

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de**  
 **Materiais - PPGE3M**

**ESTUDO DE ESCÓRIA E INCLUSÕES DO AÇO DIN 38MnSiVS6**

**AYUMI YOSHIOKA**  
**Engenheira Metalúrgica**

**Dissertação para obtenção de título de**  
***Mestre em Engenharia, Modalidade Acadêmica, Área de Concentração em***  
***Tecnologia Mineral/Ambiental e Metalurgia Extrativa***

**Porto Alegre**  
**2016**

**AYUMI YOSHIOKA**

**ESTUDO DE ESCÓRIA E INCLUSÕES DO AÇO DIN 38MnSiVS6**

**Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Acadêmica, Área de Concentração em Tecnologia Mineral/Ambiental e Metalurgia Extrativa**

**Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt**

**Porto Alegre**

**2016**

### CIP - Catalogação na Publicação

Yoshioka, Ayumi  
ESTUDO DE ESCÓRIA E INCLUSÕES DO AÇO DIN 38MnSiVS6  
/ Ayumi Yoshioka. -- 2016.  
96 f.

Orientador: Wagner Viana Bielefeldt.

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, BR-RS, 2016.

1. Lingotabilidade. 2. Inclusões não-metálicas.  
3. ASPEX. I. Bielefeldt, Wagner Viana, orient. II.  
Título.

**AYUMI YOSHIOKA**

**ESTUDO DO AÇO, ESCÓRIA E INCLUSÕES NO DIN 38MnSiVS6**

**Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para obtenção de título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**

---

**Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt**

**Aprovado em \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_**

**BANCA EXAMINADORA:**

**Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela – UFRGS**

\_\_\_\_\_

**Dra. Claudia Regina Serantoni – Gerdau**

\_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Flávio Beneduce - Escola Politécnica da USP**

\_\_\_\_\_

Dedico esta Dissertação de Mestrado à família, aos amigos e a todos os colegas e professores que me apoiaram nesta etapa da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

Agradeço à Gerdau por incentivar esta capacitação.

Aos colegas da área de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação e da Aciaria pelo apoio e troca de ideias.

Aos colegas Paulo Carvalho Fernandes e Leila Teichmann pela colaboração na revisão deste trabalho.

Ao professor Dr. Antônio Cezar Faria Vilela, ao Eng. Msc. Vinicius Cardoso da Rocha e aos demais integrantes do Laboratório de Siderurgia da UFRGS pelos excelentes trabalhos em parceria com a Gerdau.

Ao professor orientador Dr. Wagner Viana Bielefeldt pelas valiosas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

Os componentes automotivos em geral devem atender a especificações rigorosas de propriedades mecânicas, requisitos de limpeza inclusionária, entre outros. Enxofre e alumínio são elementos adicionados ao banho líquido de aço que desempenham um papel importante na obtenção destas propriedades. Porém, eles que dificultam o processo de produção por lingotamento contínuo por favorecerem a formação de partículas sólidas de alto ponto de fusão, que podem causar a obstrução das válvulas de lingotamento e dificultar o processo de desenvolvimento de aços com alta limpeza inclusionária. O objetivo do presente trabalho foi estudar a composição química do aço DIN 38MnSiVS6, focando nos elementos químicos que afetam a formação e remoção de inclusões, assim como a composição química da escória e outros parâmetros da aciaria como a temperatura e a lingotabilidade do processo de produção em escala industrial. Neste estudo, foi avaliada a hipótese de melhoria da lingotabilidade e da limpeza do aço através da alteração da etapa de adição de enxofre e também da quantidade de adição de cálcio. Amostras de aço retiradas ao longo do processo foram analisadas através de microscopia ótica e eletrônica de varredura e também por ultrassom por imersão. Os dados de composição química foram sobrepostos a janelas de lingotabilidade e as características das escórias foram avaliadas por simulação termodinâmica. Foram avaliadas as correlações entre os resultados das diferentes técnicas de análise e com as referências de literatura. A hipótese de redução da quantidade de cálcio se mostrou satisfatória tanto para a melhoria da lingotabilidade quanto para a limpeza do aço. Porém, a alteração da etapa de adição de enxofre necessita de mais testes para comprovar sua eficiência. Dentre as técnicas empregadas, o uso do microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema automatizado de análise de inclusões (ASPEX) se mostrou como uma ferramenta vantajosa por fornecer uma ampla gama de informações que podem auxiliar no entendimento da lingotabilidade e da limpeza inclusionária do aço.

Palavras-chave: Lingotabilidade. Inclusões não-metálicas. ASPEX

## **ABSTRACT**

Automotive components in general must meet stringent specifications of mechanical properties, inclusionary cleanliness requirements, among others. Sulfur and aluminum are elements added to the liquid steel bath which play an important role in obtaining these properties, but which hinder the production process by continuous casting by favoring the formation of solid particles of high melting point, that can cause the nozzle clogging and hamper the development process of steels with high inclusionary cleanliness. The aim of the present work is to study the chemical composition of the DIN 38MnSiVS6 steel, focusing on the chemical elements that affect the formation and removal of inclusions, as well as the chemical composition of the slag and other parameters such as temperature and castability in an industrial scale production process. In this study, the hypothesis steel cleanliness improvement was evaluated by changing the stage of sulfur addition as well as the amount of calcium addition. Steel samples collected throughout the process were analyzed by optical and scanning electron microscopy, and by immersion ultrasound. The chemical composition data were superimposed on liquid windows and the slag characteristics were evaluated by thermodynamic simulation. The correlations between the results of the different analysis techniques and the literature references were evaluated. The hypothesis of reduction in the amount of calcium was satisfactory both for the improvement of the castability and for the cleanliness of the steel, but the change of the sulfur addition stage requires more tests to prove its efficiency. The scanning electron microscope coupled with an automated inclusion analysis system (ASPEX) has proved to be an advantageous tool to provide a wide range of information that can help in the understanding of the castability and cleanliness of steel.

Keywords: Castability. Non-metallic inclusions. ASPEX

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Energias livres de Gibbs de formação de sulfetos.....	18
Figura 2.	Diagrama de fases CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
Figura 3.	Limites de detecção em função do método de inspeção e volume .....	23
Figura 4.	Linhas de saturação de Ca-Al e CaS e janelas líquidas a (a) 1600°C (b) 1550°C (c) 1520°C .....	26
Figura 5.	Efeito do oxigênio total na janela líquida com (a) 100 ppm S e (b) 250 ppm S .....	26
Figura 6.	Janela de lingotabilidade de aço SAE 8620 (a) 0 ppm Mg (b) 2 ppm Mg	27
Figura 7.	Influência do teor de oxigênio total na janela de lingotabilidade de aço SAE 8620 a 1813 K – 2 ppm Mg.....	29
Figura 8.	Características de precipitação em função da temperatura: (a) tipo e percentual de inclusões e (b) Composição de (Mn,Ca)S e fração molar .....	30
Figura 9.	Sequência de modificação de inclusões com cálcio no aço SAE 8620 sem Mg .....	31
Figura 10.	Sequência de modificação de inclusões com cálcio no aço SAE 8620 com 2ppm Mg.....	31
Figura 11.	Ilustração de um distribuidor.....	32
Figura 12.	Diagrama pseudoternário CaO–MgO–SiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
Figura 13.	Ilustração dos tipos de inclusão .....	35
Figura 14.	Ilustração de classificação por quantidade e espessura.....	35
Figura 15.	Evolução das inclusões ao longo do refino secundário .....	37
Figura 16.	Cubo de roda .....	39
Figura 17.	Etapas da fabricação na Aciaria .....	40
Figura 18.	MEV/EDS - Aspex Explorer .....	48
Figura 19.	Sistemas CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO (CAM) e CaO-CaS-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CSA) da literatura .....	49
Figura 20.	Quantidade de nitrogênio no aço .....	52
Figura 21.	Quantidade de enxofre no aço.....	53
Figura 22.	Quantidade de alumínio no aço .....	54
Figura 23.	Quantidade de cálcio no aço .....	55
Figura 24.	Quantidade de oxigênio total no aço.....	56

Figura 25.	Temperaturas das corridas (°C).....	57
Figura 26.	Janelas de lingotabilidade do aço DIN 38MnSiVS6.....	58
Figura 27.	Sobreposição da corrida C1 na janela de lingotabilidade – S = 0,040 %. .....	59
Figura 28.	Sobreposição das corridas C2 e C3 na janela de lingotabilidade – S = 0,047 % .....	60
Figura 29.	Abertura dos tampões.....	61
Figura 30.	Sobreposição da escória VD2 em corte isotérmico do diagrama pseudoternário C-M-S-A .....	63
Figura 31.	Fração líquida da escória VD2 e variação da altura da haste tampão.	64
Figura 32.	Estimativa do tamanho máximo de inclusão .....	67
Figura 33.	Representação das inclusões da amostra VD3 nos diagramas combinados .....	69
Figura 34.	Fração em área ocupada pelas inclusões da amostra VD3.....	70
Figura 35.	Representação das inclusões da amostra DT2 nos diagramas combinados .....	71
Figura 36.	Fração em área ocupada pelas inclusões da amostra DT2.....	72
Figura 37.	Representação das inclusões da amostra BR nos diagramas combinados .....	73
Figura 38.	Fração em área ocupada pelas inclusões da amostra BR.....	74
Figura 39.	Evolução da fração em área ocupada por espinélios .....	75
Figura 40.	Abertura dos tampões x fração em área de CaS .....	75
Figura 41.	Evolução da fração em área ocupada por CaS .....	76
Figura 42.	Inclusão detectada no ultrassom por imersão.....	77
Figura 43.	Mapeamento de elementos químicos .....	77
Figura 44.	Suporte com as amostras e o padrão .....	85
Figura 45.	Tela de ajustes.....	85
Figura 46.	Medição das partículas .....	86
Figura 47.	Planilha de resultados.....	86
Figura 48.	Tela de registro por partícula analisada.....	87
Figura 49.	Imagem típica de partículas de pó ou sujeira na amostra.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição Química do aço DIN 38MnSiVS6. % em massa .....	40
Tabela 2.	Amostras e análises.....	43
Tabela 3.	Composição química média das amostras de aço (%) .....	51
Tabela 4.	Composição química do aço DIN EN 38MnSiVS6 utilizada para o cálculo de janela de lingotabilidade .....	58
Tabela 5.	Composição química de Al, Ca e S na amostra DT2.....	59
Tabela 6.	Composição química de escória das amostras FP (%) .....	61
Tabela 7.	Composição química de escória das amostras VD2 (%).....	61
Tabela 8.	Fração sólida, fração líquida e viscosidade efetiva a 1630 °C .....	63
Tabela 9.	Resultado de microinclusões da corrida C1.....	65
Tabela 10.	Resultado de microinclusões da corrida C2.....	65
Tabela 11.	Resultado de microinclusões da corrida C3.....	65
Tabela 12.	Severidade (mm/dm <sup>3</sup> ) .....	77
Tabela 13.	Classificação das inclusões – ASPEX .....	88
Tabela 14.	Classificação de inclusões .....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS ESIGLAS

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Cálcio-aluminato 12CaO.7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaC	Liga de carbeto de cálcio
CaFe	Liga de ferro-cálcio
CAM	Sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO
CaO	Óxido de cálcio
CaS	Sulfeto de cálcio
CaSi	Liga de cálcio-silício
C-M-S-A	Sistema CaO-MgO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CSA	Sistema CaO-CaS-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FEA	Forno elétrico a arco
FeO	Óxido de ferro
FeS	Sulfeto de ferro
FeSi	Liga de ferro-silício
FeSiMn	Liga de ferro-silício-manganês
FP	Forno-panela
ISO	INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION
MEV/EDS	Microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva
MgO	Óxido de magnésio
MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espinélio
MnO	Óxido de magnésio
Ototal	Oxigênio total
SAE	Society of Automotive Engineers
SiC	Liga de carbeto de silício
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silício
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VD/VOD	Estação de desgaseificação a vácuo

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	15
2.	REVISÃO DA LITERATURA .....	17
2.1	ORIGEM DAS INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS EM AÇOS .....	17
2.2	TRATAMENTO DE INCLUSÕES COM CÁLCIO .....	19
2.3	REMOÇÃO DE INCLUSÕES .....	20
2.4	INCLUSÕES, PROPRIEDADES E PROCESSAMENTO DOS AÇOS.....	21
2.5	MÉTODOS PARA AVALIAR A LIMPEZA DOS AÇOS .....	22
2.5.1	Composição química do aço.....	23
2.5.2	Composição química do aço e janelas de lingotabilidade.....	24
2.5.3	Composição química do aço e evolução das inclusões ao longo do processo.....	29
2.5.4	Obstrução da válvula submersa ( <i>clogging</i> ) .....	32
2.5.5	Composição química da escória .....	33
2.5.6	Microscopia Ótica – Métodos ASTM E 45 e ISO 4967.....	34
2.5.7	Microscopia Ótica – Método ASTM E2283 .....	36
2.5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	37
2.5.9	Inspeção por Ultrassom .....	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
3.1	AÇO DIN 38MnSiVS6 .....	39
3.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO .....	40
3.2.1	Estudos prévios.....	42
3.2.2	Corridas avaliadas .....	42
3.3	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E RESULTADOS AVALIADOS.....	44
3.3.1	Composição química do aço.....	44
3.3.2	Temperatura .....	45
3.3.3	Janelas de lingotabilidade.....	45
3.3.4	Lingotabilidade.....	46
3.3.5	Composição química da escória .....	46
3.3.6	Simulação termodinâmica das escórias.....	46
3.3.7	Análise de microinclusões por microscópio ótico .....	47
3.3.8	Análise de microinclusões por MEV/EDS (ASPEX) .....	47

3.3.9	Análise de macroinclusões em ultrassom .....	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA FINAL DAS AMOSTRAS DE AÇO.....	51
4.2	TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO .....	57
4.3	JANELAS DE LINGOTABILIDADE .....	58
4.4	LINGOTABILIDADE.....	60
4.5	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ESCÓRIA .....	61
4.6	AVALIAÇÃO DAS ESCÓRIAS EM RELAÇÃO AOS CÁLCULOS TERMODINÂMICOS .....	62
4.7	ANÁLISE DE MICROINCLUSÕES – ISO 4967 .....	65
4.8	ANÁLISE DE MICROINCLUSÕES – ASTM E2283.....	66
4.9	ANÁLISE DE MICROINCLUSÕES POR ANÁLISE AUTOMATIZADA MEV/EDS .....	68
4.10	FRAÇÃO EM ÁREA OCUPADA PELAS INCLUSÕES DE ESPINÉLIOS .....	74
4.11	ABERTURA DOS TAMPÕES E FRAÇÃO EM ÁREA OCUPADA PELAS INCLUSÕES DE SULFETO DE CÁLCIO.....	75
4.12	ENSAIO DE ULTRASSOM .....	76
5.	CONCLUSÕES .....	79
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE 1 .....	85
	APÊNDICE 2.....	88

## 1. INTRODUÇÃO

No processo de produção de aço, as ocorrências de inclusões não-metálicas podem ser minimizadas, mas em geral elas não são completamente eliminadas, pois isto pode agregar um alto custo ao processo produtivo. Por isso, o controle do nível de inclusões deve ser adequado para as necessidades específicas da rota de produção e da aplicação final da peça de aço.

Alguns tipos de aço demandam a adição de enxofre a fim de melhorar a usinabilidade, e alumínio para que se obtenha uma microestrutura homogênea. O primeiro deve formar inclusões de sulfetos de manganês, que favorecem a quebra dos cavacos durante a usinagem. Já o segundo, associado a teores adequados de nitrogênio, atua como controlador do crescimento de grão austenítico. Por outro lado, pelo ponto de vista de fabricação do aço em aciarias com processo de solidificação por lingotamento contínuo, a presença destes dois elementos é conhecida por provocar a formação de inclusões que podem levar à obstrução parcial ou total das válvulas de lingotamento, dando origem ao fenômeno conhecido como *clogging*. Em geral, a sequência de processo para aços contendo alumínio e enxofre é: desoxidação durante o vazamento de aço do forno elétrico a arco com o uso de ligas → refino secundário (forno-panela e desgaseificação a vácuo) → adição de fios de alumínio, cálcio-silício e enxofre → flotação das inclusões → lingotamento contínuo. Nesta sequência, a adição de alumínio pode provocar a formação de alumina sólida ( $Al_2O_3$ ), que deve ser transformada, através da reação com o cálcio-silício, em inclusões líquidas complexas de cálcio-aluminatos ( $xCaO-yAl_2O_3$ ), para que flitem e sejam capturadas pela escória. Nesta mesma etapa, a formação de sulfeto de cálcio (CaS) deve ser controlada após a adição de enxofre, por se tratar de um tipo de inclusão igualmente conhecido por provocar *clogging*.

O objetivo do presente trabalho foi estudar o processo de produção, em escala industrial, e analisar as amostras do aço DIN 38MnSiVS6 para aplicação automotiva de cubo de roda. A motivação deste estudo foi avaliar a hipótese de melhoria da lingotabilidade e da limpeza do aço através de duas modificações:

Alteração da etapa de adição de enxofre, usualmente realizada após a desgaseificação a vácuo, passando para o início do refino secundário;

Redução da quantidade de fio de cálcio-silício após a desgaseificação a vácuo.

Outra motivação deste estudo foi compilar os métodos diretos e indiretos de avaliação de limpeza inclusionária do processo e do produto. Parte destes métodos estão disponíveis na empresa, sendo que alguns são de fácil acesso e de resposta rápida. Outra parte dos métodos são estudos desenvolvidos em parceria com o Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, os quais resultaram em relatórios técnicos, tais como de janelas de lingotabilidade e estudos de escórias de vários tipos de aço, que estão disponíveis para consulta para os engenheiros da empresa. As três corridas testadas neste estudo foram caracterizadas através dos seguintes métodos:

- Composição química do aço e temperatura de processamento;

- Posicionamento das corridas nas janelas de lingotabilidade obtidas por cálculos termodinâmicos;

- Lingotabilidade das corridas;

- Composição química da escória, simulação termodinâmica para avaliação das escórias e correlação entre a fração líquida e a abertura dos tampões;

- Análise de microinclusões em microscópio ótico, pelo método ISO 4967, ASTM E2283 e em microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema automatizado de análise de inclusões (ASPEX);

- Correlação dos tipos e fração em área das inclusões com a lingotabilidade;

- Análise de macroinclusões em equipamento de ultrassom por imersão.

No capítulo 2 serão abordadas desde as origens e características de formação, modificação e remoção das inclusões não-metálicas em aços com alto enxofre e alto alumínio, até a descrição dos principais métodos de avaliação das inclusões. No capítulo 3 serão apresentados alguns dados do aço DIN 38MnSiVS6, a descrição do processo de produção na aciaria, as corridas testadas, os equipamentos utilizados e os resultados avaliados. No capítulo 4 serão apresentados os resultados detalhados de cada ensaio e as correlações entre os resultados das diferentes técnicas de análise com as referências de literatura.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura serão abordadas desde as origens e características de formação, modificação e remoção das inclusões não-metálicas em aços com alto enxofre e alto alumínio, até a descrição dos principais métodos de avaliação das inclusões.

### 2.1 ORIGEM DAS INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS EM AÇOS

As inclusões não-metálicas podem surgir de várias fontes durante o processo de produção do aço, tais como reações de desoxidação, suspensão de partículas insolúveis, erosão de refratários, etc. (ZHANG; THOMAS, 2003). Elas possuem características não-metálicas e em geral, são consideradas como impurezas e por isso definem o grau de pureza ou limpeza dos aços (ABRAHAM; BODNAR; RAINES, 2013, 2014).

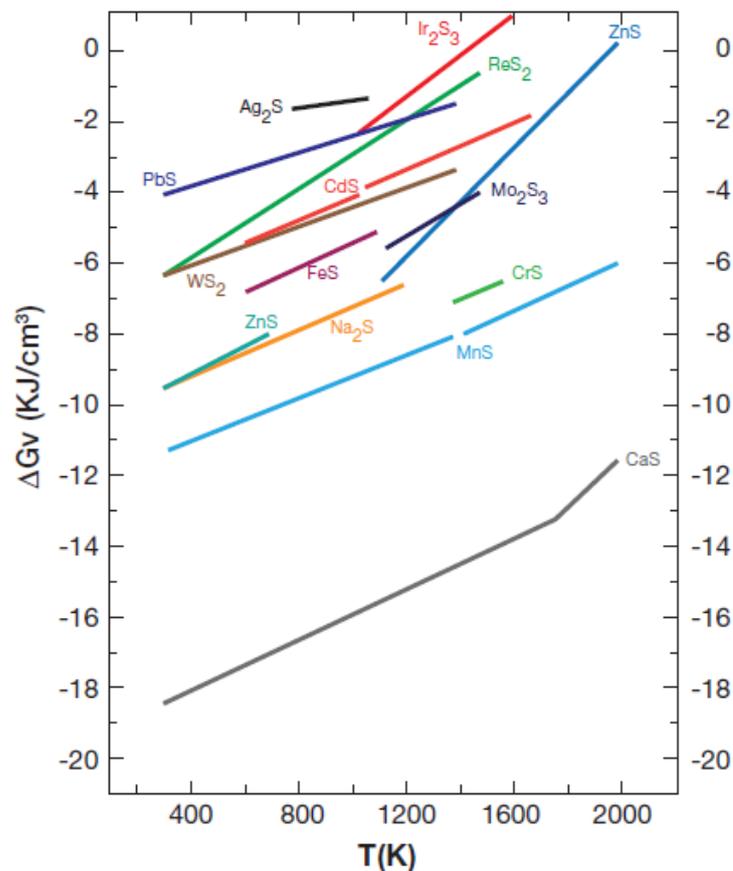
Segundo Abraham, Bodnar e Raines (2013, 2014), as inclusões podem ser classificadas em exógenas e endógenas. As primeiras são originadas de fontes externas, tais como escórias da panela e/ou do distribuidor, refratários e outros produtos de reoxidação. O controle destas inclusões exógenas pode ser feito através de procedimentos corretos de processamento. Já as inclusões endógenas resultam de reações que ocorrem no banho líquido e por isso a ocorrência destes tipos de inclusões pode ser minimizada, mas não completamente eliminada. As inclusões de todos os tipos podem ser prejudiciais para a maioria das aplicações de aço, dependendo da morfologia, tamanho e distribuição das partículas. A remoção total das inclusões pode agregar um alto custo ao processo produtivo e por isso o controle do nível de inclusões, assim como o tamanho e a distribuição devem ser adequadas para as necessidades específicas da aplicação final da peça de aço. Os tipos mais comuns são as inclusões de óxidos e sulfetos e suas origens são descritas a seguir, de acordo com Abraham, Bodnar e Raines (2013, 2014).

O oxigênio é um gás empregado na etapa de fusão para reagir com gás natural e carbono para fornecer energia química. Entretanto, uma quantidade significativa permanece dissolvida e esta deve ser removida durante a etapa de refino redutor devido aos efeitos deletérios na integridade estrutural dos produtos finais.

Desoxidantes fortes como alumínio e o silício são utilizados para remover o oxigênio dissolvido através da formação de óxidos.

O ferro-gusa é um dos que mais contribui para a presença de enxofre no aço, mas este também pode ser introduzido através de outras matérias primas, tais como coque, gás natural, óleo, materiais reciclados, minério e sucata (arame de pneu). Uma vez dissolvido no aço líquido, o enxofre reage com vários elementos dissolvidos, formando sulfetos, que podem afetar a integridade estrutural dependendo do tipo de sulfeto. Por exemplo, o sulfeto de ferro (FeS) é um dos mais deletérios, pois durante o reaquecimento do aço, pode reduzir a ductilidade a quente devido à formação de FeS com baixo ponto de fusão eutético. A figura 1 ilustra as energias livres de Gibbs de formação de diferentes tipos de sulfeto.

Figura 1. Energias livres de Gibbs de formação de sulfetos



Fonte: ABRAHAM, 2014

Esta figura serve de guia para a seleção dos elementos de liga para suprimir a formação de certos tipos de sulfetos. Observa-se que o CaS é o mais estável dos sulfetos.

## 2.2 TRATAMENTO DE INCLUSÕES COM CÁLCIO

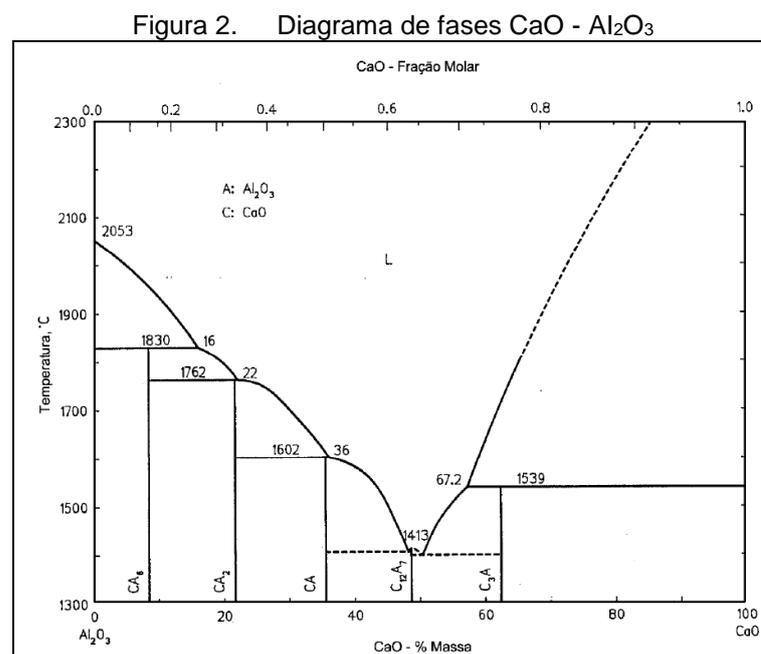
Abraham, Bodnar e Raines (2013, 2014), descreveram que, de modo geral, para minimizar o impacto negativo nas propriedades finais dos materiais, deseja-se que as inclusões sejam muito pequenas e finamente dispersas na matriz metálica. Para tanto, foram desenvolvidas técnicas de modificação das inclusões, sendo a injeção de cálcio uma prática comum nas etapas finais do refino secundário, e que tem os seguintes objetivos:

Conversão de alumina e sílica para cálcio-aluminatos e cálcio-silicatos, que são inclusões globulares pelo efeito de tensão interfacial.

A formação de cálcio-aluminatos, que suprime a formação de MnS durante a solidificação, modificando a composição e o modo de precipitação do sulfeto.

O cálcio geralmente é adicionado na forma de pó ou arame tubular (fio) recheado com ligas de CaSi, CaFe, CaC, etc. A quantidade a ser adicionada depende da quantidade de alumina e dos níveis de oxigênio e enxofre presentes no aço líquido. Uma quantidade suficiente de cálcio deve ser adicionada para que ocorra a reação da alumina, formando cálcio-aluminatos, líquidos na temperatura de trabalho.

Na tese de Bielefeldt (2009), há um capítulo dedicado à revisão da literatura sobre o tratamento das inclusões com cálcio. A figura 2 apresenta o diagrama pseudo binário de fases CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Considerando que a temperatura de trabalho na aciaria seja de 1600 °C, o  $C_{12}A_7$ , a figura 2 mostra que este é o único dos cálcio-aluminatos que se apresenta totalmente líquido, tendo uma temperatura de fusão de 1413 °C. Nesta figura, verifica-se que à medida que o teor de CaO aumenta, a alumina pura passa a formar compostos de cálcio-aluminatos cada vez mais ricos em cal, sendo que com 35 % de CaO, começam a ser formadas inclusões com fase líquida.

Outros aspectos relacionados ao tratamento de inclusões com cálcio serão abordados no item 2.5.2 (Composição química do aço e janelas de lingotabilidade).

### 2.3 REMOÇÃO DE INCLUSÕES

A remoção de inclusões do aço líquido para a escória envolve várias etapas, sendo que sua eficiência pode variar de acordo com a temperatura, a composição química da escória e das inclusões, a morfologia e a intensidade de agitação do banho líquido, entre outros, conforme detalhado nos artigos de Abraham, Bodnar e Raines (2013, 2014). Em resumo, estas etapas são:

Transporte da inclusão para uma interface.

Separação da inclusão para uma interface.

Remoção da inclusão da interface.

Abraham, Bodnar e Raines (2013, 2014), relataram que, embora seja amplamente aceito que o transporte de inclusões para a interface seja a etapa determinante, entende-se que cada uma das três etapas pode desempenhar um papel significativo dependendo da temperatura, da composição química de escória, da composição química e morfologia das inclusões, e intensidade de agitação do banho. Os estudos iniciais de remoção de inclusões foram focados na flotação de partículas esféricas rígidas, onde a lei de Stoke se aplica. A força motriz para a aglomeração de pequenas partículas esféricas é maior do que as forças de turbulência do aço líquido e, por isso, os aglomerados de partículas flutam para a superfície. Uma vez que a lei de Stoke descreve o mecanismo de flotação de inclusão, pode-se dizer que esta lei lida apenas com o aspecto do transporte de inclusões para uma interface. O transporte de uma inclusão da interface metal / escória para a fase de escória é função da temperatura, da composição química da escória e da inclusão, e da tensão superficial entre a inclusão e o aço líquido. A velocidade de separação dos produtos de desoxidação de banhos sem agitação cresce com o aumento das

tensões superficiais das partículas. O transporte de uma inclusão afastada da interface é uma função da composição química da escória, da solubilidade da inclusão na escória, da capacidade de absorção da inclusão pela escória e da temperatura da escória. Assim, é importante que seja utilizada uma escória apropriada para que ocorra a rápida separação das inclusões da interface e sua dissolução na escória. Além disso, para a remoção de inclusões grandes, é importante adequar o tempo de refino e a homogeneização do banho.

Em geral, durante a toda a etapa de refino secundário, no fundo da panela há uma conexão com uma tubulação de gás inerte de argônio ou nitrogênio, para promover uma agitação do banho de aço líquido, que auxilia na homogeneização da temperatura, na reação dos gases presentes para formar inclusões, e na flotação das mais grosseiras para a escória. Mandal (2015) destacou que na fase de degaseificação a vácuo, estas reações são potencializadas para aumentar a limpeza do aço, através da purga com gás inerte para flotação e remoção pela escória, resultando em um aço com a maioria das inclusões na faixa de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , que é aceitável para grande parte das aplicações. Estas etapas devem ser cuidadosamente planejadas para balancear os requisitos de limpeza exigidos e o tempo e o custo destas operações, uma vez que a remoção total das impurezas pode tornar o processo economicamente oneroso.

## 2.4 INCLUSÕES, PROPRIEDADES E PROCESSAMENTO DOS AÇOS

Mandal (2015) afirmou que microinclusões menores de 1  $\mu\text{m}$  são consideradas inofensivas para a maioria das aplicações, sendo que as mais prejudiciais são aquelas maiores do que 20  $\mu\text{m}$ . Na maioria das vezes, inclusões de óxidos estão presentes na forma de inclusões duras e de formato irregular, que podem atuar como concentradores de tensão na interface inclusão-matriz, e assim iniciar um processo de ruptura do material, em peças que atuam sob esforços estáticos ou dinâmicos de fadiga. Este efeito é mais pronunciado quando as inclusões de óxidos são grandes e de formato angular, do que as pequenas e globulares. Os efeitos das inclusões nas propriedades do aço dependem da forma, tamanho e distribuição, de acordo com sua dureza e deformabilidade. Inclusões de alumina e silicato são mais prejudiciais do que os sulfetos de manganês. Estas, por sua vez, devido à sua natureza deformável e perfil alongado, podem causar

anisotropia nas propriedades mecânicas e de fadiga e assim afetar as propriedades mecânicas na seção transversal.

Entretanto, alguns tipos de aço requerem não apenas altas propriedades mecânicas como também excelente usinabilidade. Para tanto, enxofre em teores de 0,040 a 0,100 % são adicionados para promover a usinabilidade melhorada (GUO, 2016).

A usinagem é uma tecnologia comum para peças de engenharia, e é afetada pela presença de inclusões duras, tamanho de grão refinado e matriz dura. Se o aço é muito macio ou os grãos são muito refinados, podem se formar cavacos longos e contínuos na ponta da ferramenta de usinagem, que podem levar a um desgaste excessivo da ferramenta. Os materiais com processo de usinagem podem ser testados por dureza, resistência mecânica, tamanho de grão e conteúdo de inclusões, ou por um ensaio especial conhecido como ensaio de usinabilidade, que avalia a capacidade de um material de ser usinado. Esta capacidade pode ser quantificada por um índice que leva em conta o desgaste e a vida útil da ferramenta de usinagem, controle do tamanho de cavaco e/ou acabamento superficial, que são afetadas por uma série de variáveis relacionadas aos parâmetros do equipamento de usinagem e da microestrutura da peça (MANDAL, 2015).

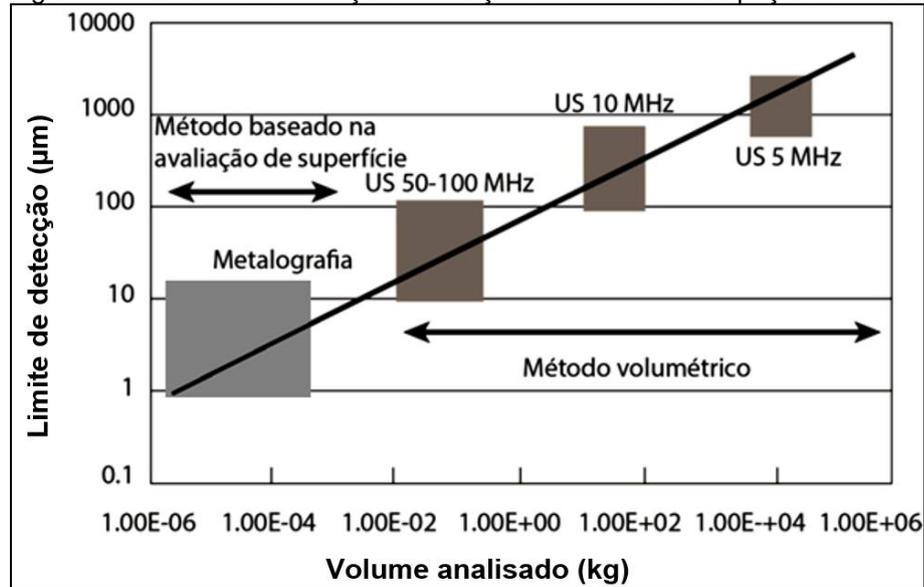
## 2.5 MÉTODOS PARA AVALIAR A LIMPEZA DOS AÇOS

Neste capítulo serão descritas as técnicas empregadas neste estudo para avaliação da limpeza inclusionária do aço.

De acordo com Zhang (2003), o estudo e o controle da limpeza dos aços devem ser realizados a partir de métodos confiáveis. A quantidade, a distribuição por tamanho, a morfologia e a composição das inclusões devem ser avaliadas em todos os estágios da fabricação a fim de acompanhar a eficiência dos tratamentos de modificação e eliminação das inclusões.

A figura 3 apresenta os limites de detecção em função do método de inspeção empregado e o volume de material analisado. Os métodos volumétricos são representados pelos ensaios de ultrassom e os métodos superficiais abrangem as avaliações por microscópio óptico e eletrônico, (HÉNAULT, 2007).

Figura 3. Limites de detecção em função do método de inspeção e volume



Fonte: Adaptado de HÉNAULT, 2007

A figura 3 mostra que nos métodos de inspeção por ultrassom de frequências baixas (5 MHz), é possível inspecionar toneladas de aço, mas somente são detectados defeitos grandes (milimétricos). Já nos métodos de avaliação de superfícies, o volume analisado é de algumas gramas de aço, porém com uma detectabilidade de defeitos muito pequenos (micrométricos).

Vários autores recomendam que, sempre que possível, seja utilizada uma combinação das técnicas de caracterização de inclusões (ATKINSON; SHI, 2003; BARTOSIAKI et al, 2015; ZHANG; THOMAS, 2003). Assim, de acordo com as particularidades e objetivos de cada estudo, são apresentadas diferentes formas de análise dos dados (BIELEFELDT, 2005, 2009; SILVA JÚNIOR, 2009; KAUSHIK et al, 2015).

### 2.5.1 Composição química do aço

O teor de nitrogênio fornece informações sobre a interação do banho líquido com o ar atmosférico durante as operações de transferência. Isto pode ocorrer devido à rápida absorção do ar por causa do alto nível de desoxidação apresentado pelo aço nas etapas finais de sua fabricação (YANG, 2015; ZHANG, 2003).

O oxigênio total do aço é a soma do oxigênio ativo ou livre (dissolvido) e o combinado na forma de pequenas inclusões de óxidos, menores de 50 µm (YANG, 2015; ZHANG, 2003). A primeira forma pode ser medida no aço líquido através de

sensores como o *Celox* e depende basicamente do equilíbrio termodinâmico com os agentes oxidantes do banho. A medição de oxigênio total é realizada em amostras sólidas de aço, que são aquecidas em um cadinho de grafita, e o oxigênio liberado se combina com o carbono do cadinho, gerando monóxido de carbono. Os gases da amostra passam pelo óxido de cobre de terra rara aquecido, que converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono. Os gases da amostra passam então pela célula de infravermelho, que detecta o oxigênio como dióxido de carbono (SILVA JÚNIOR, 2009). O resultado da análise de oxigênio total é um bom indicativo da presença de óxidos, mas não fornece informações sobre a distribuição de tamanho, morfologia e composição das inclusões presentes nas amostras (ATKINSON, 2003; CICUTTI, 2016). Ao longo do processamento no forno-panela, o teor de oxigênio total tende a diminuir devido à flotação e captura das inclusões pela escória, podendo aumentar imediatamente após a etapa de tratamento com cálcio devido à turbulência que ocorre durante a adição. Yang (2015) relatou que aproximadamente 15 minutos após a adição de cálcio, observa-se um aumento de tamanho das inclusões devido ao coalescimento e após isso, uma nova redução da quantidade das mesmas devido à flotação e captura das inclusões pela escória. Um pequeno aumento do teor de oxigênio total também pode ser observado após a transferência do aço da panela e preenchimento do distribuidor, devido à reoxidação através do contato com o ar atmosférico (YANG, 2015; ZHANG, 2003) ou com a nova escória do distribuidor.

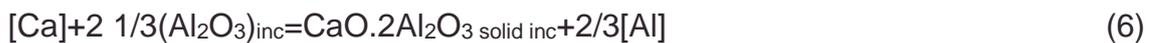
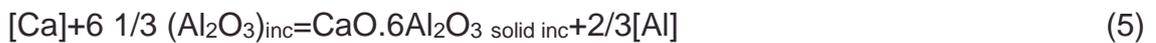
### 2.5.2 Composição química do aço e janelas de lingotabilidade

Em aços acalmados ao alumínio e com teores de enxofre acima de 0,015 % (aços com usinabilidade melhorada), é importante que haja um entendimento da composição química (Al, S, O e Ca) que favoreça a formação de inclusões líquidas nas temperaturas de refino e de lingotamento contínuo, que podem coalescer e flotar para a escória, evitando assim a obstrução das válvulas submersas causadas pelo depósito de inclusões sólidas nas paredes internas das mesmas. Simulações termodinâmicas permitem identificar a 'janela de lingotabilidade' ideal, no qual as inclusões são completamente ou parcialmente líquidas. Se o tratamento com cálcio for insuficiente, não se formarão cálcio-aluminatos de baixo ponto de fusão. Em contrapartida, se a adição de cálcio for excessiva, serão formadas inclusões sólidas

de CaS na temperatura de lingotamento, que são igualmente indesejáveis no processo de lingotamento contínuo.

Holappa (2003) apresentou um estudo de formação e transformação de inclusões sólidas e líquidas contendo componentes de óxidos e sulfetos através de cálculos termodinâmicos utilizando o programa *Chemsage*. Foi aplicado um modelo de escórias para calcular o equilíbrio entre inclusões de óxidos e sulfetos no aço, em uma ampla gama de temperaturas para estudar a formação das espécies no aço líquido correspondentes às etapas de refino secundário e lingotamento. Além disso, os cálculos levaram em consideração as variações dos teores de cálcio, alumínio, enxofre e oxigênio total. Os principais componentes nos cálcio-aluminatos líquidos foram CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com SiO<sub>2</sub> e CaS.

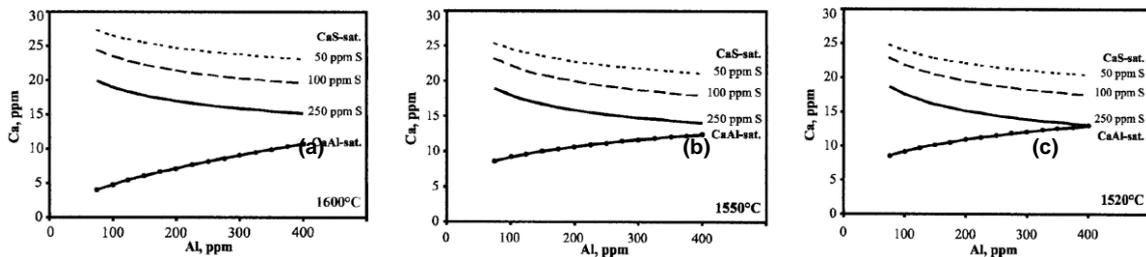
As Reações (1) a (10) representam as principais reações que governam a formação e transformação das inclusões, considerando um sistema simplificado contendo alumínio, cálcio, oxigênio e enxofre:



Nestas reações, os colchetes, [ ], indicam os elementos dissolvidos no aço líquido, os parênteses, ( ), indicam um componente dissolvido na escória e ( )<sub>inc</sub> indicam fases sólidas saturadas. As reações (1) a (4) descrevem as reações de desoxidação e dessulfuração com cálcio e alumínio. As reações (5) a (7) representam a modificação de inclusões de alumina com cálcio formando cálcio-aluminatos sólidos. A reação (8) é a de transformação de uma forma geral. Quando a reação ocorre através da reação (7), aluminatos líquidos são formados. As reações (9) e (10) representam as interações entre o enxofre, o aço e as inclusões, assim como a precipitação e dissolução de sulfetos.

Holappa (2003), aplicou os cálculos termodinâmicos em um aço com 0,35 % C; 0,25 % Si; e 0,50 % Mn. Inicialmente foi considerado um teor constante de 200 ppm de oxigênio total, e os limites da região líquida foram calculados a 1600, 1550 e 1520 °C, através da delimitação das linhas de saturação de cálcio-aluminatos ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CaS (figura 4).

Figura 4. Linhas de saturação de Ca-Al e CaS e janelas líquidas a (a) 1600°C (b) 1550°C (c) 1520°C

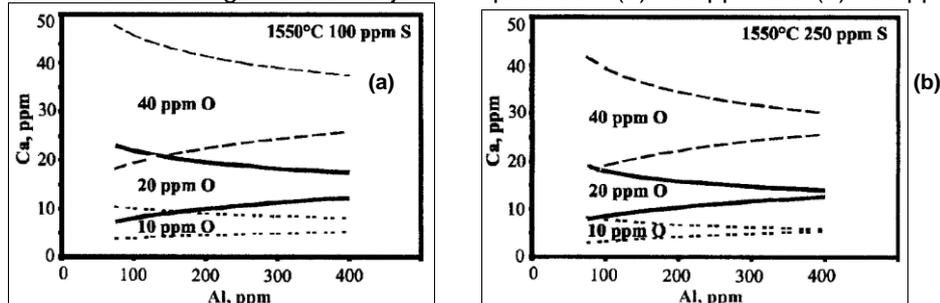


Fonte: HOLAPPA, 2003

A figura 4 mostra que à medida que o teor de enxofre aumenta, a estabilidade do CaS também aumenta e, assim, a área líquida contrai. Por outro lado, o teor de enxofre tem um efeito marginal na formação de cálcio-aluminatos e por isso a figura foi construída com apenas uma linha de saturação (CaAl-sat). Além disso, é possível verificar que a janela líquida é maior para a temperatura de 1600 °C.

Outro efeito estudado por Holappa (2003) foi o do teor de oxigênio total, que é uma das medidas de limpeza do aço. Por exemplo, em aços para aplicação em rolamentos e em outros de alta pureza, se atingem valores de no máximo 10 ppm. O teor de oxigênio total influencia na quantidade de cálcio necessária para a conversão de inclusões de alumina em cálcio-aluminatos. Na Figura 5 são mostradas as janelas para teores de oxigênio total de 10, 20 e 40 ppm combinados com teores de enxofre de 100 e 250 ppm.

Figura 5. Efeito do oxigênio total na janela líquida com (a) 100 ppm S e (b) 250 ppm S

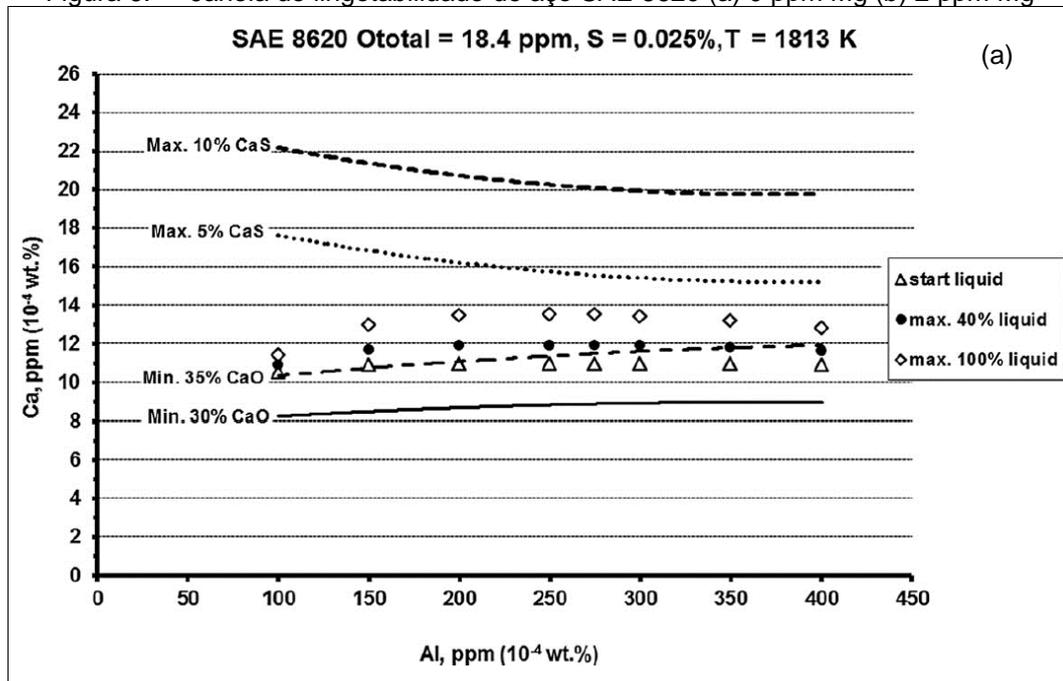


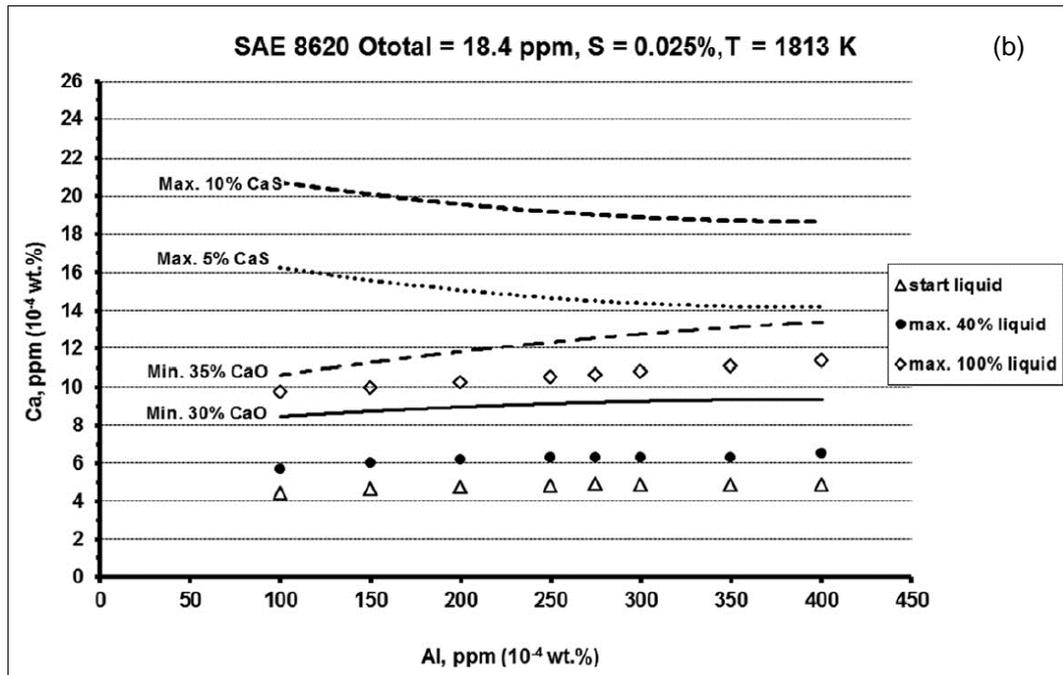
Fonte: HOLAPPA, 2003

Na figura 5, verifica-se que para baixos teores de oxigênio total, se obtém uma janela líquida com uma quantidade pequena de cálcio e a janela é estreita. À medida que o teor de oxigênio total aumenta, os teores de cálcio aumentam e a janela se torna mais larga. Quanto ao efeito do enxofre, observa-se que em altos teores, a linha de saturação é deslocada para baixo, estreitando a janela.

Bielefeldt e Vilela (2015) apresentaram um estudo similar de cálculos termodinâmicos realizados em um aço SAE 8620, na temperatura de 1813K (1540°C), utilizando o programa *FactSage* 6.4. As figuras 6a e 6b apresentam as composições de Al, S, O e Ca e as inclusões não-metálicas formadas na temperatura de lingotamento. Foram calculadas duas linhas de saturação de cálcio-aluminatos, considerando mínimo de 30 e 35 % de CaO nas inclusões, e duas linhas de saturação de sulfeto de cálcio, considerando a precipitação de CaS sólido com no máximo 5 e 10 % CaS. Estas figuras também mostram o início da formação de cálcio-aluminatos líquidos (triângulo), 40 % de inclusões líquidas (círculo) e 100 % de inclusões líquidas (losango).

Figura 6. Janela de lingotabilidade de aço SAE 8620 (a) 0 ppm Mg (b) 2 ppm Mg

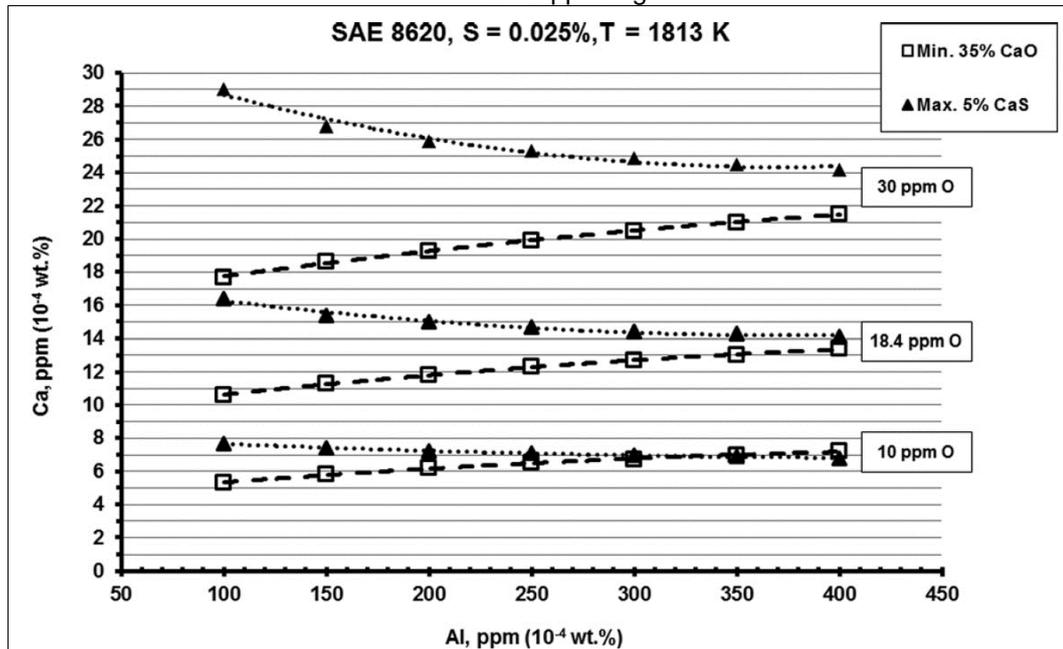




Na figura 6a, observa-se que o início da formação das inclusões de cálcio-aluminatos líquidos praticamente coincide com a curva de 35 % CaO, quando começam a ser formadas inclusões com fase líquida, conforme mencionado no item 2.2. Considerando um teor de 275 ppm de Al, 100 % das inclusões são líquidas com 13,5 ppm de Ca. Acima deste ponto, inicia-se a formação de CaS sólido. Na Figura 6b, calculada com a mesma composição química anterior, porém com 2 ppm de magnésio, observa-se que o início da formação das inclusões de cálcio-aluminatos líquidos está bem abaixo da curva de 30 % de CaO. Neste caso, para um teor de 275 ppm de Al, 100 % das inclusões são líquidas com 10,6 ppm de Ca, que é 2,9 ppm inferior ao do caso anterior, sem magnésio. Assim, os autores demonstraram que o magnésio aumenta a extensão da fase líquida.

Neste mesmo estudo, Bielefeldt e Vilela (2015) estudaram a influência do teor de oxigênio total na janela de lingotabilidade de aço SAE 8620 a 1813K e 2ppm de Mg (figura 7). A simulação termodinâmica considerou teores de 250 ppm de enxofre e oxigênio total de 10, 18,4 e 30 ppm.

Figura 7. Influência do teor de oxigênio total na janela de lingotabilidade de aço SAE 8620 a 1813 K – 2 ppm Mg



Fonte: BIELEFELDT, 2015

Na figura 7, observa-se que em baixos teores de oxigênio total, a janela líquida é estreita e é obtida com uma pequena quantidade de cálcio. Ao aumentar o teor de oxigênio total, é necessária uma quantidade de cálcio maior e a janela tem uma abertura maior.

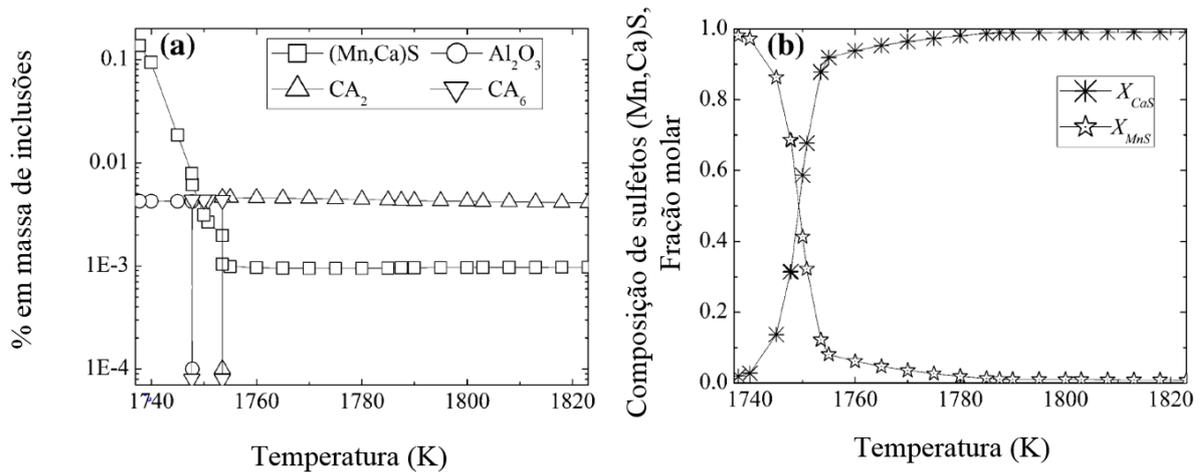
Assim, os dois estudos demonstraram que a combinação de altos teores de enxofre com baixos teores de oxigênio total restringe a janela de lingotabilidade, podendo ocasionar problemas de lingotabilidade. Por isso, as adições de cálcio devem ser feitas levando em consideração o teor de oxigênio total, que deve ser ajustado com precisão. Deste modo, o processo de refino secundário, as práticas de desoxidação, a remoção de inclusões, a evolução da temperatura e as ocorrências de reoxidação em diferentes estágios devem ter um controle rigoroso.

### 2.5.3 Composição química do aço e evolução das inclusões ao longo do processo

Guo (2014) investigou sobre as variações nas quantidades de sulfetos de manganês e de cálcio precipitados ao longo da solidificação do aço, à medida que a temperatura diminui, através do modelo de resfriamento em equilíbrio calculado no programa *FactSage 6.3*. Ao final da solidificação, as inclusões enriquecidas com sulfetos de manganês foram as mais abundantes do que qualquer outro tipo de

inclusão. A figura 8 apresenta as quantidades de inclusões precipitadas e as composições dos sulfetos para um aço com 0,16 %C, 0,16 % Si, 1,24 % Mn, 0,060 % S, 0,0020 % Otot, 0,025 % Al e 0,0012 % Ca.

Figura 8. Características de precipitação em função da temperatura: (a) tipo e percentual de inclusões e (b) Composição de (Mn,Ca)S e fração molar

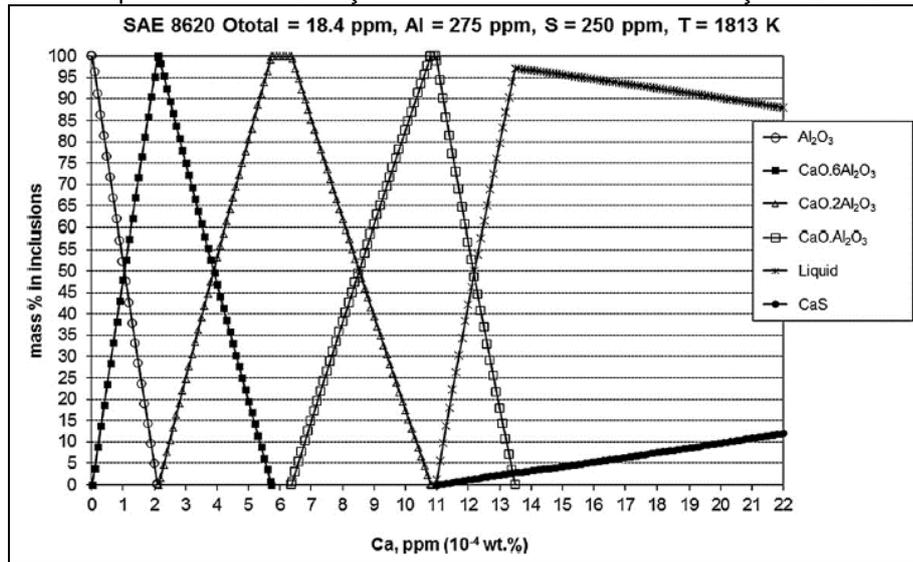


Fonte: Adaptado de GUO, 2016

A figura 8b mostra que muitas inclusões do tipo  $X_{CaS}$  precipitam na temperatura de lingotamento de 1800 K (1527 °C). Portanto, era esperado que ocorresse a obstrução das válvulas submersas porque as inclusões ricas em sulfetos de cálcio têm alto ponto de fusão. Através deste estudo teórico, concluiu-se que é difícil de controlar simultaneamente a morfologia dos sulfetos e melhorar a lingotabilidade em aços resulfurados tratados com cálcio.

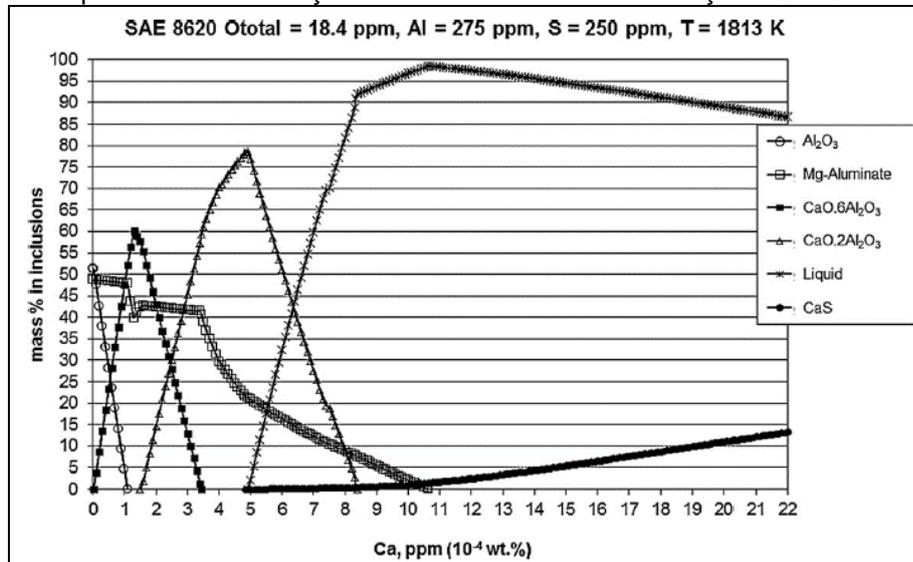
Bielefeldt e Vilela (2015) propuseram dois modelos de tratamento inclusões de alumina com cálcio no aço SAE 8620, sendo uma sem Mg e outra com 2 ppm de Mg. Os cálculos termodinâmicos realizados no programa *FactSage 6.4* mostraram os percentuais formados de inclusões de óxidos e CaS, considerando os valores de oxigênio total de 18,4 ppm, alumínio de 275 ppm e enxofre de 250 ppm a uma temperatura de 1813K (figuras 9 e 10).

Figura 9. Sequência de modificação de inclusões com cálcio no aço SAE 8620 sem Mg



No primeiro modelo, sem Mg (figura 9), a sequência de modificação obtida pelo programa foi:  $Al_2O_3 \rightarrow CaO.6Al_2O_3 \rightarrow CaO.2Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3 \rightarrow$  Óxidos líquidos  $\rightarrow CaS$ .

Figura 10. Sequência de modificação de inclusões com cálcio no aço SAE 8620 com 2ppm Mg

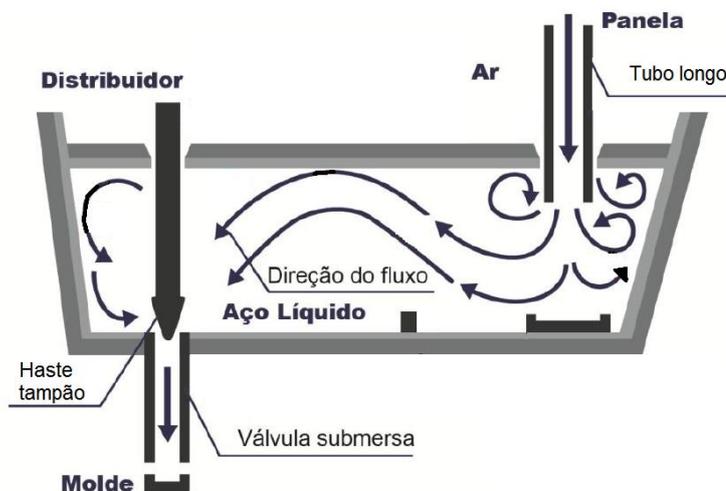


Já no segundo modelo (figura 10), a sequência foi:  $Al_2O_3 \rightarrow$  Espinélio  $\rightarrow CaO.6Al_2O_3$  (CA6)  $\rightarrow CaO.2Al_2O_3$  (CA2)  $\rightarrow$  Óxidos líquidos  $\rightarrow CaS$ . As principais diferenças do modelo com Mg em relação ao modelo sem Mg é a ausência de  $CaO.Al_2O_3$  e a formação de espinélio mesmo com baixos teores de cálcio.

#### 2.5.4 Obstrução da válvula submersa (*clogging*)

A obstrução da válvula submersa, também conhecida como *clogging* ou lingotabilidade, se caracteriza pelo acúmulo de óxidos ou sulfetos sólidos na superfície interna da válvula submersa de material refratário. Em geral, este problema está associado a uma baixa temperatura de processamento do aço, que diminui a solubilidade do oxigênio e do enxofre no aço. As inclusões sólidas podem ser as pré-existentes no banho líquido ou podem ser formadas pela reoxidação do aço, por exemplo, na região de interface entre a haste tampão e a válvula submersa (figura 11). Estes depósitos podem exigir a abertura da haste tampão para compensar a restrição do fluxo de aço líquido para o molde e, em caso de arraste pelo fluxo de aço líquido, podem causar defeitos do tipo macroinclusões no aço solidificado (ZHANG, 2003; SILVA JÚNIOR, 2009).

Figura 11. Ilustração de um distribuidor



Fonte: Adaptado de ZHANG, 2003

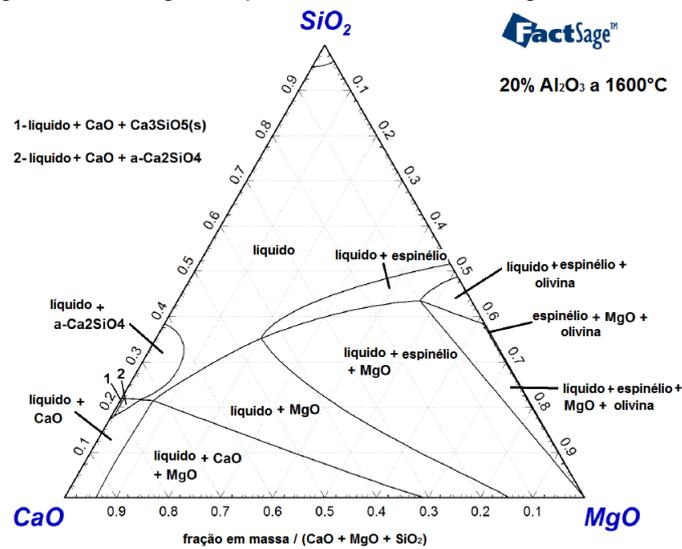
A figura 11 mostra um exemplo de processo em que o aço é transferido da panela para o distribuidor através de um tubo longo refratário. Na posição de queda do jato, há um inibidor de turbulência e, ao lado, uma barreira no fundo do distribuidor para promover um fluxo ascendente, de modo a favorecer o contato do aço com a escória de distribuidor e assim promover a captura de inclusões. O aço do distribuidor é transferido para o molde através de uma válvula submersa refratária e o controle do fluxo de saída é feito através da haste tampão.

### 2.5.5 Composição química da escória

A análise da evolução da composição química de escória durante as operações de fabricação do aço pode ser interpretada de modo a se estimar a absorção das inclusões pela escória. Além disso, podem ser feitas correlações entre a composição da escória e das inclusões para se estudar suas origens. Estes métodos, no entanto, são complexos devido à dificuldade de se obter amostragens representativas e às variações no equilíbrio termodinâmico (ZHANG, 2003).

Vários diagramas de fase baseados em estudos experimentais e teóricos são apresentados no Slag Atlas (1995). O interesse por conhecer melhor as propriedades das escórias vêm aumentando o uso de programas de termodinâmica computacional para obter dados mais precisos das fases formadas, fração de fase líquida e sólida, viscosidade e reações de equilíbrio (BIELEFELDT; VILELA, 2014; GUO, 2014). A figura 12 apresenta um exemplo de diagrama ternário obtido por cálculo termodinâmico.

Figura 12. Diagrama pseudoternário CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fonte: BIELEFELDT, 2014

A figura 12 mostra um corte isotérmico do diagrama pseudoternário CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C-M-S-A) obtida pelo programa *FactSage* 6.4 com alumina fixa em 20 % a uma temperatura 1600 °C e pressão de 1 atm (BIELEFELDT; VILELA, 2014). Este diagrama indica a região líquida e as regiões em que coexistem a fase líquida e o(s) tipos de inclusões, de acordo com as frações em massa dos óxidos.

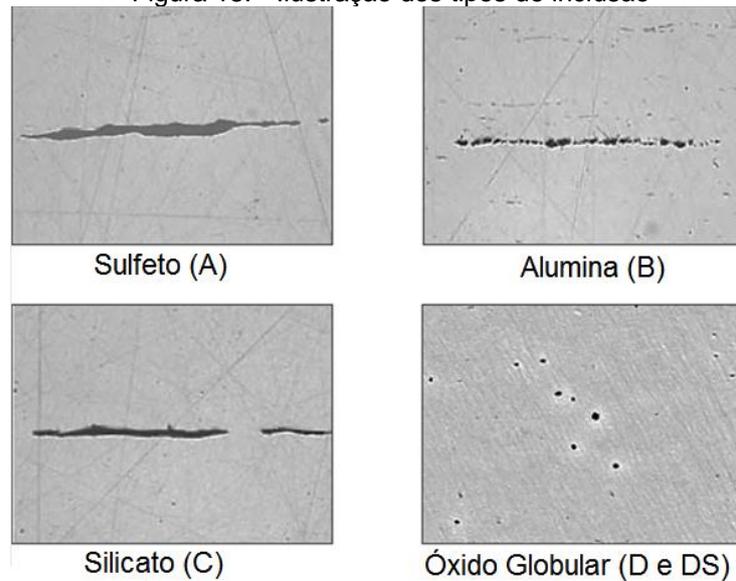
### 2.5.6 Microscopia Ótica – Métodos ASTM E 45 e ISO 4967

A microscopia ótica consiste em examinar superfícies polidas de amostras de aço e quantificar as inclusões por olho humano. Esta técnica apresenta limitações no que se refere a inclusões de geometria complexa e à dificuldade de detecção quando o tamanho individual é muito pequeno (ZHANG, 2013). As normas ASTM E 45 e a ISO 4967 se baseiam nesta técnica e consideram a similaridade morfológica e não necessariamente a composição química das inclusões. Na prática industrial, este é o método mais tradicional para especificar os limites de aceitabilidade de inclusões nos aços.

O método ISO 4967 consiste em comparar o campo observado no microscópio ótico com os diagramas padrões definidos na norma, levando em consideração cada tipo de inclusão separadamente. As imagens do diagrama correspondem a campos quadrados de visualização, cada um com uma área de 0,50 mm<sup>2</sup>, de um plano longitudinal polido e observado a 100 vezes de aumento. De acordo com a forma e a distribuição das inclusões, os diagramas padrões são divididos em cinco principais tipos, A, B, C, D e DS (figura 13), que representam os tipos e morfologias de inclusões mais comumente observados nos aços:

- Tipo A (sulfeto): partículas cinzentas individuais altamente maleáveis com uma ampla gama de relações de forma (comprimento / largura) e extremidades geralmente arredondadas;
- Tipo B (alumina): numerosas partículas não deformáveis, angulares, de baixa relação de forma (geralmente <3), pretas ou azuladas (pelo menos três), alinhadas com direção da deformação;
- Tipo C (silicato): partículas cinzentas pretas ou escuras, altamente maleáveis, com uma ampla gama de relações de forma (geralmente > 3) e extremidades geralmente agudas;
- Tipo D (óxido globular): partículas não deformáveis, angulares ou circulares, de baixa relação de forma (geralmente <3), pretas ou azuladas, distribuídas aleatoriamente;
- Tipo DS (globular único): circular, ou quase circular, de partículas únicas com diâmetro > 13 µm.

Figura 13. Ilustração dos tipos de inclusão

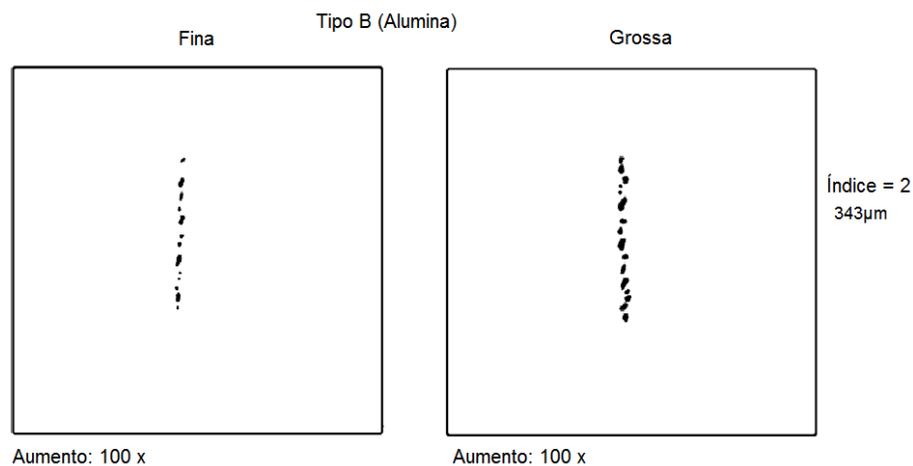


Fonte: Adaptado de MANDAL, 2015

A figura 13 ilustra os tipos de inclusão de acordo com a coloração e a morfologia.

Os tipos são subdivididos em série Fina e série Grossa, que podem ser consultadas na tabela da norma, de acordo com as espessuras e mínimas e máximas. Os analistas metalográficos também podem utilizar os exemplos ilustrativos de diagramas comparativos fornecidos como anexo da norma (figura 14). Além disso, para cada tipo e série, as inclusões são classificadas em índices numéricos (níveis) que representam a somas de comprimentos para os tipos A, B e C, o número de ocorrências para o tipo D, e o tamanho individual para o tipo DS.

Figura 14. Ilustração de classificação por quantidade e espessura



Fonte: Adaptado de ISO 4967, 2013

Na ilustração da direita da figura 14, a classificação seria B 2,0 G, que informa se tratar de uma inclusão do tipo alumina, nível 2, da série grossa.

A determinação do tipo e do nível de inclusões aplica-se em produtos após laminação ou forjamento, que em geral são materiais de partida para algum outro processo produtivo. Durante a conformação de laminação ou forjamento, as inclusões de sulfetos tendem a se tornar alongadas na direção de conformação, enquanto que as inclusões óxidas mais duras e frágeis tendem a se fragmentar. Estas partículas fragmentadas tendem a prejudicar mais as propriedades do produto final se comparadas com as inclusões deformáveis de sulfetos (MANDAL, 2015) Como a forma e a distribuição das inclusões dependem do grau de redução aplicado, a comparação desta análise só pode ser realizada entre amostras com deformações similares (ISO 4967, 2013).

#### 2.5.7 Microscopia Ótica – Método ASTM E2283

A microscopia ótica pelo método ASTM E2283, de análise estatística de valores extremos, também consiste em examinar superfícies polidas de amostras de aço e quantificar as inclusões por olho humano. De acordo com a norma, seis amostras devidamente preparadas são analisadas em uma área de inspeção padrão de 150mm<sup>2</sup>. A maior inclusão de óxido globular de cada área é identificada e medida. As amostras são novamente lixadas e polidas para criar um novo plano de inspeção e este procedimento é repetido quatro vezes. Como resultado, obtém-se 24 valores, que são submetidos a um tratamento estatístico para estimar o tamanho máximo de inclusão que pode ser encontrado no volume total que estas amostras representam, por exemplo, o lote de produção, através de uma distribuição de Gumbel (CICUTTI; CAPURRO, 2016).

Atkinson (2003) descreveu uma vasta revisão sobre os métodos estatísticos. Reffatti (2014) utilizou esta metodologia em um aço para aplicação em rolamento automotivo. Este método demanda um tempo longo para execução devido à necessidade de preparar quatro vezes as seis amostras, e ao grande número de análises. Em geral, este método não costuma ser um dos requisitos especificados pelos clientes, com exceção daqueles que exigem aços muito limpos, podendo ser utilizados para fins de pesquisa e desenvolvimento de novos aços,

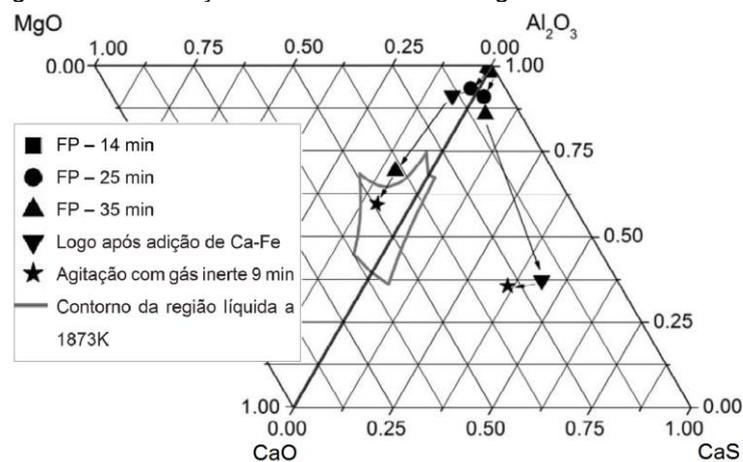
### 2.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite a detecção de inclusões menores do que as visíveis no microscópio ótico, fornece a composição química dos elementos presentes e também uma visualização tridimensional, desde que haja uma preparação adequada da amostra, por exemplo, através da extração parcial por eletrólise em solução não aquosa (REN, 2014).

Os métodos de análise por MEV/EDS acoplados a programas de análise automatizada de inclusões permitem caracterizar uma grande quantidade de inclusões em um tempo curto. Este tipo de equipamento fornece informações sobre quantidade, tamanho, composição química e distribuição de inclusões. Essas informações podem ser analisadas de acordo com o tipo de processo e requisitos de limpeza do aço (AHLBORG et al, 2003; CICUTTI; CAPURRO, 2016; HARRIS et al, 2015; PRETORIUS; OLTMANN; SCHAT, 2013; YOSHIOKA; ROCHA; BIELEFELDT, 2016). Entretanto, é necessário que a coleta e análise dos dados seja representativa, já que em geral as amostras são uma pequena porção das corridas em estudo.

Yang (2013) avaliou as características das inclusões em um aço baixo carbono, acalmado ao alumínio durante o refino no forno-panela (FP), e tratado com cálcio. Dentre outros métodos de avaliação, o autor apresentou os resultados de análise de microinclusões através da combinação dois diagramas ternários  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaS}$ - $\text{CaO}$  para demonstrar a posição das inclusões das corridas encontradas em relação ao campo de inclusões líquidas a 1873 K.

Figura 15. Evolução das inclusões ao longo do refino secundário



Fonte: Adaptado de YANG, 2013

A figura 15 ilustra a evolução das inclusões ao longo do refino secundário de uma das corridas analisadas pelo autor, em que as inclusões iniciais de alumina foram convertidas em cálcio-aluminatos líquidos e sulfetos de cálcio após o tratamento com cálcio e agitação com gás inerte (*soft blowing*).

Além disso, Yang (2013) avaliou os parâmetros estatísticos:

- Fração em área (ppm), obtida pela divisão da área total das inclusões detectadas ( $\mu\text{m}^2$ ) dividido pela área analisada ( $\text{mm}^2$ );
- Densidade de inclusões ( $\text{n}^\circ/\text{mm}^2$ ), obtida pela divisão do número total das inclusões detectadas dividido pela área analisada ( $\text{mm}^2$ ).

De acordo com os resultados obtidos pelo autor, a avaliação da fração em área é mais adequada e precisa do que a densidade de inclusões para quantificar as inclusões.

#### 2.5.9 Inspeção por Ultrassom

No ensaio por ultrassom, pulsos sônicos de alta frequência são aplicados a uma peça por um cristal piezoelétrico. Tipicamente o transdutor e a peça são separados por um meio acoplante como óleo ou água. Entre o intervalo entre os pulsos, o cristal detecta o eco de fundo ou os defeitos que interceptam os pulsos. Este modo de reflexão é conhecido como pulso-eco, no qual o mesmo transdutor atua tanto como emissor quanto como receptor das ondas. Os resultados da inspeção podem ser visualizados através das amplitudes dos sinais, que representam a intensidade da reflexão e a posição do defeito. Desta forma, é possível quantificar os defeitos, assim como mapear a localização dos mesmos (MANDAL, 2015).

A inspeção 100 % em linha automatizada é realizada com transdutores de 2 a 5 MHz. Em geral, os clientes do setor automotivo especificam que a calibração destes equipamentos seja realizada com barras contendo defeitos artificiais de 2 a 4 mm.

Para a detecção de inclusões menores, foram desenvolvidos equipamentos com frequências entre 10 e 100 MHz, capazes de detectar defeitos menores de 100  $\mu\text{m}$ . Entretanto, à medida que a frequência aumenta para detectar inclusões menores, a profundidade de penetração do feixe sônico no material diminui. Além disso, o ensaio se torna mais sensível às imperfeições superficiais e à homogeneidade estrutural (ATKINSON, 2003).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AÇO DIN 38MnSiVS6

O aço em estudo é o DIN 38MnSiVS6 microligado ao manganês – vanádio. Uma das aplicações deste aço é o cubo de roda, figura 16, que faz parte do sistema de suspensão automotivo. Esta peça funciona como suporte do disco de freio e também serve para transmitir o torque da junta homocinética para as rodas do veículo, dando movimento para o mesmo. Nele estão fixados os parafusos e o rolamento de roda.

Figura 16. Cubo de roda



Fonte: <http://carkparts.com/>

Uma etapa importante de fabricação deste tipo de peça automotiva é o processo de usinagem após o forjamento, a fim de conferir precisão dimensional e melhorar o acabamento superficial. Além disso, para que se obtenha uma microestrutura homogênea após forjamento e resfriamento controlado, é importante um refino de grão austenítico adequado. A adição de enxofre (S) e alumínio (Al) apresenta uma função importante para estes fins. O primeiro deve formar inclusões deformáveis e de sulfetos de manganês, que favorecem a quebra dos cavacos durante a usinagem. Já o segundo, associado a teores adequados de nitrogênio, forma precipitados que atuam como controladores do crescimento de grão austenítico.

Por outro lado, pelo ponto de vista de fabricação do aço em aciarias com processo de solidificação por lingotamento contínuo, a presença destes dois elementos (Al e S) é conhecida por provocar a formação de inclusões que podem levar à obstrução parcial ou total das válvulas de lingotamento, dando origem ao fenômeno conhecido como *clogging* (GUO, 2016; BIELEFELDT, 2009).

A Tabela 1 apresenta as faixas de composição típica deste material. Além dos elementos especificados na Tabela 1, há uma especificação adicional de Al de 0,010 a 0,040 % em massa nas corridas deste estudo.

Tabela 1. Composição Química do aço DIN 38MnSiVS6 % em massa

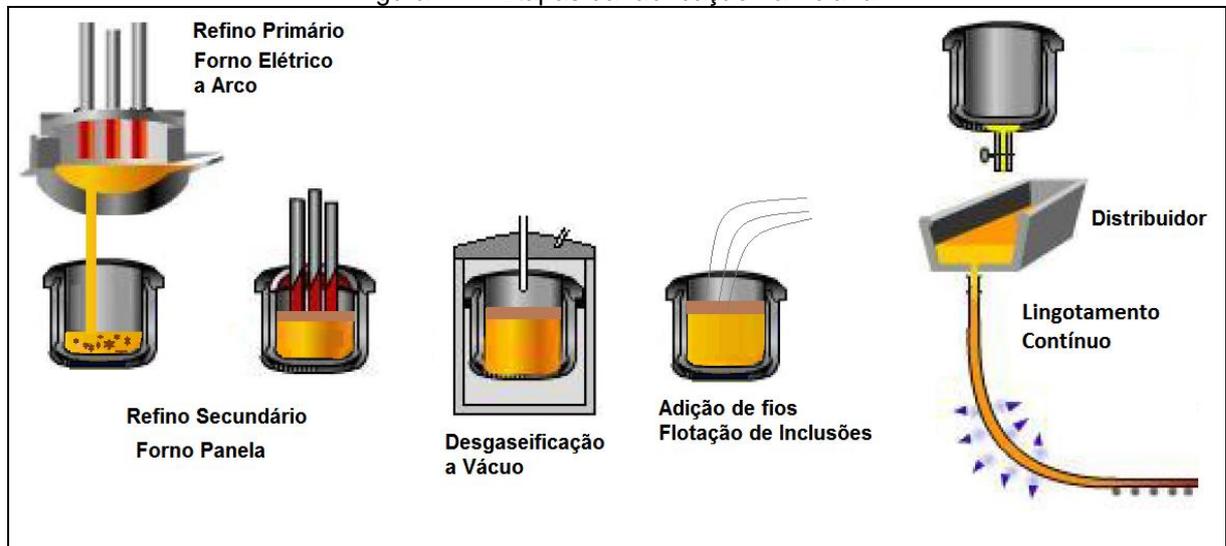
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	N
Mínimo	0,34	0,15	1,20	-	0,020	-	-		0,08	0,010
Máximo	0,41	0,80	1,60	0,025	0,060	0,30	0,08		0,20	0,020

Fonte: WEGST, 2013

### 3.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO

Este estudo foi conduzido em uma planta siderúrgica que comercializa e produz aços longos especiais destinados principalmente para o setor automotivo, um mercado que possui especificações rigorosas em toda a sua cadeia de produção. A seguir serão descritas as etapas da fabricação do aço DIN 38MnSiVS6 (figura 17) na aciaria.

Figura 17. Etapas da fabricação na Aciaria



Fonte: Adaptado de SILVA JÚNIOR, 2009

O forno elétrico a arco (FEA), com capacidade de 70 toneladas, é carregado com sucata ferrosa, ferro-gusa sólido, cal calcítica e cal dolomítica. A fusão ocorre pelo acionamento dos eletrodos de grafita, havendo também a injeção de oxigênio, carbono e gás natural através do sistema *COJET®*. Nesta etapa de refino primário, além da fusão e descarbonização, ocorre a desfosforação devido às condições

oxidantes e pela baixa temperatura de trabalho (reação exotérmica). Após cerca de 60 minutos, o aço líquido é vazado para uma panela com capacidade de 65 toneladas. Durante este processo, ocorre a desoxidação inicial, através da reação com Al, SiC e ferro-ligas, tais como, FeSi e FeSiMn e também a formação de uma nova escória para a etapa de refino secundário composta por alumina, cal calcítica e cal dolomítica. O FEA possui a tecnologia EBT (*Eccentric bottom tap-hole*), em que o aço é vazado pela parte de baixo do forno, e por isso a transferência da escória do refino primário para a panela é minimizada.

A panela é transportada via carro panela e ponte rolante para a estação do forno-panela (FP), onde são adicionados os redutores de escória, geralmente FeSi e/ou CaC<sub>2</sub>. Nesta etapa são retiradas uma prova de aço e outra de escória. A partir dos resultados de composição química destas provas, são adicionadas ligas e escorificantes para o ajuste de composição química do aço e da escória. O banho é homogeneizado por agitação com argônio e/ou nitrogênio e é feito o ajuste da temperatura através do acionamento dos eletrodos de grafita.

Após aproximadamente 30 minutos, é realizada uma nova amostragem de aço e de escória para um novo ajuste de composição química. Após a homogeneização final das ligas e atingimento da temperatura objetivada, em torno de 30 minutos depois da amostragem descrita anteriormente, a panela é transportada até a estação de degaseificação a vácuo (VD/VOD) para remoção dos gases dissolvidos, em especial o hidrogênio (CICUTTI; CAPURRO, 2016).

Durante toda a etapa de refino secundário e degaseificação a vácuo, é esperado que as inclusões presentes no aço líquido sejam continuamente removidas para a escória (RIYAHIMALAYERI, 2013). Após aproximadamente 30 minutos desde o momento do fechamento da câmara até a sua abertura, é retirada uma nova amostra de aço e de escória para o último ajuste de composição química do aço. Após isso, são feitas as adições, em sequência, de fios de alumínio, cálcio-silício e enxofre.

O processo segue pelo transporte da panela até a torre do lingotamento contínuo, abertura da panela através de válvula gaveta e preenchimento do distribuidor, com capacidade de 16 toneladas, e início do lingotamento contínuo em três veios. Desde o momento da abertura da câmara de vácuo até a abertura da panela, o aço é constantemente homogeneizado com a injeção de gás inerte para promover a homogeneização química e térmica, além da flotação das inclusões. Nesta etapa, é importante que a vazão de injeção de gás inerte seja baixa para evitar a exposição

do aço ao ar atmosférico (GUO, 2014). Minutos antes da abertura da panela, o distribuidor é inertizado com argônio para expulsar o ar atmosférico das primeiras corridas de uma sequência. A transferência do aço para o distribuidor é feita através de um tubo refratário para evitar o contato direto do aço líquido com o ar atmosférico, e a conexão entre a válvula gaveta da panela e o tubo refratário possui uma “selagem” com gás argônio a fim de evitar a reoxidação (YANG, 2015). O aço do distribuidor é protegido contra reoxidação com uma cobertura de escória sintética e contra perdas térmicas com palha de arroz calcinada. O distribuidor também possui um inibidor de turbulência na posição em que o jato de aço chega da panela e uma geometria desenhada para modificar as linhas de fluxo do aço líquido, e assim promover a flotação das inclusões remanescentes. A transferência de aço do distribuidor para os moldes, em três veios, é realizada através de válvula submersa, e o controle do fluxo de aço é feito através de haste tampão.

### 3.2.1 Estudos prévios

Em uma avaliação preliminar, foi identificado que o aço 38MnSiVS6 apresentava problemas de lingotabilidade e, em alguns casos, ocorrências de sucateamento devido à detecção de macroinclusões no equipamento de ultrassom das linhas automatizadas de inspeção. Nesta etapa, foram encontrados alguns indícios de correlação existente entre os problemas de lingotabilidade com uma densidade maior de inclusões do tipo sulfeto de cálcio nas amostras de aço e, ao mesmo tempo, com menor fração líquida na escória (YOSHIOKA; ROCHA; BIELEFELDT, 2016).

### 3.2.2 Corridas avaliadas

Este estudo foi aplicado em três corridas (C1, C2 e C3), sendo que a corrida C1 foi produzida isoladamente e as corridas C2 e C3 foram produzidas no mesmo sequencial. A corrida C1 foi produzida conforme os procedimentos usuais e as corridas C2 e C3 foram produzidas com duas modificações, a fim de avaliar a hipótese de melhoria da lingotabilidade e da limpeza do aço:

Alteração da etapa de adição de enxofre, usualmente realizada após a degaseificação a vácuo, passando para o início do refino secundário, após a

desoxidação inicial no forno panela. O objetivo desta modificação foi verificar a evolução da composição química e da quantidade de inclusões de sulfetos de cálcio em relação ao processo padrão.

Redução da quantidade de fio de cálcio-silício após a desgaseificação a vácuo, motivada pela constatação de que as corridas com problemas de lingotabilidade no estudo prévio apresentaram teores de cálcio acima da curva de precipitação de CaS na janela de lingotabilidade.

O aço foi solidificado em moldes de seção quadrada de 155 mm de lado. Os tarugos foram reaquecidos na laminação em um forno e laminados para barras redondas de 44,45 mm de diâmetro. O grau de redução, que é a razão entre a área da seção de barra laminada e a área da seção de tarugo, foi de 15:1.

A Tabela 2 apresenta esquematicamente as amostras e as análises realizadas. Para um entendimento do processo de formação e modificação das inclusões, foram coletadas amostras ao longo das etapas de processamento na aciaria (forno-panela, desgaseificação a vácuo e distribuidor) e em amostras de barras laminadas.

**Tabela 2. Amostras e análises**

Etapa	Forno Elétrico	Forno-Panela	Desgaseificação a vácuo			Distribuidor		Barra laminada
Identificação		FP	VD1	VD2	VD3	DT1	DT2	BR
Tempo (min)	0	60	20	30	20	30	20	
CQ aço		O	O	O	O	O	O	O
CQ escória		O	X	O	X	X	X	X
Temperatura		O	O	O	O	O	O	X
Inclusões (ASPEX)		X	X	X	O	X	O	O
Inclusões (ISO 4967)		X	X	X	X	X	X	O
Inclusões (ASTM E2283)		X	X	X	X	X	X	O
Ultrassom por imersão		X	X	X	X	X	X	O

X = amostra não analisada    O = amostra analisada

A descrição a seguir detalha os momentos de amostragem da Tabela 2:

FP: Antes do último ajuste de composição química no forno-panela.

VD1: Na chegada da panela na estação de desgaseificação, antes do vácuo.

VD2: Após vácuo, logo após a abertura da câmara de vácuo.

VD3: Após adição de fios (Al, CaSi e S) e flotação das inclusões.

DT1: Início do lingotamento.

DT2: Fim do lingotamento.

BR: Barra laminada.

A amostra FP foi retirada após 60 minutos do vazamento do aço do FEA, após a desoxidação inicial e o primeiro ajuste de composição química do aço e da escória. Era possível uma amostragem anterior, mas optou-se por não incluí-la neste estudo. A amostra VD1 foi retirada 20 minutos depois da amostra FP, após o último ajuste de temperatura e composição química do aço e da escória, na chegada da panela na estação de degaseificação, antes do fechamento da câmara vácuo. A amostra VD2 foi retirada após a intensa agitação do banho para remoção de gases e a interação do aço com a escória durante a operação de vácuo, logo após a abertura da câmara de vácuo. A amostra VD3 foi coletada após adição de fios e flotação das inclusões. As amostras DT 1 e DT2 foram retiradas do distribuidor, depois de 8 e 24 minutos da abertura da panela. As amostras BR foram coletadas aleatoriamente das barras, após a laminação dos tarugos.

### 3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E RESULTADOS AVALIADOS

As corridas deste estudo foram caracterizadas através de alguns dos métodos diretos e indiretos de avaliação dos parâmetros de processamento e de limpeza dos aços: composição química de aço e de escória, temperatura de processamento, simulação termodinâmica para avaliação das escórias, correlação da fração líquida da escória obtida por cálculo termodinâmico e a abertura da haste tampão, posicionamento das corridas nas janelas de lingotabilidade obtidas por cálculos termodinâmicos, análise de microinclusões pelo método ISO 4967, ASTM E2283 e por MEV/EDS e de macroinclusões por ultrassom por imersão.

#### 3.3.1 Composição química do aço

As amostras de aço líquido foram coletadas com amostradores de aço sem desoxidante do tipo pirulito do fabricante Heraeus Electro-Nite. Este tipo de amostrador foi escolhido porque os amostradores comuns podem conter Al ou Zr para desoxidar o aço, que podem mascarar a análise de microinclusões e de oxigênio total. Já nas barras laminadas, foi escolhida uma porção aleatória da corrida, e uma seção de aproximadamente 30 x 30mm foi recortada a meio raio.

A composição química foi obtida nos seguintes equipamentos:

Espectrômetro de emissão ótica, do fabricante ARL, modelo 4460, para as análises de composição química das amostras de aço, exceto C, S, N e O;

Determinador simultâneo de Carbono e Enxofre da fabricante LECO, modelo CS-444LS;

Determinador simultâneo de Nitrogênio e Oxigênio da fabricante LECO, modelo TC-436.

As análises nestes equipamentos foram realizadas no laboratório da indústria, seguindo os procedimentos internos de rotina estabelecidos, com os devidos cuidados de preparação e calibração.

### 3.3.2 Temperatura

A medição da temperatura do aço líquido foi realizada através de termopares de imersão no forno-panela e de medidores contínuos no distribuidor, do fabricante Heraeus Electro-Nite. Nas corridas deste estudo, as temperaturas foram monitoradas ao longo de todo o processo na aciaria para avaliar seus efeitos nas características das escórias, na lingotabilidade do aço e nas inclusões formadas.

### 3.3.3 Janelas de lingotabilidade

A composição química das amostras de aço e as temperaturas da etapa de lingotamento (DT2) foram utilizadas para avaliar a posição das corridas deste estudo em janelas de lingotabilidade de um relatório de estudo anterior realizado em um aço similar, em uma parceria da indústria com o Laboratório de Siderurgia da UFRGS, obtidas por cálculos termodinâmicos através do programa *FactSage 6.4*. (LABORATÓRIO DE SIDERURGIA, 2013). De acordo com Bielefeldt (2009), para o cálculo das janelas líquidas, foram utilizados os bancos de dados de soluções *FToxid-SLAGA* (para os óxidos e CaS) e o *FSstel-FE-L* (para o aço) no módulo *Equilib*. Os dados de entradas para as simulações foram: a média da composição do aço (incluindo oxigênio total) no distribuidor e a temperatura objetivada de lingotamento. Os limites da janela líquida foram determinados antes dos cálculos, sendo:

- Curva inferior - inclusões com no mínimo 35 % CaO. Considera-se o início da formação de fase líquida nas inclusões.

- Curva superior - inclusões com no máximo 5 % CaS. Considera-se o limite superior da janela líquida, onde inicia a formação de CaS sólido nas inclusões.

#### 3.3.4 Lingotabilidade

O controle do fluxo de aço do distribuidor para o molde, de cada um dos três veios, é efetuado através de uma haste tampão, que é posicionada sobre o colo da válvula submersa. A altura desta haste tampão de cada um dos três veios é monitorada de forma independente durante todo o tempo de lingotamento. Os dados são registrados no programa *Aspen Process Explorer V8.0*, e é possível avaliar a lingotabilidade do aço através da variação entre a altura final e a inicial.

Neste estudo, foi utilizada a informação de variação média dos três veios entre o final e o início do lingotamento, aos 24 e aos 8 minutos após a abertura da panela. O registro de altura da haste tampão é feito em milímetros, mas para a apresentação dos resultados deste estudo, convencionou-se uma escala de 0 a 100 %, sendo que 100 % corresponde a uma abertura de haste tampão típica, da indústria em que estudo foi conduzido, em que ocorre a obstrução total dos veios e que provocam a interrupção do lingotamento.

#### 3.3.5 Composição química da escória

A composição química das amostras de escória das etapas de refino e degaseificação a vácuo foi obtida via fluorescência de raios-x do fabricante Philips, modelo PW2600. Estes dados foram utilizados para avaliar seus efeitos na lingotabilidade do aço e nas inclusões formadas e também serviram como dados de entrada para os cálculos termodinâmicos. As foram realizadas no laboratório da indústria, seguindo os procedimentos internos de rotina estabelecidos, com os devidos cuidados de preparação e calibração.

#### 3.3.6 Simulação termodinâmica das escórias

A composição química das amostras de escória e as temperaturas da etapa de degaseificação a vácuo (VD2) foram utilizados para avaliação das corridas em relação a um corte isotérmico do diagrama pseudoternário  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

(C-M-S-A) obtida pelo programa *FactSage* 6.4 disponível na literatura (BIELEFELDT; VILELA; HECK, 2014), que foi calculada a partir de uma escória similar ao do aço em estudo.

Além disso, a composição e temperatura das escórias foram utilizadas como dados de entrada para os cálculos de fração sólida, fração líquida e viscosidade efetiva feitas no programa *FactSage* 6.4, módulos *Equilib* e *Viscosity*, do Laboratório de Siderurgia da UFRGS. No módulo *Equilib*, os bancos de dados aplicados foram o *FACT-FactPS* (substâncias puras estequiométricas) e *FACT-FToxid* (óxidos e enxofre). Os resultados obtidos foram correlacionados com a abertura da haste tampão.

### 3.3.7 Análise de microinclusões por microscópio ótico

Amostras de barras laminadas recortadas a meio raio foram lixadas e polidas na seção longitudinal conforme recomendações do guia de preparação de amostras metalográficas, ASTM E3, e procedimentos internos da indústria em que este estudo foi conduzido. As análises foram realizadas em microscópio ótico da fabricante Olympus, modelo BX60M.

A análise de microinclusões pelo método ISO 4967, muito parecida com a ASTM E 45, é amplamente utilizada para a avaliação da limpeza dos aços, sendo um dos requisitos especificados pelos clientes. Nesta análise são avaliadas as quantidades, tamanhos e distribuições de sulfetos, aluminas, silicatos e óxidos globulares. Já na análise pela norma ASTM E2283, comumente utilizada para fins de pesquisa e desenvolvimento de novos aços, são analisados somente os óxidos globulares e, através de cálculos estatísticos, obtém-se o tamanho máximo estimado de inclusão que pode ser encontrado em uma grande área ou volume de aço. A finalidade destas análises foi de verificar se estes métodos seriam suficientes para avaliar a limpeza do aço e se poderiam explicar as diferenças na lingotabilidade das corridas.

### 3.3.8 Análise de microinclusões por MEV/EDS (ASPEX)

As amostras foram preparadas por lixamento e polimento metalográfico conforme recomendações da ASTM E3, e procedimentos internos da indústria em que este estudo foi conduzido. Uma área de aproximadamente 80mm<sup>2</sup> foi analisada em

microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (MEV/EDS) com um sistema automatizado de análise e classificação de inclusões, do fabricante FEI, modelo *Aspex Explorer*, conforme a figura 18. As inclusões foram analisadas conforme detalhamento no Apêndice 1.

Figura 18. MEV/EDS - Aspex Explorer



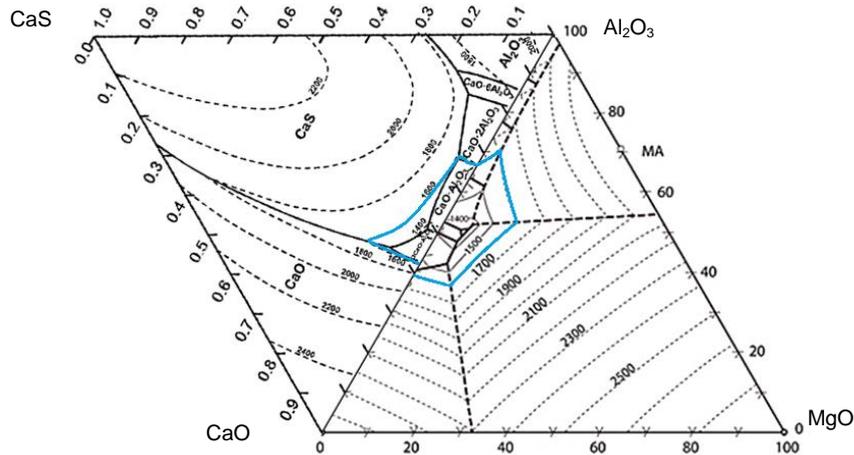
Os dados das partículas detectadas e classificadas pelo equipamento automatizado foram processados conforme descrito no Apêndice 2. A quantificação das inclusões em fração em área (ppm) foi realizada para identificar a presença de espinélio ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sulfeto de cálcio ( $\text{CaS}$ ), que são os tipos mais comuns de inclusões encontradas nos depósitos de obstrução das válvulas submersas (GUO, 2016; BIELEFELDT, 2009).

Uma forma interessante de interpretação dos resultados é através do uso de diagramas ternários combinados, no qual são plotados os pontos mais representativos de acordo com os três elementos encontrados em maior abundância (YANG, 2015, HARRIS, 2015). Neste trabalho, os resultados obtidos foram processados e as inclusões selecionadas foram plotadas em uma combinação de dois diagramas ternários: sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  (CAM) e  $\text{CaO}-\text{CaS}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (CSA). Esta combinação de diagramas ternários é capaz de representar os principais tipos de inclusões sólidas que podem se formar nos aços com altos teores de enxofre e alumínio. Os tipos de inclusões que se pretende identificar no ternário CAM são: alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cálcio-aluminatos ( $x\text{CaO}-y\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e espinélio ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). No diagrama CSA espera-se verificar se as inclusões do tipo sulfetos de cálcio ( $\text{CaS}$ )

encontradas estão posicionadas nas regiões de inclusões líquidas ou sólidas a 1600°C.

As partículas encontradas foram sobrepostas aos diagramas ternários disponíveis na literatura: CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (SLAG ATLAS, 1995) e CaO-CaS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (REN, 2014), conforme ilustrado na figura 19.

Figura 19. Sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (CAM) e CaO-CaS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CSA) da literatura



Fonte: Adaptado de SLAG ATLAS, 1995 e REN, 2014

A região indicada em azul na figura 19 representa a região de inclusões líquidas a 1600°C. O diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO apresenta as isotermas, no qual se destacam, na linha binária CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o cálcio-aluminato 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7), que é o composto de menor temperatura de fusão e, na linha binária Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, o espinélio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgO (MA). No diagrama CaO-CaS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando não há enxofre na inclusão, o mesmo ponto de formação do C12A7 é representado na linha binária CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no ponto com fração molar de 0,46 de CaO. As demais regiões deste diagrama são compostas de inclusões complexas semissólidas a 1600°C.

Neste mesmo equipamento de MEV/EDS foi realizado o mapeamento de elementos químicos de uma inclusão. Inicialmente são feitas algumas análises pontuais de forma manual para identificar os elementos presentes em maior quantidade e depois se definem cores diferenciadas por elemento químico, a fim de identificar, de forma qualitativa, os compostos que estão presentes na inclusão.

### 3.3.9 Análise de macroinclusões em ultrassom

Amostras de barras laminadas com 400 mm de comprimento foram coletadas de porções aleatórias das corridas. Inicialmente as amostras foram tratadas termicamente a fim de homogeneizar a microestrutura, através de um ciclo de normalização, que consistiu em: aquecimento até 860°C a uma taxa de 0,1°C/s → patamar de 1 hora → resfriamento lento até a temperatura ambiente a uma taxa de 0,05 °C/s. Depois disso, as amostras foram usinadas para minimizar os ruídos no eco de entrada durante a inspeção, de modo que se obtivesse uma rugosidade média máxima de 6,3 Ra.

A inspeção em ultrassom por imersão foi realizada no equipamento do fabricante Krautkrämmer, modelo UPR4, com o cabeçote de 8,95mm e frequência de 10 MHz, capaz de detectar inclusões a partir de 290 µm. Entretanto, inclusões menores podem ser detectadas, por exemplo, se as inclusões forem compactas e a incidência do feixe sônico resultar em um eco de defeito alto. A inspeção foi realizada conforme a norma SEP 1927 e os resultados foram expressos pelo índice de severidade (mm/dm<sup>3</sup>), no qual a soma do comprimento de todos os defeitos é dividida pelo volume inspecionado. Este tipo de inspeção em geral não é exigido pelos clientes do segmento automotivo, exceto para aplicação em rolamentos.

Os lotes produção industriais de barras laminadas das corridas deste estudo foram 100 % inspecionadas na linha de inspeção automatizada por ultrassom rotativo composto por 6 cabeçotes de 7 MHz, do fabricante Nutronik/GE, modelo ROTA 90. A inspeção foi realizada conforme os requisitos especificados pelo cliente e seguindo os procedimentos internos de calibração e inspeção.

Para este estudo, a inspeção pelos dois tipos de equipamento foi realizada para fins comparativos entre as corridas testadas. Os dois métodos se diferenciam principalmente pela frequência de inspeção, sendo que o primeiro equipamento é capaz de detectar inclusões menores, porém exigem uma preparação prévia das amostras, que pode ser demorada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão das corridas analisadas neste estudo: composição química de aço e de escória, temperatura de processamento, simulação termodinâmica para avaliação das escórias, correlação da fração líquida da escória obtida por cálculo termodinâmico e a abertura dos tampões, posicionamento das corridas nas janelas de lingotabilidade obtidas por cálculos termodinâmicos, análise de microinclusões pelo método ISO 4967, ASTM E2283 e por MEV/EDS e de macroinclusões por ultrassom por imersão.

### 4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA FINAL DAS AMOSTRAS DE AÇO

A Tabela 3 mostra a composição química média das duas amostras de aço retiradas no distribuidor (DT1 e DT2) de cada corrida analisada. A corrida C1 foi produzida isoladamente e as corridas C2 e C3 foram produzidas no mesmo sequencial, com as modificações descritas no item 3.2.

Tabela 3. Composição química média das amostras de aço (%)

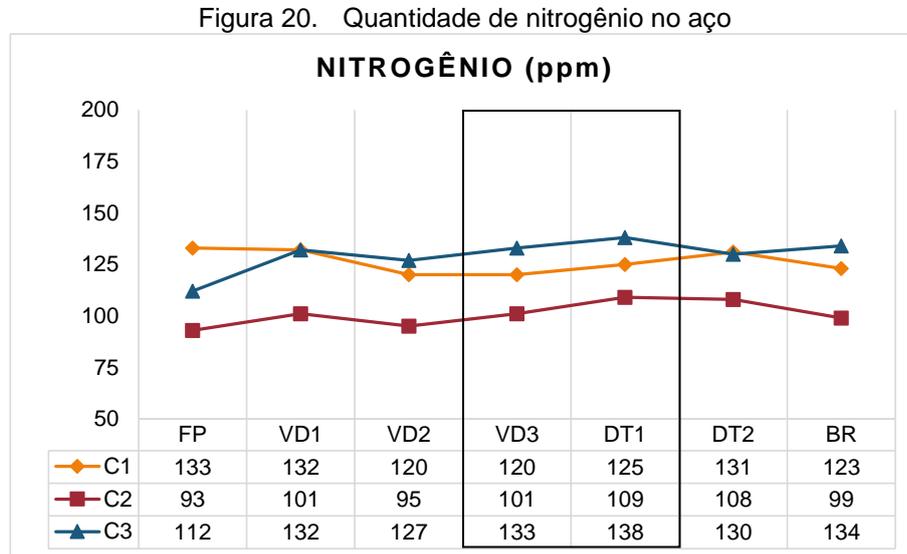
CORRIDA	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Al	Cu	N2	Ca	O
C1	0,36	0,64	1,33	0,023	0,039	0,14	0,10	0,03	0,10	0,016	0,014	0,23	0,0110	0,0012	0,0015
C2	0,38	0,64	1,33	0,016	0,048	0,15	0,08	0,02	0,08	0,016	0,014	0,19	0,0109	0,0009	0,0013
C3	0,37	0,63	1,35	0,017	0,052	0,15	0,10	0,03	0,09	0,017	0,013	0,18	0,0131	0,0008	0,0016

Os teores de P, Ni, Mo e Cu são residuais da carga de sucata, ferro-gusa e ferroligas; isto é, não foram adicionados intencionalmente.

C, Si, Mn, Cr, V e Ti foram ajustados na etapa de refino secundário e os teores finais atenderam as faixas especificadas na norma de produção deste aço.

A evolução dos teores de N, S, Al, Ca e O serão detalhados nos capítulos seguintes, pois estes são os principais elementos relacionados à limpeza inclusionária.

A figura 20 mostra o teor de nitrogênio das corridas analisadas

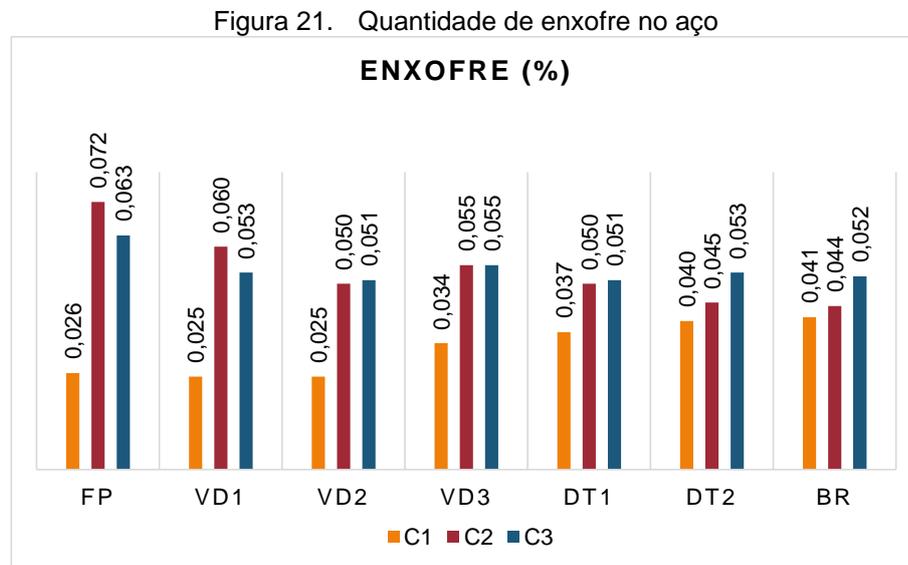


O teor de nitrogênio em torno de 100 ppm foi obtido através de adição intencional controlada de gás de nitrogênio nas etapas de refino e desgaseificação a vácuo para atender a especificação desse aço, com o objetivo de obter uma microestrutura com grão refinado através da formação de nitretos em contornos de grão.

A intenção da análise deste elemento em todas as etapas de produção foi de avaliar o *pick-up* entre o aço da panela (VD3) e do distribuidor (DT1), já que este é um indicativo de reoxidação da corrida ao entrar em contato com o ar atmosférico (ZHANG, 2003; SILVA JÚNIOR, 2009; YANG, 2015).

Observa-se que o *pick-up* entre as provas VD3 e DT1, foi de 5, 8 e 5 ppm para as corridas C1, C2 e C3, respectivamente. Este valor está em conformidade com os valores de literatura, estando abaixo de 10 ppm (ZHANG, 2003), indicando que não houve problema de reoxidação durante a passagem de aço da panela para o distribuidor.

A figura 21 mostra o percentual de enxofre no aço das corridas analisadas.



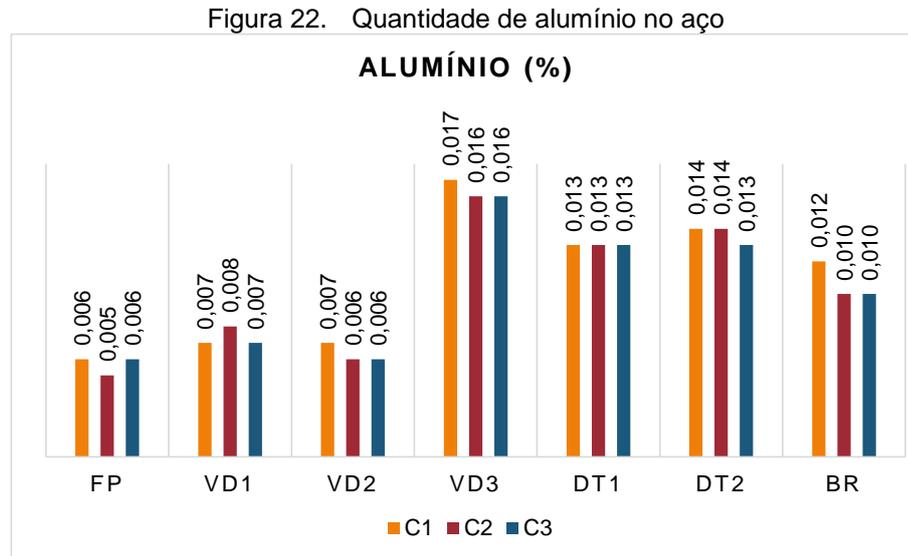
Na análise de enxofre, uma diferença de até 0,005 % entre as amostras é considerada aceitável devido aos desvios de reprodutibilidade do método de análise e à heterogeneidade das amostras, conforme descrito na norma SAE J409.

Na corrida C1, não se observou uma diferença significativa do teor de enxofre entre as amostras FP e VD2. Nesta corrida, foram adicionados 0,70 kg/t de fio de enxofre após a amostra VD2, seguindo a prática usual de produção deste tipo de aço, em que adição de enxofre é realizada após a etapa de desgaseificação a vácuo.

Neste estudo, a adição de enxofre nas corridas C2 e C3 foi realizada no início do processo de refino, antes da amostra FP, de 0,60 kg/t. Na corrida C2, o teor de enxofre na amostra FP foi de 0,072 % e diminuiu para 0,060 % na amostra VD1 e para 0,050 % na amostra VD2, se mantendo constante após esta etapa. Entre a amostra FP e VD2 ocorreu uma dessulfuração total de 0,022 %. Na corrida C3, o teor de enxofre na amostra FP foi de 0,063 % e diminuiu para 0,053 % na amostra VD1, se mantendo constante após esta etapa. Entre a amostra FP e VD1 ocorreu uma dessulfuração total de 0,010 %. Uma das hipóteses para esta diferença de dessulfuração pode ser a característica das escórias da etapa FP, a ser discutida no capítulo 5.5, em que a corrida C2 apresentou uma basicidade binária  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  mais alta, de 2,2 contra 2,0 na corrida C3. Apesar dessa diferença de dessulfuração observada nas etapas FP e VD1, pode-se afirmar que, sob o ponto de vista de

atendimento da faixa especificada na norma de produção deste aço, o resultado de ambas as corridas foi satisfatório.

A figura 22 mostra o percentual de alumínio no aço das corridas analisadas.



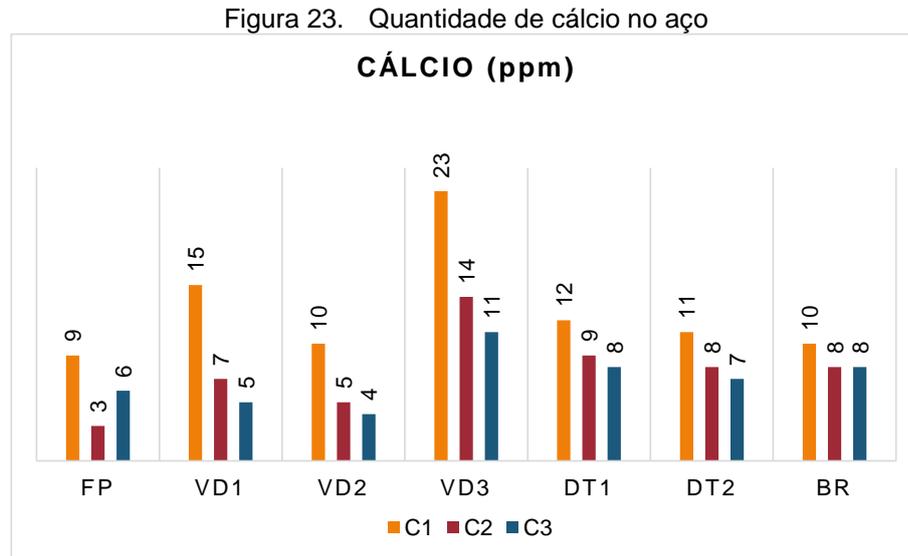
Na análise de alumínio, uma diferença de até 0,004 % entre as amostras é considerada aceitável devido aos desvios de reprodutibilidade do método de análise e à heterogeneidade das amostras, conforme descrito na norma SAE J409.

A desoxidação inicial foi feita com ligas de ferro-manganês, ferro-silício-manganês e carbetto de silício, no início da transferência do aço do forno elétrico a arco para o forno-panela. O estado de oxidação inicial, medida antes do aço ser vazado do forno elétrico a arco, ficou entre 400 e 600ppm de oxigênio ativo para as corridas deste estudo.

A adição de alumínio nas três corridas foi realizada após a amostra VD2, de 0,10 kg/t, visando atender a faixa especificada no produto final. É esperado que parte do alumínio adicionado após a desgaseificação a vácuo reaja com o oxigênio ativo remanescente no banho líquido, formando alumina, que posteriormente é transformada em cálcio-aluminato através da reação com o CaSi (ABRAHAM, 2013; BARTOSIAKI, 2015). Ao final da desgaseificação a vácuo, durante a etapa de adição de fios, o banho líquido é agitado com injeção de gás inerte com uma vazão abaixo de 30NL para promover a flotação e remoção das inclusões pela escória. Esta vazão está em conformidade com os valores encontrados na literatura (GUO, 2014). Observa-se que o teor de alumínio foi muito similar entre as corridas analisadas em

todos os momentos de amostragem e a composição química final atendeu as faixas especificadas na norma de produção deste aço.

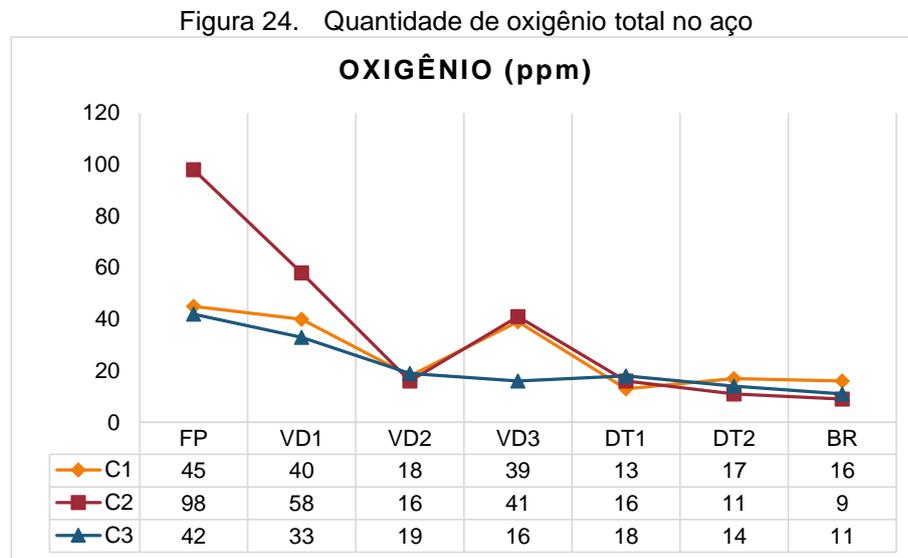
A figura 23 mostra o percentual de cálcio das corridas analisadas.



O cálcio é um elemento não especificado pela norma do produto final. Ele é adicionado para fins de modificação das inclusões de alumina para melhoria da lingotabilidade. Nas três corridas deste estudo, o cálcio foi adicionado após o alumínio, antes da amostra VD3, sendo de 0,2 kg/t de CaSi na corrida C1 e de 0,1 kg/t nas corridas C2 e C3. A adição menor nestas duas últimas corridas foi intencional, a fim de verificar os efeitos na lingotabilidade e na limpeza do aço, conforme estudo prévio (YOSHIOKA; ROCHA; BIELEFELDT, 2016). Na amostra VD3, o teor de cálcio da corrida C1 foi de 23 ppm, chegando a 10 ppm na amostra BR. O teor de cálcio no aço da corrida C2 foi de 14 ppm na amostra VD3, chegando a 8 ppm na amostra BR. O teor de cálcio no aço da corrida C3 foi de 11 ppm na amostra VD3, chegando a 8 ppm na amostra BR. Estas informações dos teores de cálcio serão abordadas nos capítulos posteriores sobre janelas de lingotabilidade e análise de inclusões.

A figura 23 também mostra que os teores de cálcio das corridas C2 e C3 nas etapas FP, VD1 e VD2 são menores do que na C1. Isto pode ter ocorrido devido à adição de enxofre antes da amostra FP, que pode ter consumido parte do cálcio do aço na reação de dessulfuração.

A figura 24 mostra o teor de oxigênio total das corridas analisadas.

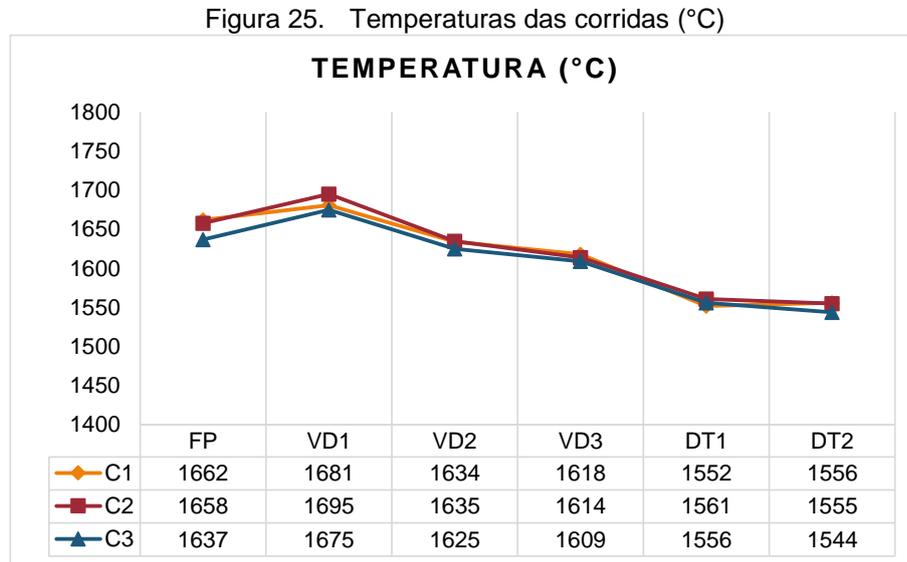


O teor de oxigênio total reduziu significativamente entre a etapa de refino (FP) e imediatamente após a degaseificação a vácuo (VD2) devido à interação do aço com a escória. Na amostra VD3 das corridas C1 e C2 observa-se um aumento do oxigênio total. É esperado que haja uma certa variação no teor de oxigênio total após a adição dos fios (VD3), já que esta injeção provoca turbulência devido à alta pressão de vapor que se forma nos instantes iniciais das reações (YANG, 2015).

Nas amostras DT1 e DT2 retiradas no distribuidor, o oxigênio total se manteve baixo, até mesmo nas corridas C1 e C2 que apresentaram um aumento na etapa anterior (VD3), indicando que a etapa de flotação das inclusões após o tratamento com cálcio foi eficiente, que houve uma boa proteção contra reoxidação durante a passagem de aço da panela para o distribuidor, e que a escória de cobertura do aço no distribuidor, que é composta por uma camada de cálcio aluminato e sílica, foi efetiva contra reoxidação.

## 4.2 TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO

A figura 25 mostra as temperaturas das corridas analisadas.



A última etapa de aquecimento das corridas é realizada na etapa do forno-panela.

Para cada corrida, é feito um cálculo da temperatura *liquidus* de acordo com a composição química do aço e das perdas térmicas estimadas: tempo de desgaseificação a vácuo, tempo até o momento do lingotamento, entre outros.

A temperatura da amostra VD1, na chegada da panela à estação de desgaseificação a vácuo foi a maior de todas, pois o aquecimento foi mantido ligado após a amostra FP. Então, a partir da amostra VD1 até a amostra DT2 se observa a queda gradativa da temperatura até o final do lingotamento, em que se objetivou 1540 °C.

A temperatura das corridas C1 e C2 foi similar em todas as etapas de processamento. Já a corrida C3 apresentou aproximadamente 10 °C a menos em relação às duas primeiras corridas, possivelmente devido a uma diferença nas regras de cálculo de perdas térmicas, já que as corridas C1 e C2 foram primeiras de sequencial e a corrida C3 foi a segunda do sequencial. Esta temperatura menor da corrida C3 pode influenciar em uma pior lingotabilidade ou em um número maior de inclusões no produto final, uma vez que a temperatura afeta as reações de formação de inclusões e também as propriedades das escórias (ZHANG, 2013; BIELEFELDT, 2005). Ver comentários adicionais no capítulo 4.4.

### 4.3 JANELAS DE LINGOTABILIDADE

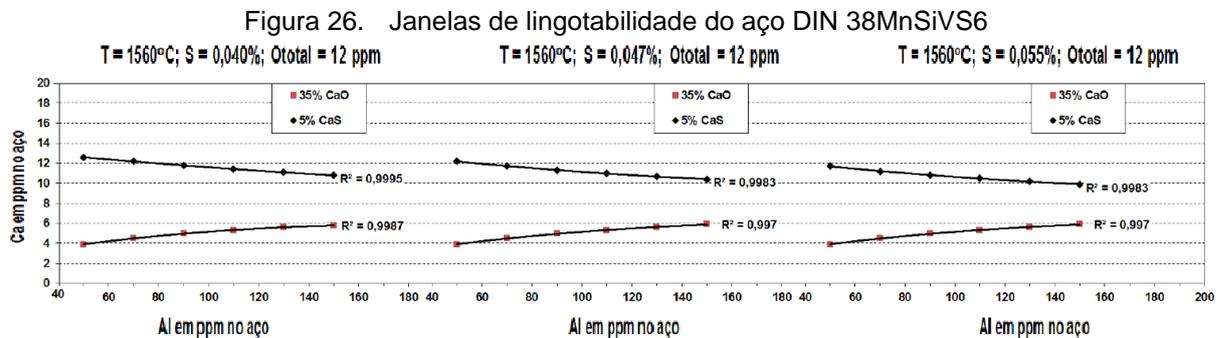
A figura 26 mostra as janelas de lingotabilidade obtidas através de simulação termodinâmica no programa *FactSage* para um aço DIN 38MnSiVS6, similar ao aço em estudo, com a composição apresentada na Tabela 4 (LABORATÓRIO DE SIDERURGIA, 2013).

Tabela 4. Composição química do aço DIN EN 38MnSiVS6 utilizada para o cálculo de janela de lingotabilidade

C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	Cr (%)	Ti (%)	N (%)	Al (%)	Ca (ppm)	O total (ppm)
0,39	0,60	1,45	0,047	0,15	0,018	0,015	0,011	8,1	12,3

Fonte: LaSid, 2013

As janelas foram calculadas para as temperaturas de 1500, 1530 e 1560 °C. A faixa de alumínio foi de 0,005 até 0,015 %, enxofre nos teores de 0,040; 0,047 e 0,055 % e oxigênio total de 12 ppm. A figura 26 ilustra as curvas para a temperatura de 1560°C.



As curvas inferiores representam o início da formação de inclusões de cálcio-aluminatos sólidos com no mínimo 35 % CaO e as curvas superiores representam o limite superior da janela líquida, onde se inicia a formação de sulfeto de cálcio sólido nas inclusões, com no máximo 5 % CaS.

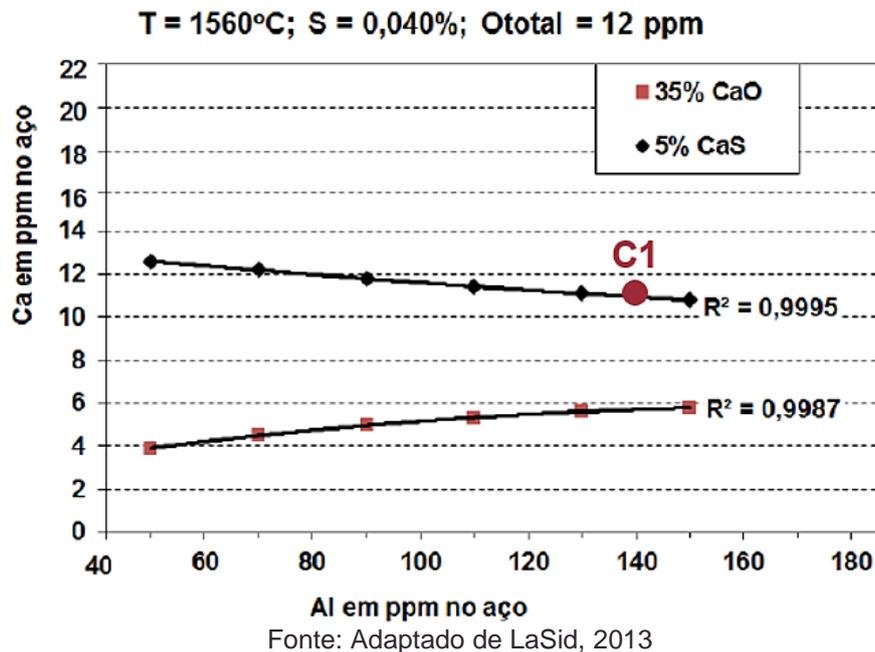
Para representar a posição das corridas deste estudo, foram consideradas as composições químicas da amostra DT2, que representa o meio da etapa do lingotamento. A Tabela 5 mostra a composição química de alumínio, cálcio, enxofre e oxigênio total da amostra DT2 para as corridas C1, C2 e C3.

Tabela 5. Composição química de Al, Ca e S na amostra DT2

CORRIDA	Al (ppm)	Ca (ppm)	S (%)	O (ppm)
C1	140	11	0,040	17
C2	140	8	0,045	11
C3	130	7	0,053	14

A corrida C1 foi representada na janela com 0,040 % de enxofre, conforme figura 27.

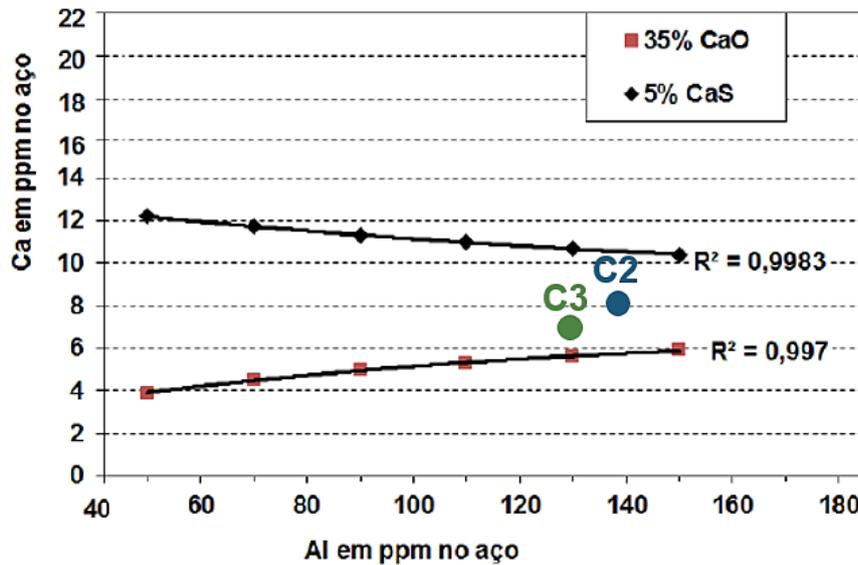
Figura 27. Sobreposição da corrida C1 na janela de lingotabilidade – S = 0,040 %



Observa-se que o teor de cálcio está em excesso, pois o ponto que representa a corrida C1 está sobre a linha de formação de sulfeto de cálcio sólido, acima da janela de inclusões líquidas, podendo ocasionar a precipitação de inclusões sólidas. Entretanto, o oxigênio total da corrida C1 foi de 17 ppm, isto é, 5 ppm a mais do que nesta janela de lingotabilidade. Para teores maiores de oxigênio total, a janela calculada se desloca para cima (HOLAPPA, 2003; BIELEFELDT, 2015) o que indica que o teor de cálcio provavelmente estaria dentro da janela de inclusões líquidas.

A figura 28 mostra a representação das corridas C2 e C3 na janela de lingotabilidade com 0,047 % de enxofre, que foi a mais próxima das composições deste estudo.

Figura 28. Sobreposição das corridas C2 e C3 na janela de lingotabilidade – S = 0,047 %  
**T = 1560°C; S = 0,047%; Ototal = 12 ppm**



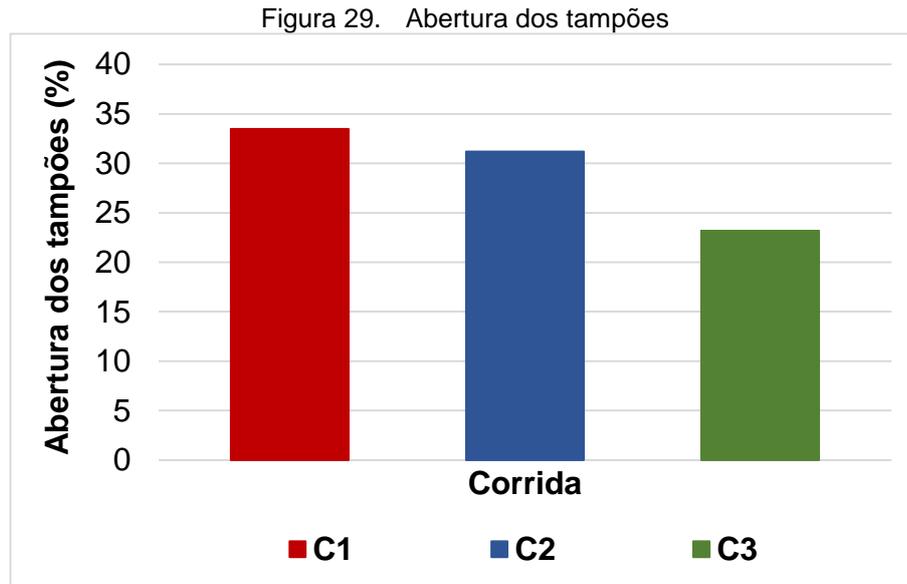
Fonte: Adaptado de LaSid, 2013

Ambas as corridas tiveram um teor de cálcio ideal para a formação de inclusões líquidas, pois se encontram entre as curvas de 35 % CaO e 5 % CaS. A corrida C2 está no meio das duas curvas e a corrida C3 está mais próxima da curva de início da formação de inclusões de cálcio-aluminatos sólidos. O oxigênio total das corridas C2 e C3 foi muito próximo do teor utilizado no cálculo desta janela de lingotabilidade, sendo de 11 e 14 ppm, respectivamente.

Neste estudo, não foi possível alterar o teor de alumínio porque a faixa de trabalho já está muito próxima da especificação desta norma, que exige um limite mínimo de 0,010 %.

#### 4.4 LINGOTABILIDADE

A figura 29 mostra a variação média da abertura da haste tampão dos três veios entre o final e o início do lingotamento, aos 24 e aos 8 minutos após a abertura da panela. O eixo y representa o percentual de abertura da haste tampão das três corridas em estudo, em comparação com a abertura que ocorre em casos extremos de *clogging*, em que o lingotamento das corridas é interrompido por acúmulo excessivo de depósitos nas paredes internas das válvulas.



O eixo x da figura 29 representa as corridas estudadas e o eixo y representa o percentual de abertura da haste tampão, no qual 100 % representa um caso extremo de *clogging*, com obstrução total da válvula submersa. Observa-se que a corrida C1 teve a maior abertura, seguida pelas corridas C2 e C3. Apesar de a corrida C3 ter lingotado 10 °C a menos em relação às duas primeiras corridas, conforme mencionado no capítulo 5.2, isto não afetou a lingotabilidade desta corrida.

#### 4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ESCÓRIA

As tabelas 6 e 7 mostram as composições químicas percentuais dos compostos das amostras de escória de FP e VD2 das corridas analisadas. A escória de FP atuou na etapa de refino secundário e a VD2 na etapa de desgaseificação a vácuo e captura de inclusões após a adição de fios de alumínio, cálcio e enxofre.

Tabela 6. Composição química de escória das amostras FP (%)

FP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO+MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	S
C1	13,8	15,2	1,9	41,7	26,0	1,6	0,3
C2	16,1	21,4	2,0	40,1	18,5	2,2	1,4
C3	16,6	18,4	1,9	40,9	20,7	2,0	1,6

Tabela 7. Composição química de escória das amostras VD2 (%)

VD2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO+MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	S
C1	14,4	17,0	1,3	44,2	20,6	2,2	1,1
C2	16,8	20,1	1,9	38,4	20,2	1,9	1,8
C3	15,3	21,8	1,8	36,4	22,9	1,6	1,2

A escória utilizada na produção deste aço apresenta características de alto teor de alumina, basicidade binária  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  em torno de 2,0 e a presença de magnésia com a função de proteção dos refratários de linha de escória e também para manter um certo teor de sólidos na escória para evitar a fervura da escória durante a degaseificação a vácuo, conforme será demonstrado na etapa de simulação termodinâmica.

Conforme mencionado anteriormente, a basicidade da escória na etapa FP da corrida C2 foi a mais alta de todas, sendo de 2,2 seguidas pelas corridas C3 e C1, que foram de 2,0 e 1,6, respectivamente. Na corrida C1 foi feita uma adição de 75 kg de cal calcítica para correção da basicidade antes da VD2. Nas demais corridas não foram feitas novas adições de materiais para modificação de escória, sendo que as diferenças observadas entre as amostras FP e VD2 se devem à interação da escória com o aço e os refratários e também podem estar relacionadas com a heterogeneidade das amostras de escória.

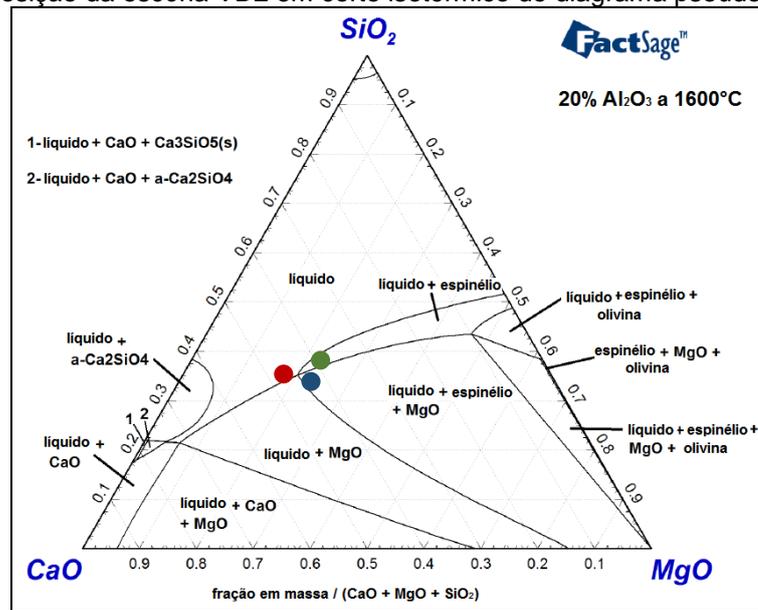
A soma de FeO e MnO foi igual ou menor do que 2 %, o que indica que a escória estava em uma condição de baixa oxidação, que dificulta a reoxidação do aço pela reação do alumínio dissolvido pelo FeO e MnO da escória (YANG, 2015).

Observa-se que os teores de enxofre das corridas C2 e C3 estavam acima de 1 % na amostra de escória FP devido a uma das modificações propostas neste estudo, em que a adição de fio de enxofre foi realizada no início do processo de refino.

#### 4.6 AVALIAÇÃO DAS ESCÓRIAS EM RELAÇÃO AOS CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

A figura 30 mostra a sobreposição da amostra VD2 das corridas deste estudo em um corte isotérmico do diagrama pseudoternário  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (C-M-S-A) obtida pelo programa *FactSage 6.4* disponível na literatura (BIELEFELDT, 2014). Este diagrama foi calculado com alumina fixa em 20 % a uma temperatura 1600 °C e pressão de 1 atm.

Figura 30. Sobreposição da escória VD2 em corte isotérmico do diagrama pseudoternário C-M-S-A



Fonte: Adaptado de Bielefeldt, 2014

Foi selecionada a escória VD2, pois é ela que atua nas etapas de desgaseificação a vácuo e flotação das inclusões. Observa-se que as três corridas estão em uma região de escória líquida com partículas sólidas de MgO. Esta situação já era esperada, uma vez que a escória, para este aço em estudo, foi previamente desenvolvida de forma a apresentar uma certa quantidade de sólidos. Por experiência prática, essa ação ajuda a minimizar a fervura durante a etapa de desgaseificação a vácuo. Além disso, garante a compatibilidade com o material refratário de linha de escória.

Com o objetivo de se obter um resultado mais preciso das corridas analisadas, foram calculadas a fração sólida, a fração líquida e a viscosidade efetiva utilizando os dados de composição química das escórias deste estudo. A temperatura selecionada foi a de 1630 °C, que representa a temperatura após a desgaseificação a vácuo e adição dos fios, conforme apresentado anteriormente na figura 25. O teor de enxofre da escória não foi levado em consideração neste cálculo termodinâmico. A tabela 8 mostra os resultados desta simulação termodinâmica obtida pelo programa *FactSage*.

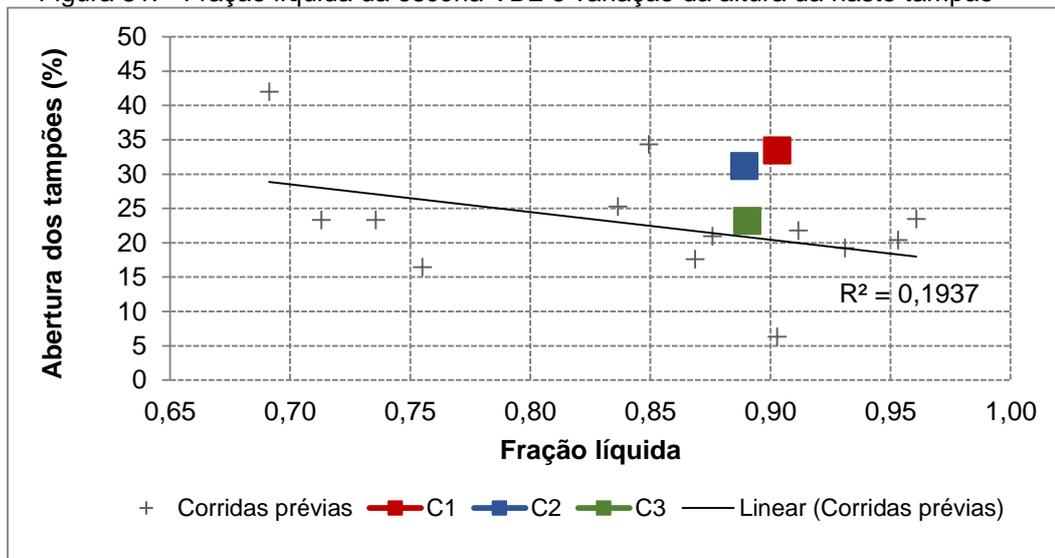
Tabela 8. Fração sólida, fração líquida e viscosidade efetiva a 1630 °C

CORRIDA	Fração sólida	Fração líquida	Viscosidade efetiva (Pa.s)
C1	0,10	0,90	0,09
C2	0,11	0,89	0,11
C3	0,11	0,89	0,12

As frações sólidas e líquidas foram muito parecidas entre as três corridas. A viscosidade efetiva das corridas C2 e C3 foi maior em relação à corrida C1, por influência do maior teor de MgO na escória VD2, conforme apresentado na Tabela 7.

Na tentativa de correlacionar estes dados obtidos por cálculos termodinâmicos com a abertura dos tampões, os dados destas corridas foram plotados junto com dados de outras corridas previamente avaliadas, com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção de inclusões pela escória (YOSHIOKA; ROCHA; BIELEFELDT, 2016). A figura 31 mostra a variação da altura da haste tampão entre o início e o final de lingotamento em função da fração líquida da escória VD2. Lembrando que quanto maior a abertura, pior é a lingotabilidade da corrida, pois significa que está ocorrendo o depósito de partículas sólidas nas paredes internas das válvulas e por isso a altura da haste tampão é ajustada para manter o fluxo de aço necessário para preencher o molde.

Figura 31. Fração líquida da escória VD2 e variação da altura da haste tampão



O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), obtido ao traçar uma linha de tendência, é de 0,19, que é uma correlação fraca, mas a tendência geral das corridas prévias mostra que, quanto maior a fração líquida das escórias, menor a abertura dos tampões, que significa uma melhor lingotabilidade (YOSHIOKA; ROCHA; BIELEFELDT, 2016). Observa-se que entre as três corridas estudadas, a corrida C3 foi a que apresentou uma menor variação da altura da haste tampão entre o início e o final do lingotamento, apesar de ter apresentado valores muito parecidos de fração líquida na escória se comparado com as demais corridas. Os valores calculados de fração

líquida das corridas C2 e C3 foi de 0,89, mas a abertura dos tampões da corrida C3 foi menor. Já na corrida C1, em que o valor calculado de fração líquida foi de 0,90, seria esperado que houvesse uma abertura menor dos tampões, o que não ocorreu.

#### 4.7 ANÁLISE DE MICROINCLUSÕES – ISO 4967

As Tabelas 9, 10 e 11 mostram os resultados obtidos nas análises de microinclusões pelo método ISO 4967 nas amostras de barras laminadas (BR).

Tabela 9. Resultado de microinclusões da corrida C1

Amostra	1	2	3	4	5	6	Média
AF	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
AG	1,0	0,5	0,5	1,0	0,5	1,0	0,8
BF	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
BG	1,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,3
CF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CG	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DF	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DG	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DS	0,5	0,5	1,0	0,5	2,0	1,0	0,9

A=sulfeto; B=alumina; C=silicato; D e DS=óxido globular  
F=série fina; G=série grossa

Tabela 10. Resultado de microinclusões da corrida C2

Amostra	1	2	3	4	5	6	Média
AF	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
AG	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
BF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BG	1,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,3
CF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CG	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DF	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DG	0,5	0,5	0,0	0,5	0,5	0,5	0,4
DS	0,5	1,5	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5

A=sulfeto; B=alumina; C=silicato; D e DS=óxido globular  
F=série fina; G=série grossa

Tabela 11. Resultado de microinclusões da corrida C3

Amostra	1	2	3	4	5	6	Média
AF	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
AG	1,0	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0	1,2
BF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,1
BG	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CG	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DF	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DG	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0	0,5	0,4
DS	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,2

A=sulfeto; B=alumina; C=silicato; D e DS=óxido globular  
F=série fina; G=série grossa

O nível de inclusões de sulfeto não é especificado na norma de produção deste aço. O resultado de análise da série fina (AF) foi igual a 3,0 nas três corridas e a série grossa (AG) foi maior na corrida C3, seguida pela C2 e C1. Estes resultados estão coerentes com os teores de enxofre, que foram de 0,052; 0,044 e 0,041 % nas corridas C3, C2 e C1, respectivamente.

Na série fina de inclusões de alumina (BF), foi encontrada uma ocorrência de nível 1,0 em uma amostra da corrida C1 e uma de nível 0,5 em uma amostra da corrida C3. A corrida C2 não apresentou nenhuma ocorrência do tipo BF. Em relação à série grossa de inclusões de alumina (BG), foi encontrada uma amostra com nível 1,0 e uma com 0,5 nas corridas C1 e C2 e a amostra C3 não apresentou nenhuma ocorrência. Na norma de produção deste aço é especificado um nível máximo de 3,0 nas séries BF e BG, e, portanto, as três corridas deste estudo atenderam aos requisitos.

Não foram encontradas ocorrências de inclusões do tipo silicatos (CF e CG) em nenhuma das corridas.

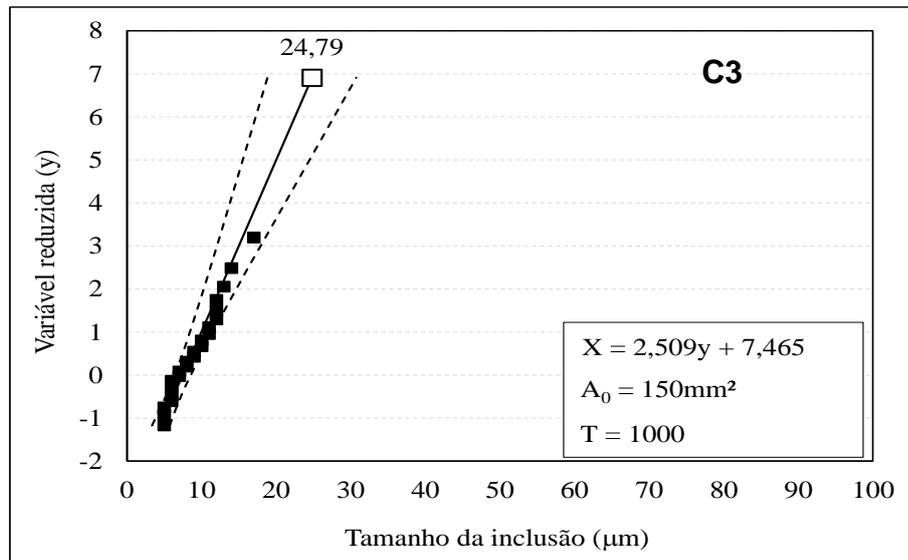
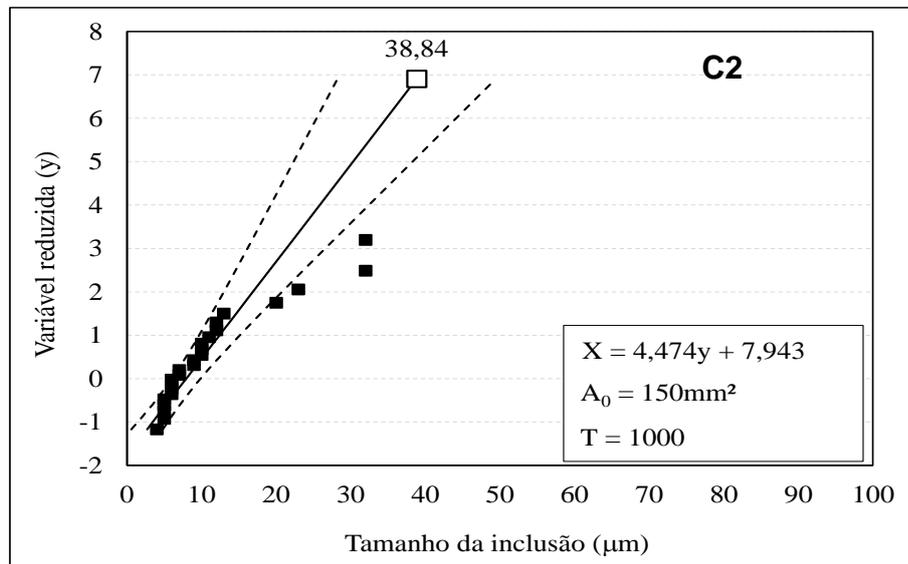
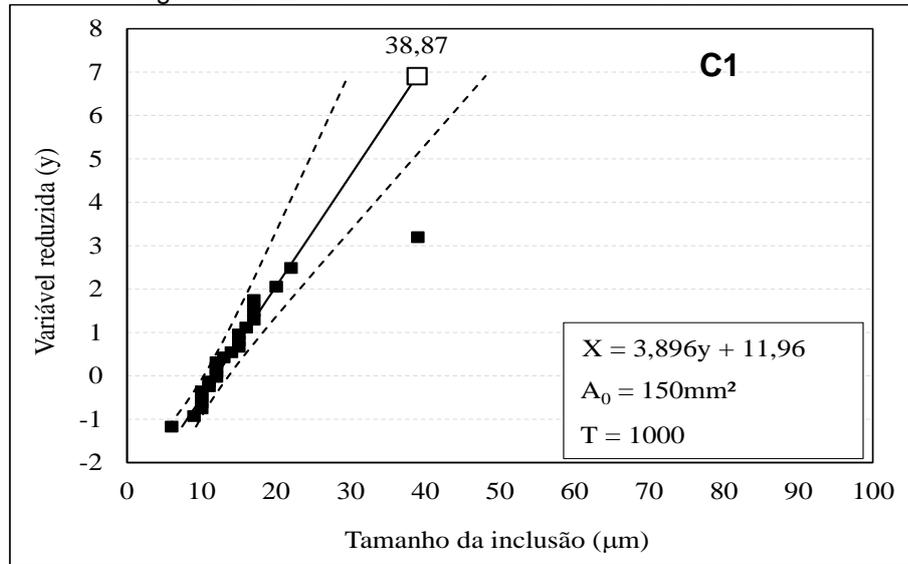
Já na série fina de inclusões globulares (DF), o resultado das amostras das três corridas foi de 1,0. Na série grossa (DG), o resultado da maioria das amostras foi de 0,5. Ambos os resultados atenderam aos requisitos especificados na norma de produção deste aço, que permite máximo 2,0 nas séries DF e DG.

No tipo DS, não especificado na norma de produção deste aço, a pior corrida foi a C1, seguida pela C2 e C3.

#### 4.8 ANÁLISE DE MICROINCLUSÕES – ASTM E2283

A figura 32 mostra os gráficos e o tamanho máximo estimado de inclusão, ou seja, o extremo da distribuição obtido pela análise estatística de valores extremos das maiores inclusões globulares encontradas nas 24 amostras de barras laminadas das corridas C1, C2 e C3.

Figura 32. Estimativa do tamanho máximo de inclusão



Os valores obtidos de tamanho máximo estimado de inclusão foram de 38,87; 38,84 e 24,79  $\mu\text{m}$  para as corridas C1, C2 e C3, respectivamente, indicando que a corrida C3 foi a melhor entre as três corridas estudadas. Na análise estatística de valores extremos são consideradas as maiores microinclusões de óxidos globulares e por isso este resultado está condizente com a análise de microinclusões do tipo DS, apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11, em que a corrida C1 apresentou um nível mais alto de inclusões do tipo DS, seguida pelas corridas C2 e C3.

Este método estatístico geralmente é adotado em aços para aplicação em rolamentos, nos quais o tamanho crítico para falha por fadiga é de 10  $\mu\text{m}$  para inclusões próximas à superfície e de 30  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  de profundidade (ATKINSON, 2003). Para a aplicação em cubo de roda, não foram encontradas referências na literatura sobre o tamanho crítico e nem os efeitos na peça em uso.

#### 4.9 ANÁLISE DE MICROINCLUSÕES POR ANÁLISE AUTOMATIZADA MEV/EDS

As figuras 33, 35 e 37 representam as inclusões das amostras da etapa após a degaseificação a vácuo, adição dos fios e flotação (VD3), do distribuidor (DT2) e de barras laminadas (BR) representadas nos diagramas ternários combinados de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (CAM) e CaO-CaS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CSA).

As figuras 34, 36 e 38 mostram a fração em área ocupada pelas inclusões (ppm). Esta representação dos gráficos de colunas, mostra a distribuição por tamanhos e segue o modelo de modificação das inclusões de alumina proposta por Bielefeldt e Vilela <sup>15</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Espinélio → CaO-6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA6) → CaO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA2) → Óxidos líquidos 12CaO-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7) → CaS.

Figura 33. Representação das inclusões da amostra VD3 nos diagramas combinados

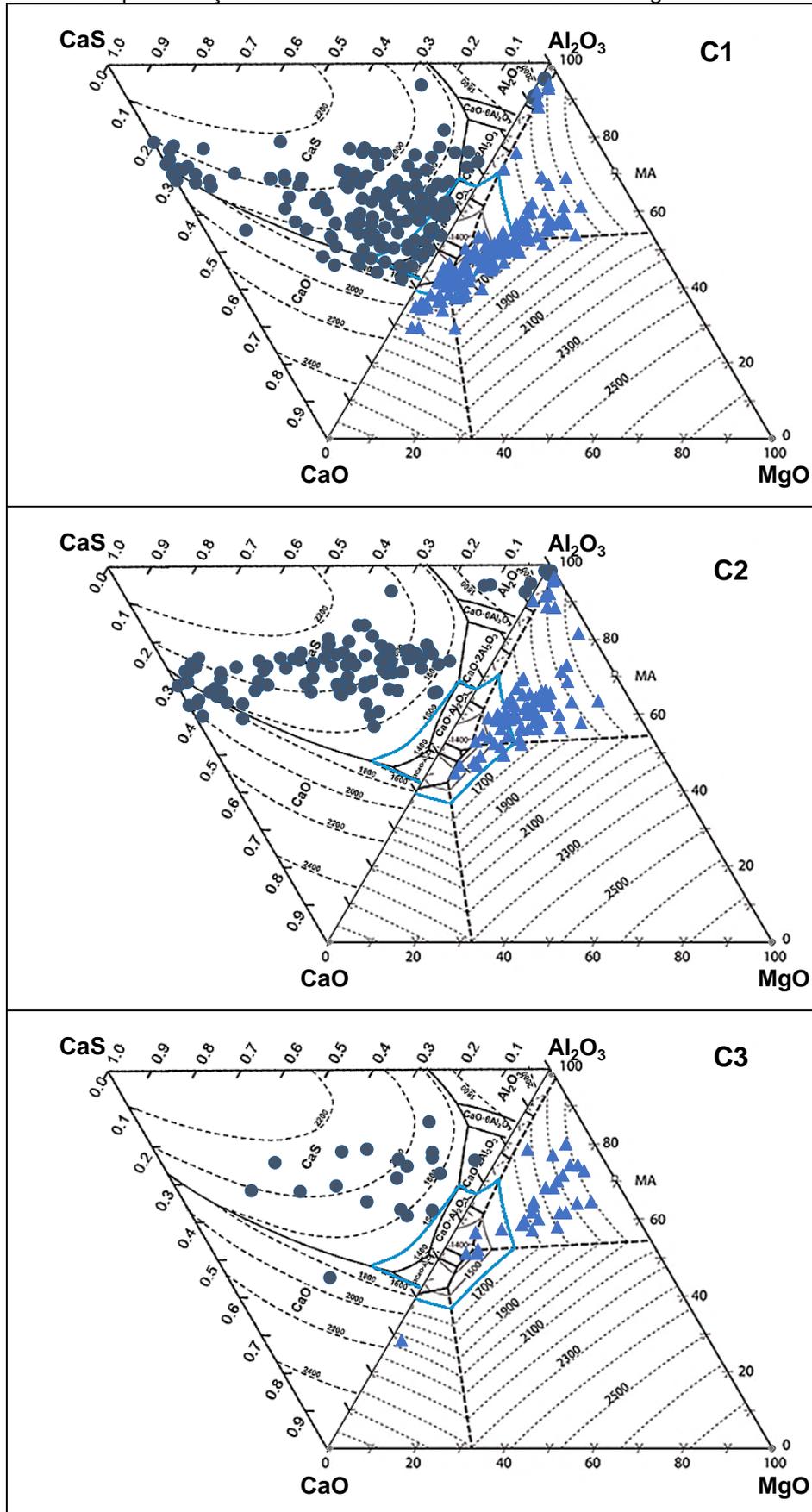
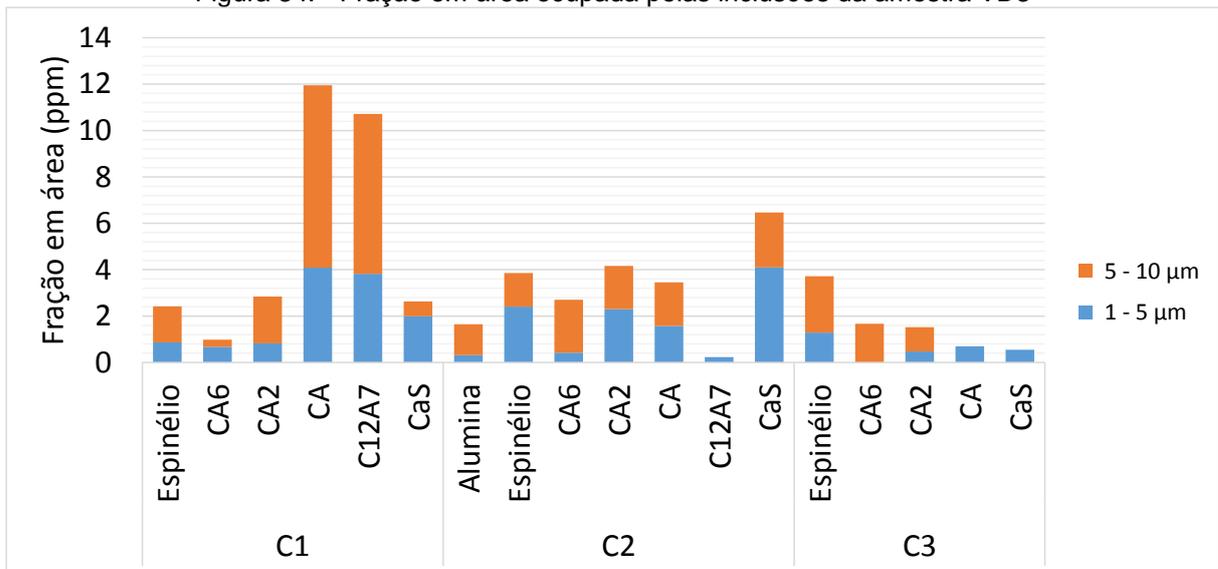


Figura 34. Fração em área ocupada pelas inclusões da amostra VD3



Relembrando as composições químicas das amostras na etapa VD3:

Corrida C1: Al = 0,017 %; S = 0,034 %; Ca = 23 ppm; O = 39 ppm.

Corrida C2: Al = 0,016 %; S = 0,055 %; Ca = 14 ppm; O = 41 ppm

Corrida C3: Al = 0,016 %; S = 0,055 %; Ca = 11 ppm; O = 16 ppm

Observa-se na figura 33 que as corridas C1 e C2 apresentam muitas inclusões próximas do campo líquido de cálcio-aluminatos a 1600 °C em ambos os diagramas ternários, sendo que no diagrama CSA, há inclusões no campo de CaS sólido. A corrida C3 apresentou poucas inclusões nos dois diagramas, e está coerente com a figura 24, na qual foi mostrado que o teor de oxigênio total da amostra VD3 da corrida C3 estava bem abaixo das demais corridas.

Ao avaliar os gráficos de barras da figura 34, se observa uma presença maior de CA e C12A7 na corrida C1, que pode ser explicada pela combinação de um teor maior de Ca (23 ppm) e O (39 ppm) com baixo S (0,034 %). A corrida C2 foi a única que apresentou alumina, que pode ter sido influenciado pelo oxigênio total alto (41 ppm) e cálcio baixo (14 ppm), que por sua vez formou CaS devido ao alto S (0,055 %). Na corrida C3, se observa uma maior fração em área ocupada pelas inclusões de espinélios, provavelmente pelo O baixo desta amostra (16 ppm).

Figura 35. Representação das inclusões da amostra DT2 nos diagramas combinados

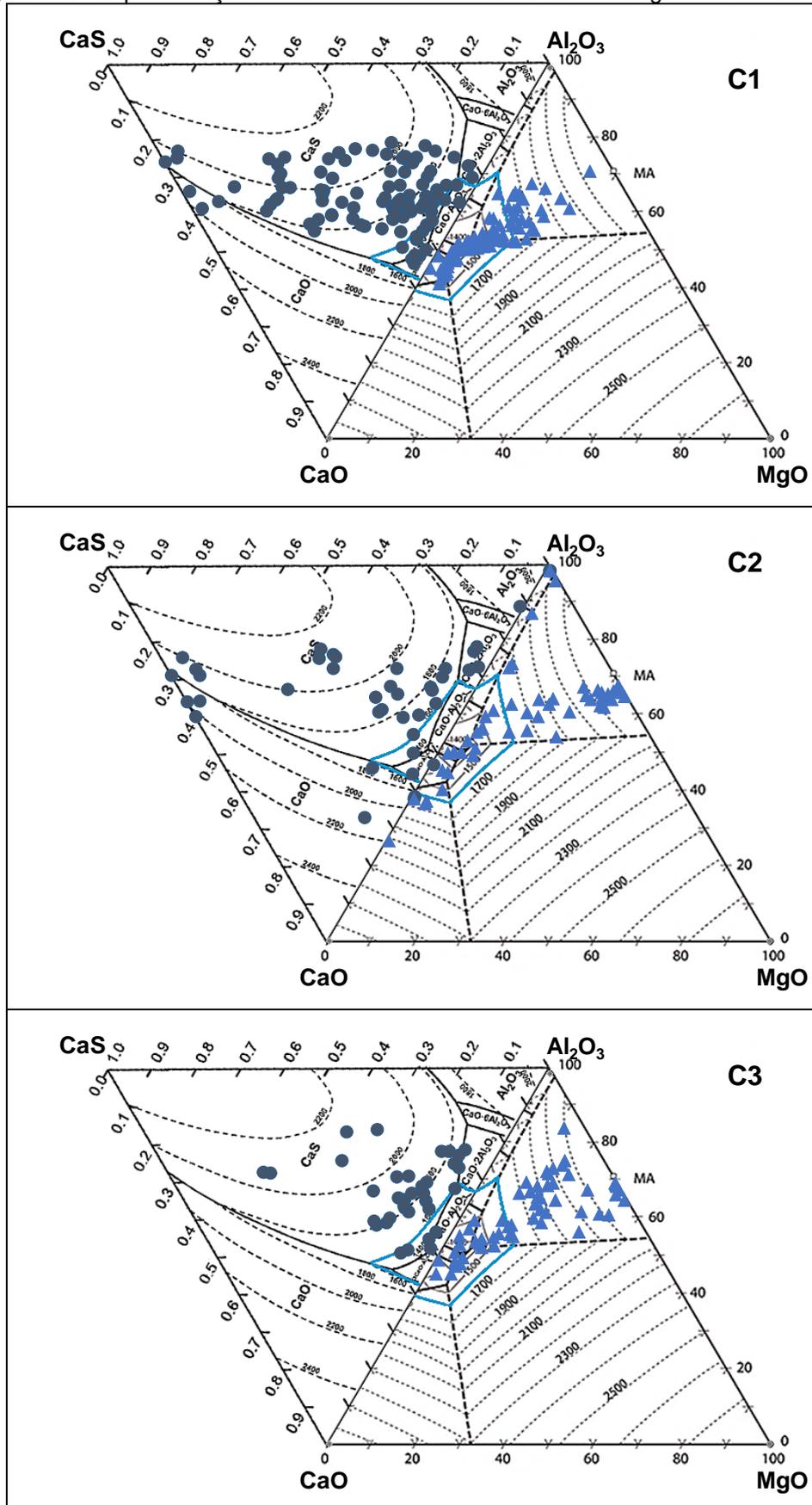
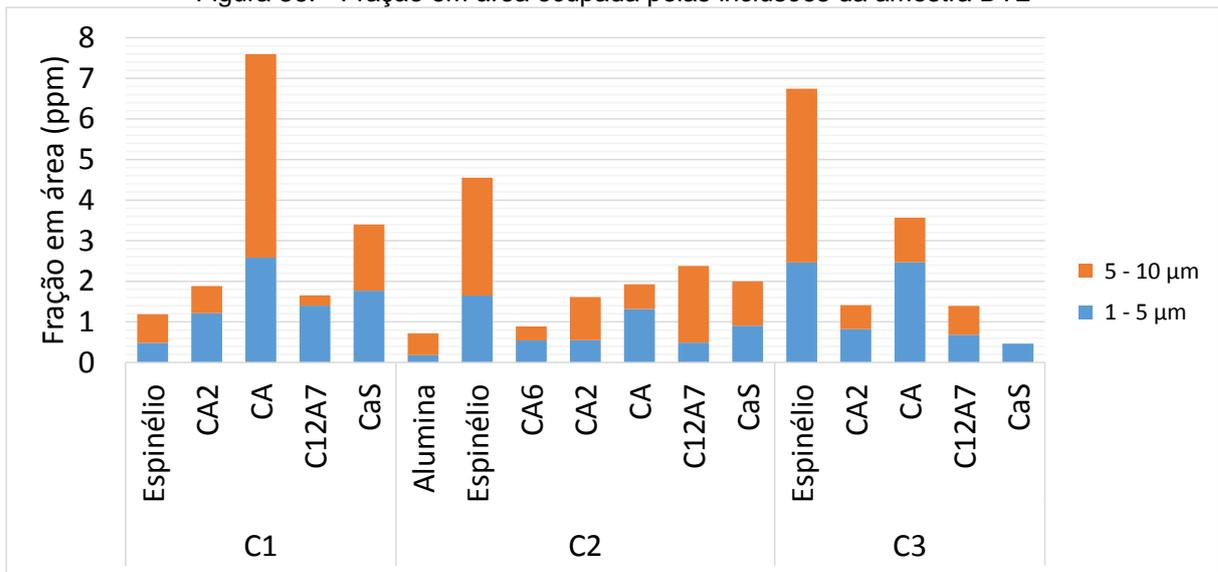


Figura 36. Fração em área ocupada pelas inclusões da amostra DT2



Relembrando as composições químicas das amostras na etapa DT2:

Corrida C1: Al = 0,014 %; S = 0,040 %; Ca = 11 ppm; O = 17 ppm.

Corrida C2: Al = 0,014 %; S = 0,044 %; Ca = 8 ppm; O = 11 ppm

Corrida C3: Al = 0,013 %; S = 0,053 %; Ca = 7 ppm; O = 14 ppm

Nos diagramas ternários da amostra DT2, figura 35, observa-se que a corrida C1 apresenta uma quantidade maior de inclusões no diagrama CSA e, no diagrama CAM, praticamente todas as inclusões estão nos campos de inclusões líquidas (CA - de C12A7). Nesta avaliação, fica evidente a presença maior de sulfetos de cálcio devido ao teor mais elevado de cálcio desta corrida. Já as corridas C2 e C3 apresentaram poucas inclusões no diagrama CSA, porém com algumas ocorrências de espinélio no diagrama CAM. Estes dados estão quantificados na figura 36 e estão coerentes com a avaliação sobre a posição das corridas em relação às janelas de lingotabilidade apresentada nas figuras 27 e 28, no qual foi mostrado que a corrida C1 estava próxima da linha de formação de sulfeto de cálcio sólido e as corridas C2 e C3 estavam dentro da janela líquida. A ocorrência de espinélio nas corridas C2 e C3 provavelmente está relacionada ao oxigênio total baixo destas amostras.

Figura 37. Representação das inclusões da amostra BR nos diagramas combinados

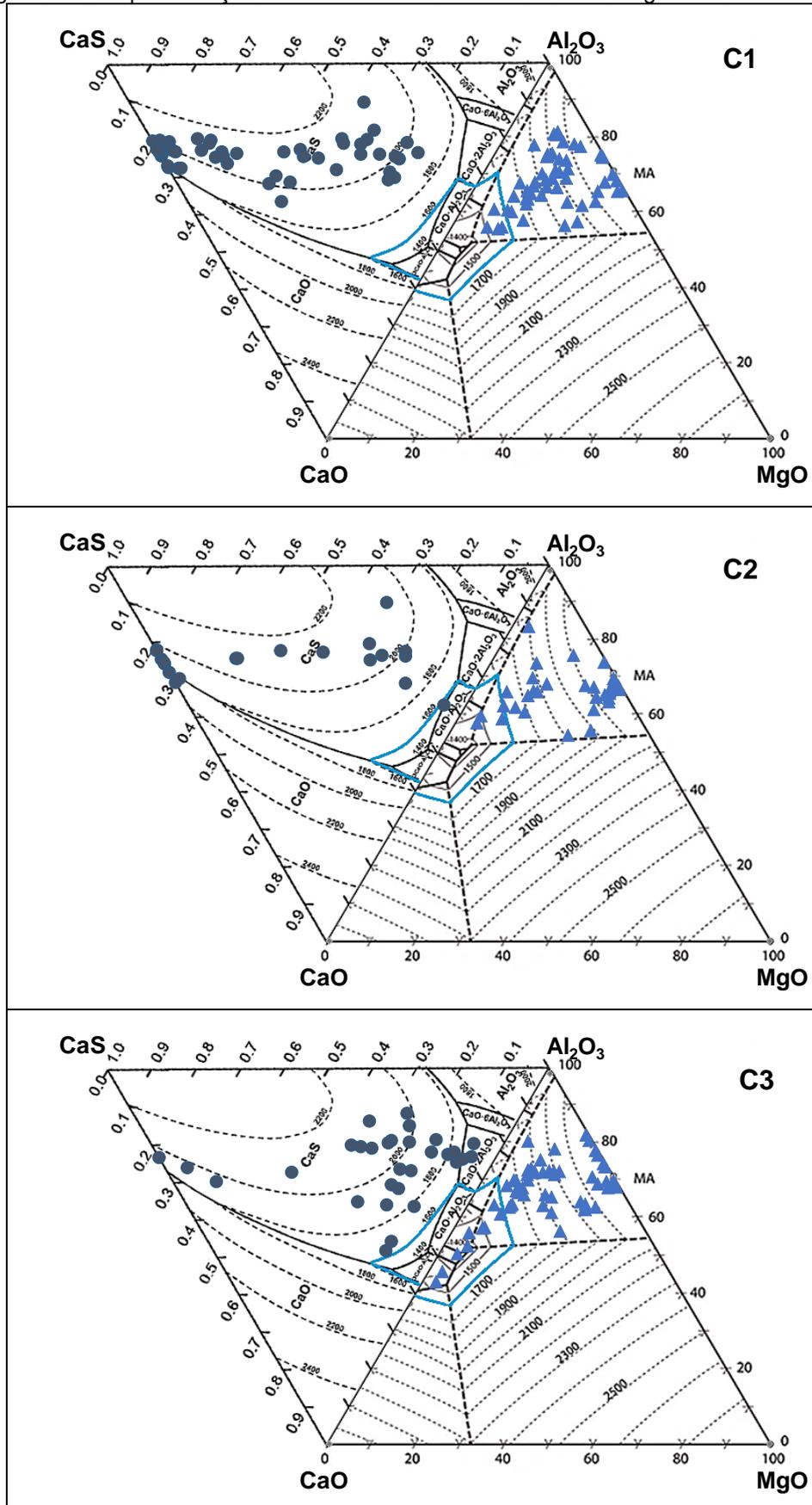
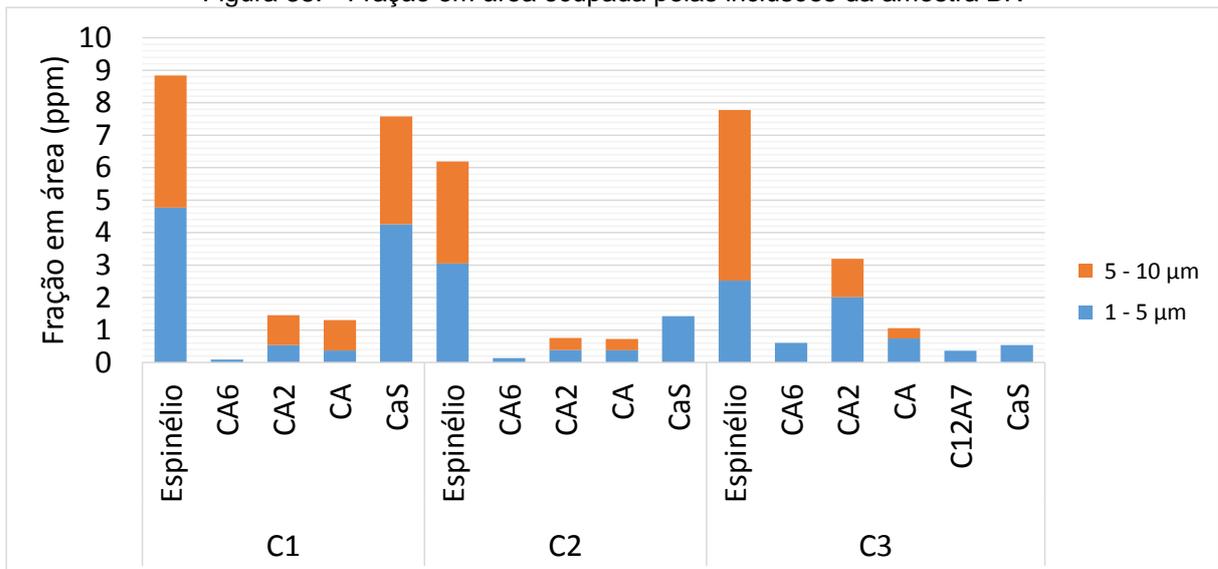


Figura 38. Fração em área ocupada pelas inclusões da amostra BR



Relembrando as composições químicas das amostras na etapa BR:

Corrida C1: Al = 0,012 %; S = 0,041 %; Ca = 10 ppm; O = 16 ppm.

Corrida C2: Al = 0,010 %; S = 0,044 %; Ca = 8 ppm; O = 9 ppm

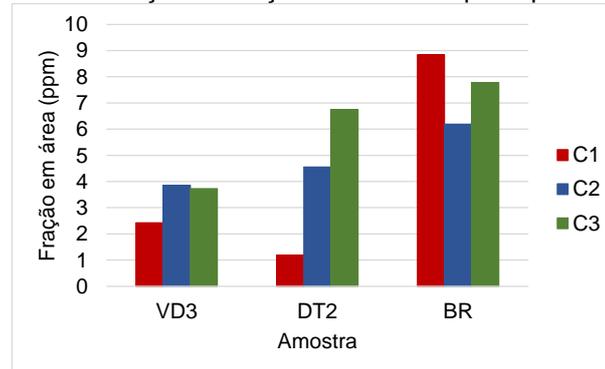
Corrida C3: Al = 0,010 %; S = 0,052 %; Ca = 8 ppm; O = 11 ppm

Observa-se pelas figuras 37 e 38 que a amostra de barra laminada BR da corrida C3 continuou apresentando a maior fração em área ocupada pelas inclusões de sulfeto de cálcio, sendo de 7,6; 1,4 e 0,5 ppm nas corridas C1, C2 e C3, respectivamente.

#### 4.10 FRAÇÃO EM ÁREA OCUPADA PELAS INCLUSÕES DE ESPINÉLIOS

Ao analisar com mais detalhe cada um dos tipos de inclusões e as respectivas frações em área, observa-se que não foram encontradas ocorrências de alumina pura nestas amostras, indicando que o tratamento com cálcio foi efetivo. Por outro lado, a quantidade de espinélio aumentou. Na corrida C1 aparentemente os cálcio-aluminatos, que apareceram em abundância nas etapas anteriores, reagiram e solidificaram na forma de espinélios. A figura 39 mostra claramente o aumento da fração em área ocupada pelas inclusões de espinélio ao longo do processo.

Figura 39. Evolução da fração em área ocupada por espinélios

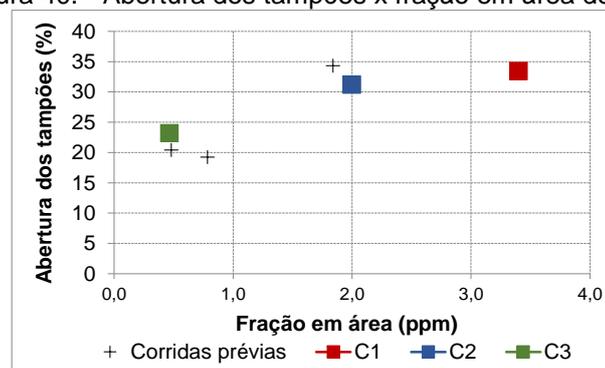


Este aumento na quantidade de espinélios foi observado em outro aço da mesma planta industrial (BARTOSIAKI, 2013) e exige um estudo mais aprofundado para identificar as causas. As hipóteses que teriam que ser testadas é se a formação de espinélios está relacionada a uma simples reoxidação ou à captura de Mg dos refratários, e qual a fonte de oxigênio, seja por contato com o ar atmosférico, pela interação com a escória de cobertura do distribuidor ou com os próprios materiais utilizados na panela e distribuidor.

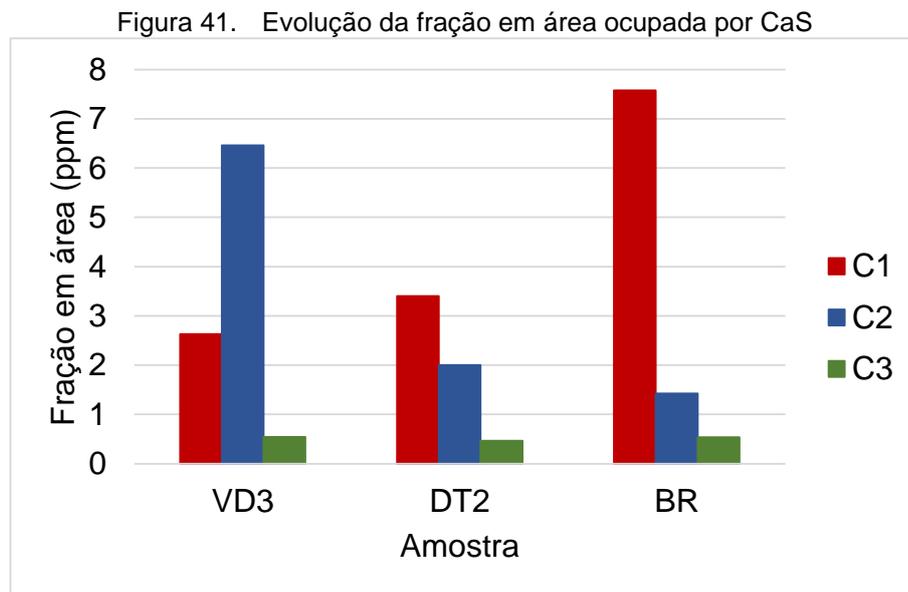
#### 4.11 ABERTURA DOS TAMPÕES E FRAÇÃO EM ÁREA OCUPADA PELAS INCLUSÕES DE SULFETO DE CÁLCIO

A figura 40 mostra a correlação entre a variação na abertura dos tampões, entre o início e o final do lingotamento, e a fração em área ocupada pelas inclusões de sulfeto de cálcio na prova DT2 do distribuidor. Foram avaliadas as três corridas em estudo e outras três corridas de referência.

Figura 40. Abertura dos tampões x fração em área de CaS



Observa-se tanto nas corridas de referência como nas corridas C1, C2 e C3, que quanto maior a fração em área ocupada pelas inclusões de sulfeto de cálcio, maior a abertura dos tampões entre o início e o final do lingotamento. Neste estudo, a corrida C1 apresentou a maior abertura dos tampões e também a maior fração em área ocupada pelas inclusões de sulfeto de cálcio, seguidas pelas corridas C2 e C3. A figura 41 mostra a fração em área ocupada pelas inclusões de sulfeto de cálcio ao longo do processo.



A figura 41 mostra que a fração em área ocupada por CaS da corrida C2 foi a maior entre as três na amostra VD3 mas, a partir da amostra DT2, as três corridas apresentam o mesmo comportamento, no qual a fração em área de CaS é maior na corrida C1, decrescendo nas corridas C2 e C3.

#### 4.12 ENSAIO DE ULTRASSOM

A Tabela 12 mostra os resultados da inspeção conforme a norma SEP 1927, realizada no ultrassom por imersão. Os resultados estão expressos em  $\text{mm}/\text{dm}^3$ , que é a soma de todos os comprimentos de defeitos (mm) dividido pelo volume inspecionado ( $\text{dm}^3$ ). Este ensaio não é exigido pelas normas de especificação do aço em estudo. Em aços rolamento, por exemplo, exige-se que a severidade seja inferior a  $14 \text{ mm}/\text{dm}^3$ .

Tabela 12. Severidade (mm/dm<sup>3</sup>)

Amostra	C1	C2	C3
1	105,4	11,8	0,0
2	159,0	7,1	0,0
3	148,7	24,9	0,0
TOTAL	138,1	14,7	0,0

A tabela mostra que a severidade da corrida C1 foi muito maior do que as demais corridas, sendo que a severidade total desta corrida foi de 138,1 mm/dm<sup>3</sup> e de 14,7 e 0,0 mm/dm<sup>3</sup> para as corridas C2 e C3, respectivamente.

Para um melhor entendimento do tipo de inclusão detectada, uma amostra da corrida C1 foi cortada e a inclusão foi analisada por mapeamento de elementos químicos no MEV/EDS. A figura 42 mostra a imagem da inclusão encontrada e a figura 43 mostra o mapeamento de elementos químicos.

Figura 42. Inclusão detectada no ultrassom por imersão

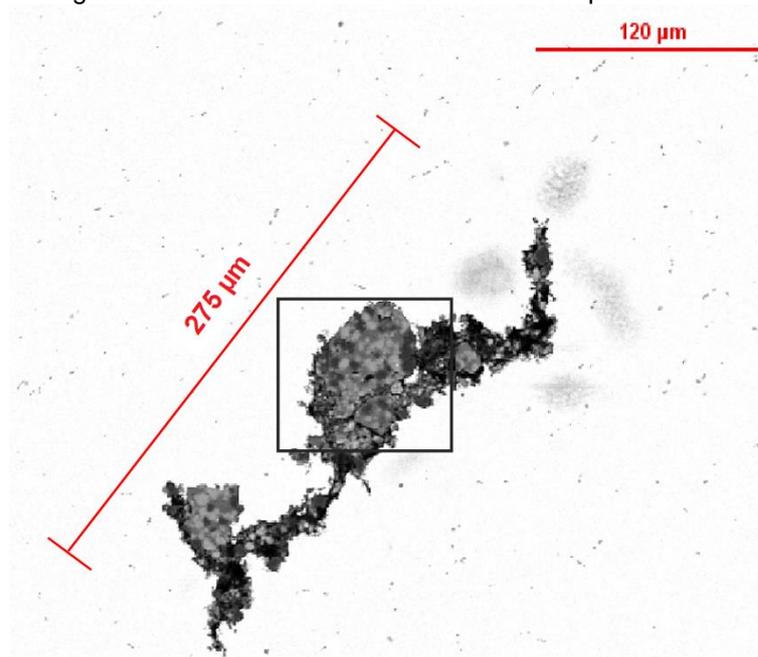
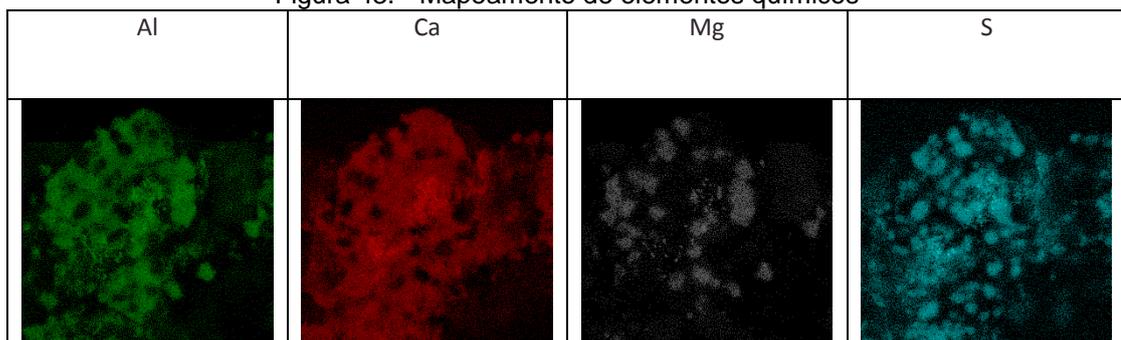


Figura 43. Mapeamento de elementos químicos



Este mapeamento mostra que a inclusão detectada é composta por várias fases, que visualmente podem ser identificadas como cálcio-aluminatos, espinélio e sulfeto de cálcio. É possível que esta partícula tenha sido originada de um desprendimento de depósito da parede interna da válvula submersa. Outra hipótese que teria que ser avaliada com maior profundidade é a eventualidade de estes resultados de inspeção estar relacionados com o fato de que as corridas C1 e C2 terem sido as primeiras do sequencial, e por isso, mais propensas à reoxidação e arraste de inclusões exógenas no início do lingotamento.

Na inspeção dos lotes das corridas no equipamento de inspeção automatizada não foram encontrados defeitos em nenhuma das corridas, o que pode ser explicado pela diferença na sensibilidade de detecção, já que o cabeçote de inspeção é de 7 MHz contra 10 MHz do equipamento de ultrassom por imersão.

## 5. CONCLUSÕES

As corridas avaliadas neste estudo não apresentaram problema de reoxidação durante a passagem de aço da panela para o distribuidor, conforme evidenciado pelos resultados da análise de nitrogênio.

A adição de enxofre nas corridas C2 e C3, no início da etapa de forno-panela, que foi uma das modificações propostas neste estudo, foi efetiva sob o ponto de vista de atendimento da faixa especificada na norma de produção deste aço.

O teor de alumínio foi muito similar entre as corridas analisadas em todos os momentos de amostragem e a composição química final atendeu as faixas especificadas na norma de produção deste aço.

A adição menor de cálcio nas corridas C2 e C3, que foi outra das modificações propostas neste estudo, foi efetiva para posicioná-las dentro da janela líquida de lingotabilidade. A corrida C1, produzida conforme os procedimentos usuais deste aço, ficou sobre a linha de formação de sulfeto de cálcio sólido, acima da janela de inclusões líquidas, sendo mais favorável para a precipitação de inclusões sólidas.

O teor de oxigênio total diminuiu gradativamente desde o vazamento do aço do forno elétrico a arco até a desgaseificação a vácuo, havendo um leve aumento nas corridas C1 e C2 após a adição de fios, mas pode-se concluir que o teor de oxigênio, principalmente nas corridas C2 e C3 atingiu níveis muito baixos nas amostras do distribuidor e de barras laminadas.

A temperatura de processamento de todas as corridas foi adequada para o aço em estudo. Apesar de a corrida C3 ter sido lingotada 10 °C abaixo do que as demais, não se observou uma influência negativa na lingotabilidade e nem a limpeza do aço.

A corrida C1 apresentou a pior condição de lingotabilidade, seguida pelas corridas C2 e C3.

As escórias das três corridas apresentaram uma condição de baixa oxidação. Na avaliação em relação ao corte isotérmico do diagrama pseudoternário CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observou-se que as escórias das três corridas se localizam em uma região de escória líquida com partículas sólidas de MgO, o que foi comprovado através do resultado do cálculo termodinâmico de fração líquida, mas este dado não apresentou coerência com a abertura da haste tampão, o que comprova a dificuldade em utilizar os dados de escórias, conforme já mencionado na literatura.

Nos resultados de análise de microinclusões pelo método ISO 4967, as maiores coerências com as demais análises foram em relação ao tipo sulfetos de manganês, que apresentou uma boa relação com o teor de enxofre do aço, e ao tipo óxidos globulares DS, em que a melhor condição foi observada na corrida C3, que condisse com os resultados obtidos pela análise estatística de valores extremos.

Dentre as técnicas empregadas, o uso do microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema automatizado de análise de inclusões (ASPEX) se mostrou como uma ferramenta vantajosa por fornecer uma ampla gama de informações que podem auxiliar no entendimento da lingotabilidade e limpeza do aço. A análise dos resultados sobrepostos aos diagramas ternários combinados permitiu uma boa visualização das quantidades e do posicionamento das inclusões em relação às regiões de inclusões líquidas. Pela avaliação das frações em área ocupadas pelas inclusões verifica-se que não foram encontradas ocorrências de alumina pura nas amostras do distribuidor e das barras laminadas, indicando que o tratamento com cálcio foi efetivo. Por outro lado, a quantidade de espinélio aumentou, o que demanda um estudo mais aprofundado para um melhor entendimento deste fenômeno. Com relação à lingotabilidade, a melhor correlação observada foi a da fração em área ocupada pelas inclusões de sulfetos de cálcio, pela qual novamente a corrida C3 foi a melhor entre as três corridas avaliadas.

Na inspeção pelo ultrassom por imersão a corrida C3 foi a melhor de todas, mas o mapeamento da composição química de uma das inclusões detectadas indica a necessidade de um estudo mais aprofundado e de um mapeamento das amostras inspecionadas para avaliar se há diferenças entre o início e o final de lingotamento das corridas, para identificar a origem das inclusões detectadas.

A hipótese de redução da quantidade de cálcio se mostrou satisfatória tanto para a melhoria da lingotabilidade quanto para a limpeza do aço. A outra hipótese testada, de alteração da etapa de adição de enxofre necessita de mais testes para comprovar sua eficiência e também de um estudo mais aprofundado da capacidade de dessulfuração da escória e das reações de formação de inclusões no banho líquido e de remoção pela escória.

## REFERÊNCIAS

- 1) ABRAHAM, S.; BODNAR, R.; RAINES, J. Inclusion Engineering and the Metallurgy of Calcium Treatment. In: AISTech, 2013, Pittsburgh. **Proceedings...**, Warrendale, 2013. p 1243 – 1257.
- 2) AHLBORG K. et al. Inclusions in Aluminum-Killed Steel with Varying Calcium Additions. In: ISSTech Conference, 2003. Proceedings... Warrendale, Iron & Steel Society, 2003. p 177-194.
- 3) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 2283-03: standard practice for extreme value analysis of nonmetallic inclusions in steel and other microstructural features. West Conshohocken, 2003. 8p.
- 4) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 3-11: standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken, 2011. 13p.
- 5) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 45-13: standard test methods for determining the inclusion content of steel. West Conshohocken, 2013. 19p.
- 6) ATKINSON, H.V.; SHI, G. Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extremes methods. **Progress in Material Science**, v. 48, p. 457-520, 2003.
- 7) BARTOSIAKI, B. G. et al. Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n.3, p. 235–240, 2015.
- 8) BARTOSIAKI, B. G. et al. Characterization and study of the formation, treatment and removal of non-metallic inclusions in SAE 52100 steel. In: IAS Steel Conference 19., 2013, Rosario. Proceedings... San Nicolás. Instituto Argentino de Siderurgia, 2013. 9p.
- 9) 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.
- 10) BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C.; HECK N. C. Thermodynamic Evaluation of the Slag System CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: AISTech, 2014, Indianapolis. Proceedings..., Warrendale, 2014. p 1433 – 1445.

- 11) BIELEFELDT, Wagner Viana. Estudo do tratamento de inclusões com cálcio na fabricação do aço SAE 8620. 2005. 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.
- 12) BIELEFELDT, Wagner Viana. Tratamento de inclusões não-metálicas com cálcio nos aços SAE 1141 e SAE 8620. 2009. 168 f. Tese (Doutorado) – 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.
- 13) CARPARTS. Disponível em: <<http://carkparts.com/products/>>. Acesso em: 08 out. 2016.
- 14) CICUTTI, C.; CAPURRO, C. Steel cleanliness evaluation techniques review. Application to different industrial cases. In: IAS Steel Conference 21., 2016, Rosario. Proceedings... San Nicolás. Instituto Argentino de Siderurgia, 2016. 25p.
- 15) GUO, Y. T. et al. Improvement in castability of Al containing resulphurised free machining steel. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 41, n.10, p. 738-747, 2014.
- 16) GUO, Y. T. et al. Thermodynamics of Complex Sulfide Inclusion Formation in Ca-Treated Al-Killed Structural Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47B, p. 2549-2557, 2016.
- 17) HARRIS, M. et al. Improved Methodology for Automated SEM/EDS Non-Metallic Inclusion Analysis of Mini-Mill and Foundry Steels. In: AISTech, 2015, Cleveland. Proceedings..., Warrendale, 2015. p 3315 – 3325.
- 18) HÉNAULT, E. Simulation of inclusion inspection methods to obtain their statistical properties. **Le Revue de Métallurgie**, v 104, n.12, p. 577–584, 2007.
- 19) HOLAPPA L. et al. Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified Steel. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 30, n. 2, p. 111-115, 2003.
- 20) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 4967: steel — determination of content of nonmetallic inclusions — micrographic method using standard diagrams. Genebra, 2013, 44p.
- 21) KAUSHIK P. et al. Improving the Castability and Increasing the Sequence Length of IF-TiSULC Steel Grades at ArcelorMittal Lazaro Cardenas and Tubarao. In: AISTech, 2015, Cleveland. Proceedings..., Warrendale, 2015. p 3279 – 3295.

- 22) LABORATÓRIO DE SIDERURGIA - UFRGS. Desenvolvimento de janelas de lingotabilidade para aços críticos. Porto Alegre: UFRGS, LaSid, 2013. 18p.
- 23) 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.
- 24) PRETORIUS, E.B.; OLTMANN, H.G.; SCHAT, B.T. An Overview of Steel Cleanliness From an Industry Perspective. In: AISTech, 2013, Pittsburgh. Proceedings..., Warrendale, 2013. p 993 – 1027.
- 25) REFFATTI, Marcelo Munhoz. Estimativa do tamanho máximo de inclusão do tipo óxido globular no aço SAE 52100 através da estatística de valores extremos. 2014. 89f. Trabalho de conclusão (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Departamento de Engenharia Metalúrgica, Porto Alegre, 2014.
- 26) 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.
- 27) RITCHIE, N. W. M., Automated Feature Analysis for Perception User's Documentation, ASPEX LLC, 2ª edição, Delmont.
- 28) RIYAHIMALAYERI K.; ÖLUND P; SELLEBY M. Effect of vacuum degassing on non-metallic inclusions in an ASEA-SKF ladle furnace. Ironmaking & Steelmaking, v. 40, n.6, p 470-477, 2013.
- 29) SAE INTERNATIONAL. SAE J409: product analysis—permissible variations from specified chemical analysis of a heat or cast of steel. Warrendale,1995. 9p.
- 30) SILVA JÚNIOR, Valter Garcia da. Verificação do efeito de injeção de gás através de válvulas submersas multiporos sobre a lingotabilidade e limpeza do aço. 2009. 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.
- 31) SLAG ATLAS. Verlag Stahleisen GmbH, 2ª edição, Düsseldorf, 1995.
- 32) STEEL INSTITUTE VDEh. SEP 1927: ultrasonic immersion testing method for determining the macroscopic cleanliness rate of rolled or forged steel bars, Duesseldorf, 2010, 15p.
- 33) WEGST, C.; WEGST, M.; Stahlschlüssel. Marbach: Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 2013.

- 34) YANG, W. et al. Characteristics of Inclusions in Low Carbon Al-Killed Steel during Ladle Furnace Refining and Calcium Treatment. *ISIJ International*, v. 53, n. 8, p. 1401–1410, 2013.
- 35) YOSHIOKA, A.; ROCHA, V. C.; BIELEFELDT, W. V. Análise de inclusões em aço com faixas de alumínio e enxofre para aplicação automotiva. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA - INTERNACIONAL, 47., 2016, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos... São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2016. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/anais>. Acesso em: 21/10/2016.
- 36) 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.

## APÊNDICE 1

### ASPEX - Análise de inclusões

A seguir são apresentados os princípios básicos de análise de inclusões no microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (MEV/EDS) com um sistema automatizado de análise e classificação de inclusões do fabricante FEI, modelo Aspex Explorer.

Inicialmente as amostras previamente preparadas são fixadas em um suporte especial, no qual todas as amostras são posicionadas em uma mesma altura, conforme figura 44. Este suporte tem capacidade de comportar três amostras do tipo *lollipop*, pois uma das posições é ocupada pela amostra padrão contendo Cu, Al e aço. O cobre e o aço são utilizados para a verificação da composição química e a interface Al-aço é utilizada para ajuste de brilho e contraste da imagem. Para a análise automatizada, os outros parâmetros pré-definidos são: energia do feixe de 20.0 kV e foco entre 16 e 18mm, conforme ilustrado na figura 45. Para cada amostra são demarcados dois pontos para demarcar um retângulo onde será realizada a análise.

Figura 44. Suporte com as amostras e o padrão



Figura 45. Tela de ajustes



Após os ajustes iniciais, é acionado o programa de análise automatizada, que segue as seguintes etapas:

O feixe de elétrons realiza a varredura e coleta os sinais dos elétrons secundários ou retroespalhados.

Quando é localizada uma partícula com intensidade de pixel pré-definida, a partícula é medida. Nesta medição é aplicado um algoritmo de corda rotativa, que encontra o centro da partícula e traça 16 linhas a intervalos de aproximadamente 11°, conforme ilustrado na figura 46. A partir destas medições, são determinados o diâmetro máximo, mínimo, médio, entre outros. Neste estudo, foram consideradas as inclusões com diâmetro máximo acima de 4 µm.

Figura 46. Medição das partículas



Se os critérios de tamanho forem atendidos, o espectro de EDS da partícula é coletado e a e os dados são classificados e registrados. Neste estudo, foi pré-definido como tamanho mínimo 4 µm. Os elementos químicos considerados são: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn e Cu. O Fe não é considerado porque a interação do feixe de elétrons pode afetar os resultados de composição química a favor do Fe, que está presente na matriz do aço.

A figura 47 ilustra a planilha de resultados das partículas.

Figura 47. Planilha de resultados

AFAView																			
PART#	FIELD#	MAGFIELD	X_ABS	Y_ABS	X_DAC	Y_DAC	X.CG	Y.CG	X.FERET	Y.FERET	DAVE	DMAX	DMIN	DPERP	ASPECT	AREA	PERIMETE	ORIENTATI	
1	1	2	17,18	31,61	0	0	1175	1020	6,006	11,51	7,47	12,02	5,13	5,65	2,128	40,7	29,39	0	
2	1	2	17,8	31,58	0	0	2408	1072	1,501	8,008	2,04	7,681	1,001	1,182	6,501	3,256	17,62	11	
3	1	2	17,2	30,99	0	0	1215	2252	10,51	20,52	12,99	18,53	10,14	10,48	1,768	127,7	48,65	0	
4	1	2	17,19	30,71	0	0	1192	2820	3,003	17,02	3,73	14,26	1,016	1,522	9,366	13,65	36,06	11	
5																			
6																			
7																			
8	Al	Ca	Si	Mg			37,3	31,5	10,7	9,2	37,3	31,5	10,7	9,2	79	0,778	6049	Al-Ca-Si-M	0 CA
9	Al	Ca	Mn	S			29,4	20,5	13,9	13,8	29,4	20,5	13,9	13,8	122	1,001	2182	Al-Ca-Mn-	0 CA
10	Ca	S	Al	Mg			36,5	28,8	22,5	6,6	36,5	28,8	22,5	6,6	76	0,645	7190	Ca-S-Al-Mj	0 CaS Other
	Al	Mg	S	Ca			45,1	21,8	7,6	7,5	45,1	21,8	7,6	7,5	88	1,005	4672	Al-Mg-S-Ca	0 Spinel Rich
	Ca	Al	S	Si			29	28,6	18,9	9,6	29	28,6	18,9	9,6	86	0,88	7603	Ca-Al-S-Si	0 CA
	Ca	Mn	Bi	Na			55	14	6,9	4,9	55	14	6,9	4,9	81	1,004	1114	Ca-Mn-Bi-	0 Unclassifi
	Al	S	Mn	Mg			37,8	19,5	14	11,2	37,8	19,5	14	11,2	73	0,838	5587	Al-S-Mn-M	0 Spinel Rich
	Al	Mg	Bi	S			54,2	27,4	4,8	4,3	54,2	27,4	4,8	4,3	83	0,989	4394	Al-Mg-Bi-S	0 Spinel Pure
	Si	Al	Ca	K			47,7	32,9	10,5	3,5	47,7	32,9	10,5	3,5	133	1,005	4293	Si-Al-Ca-K	0 Ca Si Al Ov
	Al	Mg	Ca	S			48,8	18,2	15,1	8	48,8	18,2	15,1	8	63	0,5	4839	Al-Mg-Ca-	0 Spinel Rich

Em caso de suspeita da classificação das inclusões, é possível acessar as informações das partículas, conforme ilustrado na figura 48. Inclusões muito grandes ou com uma classificação atípica podem ser descartadas através da visualização da imagem <sup>28</sup> (figura 49).

Figura 48. Tela de registro por partícula analisada

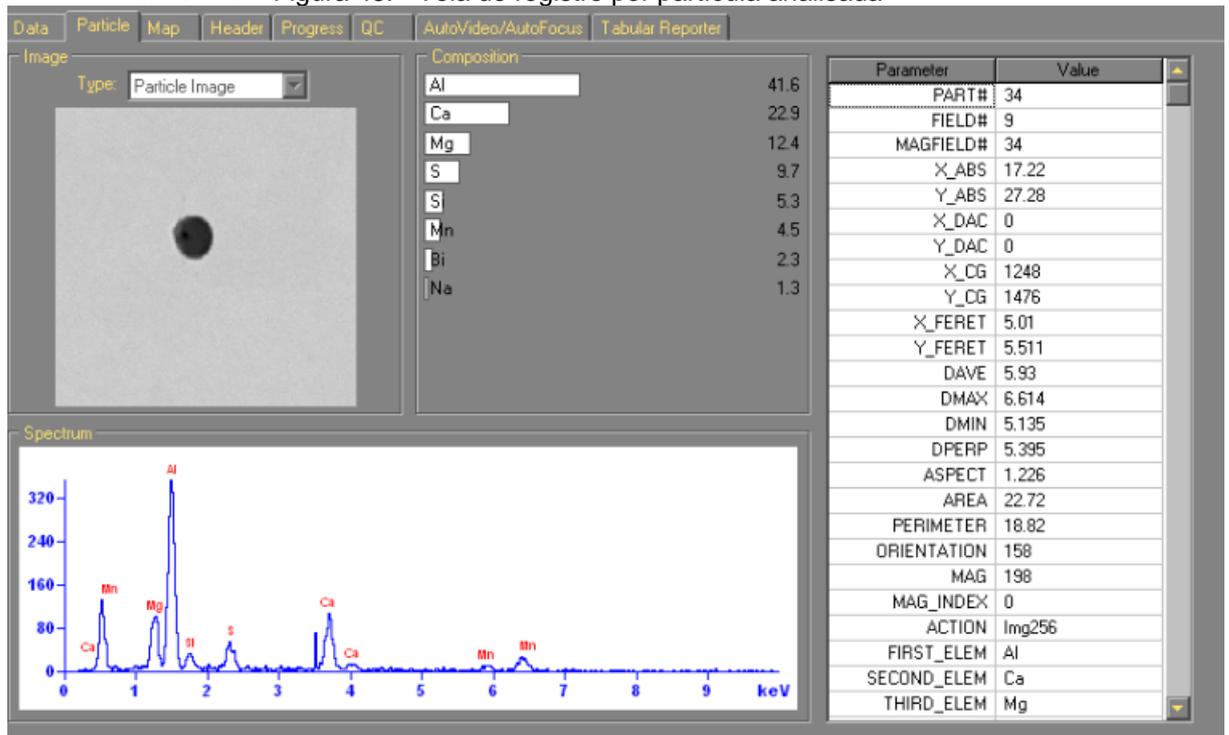
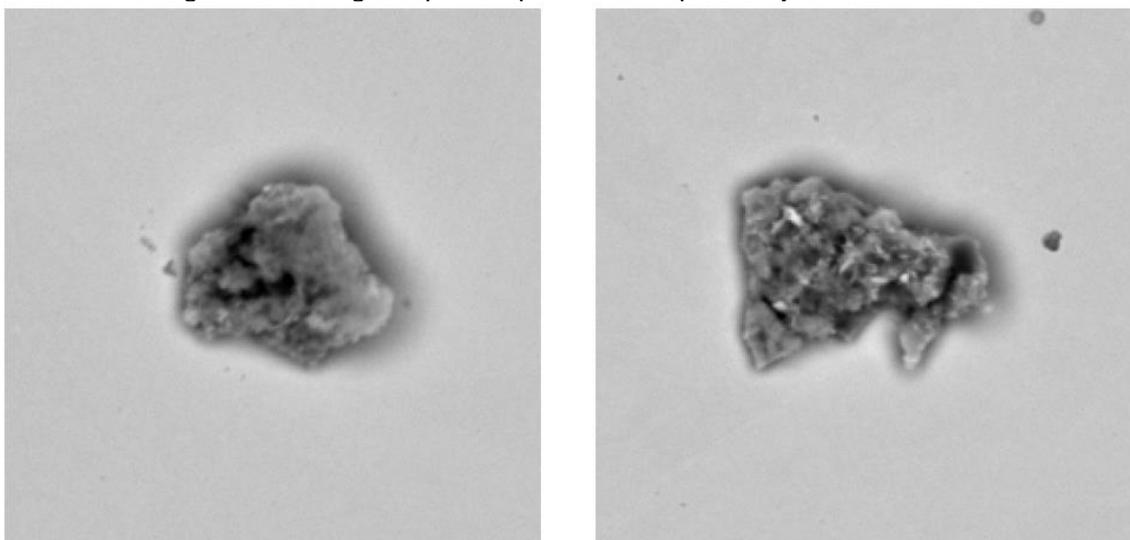


Figura 49. Imagem típica de partículas de pó ou sujeira na amostra



Fonte: PRETORIUS, 2013

## APÊNDICE 2

### ASPEX – Classificação de Inclusões

A Tabela 13 apresenta as regras de classificação existentes no programa de análise automatizada. Neste trabalho foram consideradas apenas as partículas indicadas com “x”.

Tabela 13. Classificação das inclusões – ASPEX

CLASSE	REGRAS
{Unclassified}	Counts<1000
{Unclassified}	Cl>=10
{Unclassified}	K>=10 and Al<10
{Unclassified}	Na>=20
REJECT	Si>=75 and Nb<10
Mg Ovr 75	Mg>=75
{Unclassified}	Ti>=30 and Mn<10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=20 and Mn>=10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=65 and Mn<15 and S<10
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10 and Ca>=10
{Unclassified}	Ti>=10 and Ca>=10 and Al<10
TiAlMg	Ti>=10 and Al>=10 and Mg>=5 and (Ti+Al)>=65
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10
x Alumina	Al>=90 and Ca<3 and Mg<3
x Spinel Pure	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70 AND (100*S/(Ca+Al+S))<10 and Mn<10 and Si<8 and Ca<5
x Spinel Rich	Al>=30 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.10 and Ca<20
MgO 25	Mg>=25
Mn Si Al	Mn>=10 and Si>=10 and Al>=10 and S<5
Mn Si Al	Mn>=20 and Si>=10 and Al>=10
Low Mg Spinel	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70
x Spinel light	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70 and Mg>=2
x CaS	Ca>=20 and S>=20 and Si<5 and (Mn+Al+Mg)<15
x CaS MnS	Ca>=20 and S>=20 and Mn>=20 and Al<20
x CaS Other	Ca>=20 and S>=20
x C3A	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0.2 and Al/Ca<0.4 and Si<20
x C12A7	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0.4 and Al/Ca<0.8 and Si<20
x CA	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=0.8 and Al/Ca<1.5 and Si<20
x CA2	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=1.5 and Al/Ca<3 and Si<20
x CA6	(Ca+Al)>=45 and Ca>2.5 and Al/Ca>=3 and Si<20
Ca Si Al Over 5	Si>=5 and Ca>=5 and Al>=5
Mn Si	Mn>=20 and Si>=10 and S<10 and Al<3
Mn Si S	Mn>=20 and Si>=10 and S>=10 and Al<3
x Alumina	Al>=65
Al Si	Al>=10 and Si>=10 and (Al+Si)>=70 and Ca<10
CaSiAlMg	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10 and Mg>=5
CaSiAl	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10
CaSi	Ca>=10 and Si>=5
{Unclassified}	Mn>=10 and S>=10 and (Mn+S)>=50+A13A1A15:C39

Fonte: Equipamento ASPEX

As classes Spinel Pure, Spinel Rich e Spinel light foram agrupadas na classe Espinélio e as classes CaS, CaS MnS e CaS Other foram agrupadas na Classe CaS.

Assim, as classes de inclusões analisadas neste estudo são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Classificação de inclusões

**CLASSE**

Alumina

Espinélio

CA6

CA2

CA

C12A7

C3A

CaS

Na etapa seguinte, foi calculada a fração em área (ppm), obtida pela divisão da área individual das partículas ( $\mu\text{m}^2$ ) dividida pela área total analisada ( $\text{mm}^2$ ).

Para a obtenção dos pontos a serem plotados no diagrama ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (CAM), os teores elementares de Ca, Al e Mg foram convertidos em óxidos através de cálculo estequiométrico. Para o diagrama CaO-CaS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CSA), os teores elementares de Ca, Al foram convertidos em óxidos e o teor de S foi convertido em CaS através de cálculo estequiométrico. Depois disso, os três compostos foram normalizados e por fim sobrepostos aos diagramas ternários disponíveis na literatura.