está ligado a formação de novas inclusões durante a solidificação. Ghosh (2001) afirma que durante a solidificação do aço, óxidos, sulfetos e alguns oxi-sulfetos são típicos produtos formados.

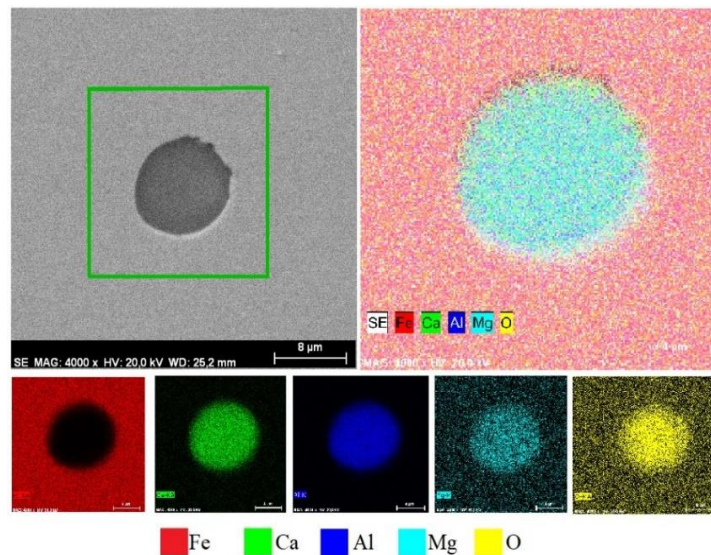
As composições químicas apresentadas na Figura 69 para o sistema Al-Ca-S estão próximas as encontradas por Ahlborg *et al* (2003) para tiras laminadas a quente de um aço baixo enxofre, desoxidado com alumínio e tratado com cálcio. Os autores explicam que a diferença de composição das inclusões das tiras laminadas a quente em relação as inclusões da panela e distribuidor são por conta do lento resfriamento durante o lingotamento e o rápido resfriamento das amostras colhidas na panela e distribuidor. Assim, durante o resfriamento do processo de lingotamento existe tempo para que as inclusões sejam expelidas para o líquido remanescente, dessa forma elementos de solutos como o Al e o S são também rejeitadas para estas últimas regiões líquidas, durante a solidificação do aço. Ademais, a temperatura é bem mais baixa ( $\approx 1520$  °C) se comparada a da panela ou do distribuidor ( $\approx 1600$  °C). Logo, o aumento destes dois elementos de soluto somado a baixa

temperatura, levam a reação da Equação 9 para o sentido da esquerda, resultando na formação de mais inclusões ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaS}$ .



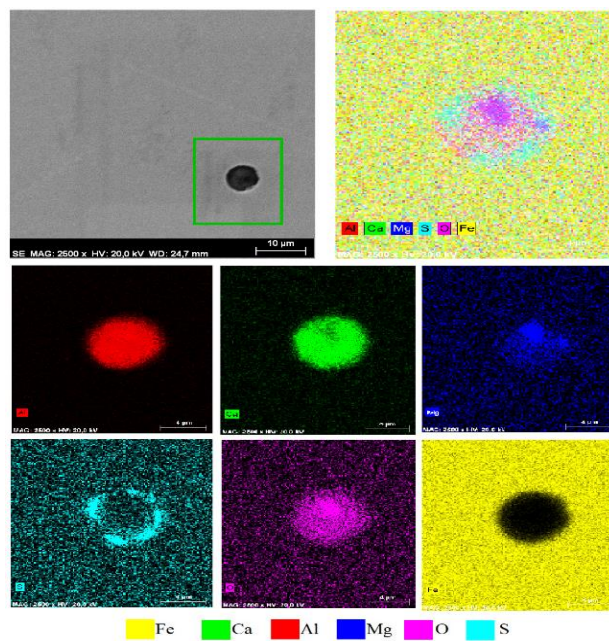
Quanto a morfologia, as inclusões tanto do distribuidor como da placa apresentaram-se na forma globular, efeito causado pelo tratamento com cálcio. No entanto, algumas inclusões da placa tiveram uma morfologia não circular. Todas estas são apresentadas nas Figuras 70, 71, 72 e 73.

Figura 70 - Mapa de composição química de uma inclusão do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  da amostra CC.



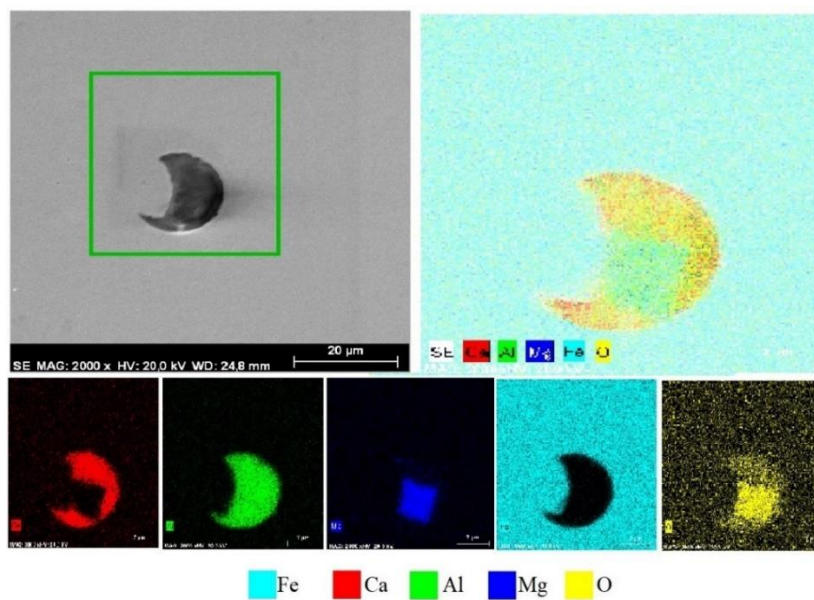
Fonte: Autor.

Figura 71 - Mapa de composição química de uma inclusão complexa da amostra CC.



Fonte: Autor.

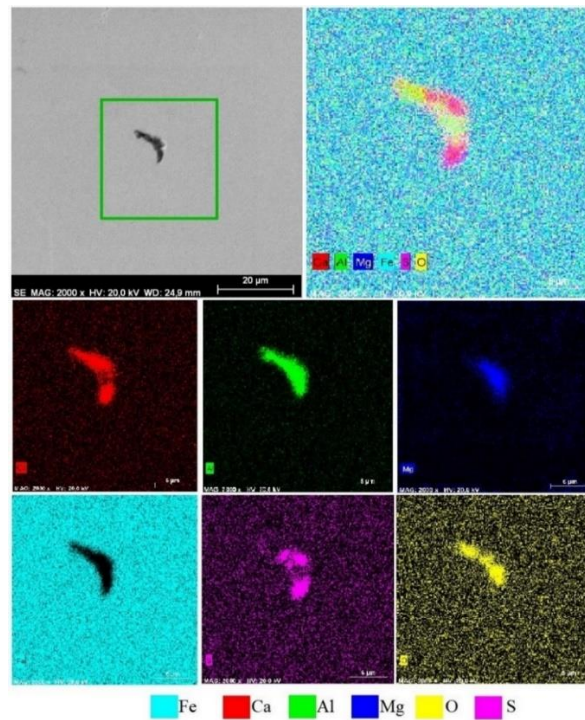
Figura 72 - Mapa de composição química de uma inclusão do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  da amostra PL.



Fonte: Autor.



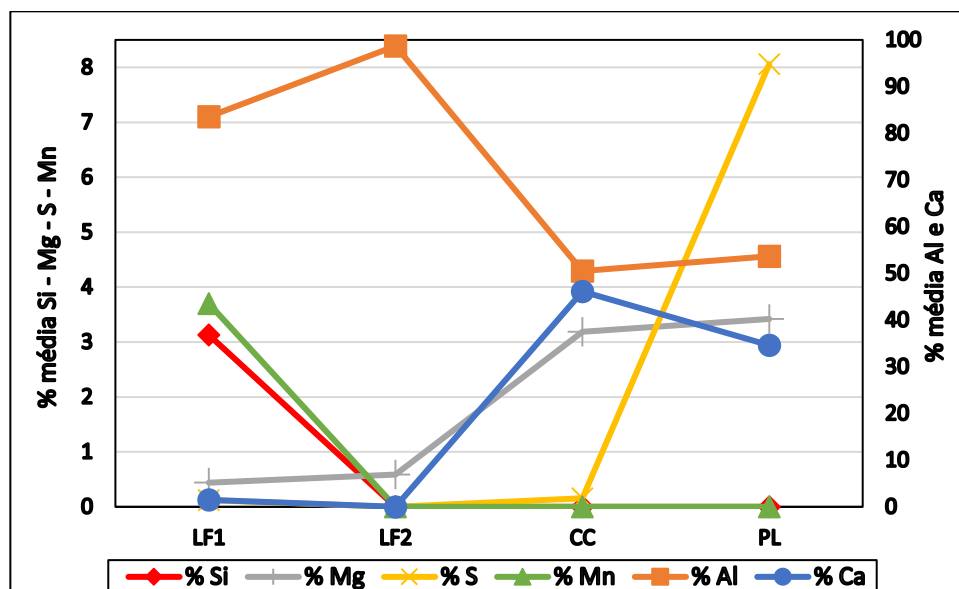
Figura 73 - Mapa de composição química de uma inclusão complexa da amostra PL.



Fonte: Autor.

Na Figura 74 é possível observar a variação da composição química elementar das inclusões diante de cada etapa do processo.

Figura 74 - Composição química elementar média das inclusões para cada etapa do processo.



Fonte: Autor.

O Si e Mn são encontrados apenas na primeira amostra e caem para zero durante o restante da rota. Isto pode ocorrer devido a fácil remoção dos silicatos e a instabilidade de MnO com a presença de alumínio no banho.

O Al ligeiramente aumentou e decresceu bruscamente, seguido de uma pequena elevação nas inclusões da placa. Este comportamento pode ser relacionado com a eliminação de inclusões complexas após o refino em forno panela, elevando a média da % de alumínio. Em seguida, a adição de cálcio e a intervenção deste elemento nas inclusões de alumina, possivelmente foram responsáveis pela queda brusca no teor médio de Al. Enfim, uma nova e pequena elevação ocorre, provavelmente devido a formação de novas inclusões durante a solidificação, com teores maiores de Al.

O Mg tende a elevar-se mesmo sem nenhuma adição deste elemento. Mostrando indício da transferência de magnésio a partir dos refratários para o banho metálico.

O Ca apresenta-se em teores irrelevantes na amostra LF1, possivelmente vindo da escória de conversor. Na amostra LF2 este cai para zero e eleva-se no distribuidor após o tratamento com cálcio. Por fim o mesmo decai, consequência provável do aumento do enxofre nas inclusões, durante a solidificação.

Para o S existe um teor residual nas inclusões da amostra LF1, tornando-se zero na amostra LF2. A elevação dos teores deste elemento ocorre a partir do distribuidor, possivelmente uma consequência da menor temperatura nesta etapa e segregações deste soluto durante a solidificação.

## **5.2 Lingotabilidade do aço peritético, antes e após modificações no processo de aciaria**

Com a intenção de melhorar a lingotabilidade do aço em estudo foram realizadas modificações no processo, como já mencionadas na seção 4.2. Dessa forma, para validar as influências positivas destas alterações, os seguintes pontos foram avaliados: janelas líquidas, temperatura do distribuidor, nível do aço no molde, quantidades, faixas de tamanhos e composições químicas das inclusões.

Nas 10 amostras coletadas no distribuidor e analisadas foram encontradas 5602 inclusões (2937 Antes e 2665 Após a modificação), na qual apresentaram-se em quase 100% uma morfologia globular.

Quanto a composição química, foram encontradas basicamente inclusões com Mg, Ca, Al e S. No geral, estas análises em manual tiveram uma duração total de 119 horas e 36 minutos e uma média de 11 horas e 57 minutos por amostra.

### ***5.2.1 Tamanhos, quantidades e área das inclusões***

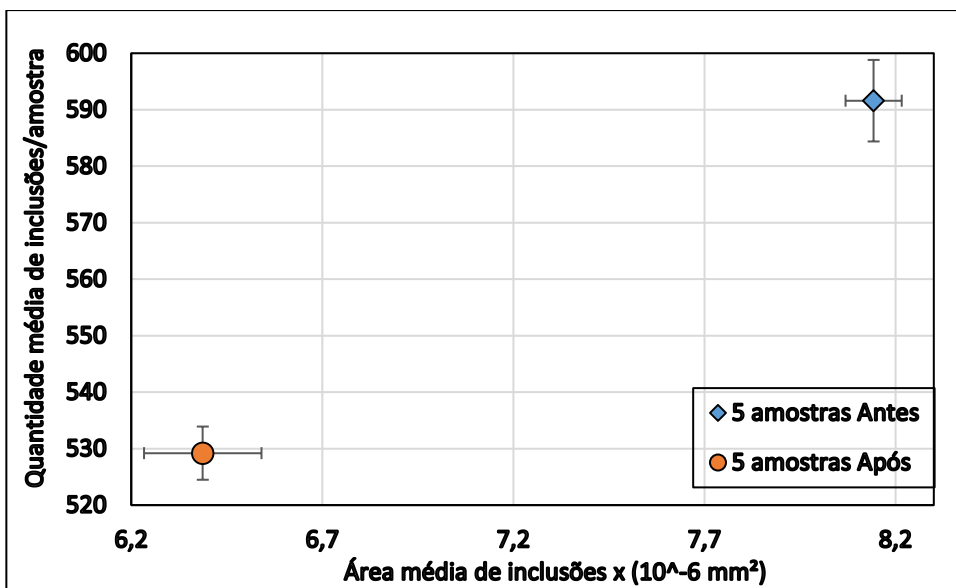
A Figura 75 apresenta resultados médios de quantidade e da área de inclusões, para amostras de antes e após a modificação. A área foi calculada através da Equação 12, já que as inclusões tinham o formato circular.

$$\text{Área} = \pi(D/2)^2 \quad (12)$$

Pode-se observar que após a mudança, a quantidade média de inclusões por amostra apresentou uma queda de 10,54% (Antes: 591,6 e Após: 529,2 inclusões/amostra) e o desvio padrão também decresceu (de 144,38 Antes para 94,21 Após). Já a densidade de inclusões ( $n^\circ$  total de inclusões/ área total analisada) reduziu de 7,832 (inteiro 8) para 7,106 (inteiro 7).

Para a área média de inclusões por amostra, obteve-se um resultado mais expressivo na redução, cerca de 21,56% (Antes:  $8,1426 \times 10^{-6}$  e Após:  $6,387 \times 10^{-6}$  mm<sup>2</sup>/amostra), porém o desvio padrão aumentou (de 1,47 Antes para 3,07 Após). Esta redução da área pode denotar uma menor proporção de inclusões com tamanhos grandes.

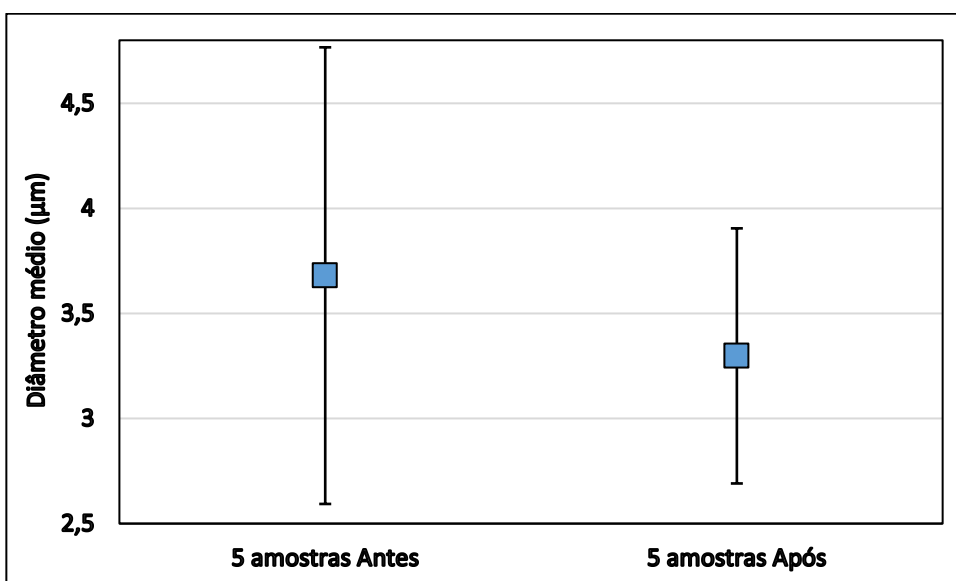
Figura 75 - Comparação da quantidade e área total de inclusões antes e após a mudança.



Fonte: Autor.

As Figuras 76 e 77 comprovam que após a mudança, as quantidades de inclusões com tamanho maiores decresceram. Na Figura 76 é possível observar que a média de tamanho das inclusões antes da melhoria era de 3,68  $\mu\text{m}$  de diâmetro, com um desvio padrão de 2,173, enquanto que após a mudança a média caiu para 3,298  $\mu\text{m}$ , com um desvio padrão de 1,214.

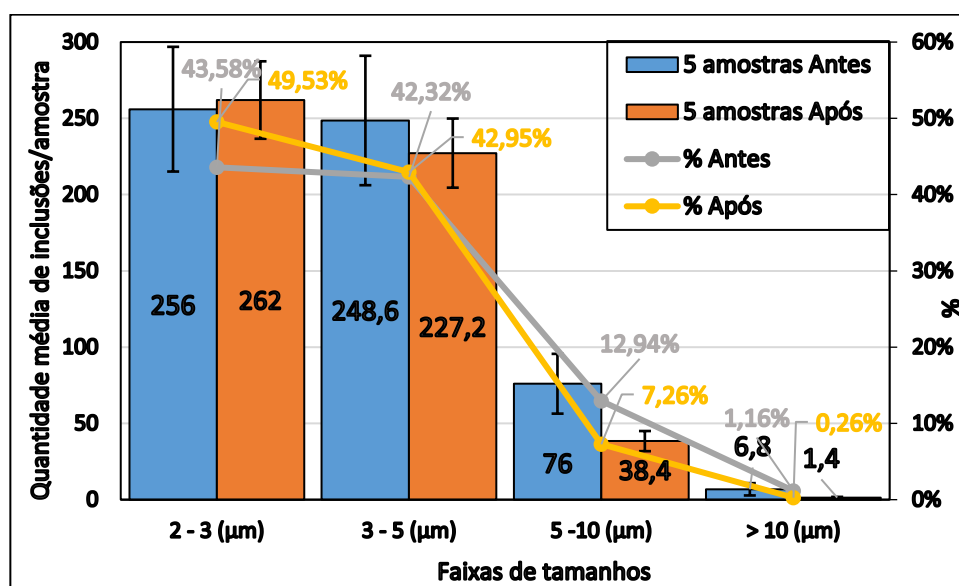
Figura 76 - Tamanho médio das inclusões.



Fonte: Autor.

A Figura 77 aponta que, em média, quase a metade das inclusões para a nova configuração (49,53%) estão entre 2 e 3  $\mu\text{m}$ , sendo apenas nesta faixa maior que na condição anterior, apresentando também um desvio padrão menor em todas as faixas comparadas. Para inclusões acima de 10 $\mu\text{m}$ , a nova configuração apresentou apenas uma média de 1,4 inclusões/amostra, enquanto que na antiga constatou-se uma média de 6,8 inclusões/amostra.

Figura 77 - Perfil da distribuição de tamanho das inclusões.



Fonte: Autor.

### 5.2.2 Temperatura do distribuidor

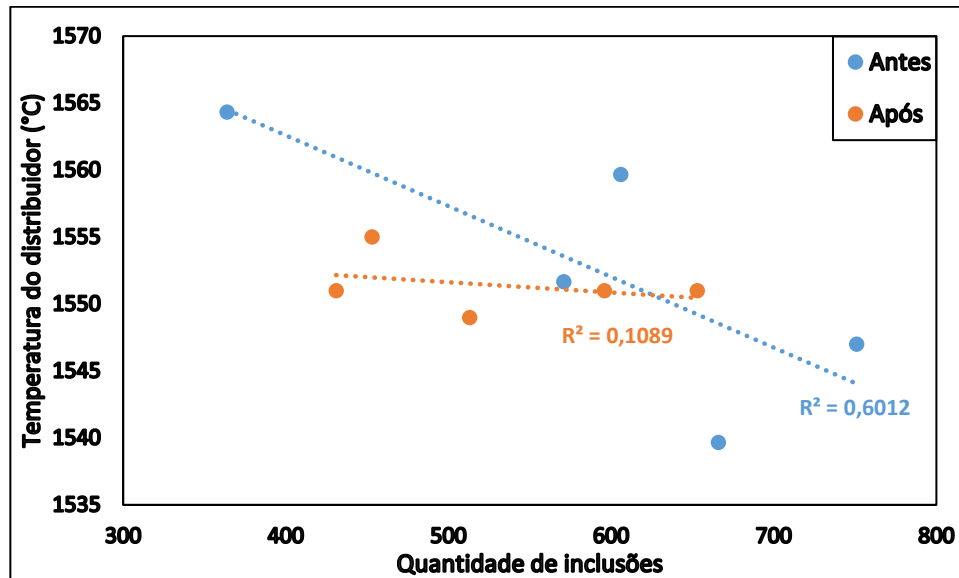
A Figura 78 apresenta a relação entre as temperaturas do distribuidor e a quantidade de inclusões encontradas nas 10 amostras analisadas. Pode-se perceber a tendência de que temperaturas menores, favorecem a um número maior de inclusões no banho.

Temperatura menores tendem a formar um maior número de inclusões no produto final, uma consequência do efeito da temperatura nas reações de formação das inclusões e nas propriedades da escória, podendo ainda ocasionar uma baixa lingotabilidade (ZHANG *et al.*, 2013; BIELEFELDT, 2005).

Outra característica perceptível é a grande dispersão das temperaturas para antes da mudança (1540-1564  $^{\circ}\text{C}$ ), já para após esta ocorreu uma uniformidade da temperatura na

faixa aproximada de 1550 à 1555 °C, diminuindo a variabilidade da quantidade de inclusões no distribuidor.

Figura 78 - Influência da temperatura do distribuidor sob a quantidade de inclusões.



Fonte: Autor.

### 5.2.3 Análise de Composição química

#### 5.2.3.1 Composição química do aço

##### 5.2.3.1.1 Cálcio e alumínio

Na Tabela 5 pode-se observar que a nova quantidade de cálcio e alumínio em solução são superiores às composições anteriores a mudança, estes valores são em média e respectivamente 11 e 79,4 ppm. Dessa forma, a elevação dos teores destes elementos pode ocasionar um aumento das inclusões no aço.

Tabela 5 - Composição química das amostras do distribuidor.

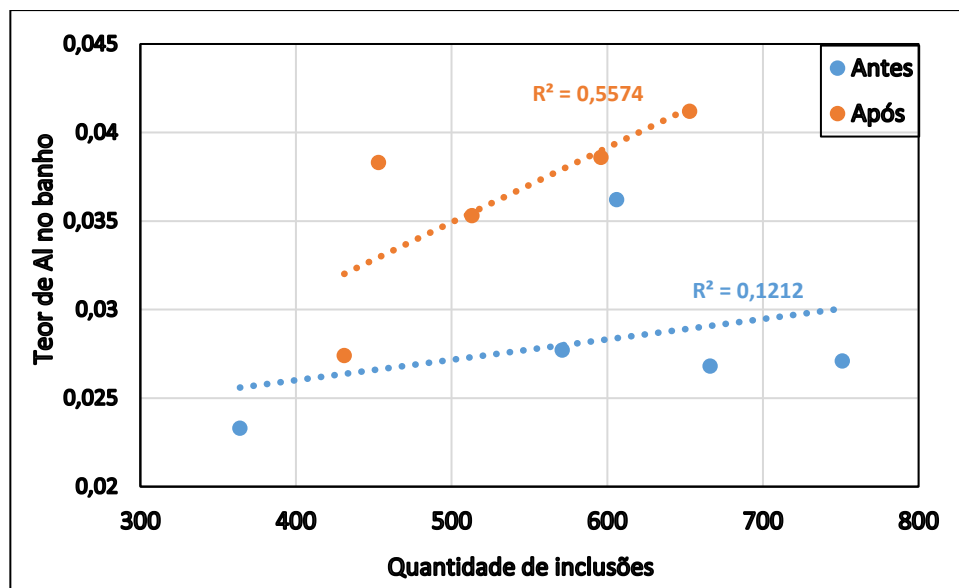
Amostra	C	Si	Mn	P	S	T-Al	S-Al	Ca	N	O <sub>total</sub> médio (ppm)
1	0,0701	0,020	0,784	0,0136	0,0021	0,0402	0,0362	0,0025	0,0053	43,5
2	0,0774	0,013	0,755	0,0121	0,0027	0,0382	0,0277	0,0032	0,0042	55,5
3	0,0732	0,012	0,730	0,0120	0,0031	0,0341	0,0268	0,0016	0,0034	52
4	0,0677	0,010	0,712	0,0125	0,0032	0,0338	0,0271	0,0021	0,0029	59
5	0,0702	0,015	0,750	0,0164	0,0025	0,0314	0,0233	0,0015	0,0042	42
A	0,0692	0,035	0,740	0,0092	0,0020	0,042	0,0383	0,0034	0,0042	37
B	0,0719	0,029	0,761	0,0101	0,0032	0,0433	0,0386	0,0035	0,0027	43
C	0,0674	0,029	0,722	0,0130	0,0035	0,0457	0,0412	0,0032	0,0023	36
D	0,0641	0,026	0,771	0,0124	0,0038	0,0316	0,0274	0,0031	0,0021	40
E	0,0653	0,032	0,775	0,0094	0,0029	0,0405	0,0353	0,0032	0,0020	37,5

Fonte: Empresa fornecedora.

Na Figura 79 pode-se observar para os dois contextos, que o Al dissolvido no aço tem correlação positiva com a quantidade de inclusões, ou seja, quanto maior o teor de Al maior a quantidade de inclusões no aço. No entanto, anteriormente mesmo com faixas mais baixas de alumínio dissolvido foi encontrado uma quantidade muito elevada de inclusões. Para o novo processo, observa-se uma forte influência do alumínio sob a quantidade de inclusões, porém com menores quantidades das mesmas, ou seja, existe uma maior quantidade de Al dissolvido e uma menor quantidade de inclusões.

Este resultado hipoteticamente pode ser correlacionado com a pré-desoxidação realizada com Si, reduzindo a quantidade global de inclusões de alumina e aumentando o Al dissolvido, devido a menor quantidade de oxigênio que reagiu com o alumínio.

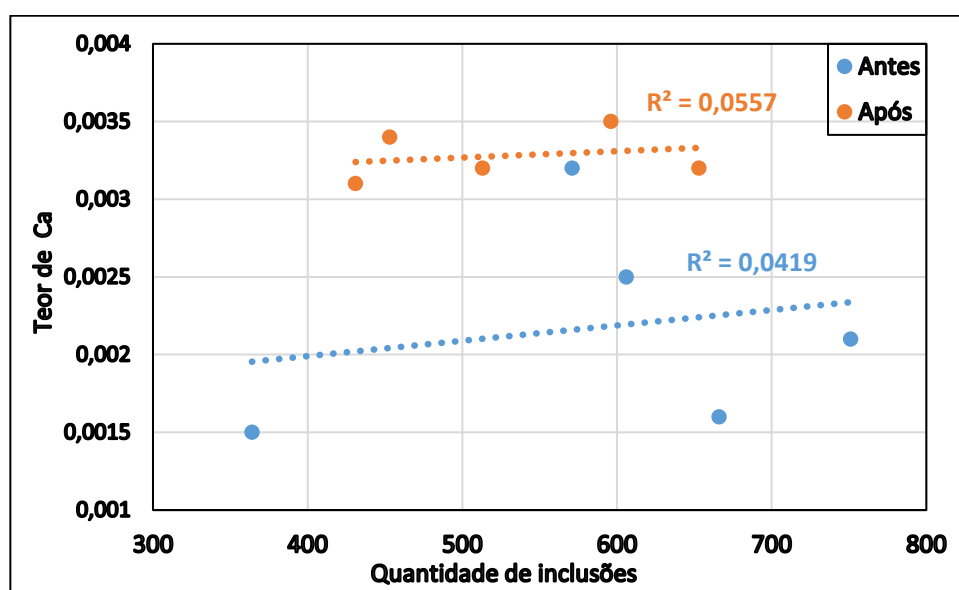
Figura 79 - Influência do alumínio em solução sob a quantidade de inclusões



Fonte: Autor.

Já para o cálcio, a quantidade de inclusões após a mudança não exibiu uma grande correlação com o mesmo, apresentando pouca variação na quantidade de cálcio dissolvida no aço, em contraste ao processo anterior que possuía uma grande variação. Além disso, o teor de cálcio é bem mais elevado para o novo processo. Estes resultados podem ser vistos na Figura 80.

Figura 80 - Influência do cálcio em solução sob a quantidade de inclusões.



Fonte: Autor.



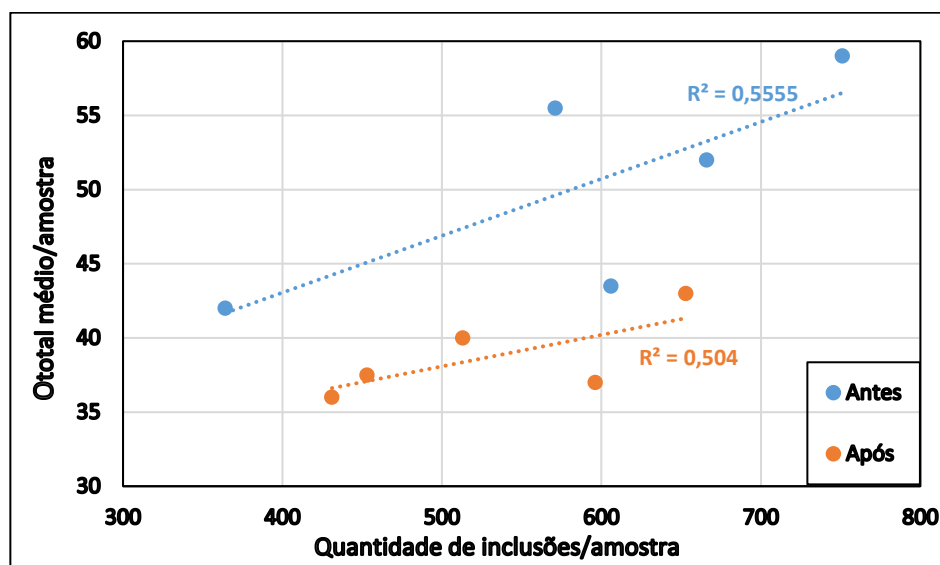
A quantidade e os parâmetros da adição de cálcio permaneceram a mesma para as duas situações estudadas. Assim, o teor de cálcio mais elevado para o novo processo pode ter ocorrido devido ao aumento residual do Si resultante da pré-desoxidação, dificultando a reação do Si que está na liga CaSi. Dessa forma, a mesma tende a permanecer mais tempo no banho sem reagir, ocasionando a uma menor perda de Ca por evaporação (BASAK *et al.*, 2010). Além disso, para a nova configuração existe uma população menor de inclusões de alumina para reagir com o cálcio do banho, em relação ao procedimento antigo.

### 5.2.3.1.2 Oxigênio total

O oxigênio total pode ser definido como o oxigênio que está dissolvido no banho metálico, somado a quantidade de oxigênio que está na forma de óxidos (inclusões). Este pode ser utilizado com uma medida de limpeza (JIANG *et al.*, 2012). Logo, os resultados do oxigênio total obtido para cada amostra apresentaram boa correlação com a quantidade de inclusões, tendendo ao aumento de inclusões conforme o oxigênio total elevou-se. Este comportamento é exibido na Figura 81. Além do mais é possível observar que os índices de oxigênio total estão bem menores para as amostras após modificação do processo.

No distribuidor, o oxigênio total também é utilizado para observar eventos de reoxidação causados através de contatos do banho com o ar ou com a escória do distribuidor (YANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2003).

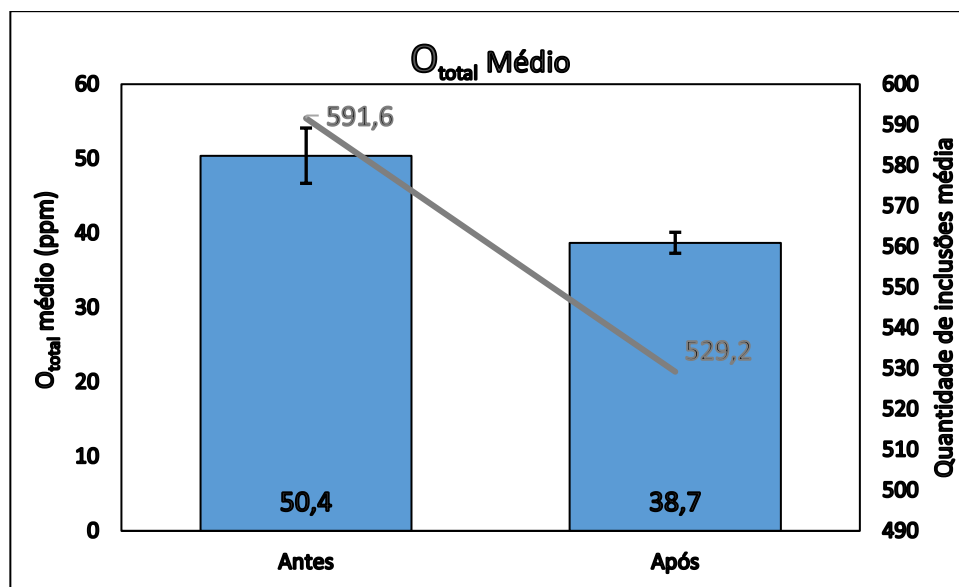
Figura 81 - Influência do  $O_{total}$  sob o número de inclusões.



Fonte: Autor.

Numericamente estes valores de comparação são denotados na Figura 82, através valores médios de  $O_{total}$  e quantidade de inclusões para os dois cenários. Resultando em uma queda média de 11,7 ppm de  $O_{total}$  para a nova configuração, apresentando também um menor desvio padrão e como já mencionado uma quantidade média menor de inclusões.

Figura 82 – Valor médio de  $O_{total}$ /amostra para os dois contextos analisados.



Fonte: Autor.

### 5.2.3.2 Composição química das inclusões

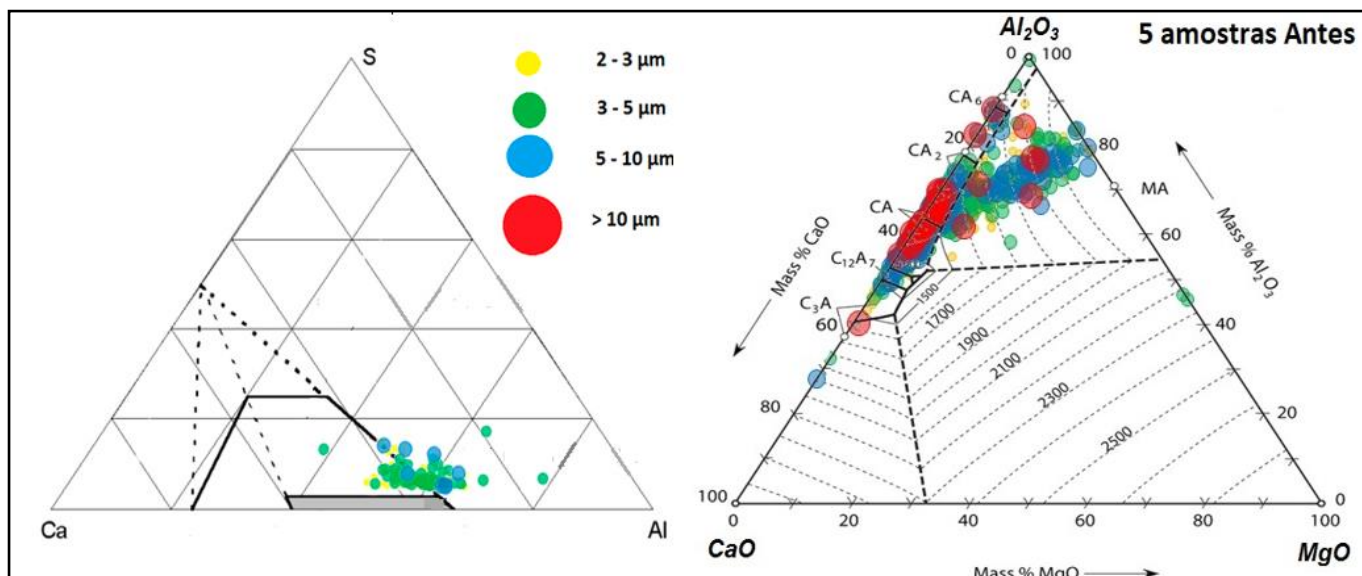
#### 5.2.3.2.1 Diagramas ternários

Para avaliar a composição química das inclusões diante das alterações no processo, estas foram plotadas junto aos seus respectivos tamanhos em diagramas ternários do sistema  $CaO-Al_2O_3-MgO$  e  $Ca-Al-S$ .

Pode-se observar na Figura 83 que a maioria das inclusões são do sistema  $CaO-Al_2O_3-MgO$  (2800 inclusões) para o cenário de antes da mudança, tendo apenas 4,66% das inclusões no sistema  $Ca-Al-S$  (137 inclusões). Já após a mudança, a Figura 84 apresenta um aumento significativo para as inclusões do sistema  $Ca-Al-S$ , estas agora representam 44,44% (1176 inclusões) do total de inclusões encontradas neste contexto e 1470 inclusões para o sistema  $CaO-Al_2O_3-MgO$ .

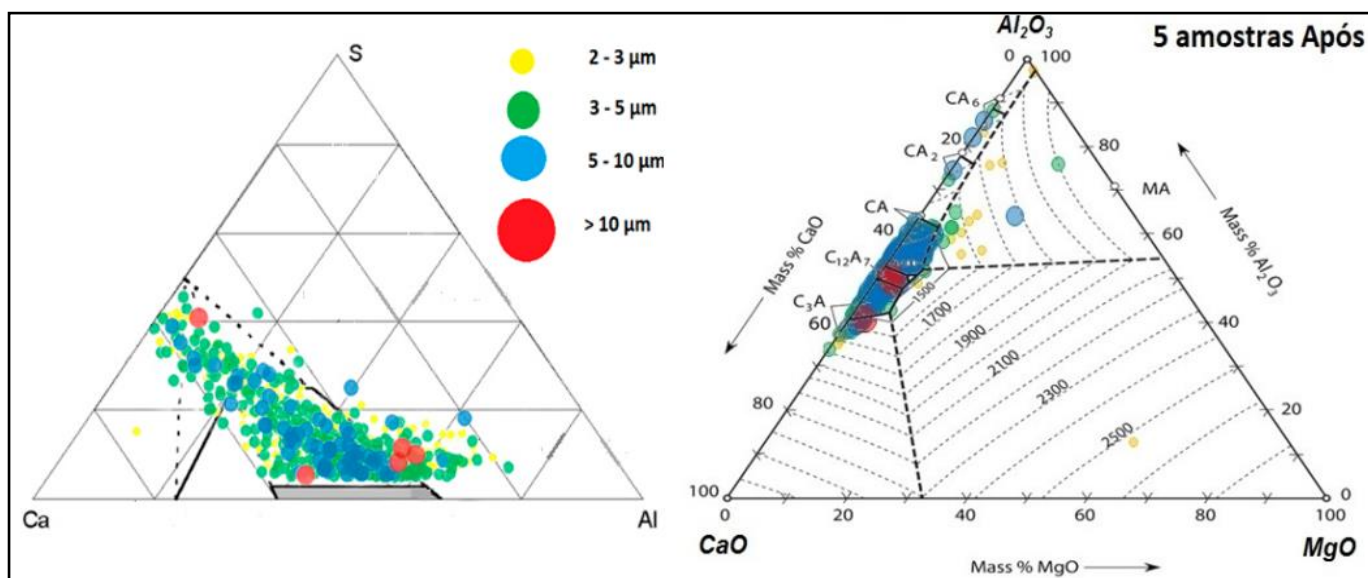
O comportamento do aumento das inclusões do sistema Ca-Al-S deve está ligada ao aumento de cálcio em solução e ao decréscimo da quantidade de inclusões óxidas, favorecendo uma melhor difusão do Ca para as inclusões, ocasionando em uma quantidade de inclusões com mais cálcio, porém com a presença de enxofre.

Figura 83 - Composição das inclusões de 5 amostras Antes da modificação para os sistemas CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e Ca-Al-S.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004; SLAG ATLAS,1995) adaptado.

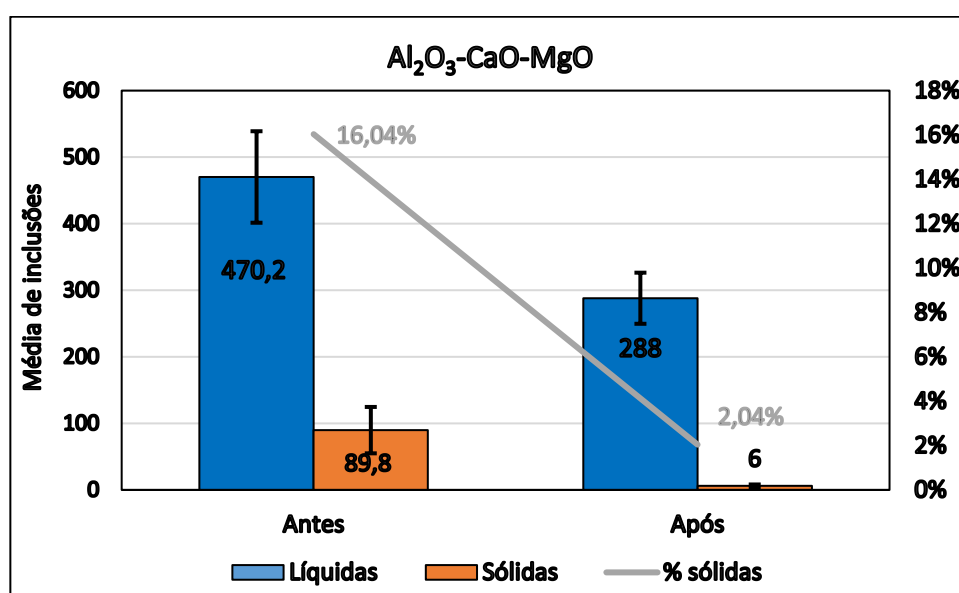
Figura 84 - Composição das inclusões de 5 amostras Após a modificação para os sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO e Ca-Al-S.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004; SLAG ATLAS,1995) adaptado.

A partir dos diagramas ternários pode-se conhecer o ponto de fusão durante as temperaturas de aciaria e suas influências sobre a lingotabilidade do processo. Para os diagramas do sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, pode-se observar na Figura 85 que as inclusões anteriores a modificação apresentaram-se em média 16,04% como sólidas (89,8 inclusões/amostra), enquanto que após apenas 2,04% em média estavam sólidas (6 inclusões/amostra). Este resultado pode ser visto visualmente nos diagramas ternários CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, no qual a Figura 83 apresenta um grande população de inclusões próximas do eixo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO com alto ponto de fusão. Já na Figura 84 estas tendem a permanecer na região de menor ponto de fusão, próximo do ponto médio do eixo CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou seja, líquidas nas temperaturas de aciaria.

Figura 85 – Quantidade média de inclusões nas regiões líquidas e sólidas dos diagramas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO.

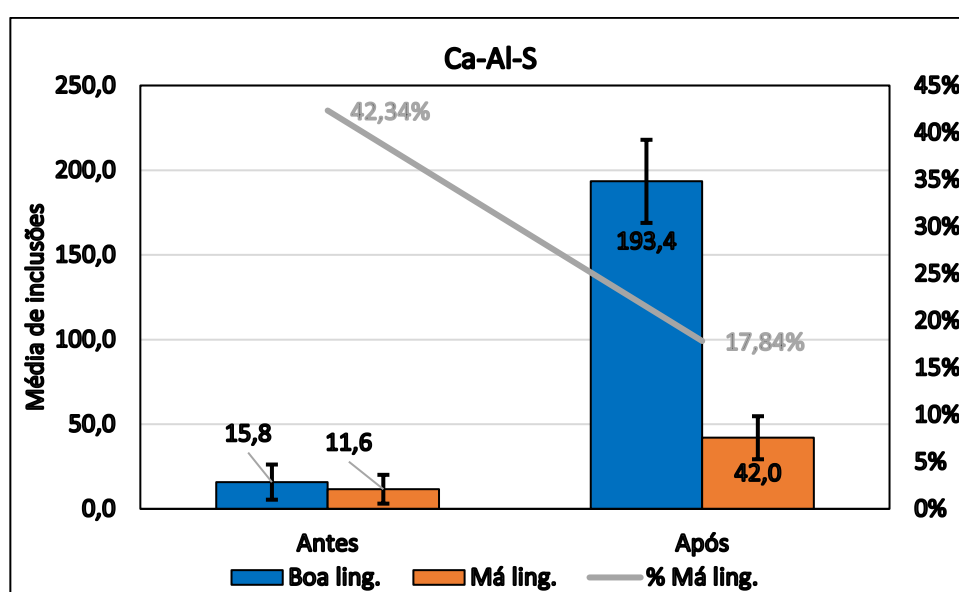


Fonte: Autor.

Para o diagrama do sistema Ca-Al-S utilizado neste estudo, não é possível observar os pontos de fusão das inclusões, porém Story *et al.*, (2004) estudaram a melhor distribuição das inclusões neste diagrama para um lingotamento estável, a partir de experimentos aplicados em planta industrial. Assim, os autores mostraram que a melhor configuração são para inclusões dentro da região do triângulo em linhas pontilhadas, estes diagramas e mais informações podem ser encontradas na seção 3.7.1.

Portanto, na Figura 86 os resultados mostraram que o percentual médio de inclusões fora da região de boa lingotabilidade era de 42,34% (11,6 inclusões/amostra) antes da modificação e posterior a mudança, este valor decréscceu para 17,84% (42 inclusões/amostra), porém diante da quantidade total de inclusões para cada cenário ocorreu um aumento na quantidade de inclusões que resultam em *clogging*. Desse modo é necessário comparar os resultados integrais para os dois diagramas.

Figura 86 – Quantidade média de inclusões nas regiões de boa e má lingotabilidade para os diagramas Ca-Al-S.

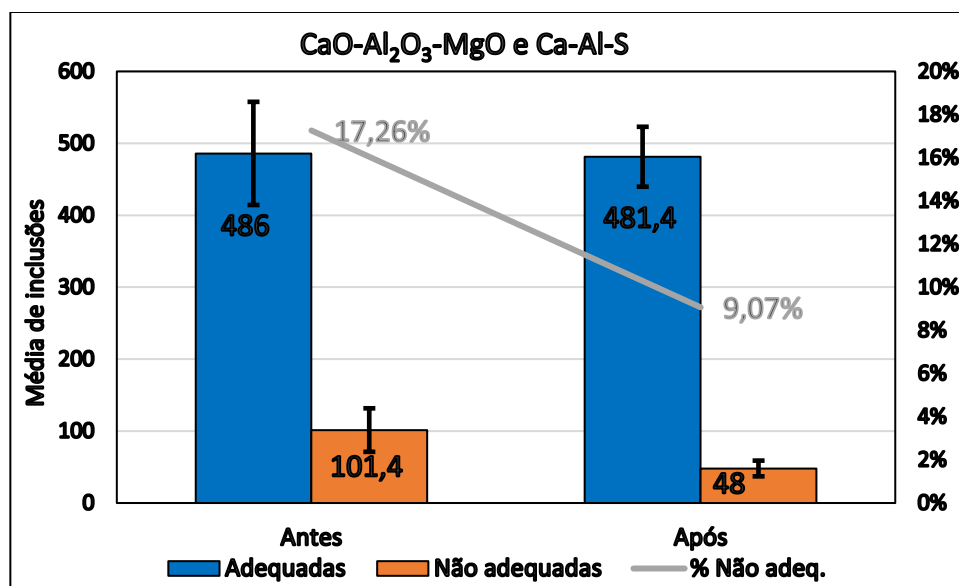


Fonte: Autor.

Assim para comparação global, as inclusões foram classificadas como adequadas e não adequadas, deste modo inclusões adequadas são encontradas na zona de baixo ponto de fusão do diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e na zona de lingotamento estável do diagrama Ca-Al-S. Para quaisquer outras inclusões fora destas regiões foram denominadas não adequadas. Dessa maneira, a Figura 87 exhibe estes resultados, no qual as inclusões adequadas permaneceram praticamente com o mesmo valor médio para os dois cenários, porém houve uma queda no desvio padrão para a nova configuração. Para inclusões não adequadas, estas representavam em média 17,26% (101,4 inclusões/amostra) para o caso precedente, enquanto que posteriormente a mudança a representação média caiu para 9,07% (48 inclusões/amostra) e ainda com um desvio padrão menor. Por fim, comparando

apenas a quantidade média de inclusões fora das regiões objetivadas, ocorreu uma redução média de 56,66% para as inclusões não adequadas, devido as modificações no processo.

Figura 87 – Quantidade média global de inclusões para os diagramas dos sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e Ca-Al-S.



Fonte: Autor.

#### 5.2.3.2.2 Linha de composição química (*Scan line*)

A partir das análises em linhas de composições aplicadas em 10 amostras de distribuidor e abrangendo um total de 100 inclusões (25 para cada uma das quatro condições), pode-se avaliar as camadas de cálcio aluminatos presentes nas mesmas a partir da relação  $Ca_{Al}/Al$ . A classificação para o tipo de camada para esta razão é baseada de acordo com a Tabela 6 e com a metodologia utilizada por Filho (2017).

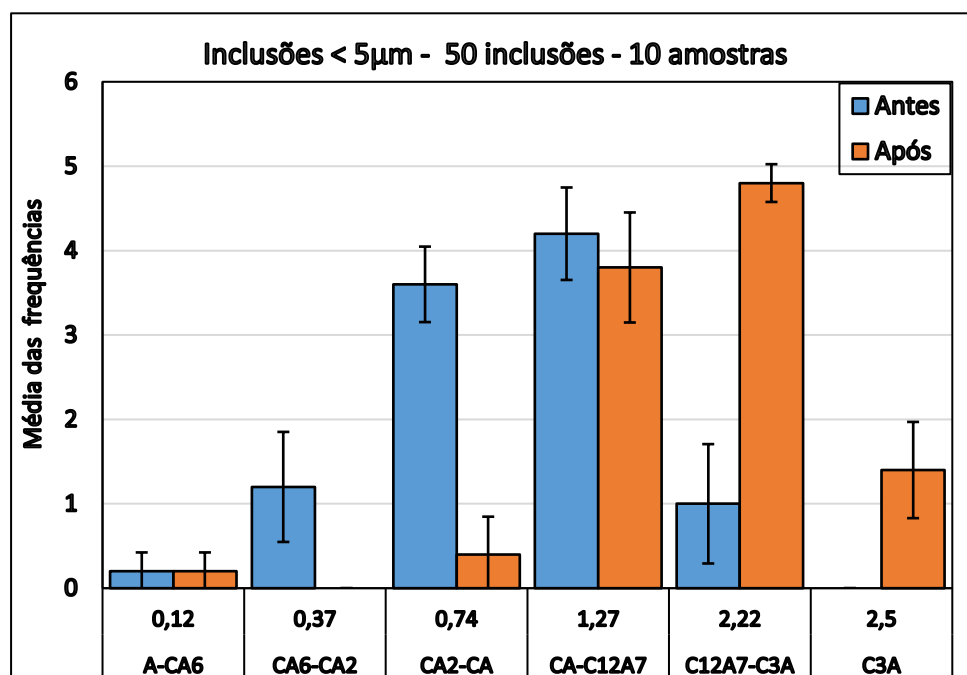
A comparação foi feita entre as amostras de antes e após as alterações no processo e com tamanhos inferiores ou superiores à 5  $\mu m$ , sendo avaliado a frequência das camadas por inclusão. Como estas frequências são relativas a cada inclusão, a média das frequências máxima que pode ser alcançada é 5, já que são 25 inclusões para 5 amostras em cada cenário avaliado.

Considerando apenas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO, tem-se no diagrama binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO apresentando na seção 3.7.1, que as únicas fases líquidas abaixo de 1600°C são a C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> e a C<sub>3</sub>A (C=CaO e A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dependendo do teor de CaO. Já para YE *et al.*, (1996),

apresentaram em seu modelo que a primeira camada líquida forma-se após o surgimento da camada sólida CA. Baseado nestas informações foram considerados camadas líquidas  $C_{12}A_7$  e  $C_3A$ .

Portanto, os resultados de frequência estão exibidos nas Figuras 88 e 89. Para inclusões menores que  $5\ \mu\text{m}$  as maiores frequências estão nas classificações  $CA_2$ -CA e CA- $C_{12}A_7$  para a situação antes da mudança, ou seja, as frequências estão em torno da camada sólida CA, tendo ainda uma frequência média de 1,2 para  $CA_6$ -CA<sub>2</sub> e nenhuma para  $C_3A$ . Já para nova configuração, as frequências estavam deslocadas para as últimas camadas, sendo as maiores nas classificações CA- $C_{12}A_7$  e  $C_{12}A_7$ - $C_3A$ , além de uma frequência média de 1,4 em  $C_3A$ .

Figura 88 – Frequência de camadas de cálcio aluminatos para inclusões menores que  $5\ \mu\text{m}$ .

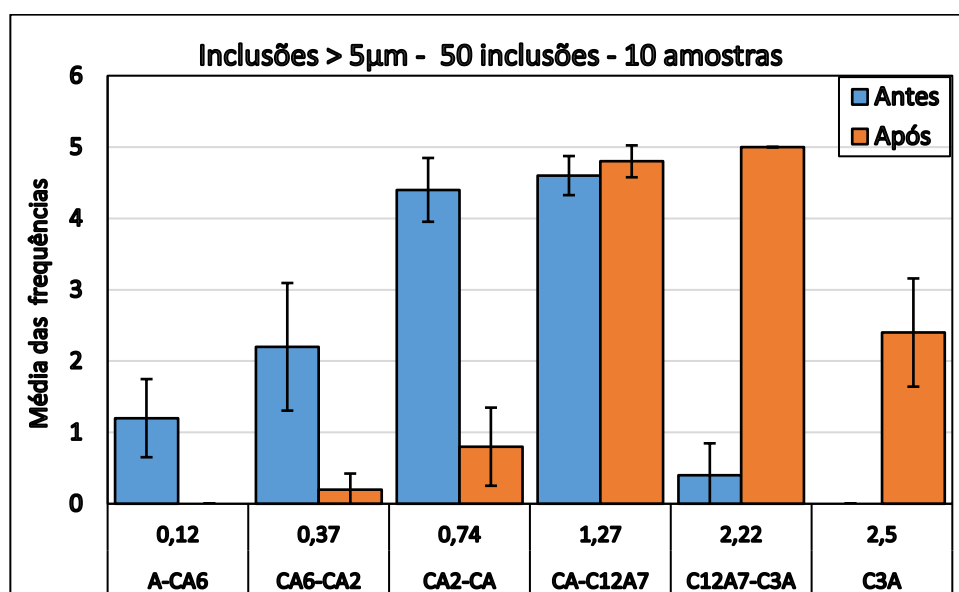


Fonte: Autor.

Já para inclusões maiores que  $5\ \mu\text{m}$  a tendência foi a mesma. Para antes das mudanças, as maiores frequências médias foram novamente em  $CA_2$ -CA e CA- $C_{12}A_7$  e ainda as frequências médias de A- $CA_6$  e  $CA_6$ - $CA_2$  aumentaram, enquanto que a de  $C_{12}A_7$ - $C_3A$  diminuiu e nenhuma foi encontrada para  $C_3A$ . Isto pode ser correlacionado com a maior quantidade de inclusões para esta configuração, tendo menor disponibilidade de cálcio,

dessa forma dificultando a difusão deste elemento em inclusões maiores. Já para amostras de após a modificação o oposto ocorreu, as maiores frequências ainda continuaram em CA-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-C<sub>3</sub>A, esta última com média de frequência 5 e ainda a frequência média de C<sub>3</sub>A aumentou e nenhuma relação foi encontrada em A-CA<sub>6</sub>, mostrando que as inclusões maiores consumiram mais cálcio.

Figura 89 – Frequência de camadas de cálcio aluminatos para inclusões maiores que 5  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Autor.

Por fim, tem-se como resultado geral que as inclusões anteriores a mudança tiveram camadas em torno de CA e após em torno de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, sendo estas respectivamente camada sólida e líquida. Portanto, o novo procedimento tem a tendência de apresentar uma melhor lingotabilidade, devido ao perfil das inclusões líquidas.

#### 5.2.3.2.3 Mapa de composição química (*Mapping*)

Mapas de composição foram aplicados para observar o perfil das inclusões analisadas e identificar o efeito das mudanças aplicadas ao processo. Os resultados são apresentados nas Figuras 90 e 91. É possível notar que as inclusões antes da alteração possuem uma heterogeneidade na sua composição, possuindo um núcleo de espinelio, junto a uma camada de cálcio aluminato. Já para as inclusões posteriores à mudança, o cálcio



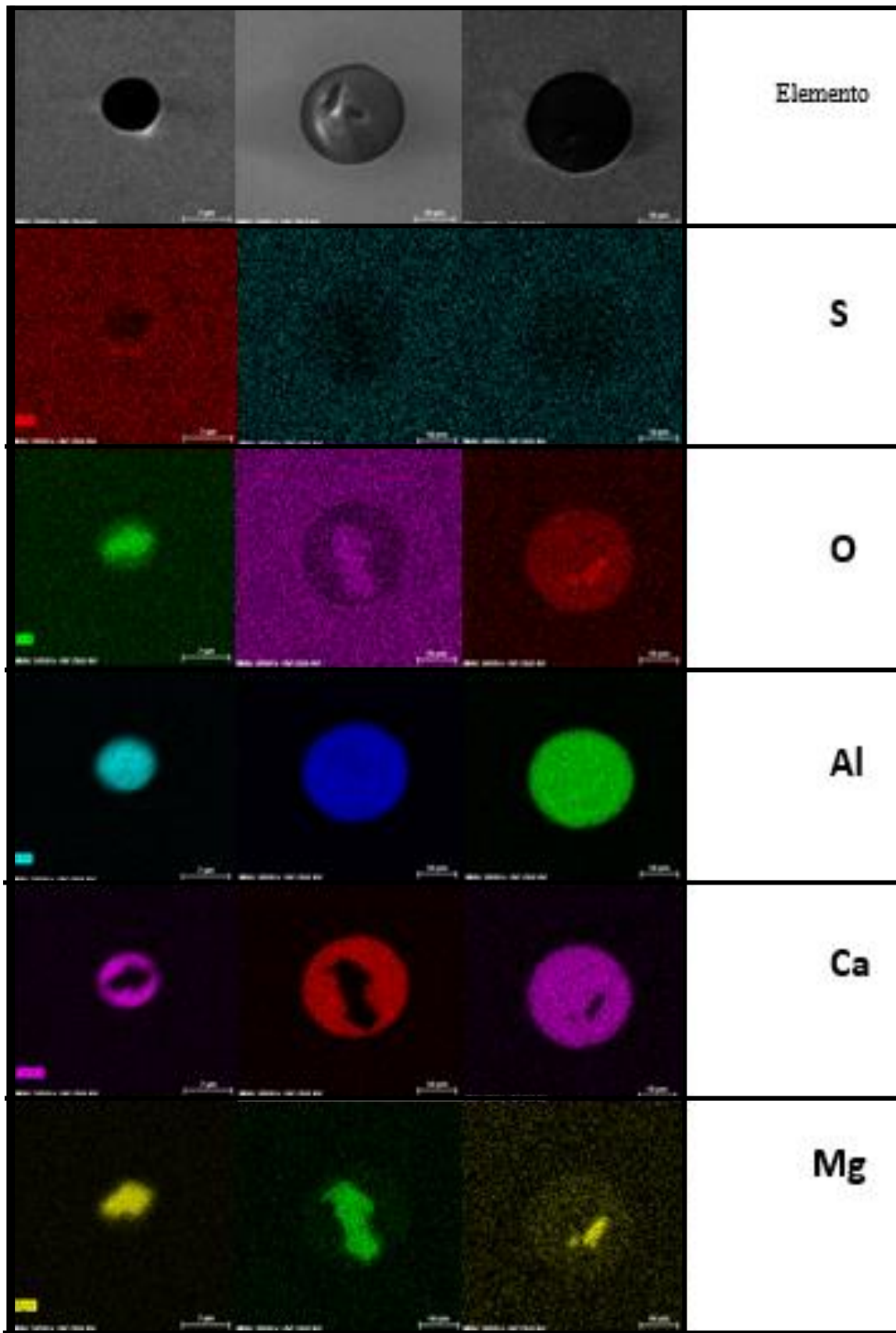
apresenta-se em toda a inclusão, exibindo cálcio aluminato no núcleo junto a uma pequena parcela de Mg que também encontrou-se disperso por toda a inclusão, porém exibiram na maioria das vezes uma camada de CaS.

Essa diferença provavelmente está ligada a maior disponibilidade de cálcio para a nova configuração, possibilitando a homogeneização de toda a inclusão e conseqüentemente a formação de CaS.

Guo *et al.*, (2013) mostraram a importância de inclusões com núcleos de cálcio aluminatos, ao invés de espinélios ou alumina, nos dois casos envolvidos por CaS. Os cálcio aluminatos são macios e deformam-se durante a laminação, enquanto a alumina e/ou espinélio não são, podendo produzir microtrincas durante a laminação.

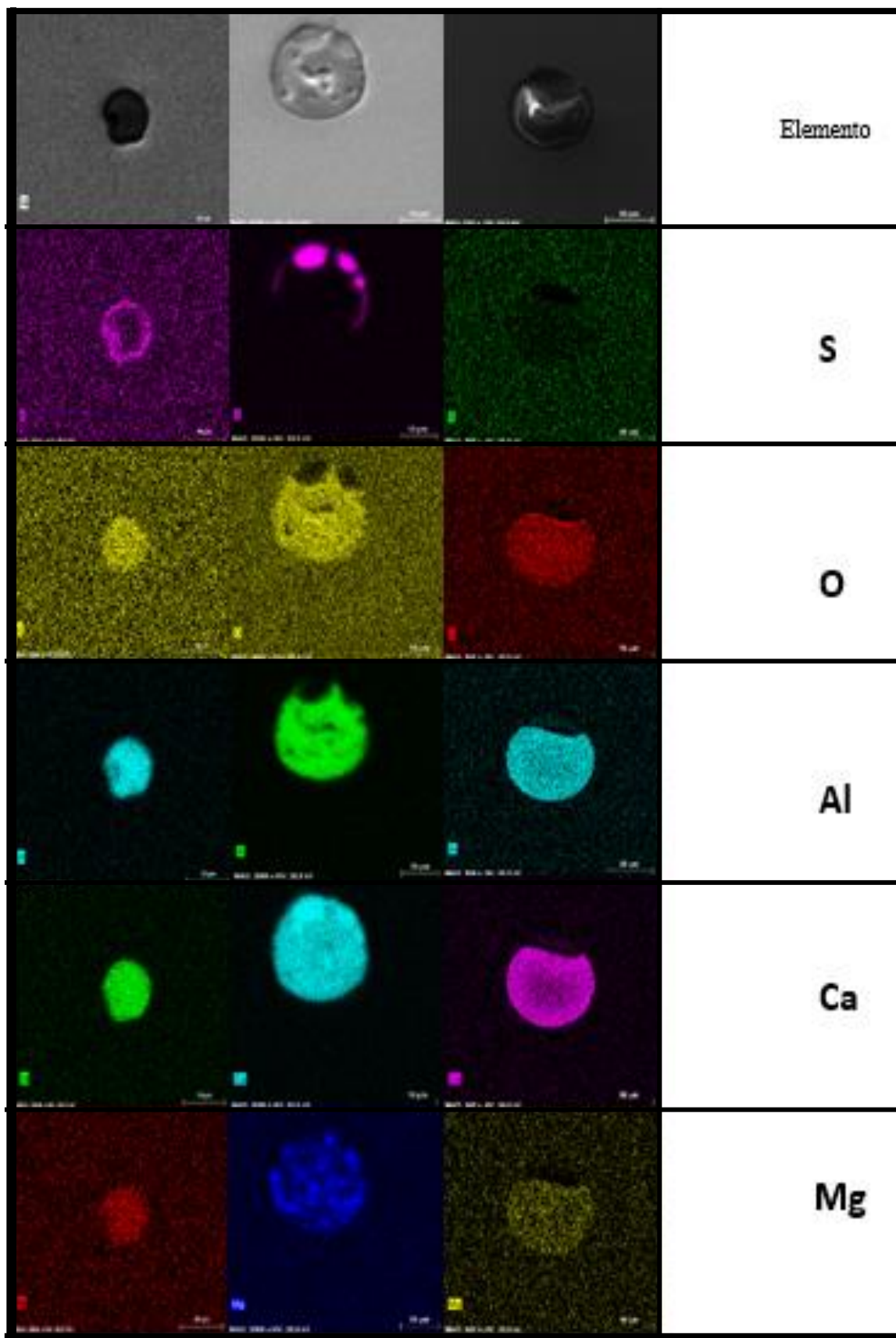
Dessa forma, a tendência durante a solidificação é a elevação do teor de enxofre nestas inclusões, ocasionando na formação de CaS. No entanto, caso não ocorra a formação de cálcio aluminatos no núcleo das inclusões para antes da mudança, estas poderão ser um problema nas etapas posteriores do processo ou até mesmo durante a aplicação do material.

Figura 90 - Perfil das inclusões antes da modificação.



Fonte: Autor.

Figura 91 - Perfil das inclusões após modificação.



Fonte: Autor.

### 5.2.4 Janelas de lingotabilidade

As janelas de lingotabilidade foram produzidas para cada uma das 10 corridas avaliadas, estas foram produzidas utilizando o *software* comercial de termodinâmica computacional *FactSage*. Os dados de entrada para cada corrida foram a composição química do aço apresentada na Tabela 5, o  $O_{total}$  e a temperatura do distribuidor, estes últimos estão exibidos na Tabela 7.

Tabela 7 –  $O_{total}$  e temperatura do distribuidor para as 10 amostras comparativas do distribuidor.

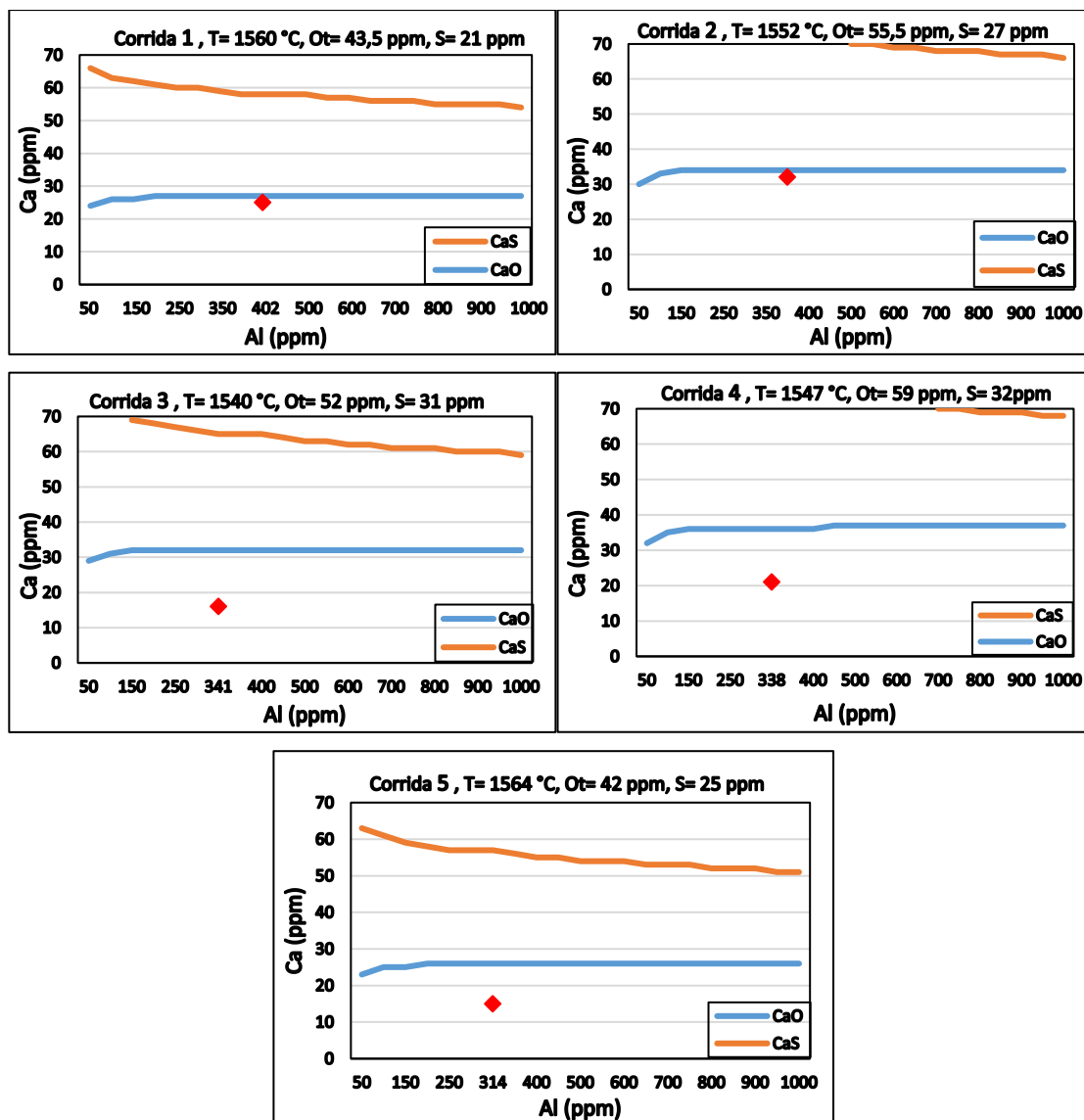
Etapa	Corrida	$O_{total}$ médio (ppm)	Temperatura-distribuidor (°C)
Antes	1	43,5	1560
	2	55,5	1552
	3	52	1540
	4	59	1547
	5	42	1564
Após	A	37	1555
	B	43	1551
	C	36	1551
	D	40	1551
	E	37,5	1549

Fonte: Autor.

Os resultados são apresentados nas Figuras 92 e 93. Dessa forma, inclusões líquidas serão formadas caso o aço tenha seus parâmetros situados entre as duas curvas, a curva azul e a laranja. As curvas superiores em laranja representam o começo da formação de sulfeto de cálcio sólido nas inclusões, com no máximo 5% CaS. Já para as azuis, denominadas CaO, representam o início da formação de inclusões de cálcio aluminatos sólidos, com no mínimo 35% CaO.

Então para cada corrida foi destacado o ponto equivalente para os teores de Al e Ca, no qual é possível perceber que todos os pontos das corridas anteriores a mudança na Figura 92, possuem pontos vermelhos que estão abaixo das janelas de lingotabilidade, determinando que as inclusões estão sólidas devido a insuficiente quantidade de cálcio.

Figura 92 - Janelas de lingotabilidade para as corridas 1, 2, 3, 4 e 5.



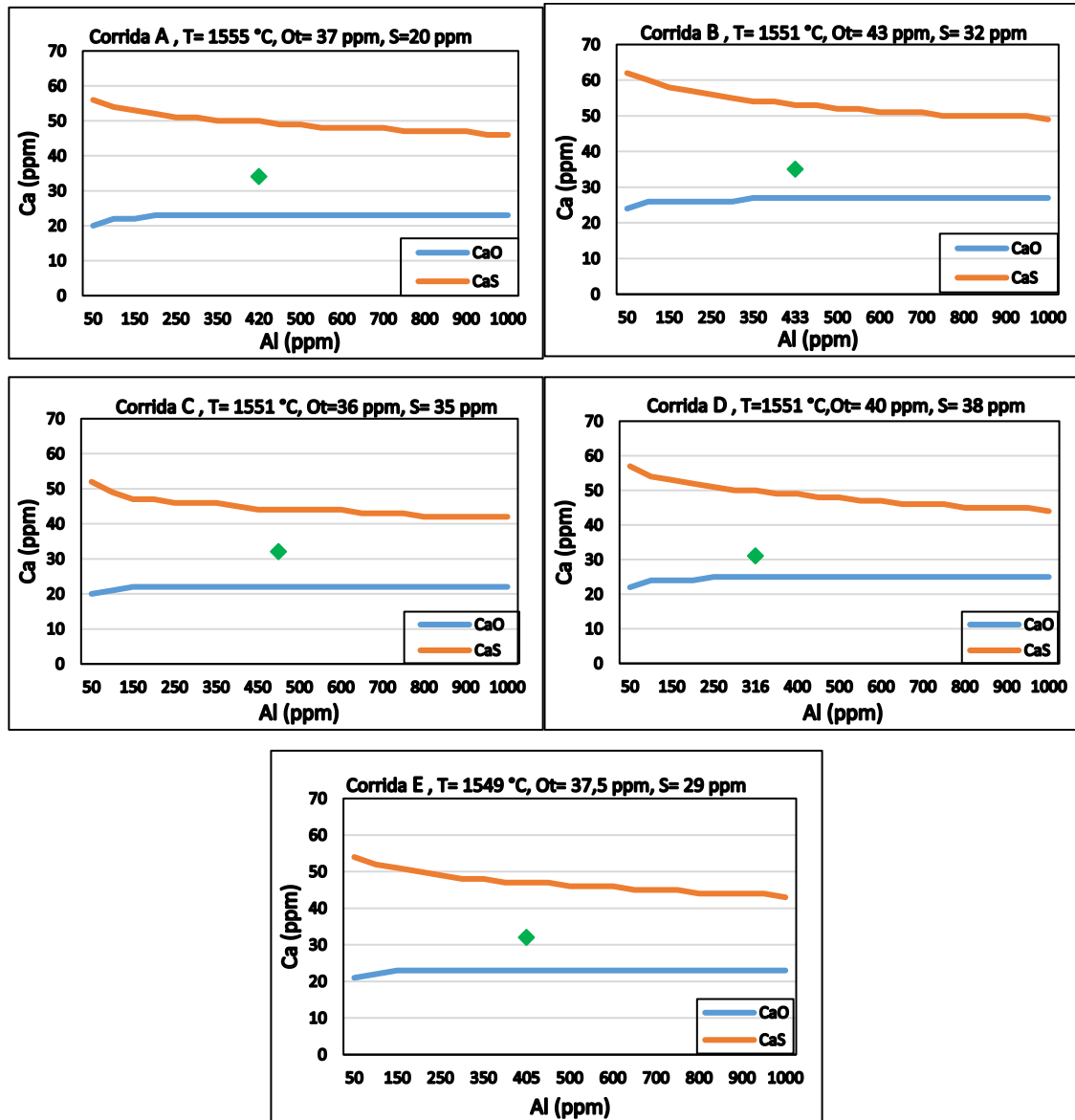
Fonte: Autor.

Já para as amostras após as alterações, pode-se observar que todos os pontos marcados em função dos teores de cálcio e alumínio em cada corrida estão verdes e dentro das janelas de lingotabilidade, determinando que as inclusões estão líquidas.

Assim, tem-se que quanto maior o teor de  $O_{total}$  será necessária uma quantidade mais elevada de cálcio para produzir inclusões líquidas (HOLAPPA *et al.*, 2003; BIELEFELDT *et al.*, 2015). Portanto já foi mostrado que para o novo perfil de processo, contendo um menor  $O_{total}$  médio e uma disponibilidade de cálcio mais elevada em relação ao anterior, ocasionou a formação de inclusões dentro das regiões líquidas ou das janelas de lingotabilidade. Como exemplo, pode-se observar na corrida 4 o maior valor de  $O_{total}$ ,

gerando uma janela líquida deslocada para a região superior, porém mais larga. Já para a corrida C que possui o menor  $O_{total}$  o oposto ocorreu.

Figura 93 - Janelas de lingotabilidade para as corridas A, B, C, D e E.



Fonte: Autor.

### 5.2.5 Lingotabilidade

O comportamento do nível do aço no molde é um método muito utilizado para avaliar o grau de lingotabilidade. Bannenberg (1995) apresentou boas correlações entre a variação do nível de aço no molde e a altura da válvula tampão com os seguintes

comportamentos de lingotamento: estável, *clogging* e erosão de refratário. Girase *et al.*, (2007) confirmaram a ocorrência de uma maior variação no nível de aço do molde para uma maior obstrução de válvula, através da comparação deste parâmetro para um aço com uma elevada tendência de obstrução e outro com a imagem de excelente lingotabilidade.

Dessa forma foram avaliados o comportamento do nível de aço nos moldes para as cinco corridas, antes e após a mudança no processo. No entanto, não foram encontradas boas correlações entre o nível do molde e a lingotabilidade, pois de acordo com a gráfico produzido pelo programa da máquina, ocorreram variações anormais do nível do molde de modo que a queda de depósito refratário foi descartada.

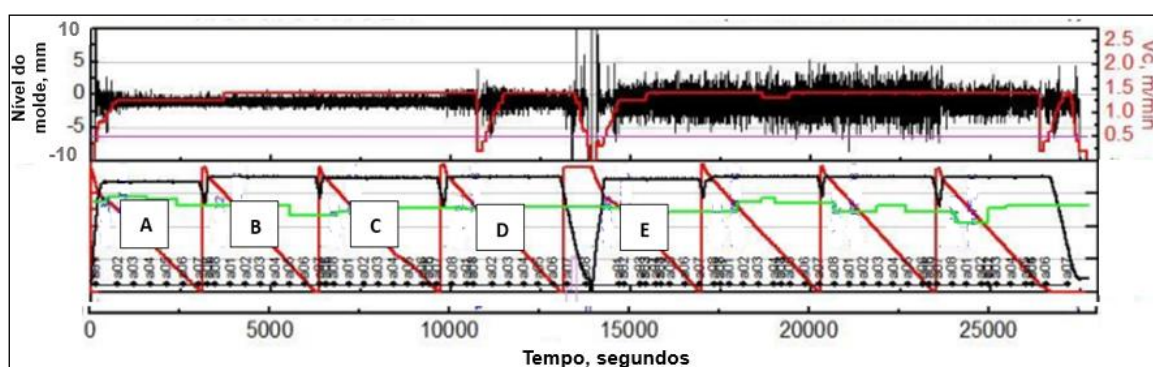
Rachappa *et al.*, (2017) apresentaram em seu trabalho outros fatores, além da queda de depósito refratário e *clogging* que podem influenciar na variação do nível de aço no molde:

- a) alto fluxo de argônio na válvula submersa: Caso a vazão de argônio esteja muito elevada, poderá ocorrer interferência no fluxo de aço para molde ocasionando na variação do nível de aço no molde;
- b) obstrução de bocal que transporta água para a zona de resfriamento secundária: Este problema pode gerar abaulamento de placa entre os rolos e conseqüentemente variação do nível de molde;
- c) menor tempo de residência do aço no distribuidor: Dependendo do grau de aço e do fluxo do processo este tempo poderá ser muito pequeno, não existindo tempo suficiente para a flotação de inclusões, ocasionando no transporte destas até a válvula submersa, obstruindo-a e variando o nível de aço no molde;
- d) perda de alumínio entre o forno-panela e o distribuidor: Este fenômeno pode ser ocasionado por reoxidação, não só do ar, mas também por óxidos que estão em contato com o aço líquido, como o MnO e o FeO;
- e) alto volume de escória de panela no distribuidor: A escória de panela contém agentes oxidantes, dessa forma durante a abertura da panela para o distribuidor ocorre a emulsificação entre aço e escória, podendo oxidar o alumínio e formar novas inclusões que poderão ocasionar obstrução da válvula submersa;
- f) baixo nível de aço no distribuidor: Alguns problemas no atraso da chegada da panela ao distribuidor podem ocorrer, dessa forma a abertura da panela em atraso será feita em um nível baixo de aço no distribuidor, ocasionando uma grande turbulência e conseqüentemente emulsificação de aço e escória;

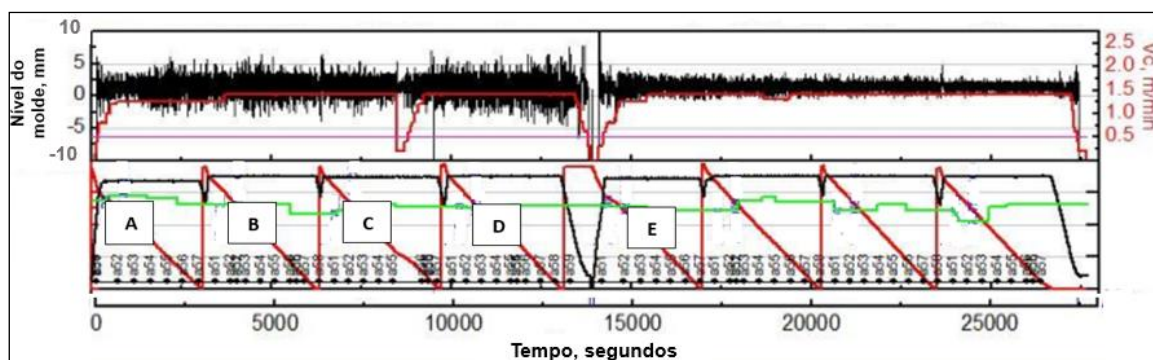
g) abaulamento da placa pelo aperto dos rolos: Durante a passagem por cada rolo, a pressão exercida sobre a casca solidificada exerce uma variação de volume no aço ainda líquido da placa, esta variação de volume pode alterar o nível de aço no molde.

Como exemplo, a Figura 94 apresenta o nível do molde para 8 corridas após a mudança e em sequência, dentre estas estão as 5 avaliadas neste estudo.

Figura 94 – Nível de aço no molde para uma sequência de corridas após a mudança. (a) Veio 1, (b) Veio 2.



(a)



(b)

Fonte: Empresa fornecedora.

### 5.3 Elaboração de uma técnica para suporte em análises de inclusões

Neste tópico será apresentado uma tentativa da elaboração de uma técnica para análises de inclusões não metálicas, afim de reduzir os longos tempos de análise via MEV em manual.

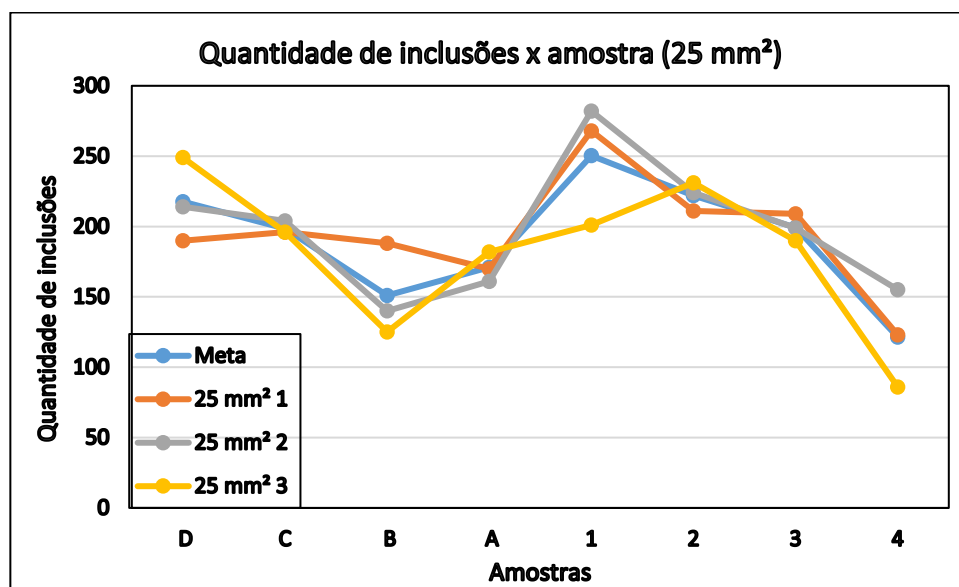


### 5.3.1 Redução da área de análise

A avaliação da redução da área foi aplicada apenas para 8 amostras das 10 colhidas no distribuidor. Foram estas, as amostras intituladas como 1, 2, 3, 4, A, B, C e D.

Assim, para avaliar entre as amostras o fator de comparação da proporção de inclusões devido a redução da área, as quantidades de inclusões foram confrontadas nas 3 áreas subdivididas. Também foi adicionada a quantidade total de inclusões dos 75 mm<sup>2</sup>, sendo esta dividida por três e intitulada como “meta”, pois seria o valor ideal para cada área, já que as inclusões endógenas estão distribuídas uniformemente na matriz do aço. Esta comparação realizada via análises de MEV em manual é apresentada na Figura 95.

Figura 95 - Comparação da quantidade inclusões em 25 mm<sup>2</sup> entre 8 amostras.



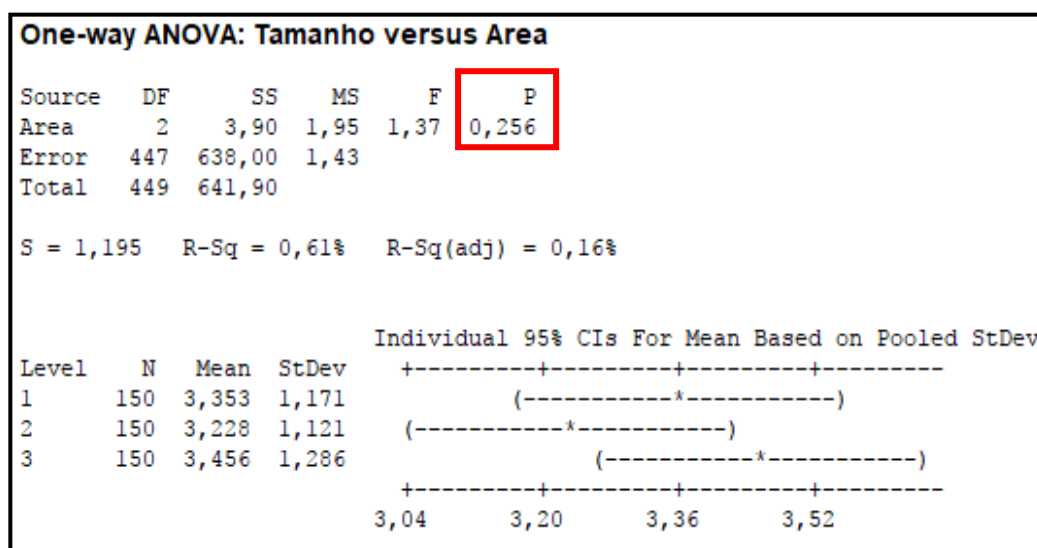
Fonte: Autor.

Na figura 95 pode-se observar uma tendência muito próxima da meta, para a maioria das comparações, porém em alguns pontos pode-se observar grandes distinções da meta, como na área 3 amostra 1 e área 1 amostra B. Dessa forma, pode-se afirmar que este resultado de comparação entre áreas menores da mesma amostra, com o intuito de observar a mesma quantidade de inclusões é inconclusivo.

Nesta investigação uma ferramenta importante seria a utilização de um microscópio eletrônico de varredura equipado com *software* e estrutura mecânica para análises automáticas de inclusões, com o intuito de minimizar os erros das avaliações.

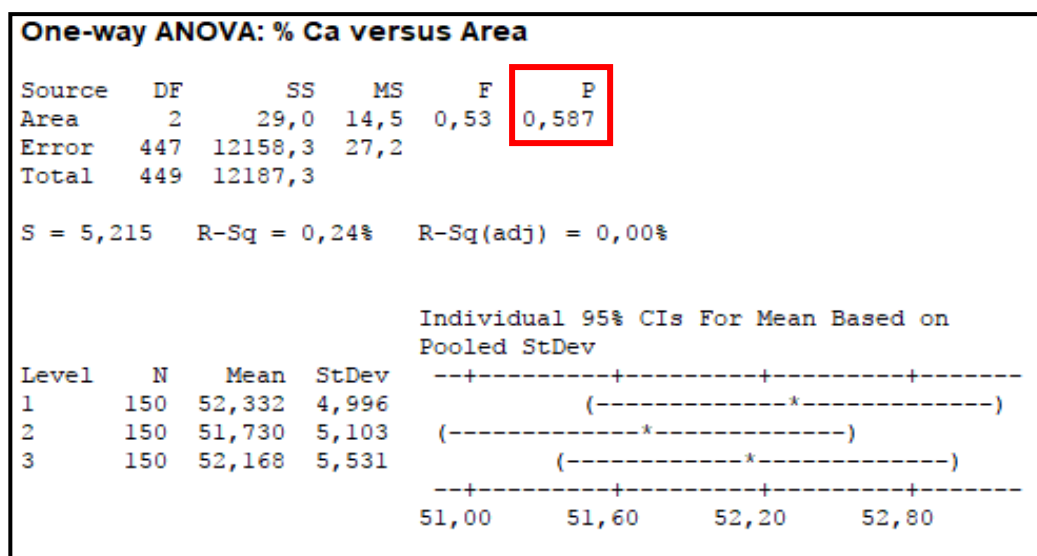
Para mensurar a influência do fator área sobre os tamanhos e composição química das inclusões foi aplicado uma análise de variância nestes dois parâmetros, sendo que para a composição foi considerado o teor de cálcio em cada inclusão. Para a amostra A o resultado para o tamanho é apresentado na Figura 96 e os resultados para a composição química são apresentados nas Figuras 97, 98 e 99.

Figura 96 – ANOVA para os tamanhos das inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm<sup>2</sup> da amostra A.



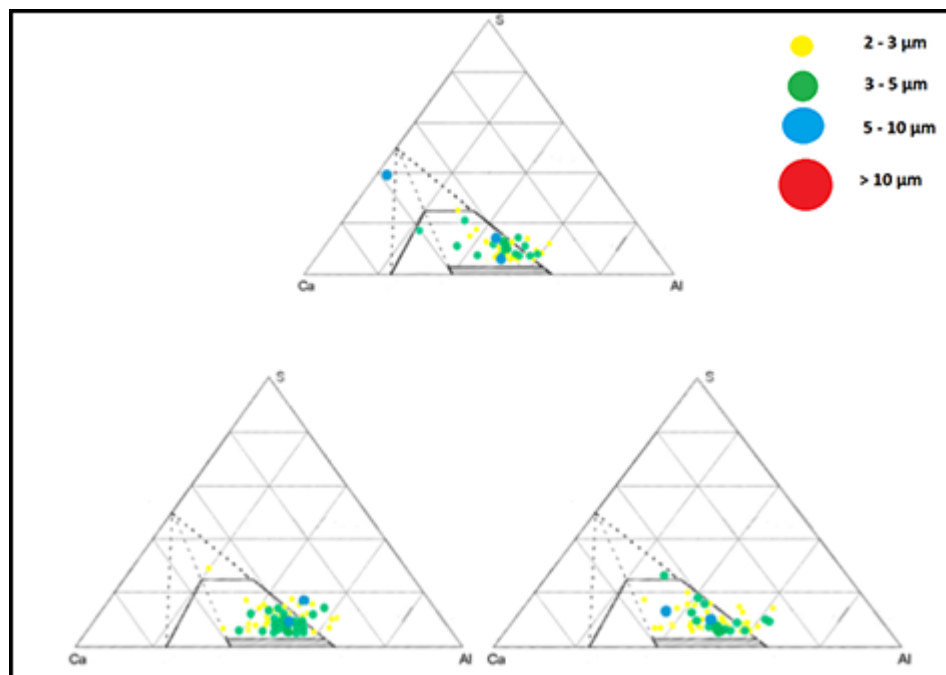
Fonte: Minitab 16 *Statistical software*.

Figura 97 – ANOVA para os teores de Ca nas inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm<sup>2</sup> da amostra A.



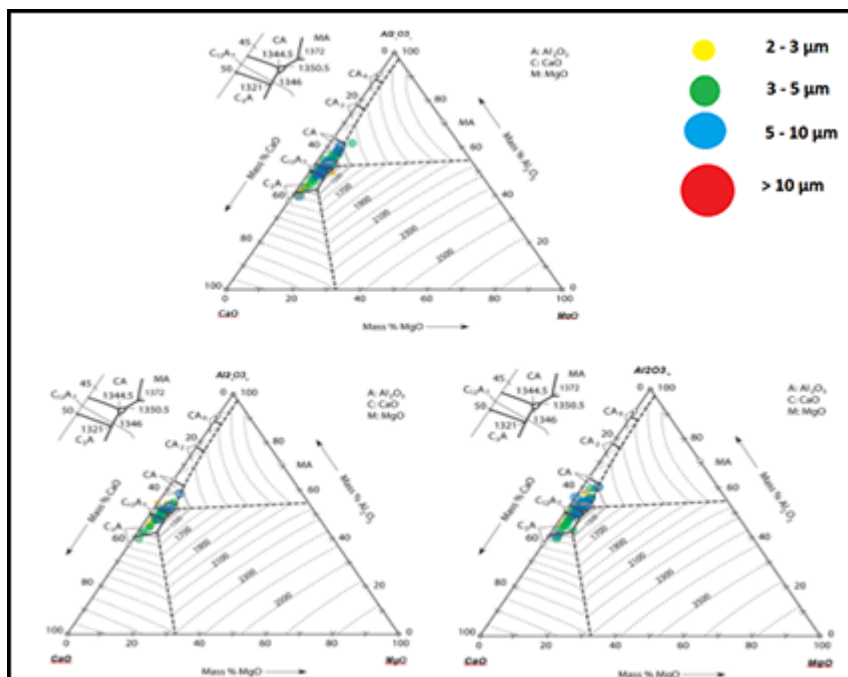
Fonte: Minitab 16 *Statistical software*.

Figura 98 – Distribuição da composição química nos diagramas ternários Ca-Al-S para inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm<sup>2</sup> da amostra A.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004) adaptado.

Figura 99 – Distribuição da composição química nos diagramas ternários CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO para inclusões encontradas nas 3 áreas de 25 mm<sup>2</sup> da amostra A.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004).

Assim de acordo com os resultados da ANOVA *OneWay* para 95% de confiança, estes apresentaram um valor de  $P > 0,05$  para as análises da amostra A e ainda pode-se observar a partir dos diagramas ternários para os dois sistemas (Ca-Al-S e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) uma tendência idêntica, expressando que a área não influencia na mudança das composições e tamanhos das inclusões nesta amostra. Para as amostras 1, 2, 3, 4, B, C e D também foram aplicados os testes de variância, os valores de P para tamanho e composição destas são apresentados na Tabela 8. Os resultados apresentaram para todas as amostras, que a escolha de uma área diferente em uma das amostras não gerou grandes influências nas características das inclusões avaliadas. Porém, deve-se ressaltar que estes resultados foram alcançados apenas para 8 amostras analisadas, sendo necessário um número maior de amostras avaliadas para assegurar este resultado.

Tabela 8 - Valores de P das ANOVAs para tamanhos e % Ca das amostras 1, 2, 3, 4, B, C e D.

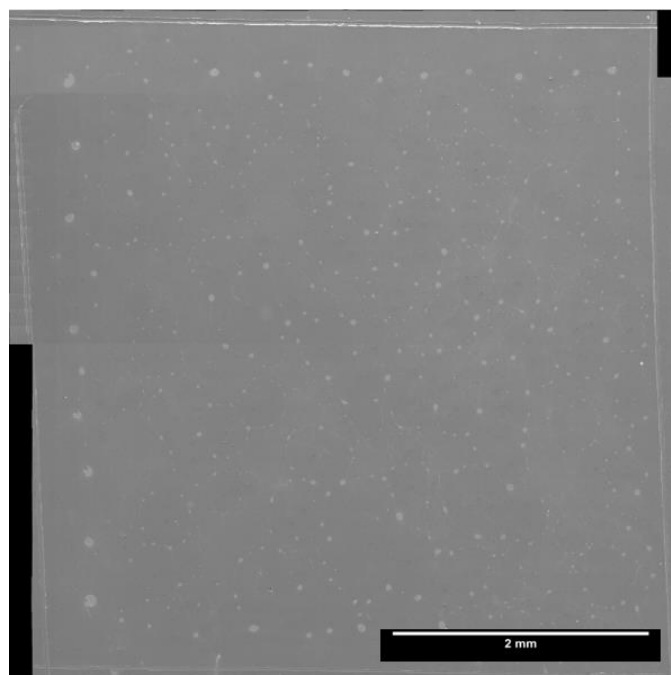
<b>Amostra</b>	<b>Tamanho</b>	<b>% Ca</b>
1	0,172	0,215
2	0,373	0,794
3	0,515	0,493
4	0,354	0,417
B	0,198	0,4
C	0,113	0,368
D	0,238	0,483

Fonte: Autor.

### 5.3.2 Contagem de inclusões da amostra CC

Através da análise em MEV via campo amplo foram obtidas imagens com alta resolução em 25mm<sup>2</sup>, como a imagem apresentada na Figura 100.

Figura 100 – Imagem de 25 mm<sup>2</sup>, resultante da junção de imagens menores retiradas com 2000x para a amostra CC.

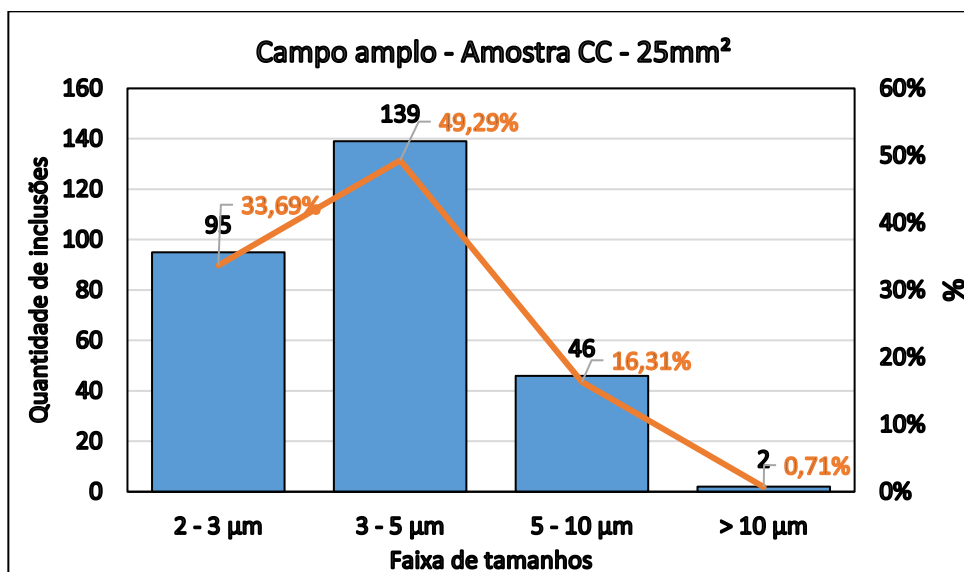


Fonte: Autor.

Após a edição do contraste da imagem, a contagem de inclusões realizadas via *ImageJ* resultou em 282 inclusões e os tamanhos destas por faixas são apresentados na Figura 101. Para a análise em manual desta mesma área foram encontradas 272 inclusões. Resultando em uma diferença de 10 inclusões a mais para a análise em campo amplo. Este aumento é uma decorrência da característica da análise, pois se houver algum defeito na área analisada ou sujeiras que possam gerar contrastes, estes serão vistos como inclusões.

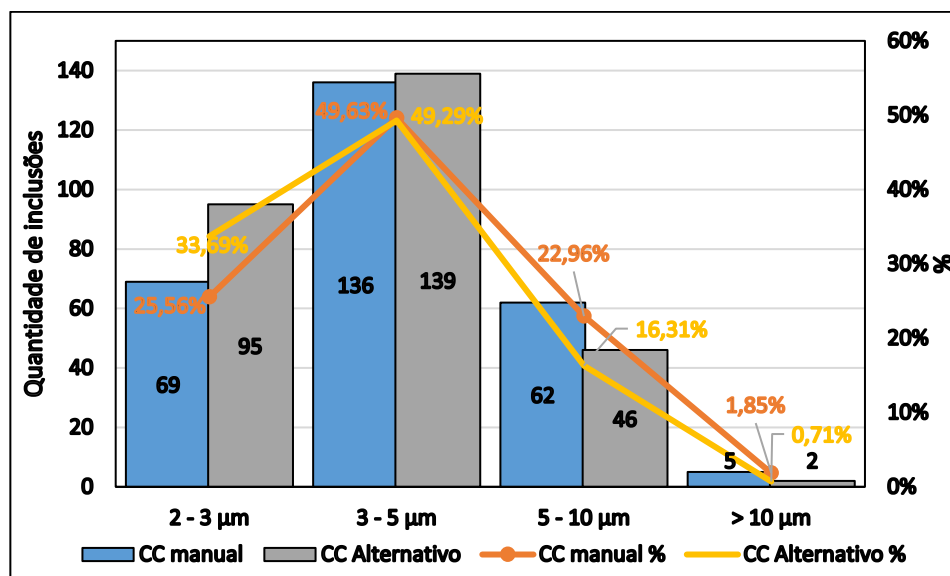
Já na figura 102, tem-se a comparação por faixas entre o método em manual e via campo amplo. Pode-se observar que a tendência é a mesma, com quantidades proporcionais para cada faixa. No entanto, as quantidades das faixas para a análise via campo amplo encontram-se deslocada para as faixas menores, caso comparado com o método tradicional. Isto ocorre por conta da elevação de contraste, fazendo com que as bordas das inclusões tendam a diminuir, sendo assim, este deve ser aplicado adequadamente.

Figura 101 – Quantidade de inclusões por faixas de tamanho via método campo amplo para a amostra CC.



Fonte: Autor.

Figura 102 – Comparação da quantidade de inclusões por faixas de tamanho encontrada entre os métodos manual e campo amplo para a amostra CC.



Fonte: Autor.

### 5.3.3 Amostragem representativa para composição química pontual da amostra CC

Para conhecer a proporção das inclusões conhecidas do aço em estudo, aplicou-se um levantamento das porcentagens de inclusões de cálcio aluminatos encontrados nas

amostras analisadas, este são exibidos na Tabela 9, mostrando que em média 99,74% das inclusões para as amostras deste tipo de aço tratado com cálcio são de cálcio aluminatos.

Portanto foi utilizado um valor de proporção da população conhecida (P) de 99,99%, porém com um erro (B) de 1%, estando neste erro o valor médio encontrado. Os outros valores aplicados nas Equações 10 e 11 para encontrar a quantidade representativa de inclusões, nas quais serão empregadas o EDS estão apresentados na Tabela 10.

Assim, o tamanho amostral representativo calculado foi de 34 inclusões. Logo aplicou-se EDS apenas em 34 inclusões ao invés de 282. Para verificar o desempenho desta amostragem foram realizadas cinco amostragens aleatórias para a comparação. Uma ANOVA também foi aplicada. Os resultados da Figura 103, mostram que a tendência das composições são a mesma e o resultado da ANOVA na Figura 104, confirma que não existe diferença ( $P=0,838$ ).

Tabela 9 - Porcentagem de inclusões de cálcio aluminatos encontrados em 75mm<sup>2</sup> nas amostras do distribuidor.

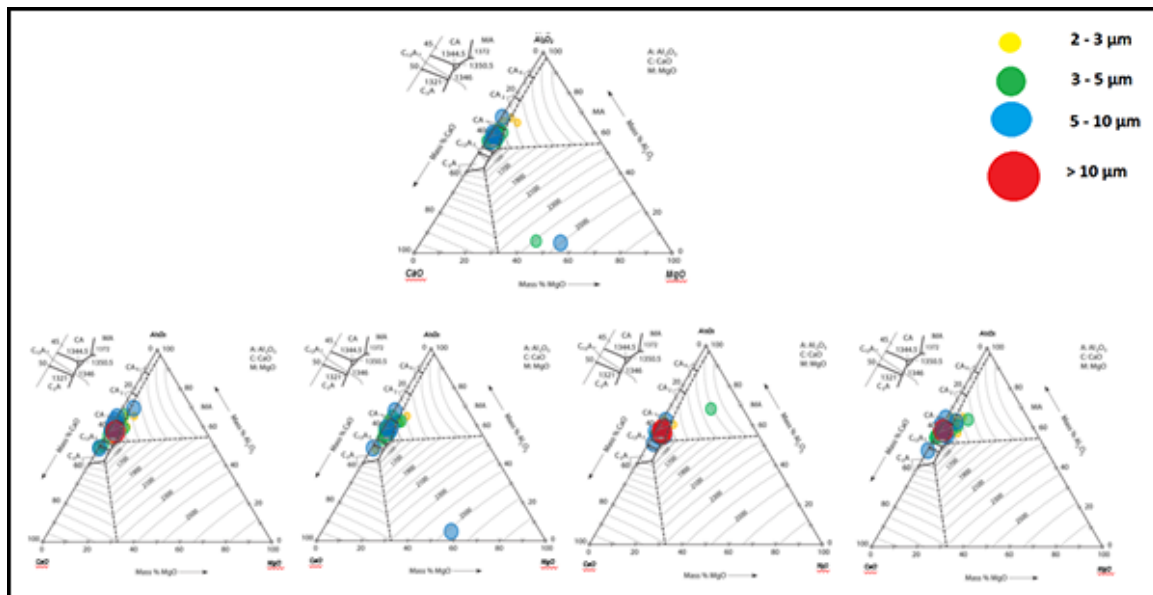
<b>Amostras</b>	<b>% Ca-Al</b>
a	100,00%
b	99,56%
c	100,00%
d	100,00%
e	100,00%
1	99,60%
2	99,10%
3	100,00%
4	99,18%
5	100,00%
Média	99,74%

Fonte: Autor.

Tabela 10 - Valores usados nas variáveis da amostragem representativa.

Variáveis	Valores
$Z_{\alpha}$	1,96
erro	0,01
IC	0,95
pop	282
P	0,999

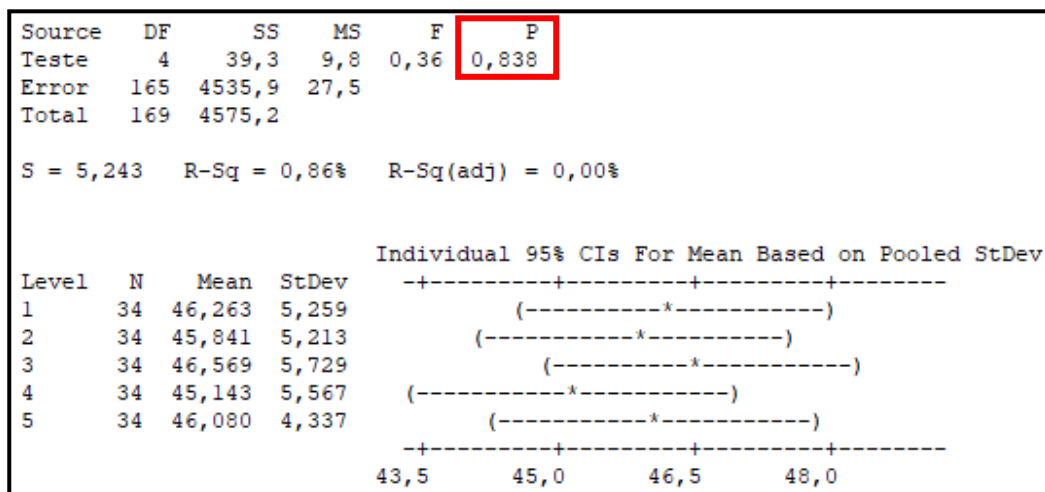
Fonte: Autor.

Figura 103 – Distribuição de 5 amostragens representativas com 34 inclusões cada uma, adquiridas aleatoriamente em uma área de 25mm<sup>2</sup> na amostra CC.

Fonte: (SLAG ATLAS,1995) adaptado.



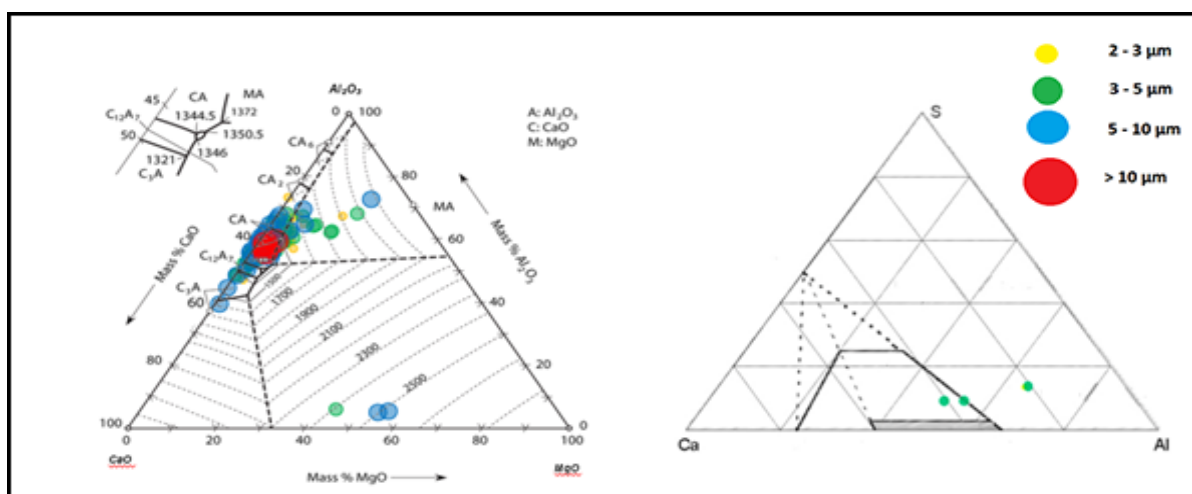
Figura 104 – ANOVA para as 5 amostragens representativas da % Ca nas inclusões da amostra CC.



Fonte: Minitab 16 *Statistical software*.

Na Figura 105 estão indicados os resultados de composição para todas as 272 inclusões, encontradas manualmente em 25 mm<sup>2</sup> na amostra CC. Existem apenas quatro inclusões no sistema Ca-Al-S, sendo que duas destas estão sobrepostas. Assim, inclusões deste sistema para esta amostra apresentam uma baixa probabilidade para que apareçam na amostragem calculada. Já para as inclusões do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO em maior número, pode-se observar que as composições estão bem representadas pelo tamanho amostral de 34 inclusões.

Figura 105 – Distribuição de composição de 272 inclusões analisadas pelo método em manual para uma área de 25mm<sup>2</sup> da amostra CC.

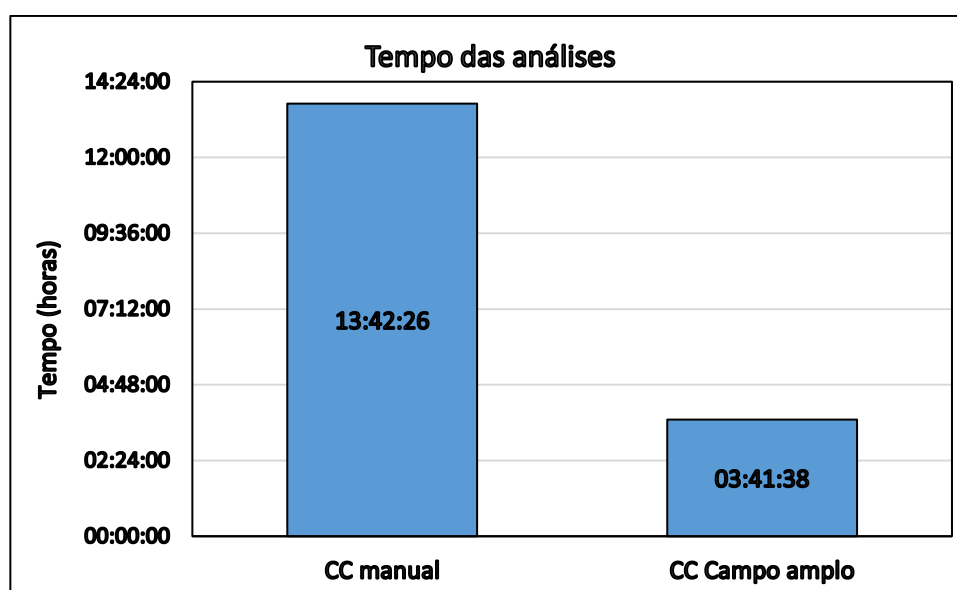


Fonte: (STORY *et al.*, 2004; SLAG ATLAS,1995) adaptado.

Por fim, comparando as durações das análises entre os dois métodos, tem-se uma redução de mais de 2/3 do tempo, caso seja utilizado o método via campo amplo. Tornando este mais viável em relação ao método manual. Os tempos de análises são retratados na Figura 106.

Na Tabela 11 estão expostos as principais vantagens e desvantagens entre os dois métodos citados. Assim, o método via campo amplo apresenta boas vantagens como a versatilidade, pois durante a análise não há necessidade de operadores no equipamento, pois o MEV após configurado permanece coletando as imagens em automático, além disso este método é bem mais ágil. No entanto, o mesmo necessita de uma ótima limpeza superficial e uma excelente planicidade da amostra, pois estes fatores podem gerar contraste.

Figura 106 – Tempos de análise para os métodos em manual e via campo amplo da amostra CC.



Fonte: Autor.

Tabela 11 – Vantagens e desvantagens para os métodos em manual e via campo amplo.

Método	Manual	Via campo amplo
Vantagens	Apresenta composição	Médio tempo de análise
	Apresenta tamanhos	Apresenta tamanhos
		Apresenta composição
		Semi-automático
Desvantagens	Boa preparação metalográfica	Excelente preparação metalográfica
	Elevado tempo de análise	Sequência de análises via software
	Equipamento complexo - MEV	Equipamento complexo - MEV com software "campo amplo"
	Manual	

Fonte: Autor.

#### 5.3.4 Outros resultados aplicados a indústria

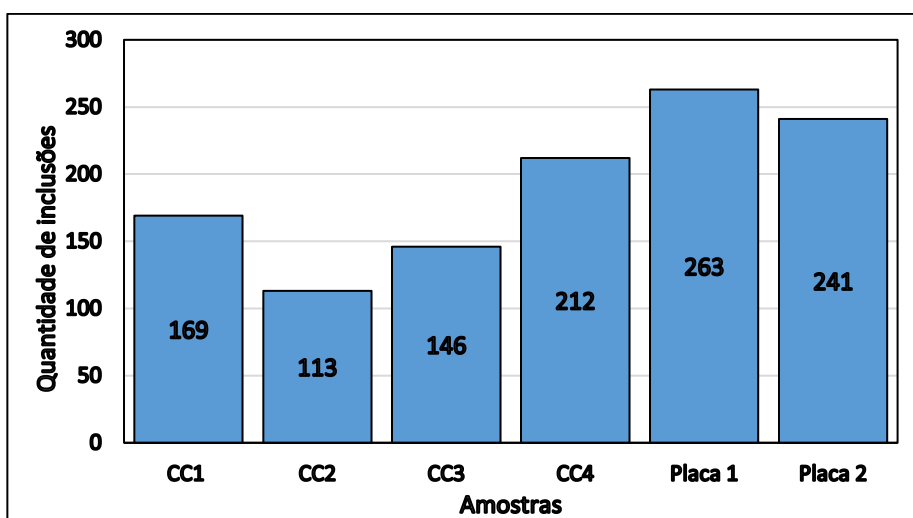
Devido a maior rapidez da análise via campo amplo em relação ao método manual, o mesmo já foi aplicado em outros aços, porém ainda acalmados ao alumínio e tratados com cálcio.

Na Figura 107 são exibidas as quantidades de inclusões encontrados para um aço API desoxidado ao Al e tratado com cálcio. Nesta existem 6 amostras, onde CC1, CC2, CC3 e CC4 são amostras de distribuidor (4 corridas diferentes). Já Placa 1 e Placa 2 são amostras de placas, de mesmas corridas respectivamente das amostras CC2 e CC3.

Podemos observar que CC2 possui a menor quantidade de inclusões, isto ocorreu por conta da rota diferente desta corrida. Esta foi a única que passou duas vezes pelo degaseificador, já o restante apenas uma. Também pode-se observar que as amostras de placa possuem bem mais inclusões que as amostras de distribuidor, o que está de acordo com a literatura.

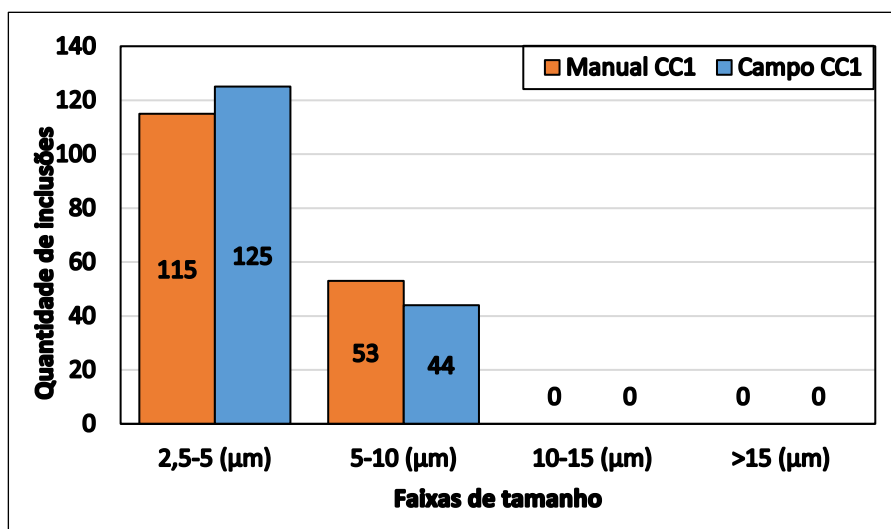
Para a amostra CC1 a Figura 108 mostra suas faixas de tamanhos das inclusões para os dois métodos, no qual foram encontradas 169 inclusões para o método via campo amplo e 168 para o manual. Novamente, esta diferença de quantidade de inclusões pode ser um defeito ou outro fator que gere contraste. Em relação as faixas de tamanho, mais uma vez os resultados para o campo amplo deslocaram-se para a menor faixa, porém a tendência entre as faixas manteve-se sem grandes diferenças.

Figura 107 – Quantidades total de inclusões para 6 amostras de corridas distintas em 25 mm<sup>2</sup> de área analisada.



Fonte: Autor.

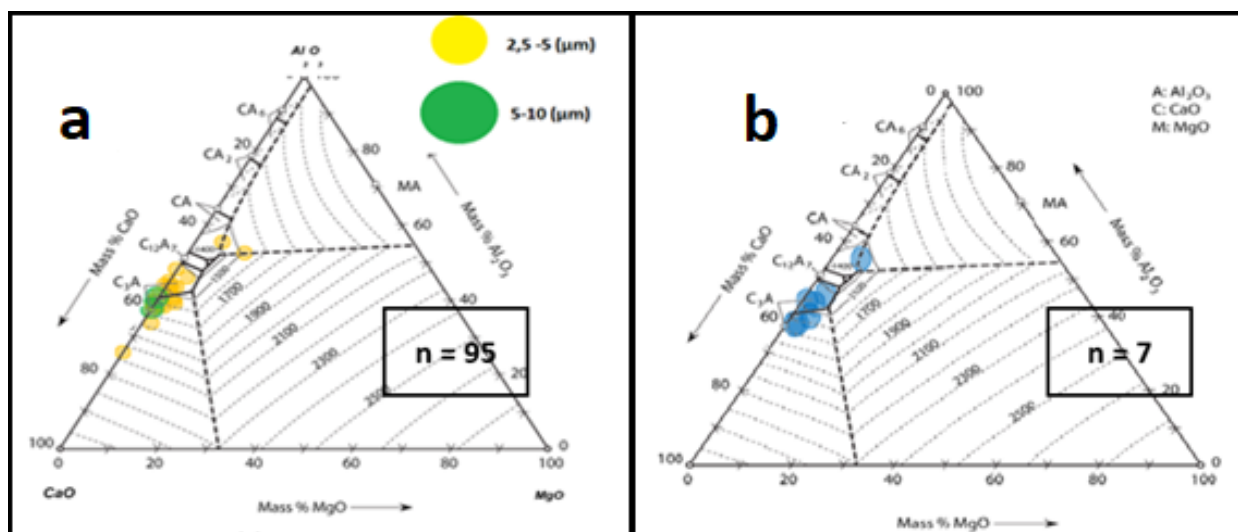
Figura 108 – Comparação da quantidade de inclusões por faixas de tamanho encontrada entre os métodos manual e campo amplo para a amostra CC1.



Fonte: Autor.

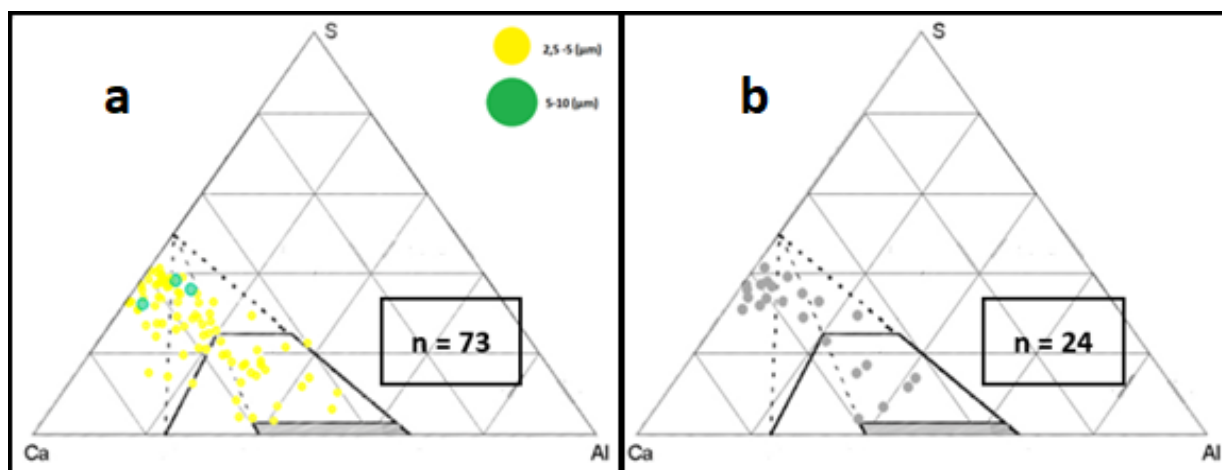
Por fim, para as composições das inclusões da amostra CC1, os métodos também mantiveram as mesmas tendências. Nas Figuras 109 e 110 estão representadas estas composições para os dois métodos, onde n é o número de inclusões analisadas via EDS.

Figura 109 – Distribuição de composição das inclusões da amostra CC1 em diagramas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. a) Método em manual, b) Método via campo amplo.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004; SLAG ATLAS,1995) adaptado.

Figura 110 – Distribuição de composição das inclusões da amostra CC1 em diagramas Ca-Al-S. a) Método em manual, b) Método via campo amplo.



Fonte: (STORY *et al.*, 2004; SLAG ATLAS,1995) adaptado.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados alcançados e apresentados neste trabalho, pode-se concluir para os seguintes tópicos que:

### 6.1 Comportamento das inclusões durante uma corrida na aciaria

- Após o processamento em forno-panela a quantidade de inclusões decresceu em 22,92% e a variabilidade de inclusões reduziu, resultando apenas em inclusões do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Com referência a amostra colhida após processamento em forno-panela (LF2), a quantidade de inclusões elevou-se em 124,76% na amostra de distribuidor (CC) e em 290,08% na amostra de placa (PL).
- A maior parte das inclusões analisadas (45,59 %) estavam na faixa de tamanho de 3-5  $\mu\text{m}$ .
- Após o tratamento com cálcio as inclusões tiveram sua composição química modificada para cálcio aluminatos com morfologia globular.
- As inclusões da placa tiveram um aumento global no teor de enxofre e na quantidade de inclusões com este elemento, caso comparadas com as inclusões do distribuidor.
- No geral os elementos Mg, S e Ca aumentaram em porcentagem nas inclusões durante a rota, enquanto que o Al decresceu e os elementos Si e Mn foram extintos.

### 6.2 Lingotabilidade do aço peritético, antes e após modificações no processo de aciaria

Após a aplicação de uma pré-desoxidação com Si e um tratamento de escória, concluímos que:

- A quantidade média e o diâmetro médio das inclusões reduziram respectivamente em 10,54% e 10,38%.
- O  $O_{total}$  reduziu em média 11,7 ppm ou 23,21%.
- A disponibilidade de cálcio no banho elevou-se em média 11 ppm, devido o aumento de Si residual no banho causado pela pré-desoxidação.
- A quantidade de inclusões com composições químicas não adequadas para a obtenção de uma boa lingotabilidade reduziu em média 56,66%.
- As relações Ca/Al obtidas a partir de linhas de composição elementar (*Scan line*) por MEV, apresentaram uma frequência maior para as camadas de cálcio aluminatos líquidos nas inclusões formadas com o novo processo.
- Os mapas de composição elementar mostraram que as novas inclusões continham núcleos mais adequados para o processo posterior de laminação.
- De acordo com os parâmetros das novas corridas, como  $O_{total}$ , composição do aço e temperatura do aço; as janelas de lingotabilidade apresentaram-se apropriadas, pois exibiram a formação de inclusões em regiões líquidas, ou seja, para a relação da quantidade Ca-Al estas encontraram-se dentro das janelas líquidas.
- As corridas antes da mudança do processo apresentaram com uma grande variação na temperatura do distribuidor de 1540 à 1564 °C, enquanto que para a nova configuração, esta variação diminuiu apresentando-se na faixa de 1549 à 1555 °C.
- A quantidade de inclusões apresentou uma tendência de aumento com o decréscimo da temperatura do distribuidor para os dois perfis comparativos. Para a configuração antes da mudança que apresentou maior variabilidade para esta temperatura, encontrou-se um  $R^2$  de 60,12% apresentando uma temperatura máxima de 1564 °C com 364 inclusões e uma temperatura mínima de 1540 °C com 666 inclusões.

- A quantidade de inclusões apresentou uma tendência de aumento com o aumento do oxigênio total para os dois perfis comparativos. Para a configuração antes da mudança que apresentou maior variabilidade de inclusões nas amostras, encontrou-se um  $R^2$  de 55,55% apresentando um  $O_{total}$  médio mínimo de 42 ppm com 364 inclusões e um  $O_{total}$  médio máxima de 59 ppm com 751 inclusões.
- O nível de aço no molde apresentou variações anormais, não sendo possível a obtenção de correlações com a lingotabilidade do processo para as corridas avaliadas. De acordo com a literatura, outros fatores também podem gerar flutuação do nível de aço no molde, como: alto fluxo de argônio na válvula submersa, obstrução de bocais de água no resfriamento secundário, baixo tempo de residência do aço no distribuidor, etc.

### **6.3 Elaboração de uma técnica para suporte em análises de inclusões**

- A tentativa de provar que diferentes regiões com uma área de 25 mm<sup>2</sup> teriam a mesma quantidade de inclusões foi inconclusiva, pois algumas áreas apresentaram grandes distinções em relação ao valor ideal de inclusões.
- Os resultados das análises de variância com 95% de confiança para tamanho e composição química das inclusões, comparados entre as áreas de 25 mm<sup>2</sup> apresentaram valores adequados, ou seja, um valor de  $P > 0,05$ . Porém foram analisadas apenas 8 amostras, sendo necessário uma maior quantidade de análises para assegurar este resultado.
- Resultados de quantidade, tamanho e composição química das inclusões adquiridas em 25 mm<sup>2</sup> com o auxílio das ferramentas campo amplo e estatística para uma população conhecida, apresentaram tendências idênticas aos resultados obtidos através do método em manual.
- O auxílio das ferramentas campo amplo e estatística para uma população conhecida junto a redução da área de investigação, exibiu uma redução do tempo de análise em mais de 2/3 em relação a análise em manual.



## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência dos principais meios que podem levar a formação de novas inclusões na máquina de lingotamento como: Pó de cobertura e fluxante, refratários do distribuidor, escória do distribuidor, outras reoxidações, etc.
- Estudar propriedades da escória junto a termodinâmica computacional e analisar a influência desta na remoção das inclusões.
- Estudar a formação de inclusões durante a solidificação no distribuidor.
- Realizar testes comparativos do perfil inclusionario com a redução da área de investigação via MEV projetado para efetuar análises automáticas de inclusões.
- Avaliar influência dos parâmetros da adição de cálcio.
- Desenvolver janelas de lingotabilidade a partir de cálculos termodinâmicos e das características do processo.

**REFERÊNCIAS**

ADAMCZYK, J. Development of the microalloyed constructional steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. v.14, n.1-2, janeiro/fev. 2006

**AFS INCLUSION ATLAS**. Inclusion formation and removal. 2013. Disponível em: <<http://neom.mems.cmu.edu/afs2/form.html>> Acesso em: 5 fev. 2017.

AHLBORG, K.; FRUEHAN, R. J.; POTTER, M. S.; BADGER, S. R.; CASUCCIO, G. S. Inclusions in Aluminum-Killed Steel with Varyng Calcium Additions. **ISSTech 2003 Conference Proceedings**. p. 177-194. 2003.

ALEXIS, J.; BJORKVALL, J. **AISTech 2011 Proc.**, Warrendale, PA: ISS, 2011. 1389 p.

ARAI, Y.; EMI T.; FREDRIKSSON, H.; SHIBATA, H. In-situ observed dynamics of peritectic solidification and  $\delta/\gamma$  transformation of Fe-3 to 5 At. pct Ni alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 36, n. 11, p. 3065-3074. 2005.

ATKINSON, H. V., SHI, G. Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extremes methods. **Progress in Materials Science**. v. 48, n. 5, p. 457-520. 2003.

BALE, C. W.; BÉLISLE, E.; CHARTRAND, P.; DECTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; GHERIBI, A. E.; HACK, K.; JUNG, I. -H.; KANG, Y.-B.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; PETERSEN, S.; ROBELIN, C.; SANGSTER, J.; SPENCER, P.; ENDE, M-A. V. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. **CALPHAD**. 54 2016. p. 35-53.

BARNNENBERG, N. Inclusion Modification to Prevent Nozzle Clogging. **Steelmaking Conference Proceeding**, Nashville, Proceedings. p. 457-463. 1995.

BARTOSIAKI, A. S. G. **Estudos de inclusões não-metálicas de óxidos no aço SAE 52100 durante o processo em aciaria elétrica.** 124 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEMMM) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

BASAK, S.; DHAL, R. K.; ROY, G. G. Efficacy and Recovery of calcium during CaSi cored wire injection in steel melts. **Ironmaking and Steelmaking.** v. 37, p. 161-168. 2010.

BERNHARD, C.; XIA, G. 4th. **European Continuous Casting Conference,** Birmingham, UK, October, 14-16, 2002: p. 131-138.

BESKOW, K. SICHEN, D. Ladle glaze: major source of oxide inclusions during ladle treatment of steel. **Ironmaking and Steelmaking.** v. 31, n. 5, p. 393-400. 2004.

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 and Steelmaking.** v. 31, n. 6, p. 514-518. 2004.

BESKOW, K.; SICHEN, D. Experimental study of the nucleation of alumina inclusions in liquid steel, **Scand. J. Metall.** v. 32, p. 320-328. 2003.

BIELEFELDT, 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 PPGEMMM) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Study of Inclusions in High Sulfur, Al-Killed Ca- Treated Steel via Experiments and Thermodynamic Calculations. **Journal: steel research international,** Weinheim, v. 86, n. 4, p. 375-386. 2015.

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

BIELEFELDT, Wagner Viana. **Estudo do tratamento de inclusões com cálcio na fabricação do aço SAE 8620**. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2005.

BOOKSBANK, D., ANDREWS, K. W. Stress field around inclusions and their relations to mechanical properties. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 210, p. 246-255. 1972.

BRABIE, V. Mechanism of reaction between refractory aluminum deoxidized molten steel. **ISIJ International**, v. 36, p. 109-112. 1996.

BRUNOT, J.; BELLOT, J. **Proc. Int. Symp. Machinability of steel**, Tokyo, Sept. 1977. p.151-165.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais** – uma introdução. 5° ed. LTC 2008, Cap. 9.

CAMPOS, V. F. **Tecnologia de fabricação do aço líquido**. vol. 1, Fundamentos. 1985.

CHI, Y. G.; DENG, Z. Y.; ZHU, M. Y.; Effects of Refractory and Ladle Glaze on Evolution of Non-Metallic Inclusions in Al-Killed Steel. **Steel Research Int.** v. 87, 2017.

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, H. G. Wetting of solid  $Al_2O_3$  with molten  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . **ISIJ Int** **2003**; v. 43, p. 41-48. 2003.

CHOI, J. Y.; LEE, H. G.; KIM, J. S. Dissolution rate of  $A_2O_3$  into molten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags. **ISIJ Int** **2002**; v. 42, p. 852-860. 2002.

CICCUTI, C.; VALDEZ, M.; PÉREZ, T.; ARES, R.; PANELLI, R.; PETRONI, J. Optimisation of Calcium Treatment to Improve Castability. **Steelmaking Conference Proceedings**, p. 871-882. 2001.

COLPAERT, H.; SILVA, A. L. da C. e. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4.ed. Editora Blucher. 2008. p. 120-174.

CREMER, P.; DRIOLE, J. Effects of the electromagnetic stirring on the removal of inclusion of oxide from liquid steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 13 n. 1, p. 45-52. 1982.

CRUZ, A. J. R. S.; JUNIOR, H. F. **Tecnologia dos materiais I**. Fundação de apoio à escolar técnica: centro de ensino técnico profissionalizante quintino. 1999.

CUNHA, M. N. **Análises de Inclusões não Metálicas no Aço Inoxidável Ferrítico 409**. 85 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.) Escola de Engenharia, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

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

DENG, Z.; ZHU, M. **A New Double Calcium Treatment Method for Clean Steel Refining**. China, 2013.

DENG, Z.; ZHU, M. Evolution Mechanism of Non-metallic Inclusions in Al-Killed Alloyed Steel During Secondary Refining Process. **ISIJ Internantional**, p. 450-458. 2013.

DEO, B; BOOM, R. **Fundamentals of Steelmaking Metallurgy**. 1° ed. Editora Prentice Hall, Grã Bretanha. p. 299. 1993.

DHINDAW, B. K.; ANTONSSON, T.; TINOCO, J.; FREDRIKSSON, H. Characterization of peritectic reaction in medium-alloy steel through microsegregation and heat-of-transformation studies. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.35A, p. 2869-2879. 2004.

DOO, W. C.; KIM, D. Y.; KANG, S. C.; YI, K. W. The morphology of Al-Ti-O complex oxide inclusions formed in an ultra low-carbon steel melt during the RH process. **Metals and Materials International**, v. 13, n. 3, p. 249-255. 2007.

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**, v. 25, n. 4, p.279-286. 1997.

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

ENDE, M. -A. V.; GUO, M.; PROOST, J.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. Morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions formed at the Fe/Fe–Al alloy interface, Proc. Euromat Conf., Glasgow, UK., **Ironmaking Steelmaking**, v. 37, n. 7, p. 496-501. 2010.

ENGH, T. A. **Principles of Metal Refining**, Oxford University Press, Oxford, p. 19-38. 1992.

FARRELL, J.; BILEK, P.; HILTY, D. Inclusions originating from reoxidation of liquid steel. **Electric Furnace Proceedings**, Pittsburg, PA, USA. v. 28, p. 64-68. 1970.

FILBRI et al, Pre-treatment for steelmaking – benefits of magnesium lime co-injection, Kolkata, India, s.n., **Steel Tech.**, p. 163-170. 2011.

FILHO, C. B. **EFEITO DA ADIÇÃO DE CÁLCIO NA FORMAÇÃO DE INCLUSÕES EM AÇOS MÉDIO TEOR DE CARBONO DESOXIDADOS AO ALUMÍNIO**. 95 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo

Horizonte, 2017.

FINARDI, J. **Inclusões em aço**: seu efeito e seu controle. In: II Congresso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Mackenzie. São Paulo, SP, Brazil, p.1-28. 1989.

FREDRIKSSON, H. The mechanism of peritectic reaction in iron-base alloys. **Metal Science**, p. 77-86. 1976.

FUHR, F., TORGA, G., MEDINA, F., CICUTTI, C. Application of slag tracers to investigate source of non-metallic inclusions. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 34, n. 6, p. 463-470. 2007.

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

FUKUSAKI, Y.; KAWASAKY, S.; KANAZUKA, Y.; TAKEBAYSHI, T.; HATA. H. Production of clean steel by bloom caster. **Steelmaking Conference Proceedings**, p. 397. 1992.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A.; CHEUNG, N. **Lingotamento Contínuo de Aços**. Associação Brasileira de Metalurgia, São Paulo, SP. (2006)

GEISELER, J. Use of Steelworks Slag in Europe. **Elsevier Science**, v. 16, n. I-3, p. 59-63. 1996.

GHOSH, A. **Secondary Steelmaking: Principles and Applications**. Boca Raton, Florida, USA: **CRC Press LCC**, 2001.

GIRASE, N. U.; BASU, S.; CHOUDHARY, S. K. Development of indices for quantification of nozzle clogging during continuous slab casting. **Ironmaking and Steelmaking**. v. 34, n. 6, p. 506-512. 2007.

GUO, J.; CHENG, S.; CHENG, Z.; XIN, L. Thermodynamics for Precipitation of CaS

Bearing Inclusion and Their Deformation During Rolling Process for Al-Killed Ca-Treated Steel. **Steel Research International**. v. 84, n. 6, p. 545-553. 2013.

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.

HARCSIK, B.; KAROLY, G. Controlling Nozzle Clogging by Secondary Steelmaking Without Reheating. **Steel Research International**. 2012.

HASSAL, G.; MILLS, K. Fundamental Studies Related to the Mechanisms of Inclusion Removal from Steel, **Technical Steel Research**, v. 31. 1987.

HIEBLER and BERNHARD, C. Mechanical properties and crack susceptibility of steel during solidification. **Steel Research**, v. 70, n. 8-9, p. 349-355. 1999.

HILLERT, M. Keynote Address: Eutectic and Peritectic Solidification, Solidification and Castings of Metals, **the Metals Society**, london, p 81–87. 1979.

HOLAPPA, L.; HAMALAINEN, M.; LUIKKONEN, M.; LIND, M. Thermodynamic Examination on Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 111-115. 2003.

HOLAPPA, L.; TAHTINEN, K. Scaninject: **International Conference on Injection Metallurgy** , Lulea, Sweden, Paper 17. 1977.

HOLLAPA, L. E. K.; HELLE, A. S. Inclusion Control in High-Performance Steels. Journal of Materias **Processing Technology**. v. 53, p. 177-186. 1995.

HUESKEN, R.; CAPPEL, J.; FECHNER, R. Use of Hot Metal with High Phosphorus Content in Combined Blowing BOF Converters; **Iron & Steel Technology**. November 2011. p.46-57



HURKEN, Rainer.; KORTWING, Jan Meier-.; SAKAI, Shinichiro. Pretreatment and Refining of Hot Metal – Efficient technologies to cope with today’s Sulphur and Phosphorous challenges. **METEC**. Düsseldorf, June 2015.

ILEGBUSI, O.J.; SZEKELY, J. Effect of Magnetic Field on Flow, Temperature and Inclusion Removal in Shallow Tundishes. **ISIJ International**, v. 29, n. 12, p. 1031-1039. 1989.

IMAGO® – **Software de análise de imagens ESSS** - (48) 3334-8922, ramal 2112.

INVARIANT transformation Structures, Metallography and Microstructures, ASM Handbook, **ASM International**, v. 9, p 152–164. 2004.

ISOO et al, Improvement of durability of castable for desulfurization impeller, **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 30, n. 3, p. 194-199. 2010.

JIANG, M.; WANG, X. H.; WANG, W. J. Study on refining slags targeting high cleanliness and lower melting temperature inclusions in Al-killed steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 39, n. 1, p. 20-25, 2012.

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, p. 8014-8021. 2010.

JÚNIOR, V. G. S. **Verificação do efeito de injeção de gás através de válvulas submersas multiporos sobre a lingotabilidade e limpeza do aço**. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2009.

KADDAH, N. Conf. Records of IEEE on Industrial Applications, **IEEE**, Piscataway, NJ, (1988), 1162.

KERR, H. W.; CISSE, J.; BOLLING, C. F. On equilibrium and non-equilibrium peritectic transformations. **Acta Metallurgica**. v. 22, n. 6, p. 677-686. 1974.

KIESSLING, R. Non-metallic inclusions in steel, Part V, **The Institute of Metals**, London 1989.

KIESSLING, R., LANGE, N. Non-metallic inclusions in steel - Parts I – IV. **The Institute of Materials**, London, UK, 1978.

KLIEMANN, L. P. **Estudo da formação de trincas transversais faciais em aços peritéticos produzidos no lingotamento contínuo**. 2012. 61 f. Dissertação. (Mestre em Engenharia Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

LAGNEBORG, R. **Swedish Symposium on Non-Metallic Inclusions in Steel**, Uddeholm April 1981. p.285-352.

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.

LEÃO, P. B. P.; FILHO, R. N. R.; FERREIRA, H. C.; CARNEIRO, C. A. R.; SILVA, S. K. C.; BIELEFELDT, W. V.; KLUG, J. L. Characterization of nonmetallic inclusions in Ti stabilized Al-killed ultra-low carbon steel. **ABM Week 2017**. v. 8, n. 1, p. 712-723. 2017.

LEE, S. H.; TSE, C.; YI, K. W.; 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**. v. 282, p. 41-48. 2001.

LEI, H.; GENG, D.; HE, J. A Continuum Model of Solidification and Inclusion Collisiongrowth in the Slab Continuous Casting Caster. **ISIJ International**. v. 49, n. 10, p.1575-1582. 2009.

LINGOTAMENTO contínuo. out. 2017. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Lingotamento\\_cont%C3%ADnuo](https://pt.wikipedia.org/wiki/Lingotamento_cont%C3%ADnuo)> Acesso em: 10 nov. 2017.

LIU et al., Mechanical stirring for highly efficient gas injection refining, in **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, p. 1896-1904. 2011.

LIU, Z. Y., LI, X. G., DU, C. W., LU, L. ZHANG, Y. R., CHENG, Y. F. Effect of inclusions on initiation of stress corrosion cracks in X70 pipeline steel in an acidic soil environment. **Corrosion Science**. v. 51, p. 895-900. 2009.

MANDAL, S. K. **Steel Metallurgy: Properties, Specifications and Applications**. New York: McGraw-Hill Education, 2015. Disponível em: <<http://accessengineeringlibrary.com/browse/steel-metallurgy-properties-specifications-and-applications/>> Acesso em: 7 ago. 2016.

MENDONÇA, A. F. G. **Avaliação do efeito da injeção de gás sobre a flotação de inclusões em um distribuidor de lingotamento contínuo**. 161 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

MILLS, K. C.; SU, Y.; FOX, A. B.; LI, Z.; THACKRAY, R. P.; TSAI, H. T. A Review of Slag Splashing. **ISIJ International**. v. 45, n. 5, p. 619-633. 2005.

MOON, S. C. **The Peritectic Phase Transition and Continuous Casting Practice**. 161 l. **Thesis**. (Degree doctor of philosophy) Faculty of Engineering and Information Sciences, University of Wollongong, Wollongong, 2015.

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.

MUAN, A., OSBORN, E.F. Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley, Reading, Mass., USA, 1965, p. 4.

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.

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.**, p. 38-47.

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.

NICHOLSON, A., GLADMAN, T. Non-metallic inclusions and developments in secondary steelmaking. **Ironmaking & Steelmaking.** v. 13, n. 2, p. 53-69. 1986.

NURMI, S.; LOUHENKILPI, S.; HOLAPPA, L. Thermodynamic Evaluation of Inclusions Formation and Behaviour in Steels during Casting and Solidification. **Steel Research International.** v. 80, n. 6, p. 436-440. 2006.

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

OLETTE, M. Aspects fondamentaux des processus de desoxydation et de calmage de l'acier. **Circulaire d'Informations Techniques (9)** 1973.

OVTCHINNIKOV, S.; KAZAKOV, S.; JANKE, D. Formation of oxide inclusions during deoxidation and solidification of high purity steels. **Ironmaking and Steelmaking**. v. 30 n. 6, p. 487-496. 2003.

PARK, J. H.; JUNG, I. H.; LEE, H.G. Dissolution behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO inclusions in the CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  slags: formation of ring-like structure of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  around MgO inclusions. **ISIJ Int.** v. 46, p. 1626-1634. 2006.

PARK, D. C.; JUNG, I. H.; RHEE, P. C. H.; LEE, H. G. Reoxidation of Al-Ti containing steels by CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO- $\text{SiO}_2$  slag. **ISIJ international**. v. 44, n. 10, p. 1669-1678. 2004.

PAUL, K. **Casting: Inclusion-Forming Reactions**. 19.ed. ASM Handbook, v. 15, p.190-211. 1992.

PHELAN, D.; REID, M.; DIPPENAAR, R. Kinetics of the Peritectic Phase Transformation: In-Situ Measurements and Phase Field Modeling. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 985-994. 2006.

PHELAN, D.; REID, M.; DIPPENAAR, R. Kinetics of the peritectic reaction in an Fe-C alloy. **Materials Science and Engineering**, v. A 477, p. 226-232. 2008.

PICKERING, F.B.; CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J. **Materials science and technology: a comprehensive treatment**. 7.ed. Wiley-VCH, dez. 1991. p. 222-279

PIRES, J.; GARCIA, A. Modification of oxide inclusions presente in aluminum-killed low carbono steel by addition of calcium. **REM: R. Esc. Minas**, Outro Preto, v. 3, n. 57, p. 183-189. 2004.

PISTORIUS, P.C.; PRESOLY, P.; TSHILOMBO, K.G.; Proc. of TMS **Annual Meeting and Exhibition**, San Antonio, TX, p. 373. 2006.

PRETORIUS, E.; OLTMAN, H.; CASH, T.; **AIST 2010 Conf. Proc, ISS**, Warrendale, PA, USA, p. 31. 2010.

RACHAPPA, K.; VINOD, R. R.; ANILKUMAR, S. The Effect of Mould Level Fluctuation in Continuous Casting of Slab. **Imperial Journal of Interdisciplinary Research**. v. 3, n. 1, p. 1823-1831. 2017.

RACKERS, K. G.; THOMAS, B. G. Clogging in Continuous Casting Nozzles. 78th Steelmaking Conference Proceedings, Nashville, TN, April 2, 1995, **Iron and Steel Society**, Warrendale, PA, v. 78, p. 723–734. 1995.

RADENOVIC, A.; MALINA, J.; SOFILIC, T. Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent. **Advances in Materials Science and Engineering**. v. 2013, Article ID 198240. 2013.

RAIBER, K.; HAMMERSCHMID, P.; JANKE, D. Experimental Studies on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion Removal from Steel Melts using ceramic filters. **ISIJ International**, v. 35, n. 4, p.380-388. 1995.

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**, v. 3, n. 2, p. 179-185. 2014.

REIS B. H.; et al.; Efficiency of Inclusion Absorption by Slags during Secondary Refining of Steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 7, p. 1584-1591. 2014.

REIS, B. H.; et al. Investigation of the ability of secondary refining slags to absorb inclusions during steel production. **19th IAS Steel Conference**, Rosário, 2013.

REN, Y.; ZHANG, L.; LI, S. Transient Evolution of Inclusions during Calcium Modification in Linepipe Steels. **ISIJ International**. v. 54, n. 12, p. 2772-2779. 2014.

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.

RIBEIRO, José Luis Duarte; CATEN, Carla Schwengber ten. **Projeto de experimentos. Porto Alegre: Série Monográfica Qualidade, 2014. p. 169**

RIZZO, E.M.S. **Introdução aos processos siderúrgicos: Capacitação técnica em processos siderúrgicos.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2005. p. 84-98.

RIZZO, E.M.S. **Introdução aos Processos de Refino Secundário dos Aços,** São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.18, 21-22, 25. 2006.

RIZZO, E.M.S. **Processo de fabricação de ferro-gusa em alto-forno: Capacitação técnica em processos siderúrgicos.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2009. p.8.

ROCHA, Vinicius Cardoso da. **VISCOSIDADE EFETIVA DE ESCÓRIAS E PARÂMETRO CINÉTICO DE AGITAÇÃO APLICADOS NA LIMPEZA INCLUSIONÁRIA DE AÇOS ESPECIAIS DURANTE DESGASEIFICAÇÃO A VÁCUO.** 113 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.

SANTOS, Rezende Gomes dos. **Transformações de fases em materiais metálicos.** Campinas: Editora da Unicamp, 2006. p.129.

SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reoxidation behavior of molten steel in tundish. **ISIJ International.** v. 40, n. 1, p. 40-47. 2000.

SCHAUWINHOLD, D.; et al., **Int. Conf. Secondary Met.,** Aachen, Germany, 1987, 3.

SCHRAMA, F.; BERG, B. Comparison of Kanbara reactor, magnesium mono-injection and lime – magnesium co-injection for hot metal desulphurization. **Millennium Steel.** India. p. 26-31. 2014.

SESHADRI et al, A study of desulfurization in a Kanbara reactor through physical and mathematical modelling and plant assessment, in **AISTech.**, 1, 2009

SHIBATA, H.; ARAI, Y.; SUZUKI, M.; EMI, T. Kinetics of Peritectic Reaction and Transformation in Fe-C Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31B, p. 981-991. 2000.

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. AUME, M. Kekkonen (editors), Coppre Moutain, Colorado, June 20-24, 2004.

SILVA, A. L. C. e; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. 2.ed. Sumaré: Eletrometal S.A. Metais Especiais. p. 348-349. 1988.

SILVA, C. A. *et al.* A kinetic model applied to on the molten pig iron desulfurization by injection of lime based powders. **ISIJ International**, v. 37, n. 1, p. 21-30, 1997. p. 37.21

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.

SLAG ATLAS, 2. ed. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

SLOMAN, H. A., EVANS, E. L. **JISI**. v. 169, p. 145-152. 1951.

STEFANESCU, D. M. Microstructure Evolution during the Solidification of steel. **ISIJ International**. v. 46, n. 6, p. 786-794. 2006.

STORY, S. R.; PICCONE, T. J.; FRUEHAN, R. J.; POTTER, M. Inclusion Analysis to Predict Casting Behavior. **Iron and Steel Technology**. p. 163-169. 2004.



SUZUKI, M.; YAMAGUCHI, R.; MURAKAMI, K.; NAKADA, M. Inclusion Particle Growth during Solidification of Stainless Steel. **ISIJ International**. v. 41, n. 3, p. 247-256. 2001.

TAIRA, S.; NAKASHIMA, K.; MORI, K. Kinetic behavior of dissolution of sintered alumina into CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags. **ISIJ Int**. v. 33, p.116-123. 1993.

TAMANHO amostral para proporção. Disponível em: <<https://saeb3.000webhostapp.com/help/TAProp.html>> Acesso em: 9 jan. 2018.

THE REACTION OF CARBON MONOXIDE IN ALUMINUM DEOXIDIZED MOLTEN STEEL. Scaninject VII – Proceedings, **International Conference on Refining Processes** – Part I, Lulea, Sweden, 1996, p. 148-160.

THOMAS, T. Calcium Clean Steel. Berlin, Germany; New York, USA: **Springer-Verlag**, 1986. p.141

TIADEN, J. Phase field simulations of the peritectic solidification of Fe-C. **Journal of Crystal Growth**, v. 198-199, p. 1275-1280. 1999.

TIPNIS, V. A.; Proc. of Int. Symp. on Sulfide Inclusions in Steel, **ASM**, New York 1974. p. 480-495.

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.

TRIPATHI, N., NZOTTA, M., SANDBERG, A., SICHEN, D. Effect of ladle age on formation of nonmetallic inclusions in ladle treatment. **Ironmaking and Steelmaking**, vol.31, n. 3, 2004. p. 235-240.

TURKDOGAN, E. T. Metallurgical Consequences of Calcium Retention in Liquid and Solid Steel. **Proceedings of the First International Calcium Treatment Symposium**. June 1988. p. 3-13.

VALDEZ, M.; PRAPAKORN, K.; SRIDHAR, S.; CRAMB, A. W. Dissolution of inclusions in steelmaking slags. In: **ISSTech 2003 conference proceedings**. 2003.

VALDEZ, M.; SHANNON, G. S.; SRIDHAR, S. The ability of slags to absorb solid oxide inclusions. **ISIJ Int.** v. 46 p. 450-457. 2006.

VALDEZ, Martin et al. Dissolution of alumina particles in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–MgO slags. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 29, n. 1, p. 47-52. 2002.

VERMA, N., PISTORIUS, P. C., FRUEHAN, R. J., POTTER, M. S., OLTMANN, H. G., & PRETORIUS, E. B. Calcium Modification of Spinel Inclusions in Aluminum-Killed Steel: Reaction Steps. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 43B, p. 830-840. 2012.

VERMA, N.; LIND, M.; PISTORIUS, P.C.; FRUEHAN, R.J.; POTTER, M. Modification of Spinel Inclusions by Calcium in Liquid Steel. **Iron and steel Technology**. p. 189. 2010.

VISSER, H. J.; BOOM, R.; BIGLARI, M. Simulation of the Ca-Treatment of Al-Killed Liquid Steel. **Revue de Métallurgie-CIT**, n. 4, p. 172-180. 2008.

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

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.

XU, G.; JIANG, Z.; LI, Y. Formation Mechanism of CaS Bearing Inclusions and the Rolling Deformation in Al-Killed, Low-Alloy Steel with Ca Treatment. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 47B, p. 2411-2420. 2016.

YANG, G.; WANG, X.; HUANG, F.; WANG, W.; YIN, Y. **Transient Inclusion Evolution during RH Degassing**. China, 2014.

YANG, W. *et al.* Population evolution of oxide inclusions in Ti-stabilized ultra-low carbon steels after deoxidation. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 22, n. 12, p. 1069-1077. 2015.

YANG, Y.; JONSSON, P. G.; ERSSON, M.; NAKAJIMA, K. Inclusion Behavior under a Swirl Flow in a submerged Entry Nozzle and Mold. **Steel Research**. v. 80, n. 4, p. 341-360. 2015.

YE, G.; JONSSON, P.; LUND, T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Inclusions. **ISIJ International**, v. 36, p. 105-108. 1996.

YI, K. W.; TSE, C.; PARK, J. H.; VALDEZ, M.; CRAMB, A. W.; SRIDHAR, S. Determination of dissolution time of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO inclusions in synthetic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO slags. **Scand J Metall**. v. 32, p. 177-187. 2003.

YUMING, G.; ZHONGBO, X.; HAITAO, W. Research on Inclusions in Al-killed Steel during LF Refining. **Iron Steel Vanadium Titanium**, n. 3, p. 14-18. 2007.

ZHANG, L. F.; THOMAS, B. G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37, n. 5, p. 733-761. 2006.

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.

ZHANG, T.; LIU, C.; MU, H.; LI, Y.; JIANG, M. Inclusion evolution after calcium addition in Alkilled steel with different sulphur content. **Ironmaking and Steelmaking**. 2017.

ZOU, J.; TSENG, A. A. Microscopic modeling of fundamental phase transformations in continuous casting of steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, n. 2, p. 457 - 467. 1992.