

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

ESTUDOS DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS DE ÓXIDOS NO AÇO SAE52100  
DURANTE PROCESSO EM ACIARIA ELÉTRICA

**Bruna Goulart Bartosiaki**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre  
2016

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

ESTUDOS DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS DE ÓXIDOS NO AÇO SAE52100  
DURANTE PROCESSO EM ACIARIA ELÉTRICA

**Bruna Goulart Bartosiaki**  
**Engenheira Metalúrgica**

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da  
Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M,  
como parte dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral,  
Ambiental e Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre  
2016

**BRUNA GOULART BARTOSIAKI**

**ESTUDOS DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS DE ÓXIDOS NO AÇO SAE52100  
DURANTE PROCESSO EM ACIARIA ELÉTRICA**

**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.**

---

**Prof. Dr.**

---

**Dr.**

---

Dedico este trabalho às famílias, amigos e colegas  
que a vida trouxe de vários lugares.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Carlos Alberto e Luciane, e às minhas irmãs, Gabriela e Débora, pela base e amor desde sempre.

Aos meus avós paternos, José Estefano e Rosinha Bartosiaki, e aos avós maternos, Manoel e Marlene Goulart, por todos os ensinamentos e apoio incondicional.

Ao Professor Dr. Wagner Viana Bielefeldt pela orientação e amizade e ao Professor Dr-Ing. Antônio C. F. Vilela pelos ensinamentos e inspiração.

Ao Laboratório de Siderurgia da UFRGS por ter me acolhido em toda minha trajetória estudantil e profissional até agora.

À Gerdau Aços Especiais, em especial à Unidade Charqueadas, pela aplicabilidade da pesquisa e disponibilidade para realização do estudo.

Aos colegas de profissão e engenheiros da Usina de Charqueadas, em especial ao Marino Moscardini, Sandro Machado, Paulo Fernandes, Leila Teichman, Ayumi Yoshioka e Franciele Almeida, pelo apoio e discussões técnicas.

Ao meu namorado Eduardo Carneiro pelo carinho e incentivo diário para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos conquistados ao longo do tempo, em especial ao Paulo Branchi pela irmandade e companheirismo; e à Daiana Fedrigo, Daniele Nazari, Tanize Mocelin, Natasha Piva e Simone Milesi por todos os momentos de descontração e de suporte.

A todos os demais amigos, colegas e familiares que de alguma forma colaboraram para que esta etapa fosse concluída.

“Viver é como andar de bicicleta.  
Para manter o equilíbrio, é preciso manter-se em movimento”  
*Albert Einstein*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XIV
RESUMO .....	XVII
ABSTRACT .....	XVIII
1.0 INTRODUÇÃO .....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA .....	2
2.1 Classificação de Inclusões não-metálicas .....	2
2.1.1 Classificação de inclusões quanto a tamanho .....	3
2.1.2 Classificação de inclusões quanto a origens .....	5
2.1.3 Classificação de inclusões quanto a tipo de inclusão formada .....	7
2.1.3.1 Alumina .....	8
2.1.3.2 Cálcio-aluminatos .....	10
2.1.3.3 Espinélio .....	13
2.1.3.3 Sulfeto de Cálcio .....	15
2.2 Formação de Inclusões não-metálicas .....	16
2.2.1 Desoxidação .....	17
2.2.2 Reoxidação .....	20
2.2.3 Outras Fontes de Oxigênio .....	23
2.3 Modificação de Inclusões não-metálicas e Interações Metal/Escória .....	25
2.4 Remoção de Inclusões não-metálicas .....	29
2.5 Caracterização de Inclusões não-metálicas .....	34
2.6 Efeito das inclusões em aços para rolamento .....	37
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
3.1 Processamento de Aços em Aciaria Elétrica .....	40
3.2 Material utilizado .....	42
3.3 Fluxograma de Práticas Experimentais .....	43

3.4	Aspectos Gerais sobre a Caracterização de Inclusões .....	44
3.5	Amostragem e Banco de Dados .....	46
3.6	Análise de inclusões via Microscopia Eletrônica de Varredura Automatizada acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva .....	49
3.7	Análise de Oxigênio Total .....	51
3.8	Análise de escórias via Fluorescência de Raios-X .....	52
3.9	Planilha de Resultados e Simulações Termodinâmicas .....	53
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
4.1	Caracterização das inclusões.....	58
4.1.1	Distribuição de tamanhos .....	58
4.1.2	Composição Química das Inclusões .....	60
4.1.3	Morfologia e Fases Formadas .....	65
4.2	Oxigênio Total .....	68
4.3	Composição Química da Escória .....	70
4.4	Transferência de Elementos da Escória .....	73
4.5	Remoção de Inclusões.....	79
4.6	Outros Parâmetros de Processo.....	81
5.0	CONCLUSÕES .....	86
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	88
7.0	PUBLICAÇÕES .....	89
8.0	REFERÊNCIAS .....	90
	ANEXO I .....	91
	ANEXO II.....	98
	ANEXO III .....	108
	ANEXO IV .....	118

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama esquemático de diferentes reações que ocorrem na formação e modificação de inclusões (Fonte: JUNG, 2010). ....	5
Figura 2.2	Ambiente de interação das inclusões (Fonte: BARTOSIAKI, 2014).....	7
Figura 2.3	Morfologias de alumina observadas no aço de acordo com diferentes atividades de oxigênio e concentrações de alumínio (Fonte: TIEKINK, 2010).....	8
Figura 2.4	Morfologias típicas de inclusões encontradas na indústria: (a) esférica, (b) facetada, (c) placa, (d) dendrítica, (e) cluster e (f) agregada. (Fonte: DEKKERS, 2002). ....	9
Figura 2.5	Esquematização das inclusões presentes em aços acalmados ao alumínio. (Fonte: GHOSH, 2001. Adaptado).....	10
Figura 2.6	Diagrama $Al_2O_3$ -CaO. (Fonte: SLAG ATLAS, 1995. Adaptado).....	12
Figura 2.7	Janelas de lingotabilidade. (Fonte: HOLAPPA, 2003. Adaptado).....	13
Figura 2.8	Diagrama $Al_2O_3$ -CaO-MgO. (Fonte: BARTOSIAKI, 2014. Adaptado). ....	14
Figura 2.9	Atividade do oxigênio e de vários elementos dissolvidos no aço líquido, em equilíbrio com o óxido puro a 1600°C (Fonte: GAYE, 2003. Adaptado).....	18
Figura 2.10	Relação entre o tamanho das inclusões com a quantidade de alumínio adicionado e o teor de oxigênio (Fonte: WAKOH, 2007). ....	20
Figura 2.11	Relação entre o pick-up de nitrogênio e o oxigênio total (Fonte: ZHANG, 2002b).....	21
Figura 2.12	Distribuição de inclusões em função da reoxidação (Fonte: PRETORIUS, 2013).....	22
Figura 2.13	Porcentagem de líquido nas inclusões em função da reoxidação (Fonte: PRETORIUS, 2013).....	22
Figura 2.14	Relação entre o FeO+MnO na escória de panela e o Oxigênio Total no aço. (Fonte: ZHANG, 2003) .....	24
Figura 2.15	Fenômenos no distribuidor do Lingotamento Contínuo. (Fonte: ZHANG, 2003. Adaptado).. .....	25
Figura 2.16	Efeito do cálcio sobre as inclusões na condição laminada. (Fonte: HOLLAPA, 1995. Adaptado).. .....	26

Figura 2.17	Efeito do cálcio sobre as inclusões na condição laminada. (Fonte: BIELEFELDT, 2010).....	26
Figura 2.18	Lingotabilidade e os domínios de óxidos e sulfetos. (Fonte: RUBY-MEYER, 2007).....	27
Figura 2.19	Relação entre a atividade do cálcio e a basicidade binária (Fonte: DENG, 2013).....	28
Figura 2.20	Relação entre o tempo de após desoxidação com silício e tamanho de inclusões. (Fonte: GHOSH, 2001)....	30
Figura 2.21	Força motriz, $\Delta C$ , para a dissolução de alumina em uma escória típica de distribuidor. (Fonte: VALDEZ, 2006. Adaptado).....	32
Figura 2.22	Eficiência na remoção de inclusões como função da combinação da força motriz com a viscosidade efetiva $\Delta C/\eta_e$ . (Fonte: REIS, 2014). ....	33
Figura 2.23	Variação da quantidade de inclusões em cada estágio do processamento de aço. (Fonte: GHOSH, 2001).....	34
Figura 2.24	Número de inclusões por mm <sup>2</sup> distribuídas por tamanho ( $\mu\text{m}$ ) e por tipo de inclusão CaS e MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (Fonte: YOSHIOKA, 2016).....	35
Figura 2.25	Modificação da composição química das inclusões ao longo do processo. (Fonte: MENDEZ, 2012). ....	36
Figura 2.26	Projeção Isotérmica do sistema ternário CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1540°C. (Fonte: BIELEFELDT, 2014. Adaptado)....	36
Figura 2.27	Formação de trincas por fadiga em rolamentos (Fonte: TSUNEKAGE, 2013)....	37
Figura 2.28	Diferentes graus de lascamento em pistas internas de rolamentos. (Fonte: SILVA, 2001).....	38
Figura 2.29	Exemplo de fratura radial em anel interno de rolamento de rolos. (Fonte: SILVA, 2001). ....	39
Figura 3.1	Processos da aciaria elétrica considerada. (Fonte: RIZZO, 2006)....	42
Figura 3.2	Desenho representativo de um rolamento de esferas de pista simples (Fonte: SILVA, 2001).....	42
Figura 3.3	Fluxograma esquemático com as operações adotadas para aquisição de dados.....	44
Figura 3.4	Limite de detecção de acordo com a massa do material a ser analisada através de diferentes métodos. (Fonte: HÉNAULT, 2007). ....	45
Figura 3.5	Fluxograma esquemático com as operações adotadas para retirada de amostras.....	47

Figura 3.6	Amostradores Samp-O-Line da Heraeus Electro-Nite utilizados para retirar amostras de aço. (a) Amostrador do forno-panela, (b) Amostrador do distribuidor (Fonte: BIELEFELDT, 2005).....	49
Figura 3.7	Diagrama ternário obtido por planilha em Excel LASID..	56
Figura 3.8	Dados estatísticos obtidos pelo Excel LASID.....	57
Figura 4.1	Média de densidade de inclusões nas provas .....	59
Figura 4.2	Evolução da composição química das inclusões da corrida C4. ....	61
Figura 4.3	Deslocamento da composição química das inclusões ao longo do processo no sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO.....	63
Figura 4.4	Deslocamento da composição química média das inclusões ao longo do processo.....	64
Figura 4.5	Morfologia das inclusões maiores que 15µm encontradas na corrida C2 em todas as etapas do processo .....	66
Figura 4.6	Corte isotérmico e representação dos campos de fases formadas a 1600°C na corrida C10.....	68
Figura 4.7	Variação do O <sub>Total</sub> ao longo do processo considerando intervalo de tempo entre amostragens.....	69
Figura 4.8	Evolução do O <sub>total</sub> e densidade média de inclusões ao longo das provas .....	70
Figura 4.9	Média da evolução da composição química das escórias nas provas Y1, Y2 e Y3, para o sequencial C1 a C5 .....	71
Figura 4.10	Diagrama pseudo-ternário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MgO, constante para MgO em 6,56% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade SAE 52100. Calculado via <i>FactSage</i> . (Fonte: REIS, 2013).....	72
Figura 4.11	Porcentagem de MgO e CaO nas inclusões da prova X2 de acordo com a fase líquida da escória Y2.....	74
Figura 4.12	Projeção da área líquida do diagrama pseudo-ternário CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Teores constantes de 20, 22 e 24% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Temperatura de 1550°C. ....	75
Figura 4.13	Variações nos valores de Ca e Mg de acordo com a basicidade binária para 20, 22 e 24% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . a) Parte por milhão (ppm) de cálcio dissolvido e b) ppm de magnésio dissolvido. ....	76
Figura 4.14	Variações nos valores de Ca e Mg na fração sólida da escória de acordo com a basicidade binária para 22% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
Figura 4.15	Variações nos valores de Ca e Mg na fração sólida da escória de acordo com a basicidade binária para 22% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78

Figura 4.16	Influência da fração da fase líquida da escória na densidade de inclusões. ...	79
Figura 4.17	Diferença entre as concentrações das inclusões e das escórias ao longo das provas no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	80
Figura 4.18	Tempo de flotação na torre do LC e o oxigênio total na prova X5% em massa de fase líquida presente na escória Y3 e oxigênio total medido na X4.....	82
Figura 4.19	$\% \text{CaO}/\% \text{Al}_2\text{O}_3$ na escória Y3 com relação ao oxigênio total na X4 .....	83
Figura 4.20	Basicidade binária na escória Y3 com relação ao oxigênio total na X4 de dados históricos .....	84
Figura 4.21	Teores de FeO e MnO na escória Y3 com relação ao oxigênio total na X4. .	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Especificações para aços de acordo com sua aplicação (Fonte: ZHANG, 2002 – adaptado e complementado).....	4
Tabela 2.2	Característica da inclusão exógena em função da fonte geradora (Fonte: GERDAU, 2016).....	6
Tabela 2.3	Propriedades dos Cálcio-aluminatos, CaO e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fonte: Bielefeldt, 2005. Adaptado).....	11
Tabela 3.1	Faixa de composição química nominal em % em massa do SAE 52100. (Fonte: ASTM, 1996). .....	43
Tabela 3.2	Comparativo entre MEV automatizado e manual .....	50
Tabela 3.3	Critérios de filtragem “MQA All Killed Rules” aplicados e considerados na análise.....	54
Tabela 3.4	Esquemática de amostras de aço com suas respectivas origens e sistema ternário adotado.....	55
Tabela 4.1	Composição química da fase líquida das amostras de escória Y3 e a proporção das fases presentes.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração

$a_{Ca}$  - Atividade do Cálcio

Al - Alumínio

$Al_2O_3$  - Alumina

$Al_2O_3$  esc. - Alumina presente na escória

$Al_2O_3$  inc. - Alumina presente nas inclusões

ASTM - American Society for Testing and Materials

C - Carbono

CA - Cálcio-aluminato

Ca - Cálcio

CaO - Cal

CaO esc. - Cal presente na escória

CaO inc. - Cal presente nas inclusões

Cr - Cromo

Cu - Cobre

C1 - Primeira corrida no sequenciamento

C2 - Segunda corrida no sequenciamento

C3 - Terceira corrida no sequenciamento

C4 - Quarta corrida no sequenciamento

C5 - Quinta e última corrida no sequenciamento

$D_{Médio}$  - Diâmetro médio

Fe - Ferro

FEA - Forno Elétrico a Arco

FeO - Óxido de Ferro

FP - Forno-Panela

FRX - Fluorescência de Raios-X

H - Hidrogênio

IB - Índice de Basicidade

LASID - Laboratório de Siderurgia

LC - Lingotamento Contínuo

M - Elemento desoxidante

MEV/EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva

Mg - Magnésio

MgO - Óxido de Magnésio

MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Espinélio

MgO esc. - Óxido de Magnésio presente na escória

MgO inc. - Óxido de Magnésio presente nas inclusões

Mn - Manganês

MnO - Óxido de Manganês

MnO esc. - Óxido de Manganês presente na escória

MnO inc. - Óxido de Manganês presente nas inclusões

Mo - Molibdênio

M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> - Produto de desoxidação

N - Nitrogênio

Ni - Níquel

O - Oxigênio

O<sub>dissolvido</sub> - Oxigênio dissolvido no banho líquido

O<sub>inclusões</sub> - Oxigênio presente sob forma de óxidos nas inclusões

O<sub>total</sub> - Oxigênio Total

P - Fósforo

S - Enxofre

S inc. - Enxofre presente nas inclusões

SAE - Society of Automotive Engineers

Si - Silício

SiO<sub>2</sub> - Sílica

SiO<sub>2</sub> esc. – Sílica presente na escória

SiO<sub>2</sub> inc. – Sílica presente nas inclusões

Ti - Titânio

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UHP - Potência ultra elevada

VD - Desgaseificador a Vácuo

X1 - amostra de aço retirada na chegada ao forno-panela (FP)

X2 - amostra de aço retirada antes de tratamento no desgaseificador a vácuo (VD)

X3 - amostra de aço retirada após o tratamento no degaseificador a vácuo (VD)  
X4 - amostra de aço retirada no distribuidor de lingotamento contínuo (LC)  
X5 - amostra de aço retirada das barras laminadas  
Y1 - amostra de escória retirada na chegada ao FP  
Y2 - amostra de escória retirada antes de tratamento no VD  
Y3 - amostra de escória retirada após tratamento no VD $\Delta$ N<sub>2</sub> - Pick-up de Nitrogênio  
 $\Sigma$  - Somatório  
# inclusões - Número de inclusões  
 $\Delta$ C - Força Motriz

## RESUMO

A fabricação de aços com elevada qualidade interna está diretamente relacionada ao entendimento de como inclusões não-metálicas se comportam ao longo de cada etapa do processo. Aços com maior limpeza inclusionária são cada vez mais solicitados à medida que aplicações mais nobres e específicas são exploradas, a exemplo das novas gerações de *wheel hub*. O aço SAE 52100, utilizado na fabricação de rolamentos, é um dos casos em que o controle para a quantidade, distribuição, tamanho e morfologia das inclusões deve ser rígido, para que atenda à aplicação a que se destina. A compreensão dos fenômenos que estão envolvidos na formação e os possíveis métodos para evitar ou tornar menos deletérias inclusões não-metálicas são de suma importância.

Neste estudo, amostras de aço e escórias foram retiradas em várias etapas do processo de fabricação do aço em aciaria elétrica. As amostras de aço foram analisadas em MEV/EDS ASPEX (microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva automático) e de escórias via XRF (fluorescência de raios X). Aliado a isso, dados obtidos via simulação termodinâmica (software comercial FactSage) possibilitaram compreender melhor a interação entre escória-banho e de que forma parâmetros das escórias, por exemplo, influenciam na formação, modificação e remoção de inclusões não-metálicas em aços para rolamentos. A correlação entre os dados de processo e as análises realizadas permitiram mapear como cada operação adotada em refino secundário influencia na limpeza do aço ao final do processo.

O objetivo deste estudo é estabelecer de forma clara como as inclusões no aço SAE 52100 com processo de produção específico se comportam ao longo do processamento em Aciaria Elétrica. Além disso, visa estudar de forma mais clara como as interações escória/banho influenciam na modificação da composição química das inclusões e na sua remoção ao final do processo.

**Palavras-chave:** inclusões não-metálicas, caracterização de inclusões, distribuição de inclusões, escórias, composição química, oxigênio total, tratamento de inclusões.

## ABSTRACT

The manufacture of steel with high internal quality is directly related to the understanding of how non-metallic inclusions behave along each step of the process. Steels with higher inclusions cleanliness are increasingly requested as more noble and specific applications are explored, as the new generation of *wheel hub*. The SAE 52100 steel, used in the manufacture of bearings, is one case that the control for the amount, distribution, size and morphology of the inclusions must be hard to meet the application for that it is intended. The understanding of the phenomena involved in the formation and the possible methods to prevent or to turn less harmful non-metallic inclusions are too important.

In this study, steel and slag samples were taken at various stages of the meltshop process. The steel samples were analyzed by SEM / EDS ASPEX (automatic scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectrometry) and slag via XRF (X-ray fluorescence). Allied to this, data via thermodynamic simulation (commercial software FactSage) allowed better understanding of the interaction between slag-bath and how parameters of slag, for example, influence the formation, modification and removal of non-metallic inclusions in bearings steel. The correlation between the process data and the analyzes, allow map how each operation adopted in secondary metallurgy influence on steel cleanliness at the end of the process.

The objective of this study is to establish clearly how the inclusions in the SAE 52100 steel with specific production process behave throughout Meltshop process. In addition, it aims to study more clearly how the slag / bath interactions influence the modification of the chemical composition of the inclusions and their removal at the end of the process.

**Keywords:** non-metallic inclusions, characterization of inclusions, distribution of inclusions, slag, chemical composition, total oxygen, treatment of inclusions.



## 1. INTRODUÇÃO

O termo *Clean Steel* está estritamente ligado ao controle de inclusões, já que a presença de inclusões representa modificações nas propriedades mecânicas do aço (ductilidade, tenacidade, resistência à fadiga, entre outras). A obtenção de aços com maior limpeza inclusionária é um desafio atrelado ao desenvolvimento de produtos com aplicações mais específicas. Um exemplo disto é o avanço da tecnologia de novos sistemas de rolamento (*wheel hub*), que requer também um acompanhamento da evolução da matéria-prima.

O desenvolvimento de *Clean Steel* parte do entendimento de como as inclusões são formadas, modificadas e removidas ao longo do processamento, e como as diversas operações e parâmetros adotados influenciam no controle inclusionário. Este trabalho tem por objetivo mapear o comportamento de inclusões não-metálicas no aço SAE 52100 e compreender como as interações escória/banho influenciam na modificação da composição química das inclusões e na sua remoção ao final do processo.

Para tanto, levou-se em conta a caracterização das inclusões não-metálicas no que diz respeito à composição química, morfologia, tamanho e distribuição, durante diversas etapas do processamento do aço.

Amostras de aço de uma planta siderúrgica foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura automatizada aliadas a medidas dos níveis de oxigênio total dissolvido no aço e de análise química de amostras de escória. Além disso, simulações termodinâmicas também foram realizadas com dados industriais para confirmação de alguns resultados. Estas análises foram correlacionadas aos parâmetros e operações adotadas ao longo do processo. Este tipo de estudo permite maior assertividade ao propor melhorias de um processo específico, uma vez que, compreende-se de forma mais clara como as inclusões se comportam durante a fabricação do aço.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

O controle inclusionário é imprescindível, principalmente em aços especiais denominados clean steel, uma vez que a presença de inclusões representa significativa modificação nas propriedades mecânicas dos aços (SILVA, 2001). Em algumas qualidades específicas de aço, o controle inclusionário deve ser especialmente rígido, delimitando, por exemplo, tamanho máximo de inclusões presentes, bem como composições químicas e distribuição favoráveis para não comprometer o produto final. De fato, o conceito "*clean steel*" seguidamente inclui especificações para a composição, tipo, morfologia, tamanho e distribuição das inclusões no aço líquido, no aço solidificado e no produto final (HOLAPPA, 1995; GHOSH, 2001; ZHANG, 2002).

A manipulação de inclusões, ou engenharia de inclusões, é o resultado de uma série de interações termodinâmicas e operações de refino que vão desde o vazamento do aço líquido até o lingotamento contínuo. As principais premissas para se determinar quais serão as operações adotadas em cada etapa de refino secundário compreendem o entendimento de como e que tipo de inclusões são formadas.

Tratando-se de aços limpos, tamanhos bastante restritos de inclusões já representam impacto na aplicação do aço. A obtenção de melhores inclusões ao final do processamento em aciaria elétrica passa pela compreensão de que tipo de inclusão é formada, quais são os principais mecanismos de sua formação e como cada etapa de aciaria e seus parâmetros específicos implicam na sua modificação e remoção. Cada etapa do processo produtivo em aciaria elétrica contribui para a definição do perfil inclusionário.

### 2.1. Classificação de Inclusões não-metálicas

Inclusões no aço podem ser definidas como fases não-metálicas ou intermetálicas dispersas em uma matriz metálica (GHOSH, 2001; FERNANDES, 2001). Tratando-se da produção do aço elas podem ser óxidos, sulfetos, carbonetos, nitretos ou carbonitretos

oriundas da reação de metais com não-metais, tais quais oxigênio, enxofre, nitrogênio e carbono, formando as chamadas inclusões não-metálicas (TROJAN, 1992).

A engenharia de inclusões visa a manipulação do perfil inclusionário a fim de reduzir o impacto no produto final. Isto inclui o controle do tipo, composição química, tamanho e distribuição das inclusões no aço. A classificação de inclusões não-metálicas pode ser realizada visando exatamente estes atributos dando origem a diversas regras normativas para adequar o perfil inclusionário à aplicação. De forma genérica e universal, se pode iniciar a classificação das inclusões por tamanho, origem e tipo de inclusões formadas.

### 2.1.1 Classificação das inclusões quanto ao tamanho

Um defeito catastrófico pode ser oriundo de uma única inclusão, logo, a limpeza do aço não implica somente no controle de morfologia, distribuição, composição química e tipo, mas também na determinação de um tamanho crítico prejudicial ao produto (ZHANG, 2002; ANDERSON, 2000). Logo, quanto mais específica a aplicação do aço e quanto maior a sua solicitação mecânica em trabalho, maior deve ser o controle das inclusões.

A evolução de produtos a limites de aplicação maiores, faz com que o desenvolvimento de materiais mais robustos também seja necessário, o que inclui o surgimento de aços cada vez mais limpos. O primeiro grande grupo de classificação de inclusões divide as inclusões não-metálicas em Macroinclusões e Microinclusões. Não existe uma definição clara em relação ao tamanho mínimo para que uma inclusão seja considerada macroinclusão (GERDAU, 2016). O que de fato determina de fato qual será a classificação quanto à macro ou microinclusão é a aplicação a que o aço se destina. Acima do limite de tamanho pré-determinado pela aplicação trata-se de macroinclusões; dentro dos limites tratam-se de microinclusões.

As macroinclusões dever ser eliminadas por causa do seu efeito nocivo em relação às propriedades mecânicas do produto de aço (GERDAU, 2016). Microinclusões muitas vezes são toleradas e até mesmo necessárias, já que elas não necessariamente causam efeito nocivo e podem até mesmo ser benéficas. Como exemplo, podem auxiliar no controle de tamanho de grão, aumentar o limite de escoamento e dureza do aço e agir

como núcleos para a precipitação de inclusões de carbonetos, sulfetos e nitretos, auxiliando na obtenção de morfologias mais adequadas. Ressalta-se que podem haver especificações tanto para macro (na maioria dos casos exigindo isenção) quanto para microinclusões, determinadas por tipo, população e distribuição, não só se restringindo apenas a tamanho. A Tabela 2.1 mostra exemplos de especificações para aços de acordo com sua aplicação, incluindo o teor máximo de impurezas e o tamanho máximo de inclusões geradas, delimitando um índice mínimo aceitável a fim de não comprometer a aplicação.

Tabela 2.1 - Especificações para aços de acordo com sua aplicação.

(Fonte: ZHANG, 2002 – adaptado e complementado).

Produto de aço	Máxima Fração de Impurezas	Tamanho máx. de inclusão
<b>Aço IF (<i>Interstitial free</i>)</b>	[C] ≤ 30ppm, [N] ≤ 40ppm, O <sub>total</sub> ≤ 40 ppm	-
<b>Automotivo e chapas de estampagem profunda</b>	[C] ≤ 30ppm, [N] ≤ 30ppm	100 μm
<b>Latas D&amp;I (<i>Draw and Iron</i>)</b>	[C] ≤ 30ppm, [N] ≤ 30ppm, O <sub>total</sub> ≤ 20 ppm	20 μm
<b>Aços ligados para vasos de pressão</b>	[P] ≤ 70ppm	-
<b>Barras de aço ligado</b>	[H] ≤ 2ppm, [N] ≤ 10-20ppm, O <sub>total</sub> ≤ 10 ppm	-
<b>Aço HIC (<i>hydrogen induced crack</i>)</b>	[P] ≤ 50ppm, [S] ≤ 10ppm	-
<b>Aço para tubos</b>	[S] ≤ 30ppm, [N] ≤ 35ppm, O <sub>total</sub> ≤ 30 ppm	100 μm
<b>Aço para recozimento contínuo</b>	[N] ≤ 20ppm	-
<b>Chapa para soldagem</b>	[H] ≤ 1,5ppm	-
<b>Esferas de Rolamento</b>	O <sub>total</sub> ≤ 10 ppm	15 μm
<b>Aço para arame de pneus (<i>tire cord</i>)</b>	[H] ≤ 2ppm, [N] ≤ 40ppm, O <sub>total</sub> ≤ 15 ppm	10 μm
<b>Magnético GNO (grão não orientado)</b>	[N] ≤ 30ppm	-
<b>Chapa grossa</b>	[H] ≤ 2ppm, [N] ≤ 30-40ppm, O <sub>total</sub> ≤ 20 ppm	13 μm
<b>Arame e fios</b>	[N] ≤ 60ppm, O <sub>total</sub> ≤ 30 ppm	20 m

## 2.1.2 Classificação das inclusões quanto às origens

Basicamente as inclusões não-metálicas podem ser divididas em dois grupos:

- **Inclusões Endógenas:** contém as inclusões que são o resultado das reações que ocorrem no banho líquido (inclusões endógenas primárias) ou durante a solidificação do aço (inclusões endógenas secundárias), ou seja, são formadas por reações homogêneas no aço. Este tipo de inclusão está sempre sendo gerada e, portanto, só pode ser minimizada, mas nunca eliminada (REIS, 2013).
- **Inclusões Exógenas:** são associadas a fontes externas, como resultado de incorporação mecânica de porções de escória/ pó de molde ou erosão mecânica ou química de refratários (KIESSLING, 1978; TROJAN, 1992; TURKDOGAN, 1996; GHOSH, 2001).

Na figura 2.1 estão expostas algumas das reações que ocorrem na formação (arraste de escória, reações com os refratários e com a escória), tratamento (injeções de cálcio) e remoção de inclusões.

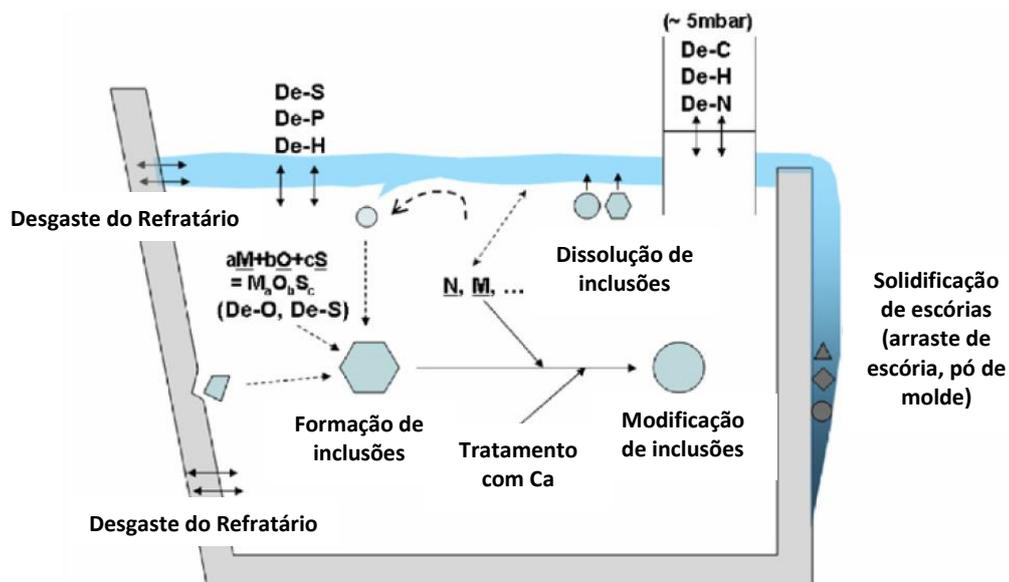


Figura 2.1 - Diagrama esquemático de diferentes reações que ocorrem na formação e modificação de inclusões (Fonte: JUNG, 2010).

Ambas inclusões exógenas e endógenas possuem composições químicas características e podem, com certa fidelidade, serem identificadas a partir disto. Genericamente, inclusões endógenas são menores, numerosas e uniformemente distribuídas, enquanto as exógenas são maiores, escassas e de composição e morfologia complexas. Algumas características específicas podem ajudar a caracterizar uma inclusão como endógena ou exógena e deduzir de fato suas origens. A tabela 2.2 mostra a característica predominante da inclusão exógena correlacionada a sua fonte geradora.

Tabela 2.2 - Característica da inclusão exógena em função da fonte geradora.  
(Fonte: GERDAU, 2016).

<b>Fonte da Inclusão Exógena</b>	<b>Característica</b>
<b>Escória do distribuidor</b>	Composição química similar ao pó de cobertura devido à sua alta concentração no distribuidor.
<b>Escória do molde</b>	Rico em sódio (Na) e potássio (K), por serem constituintes do pó fluxante de molde.
<b>Refratários</b>	Rico em MgO.
<b>Válvula submersa</b>	Presença de zircônio (Zr).

Há constante interação entre elementos dissolvidos no banho, componentes da escória e as inclusões. Inclusões que são sólidas durante sua própria formação no processamento do aço podem apresentar diversas morfologias, já que são produtos das diversas interações mencionadas. Inclusões que são formadas a partir de líquidos são geralmente globulares (GHOSH, 2001).

Todo o ambiente em que a inclusão se encontra age sobre ela, uma série de variáveis agem alterando constantemente o equilíbrio e modificando a forma e ordem em que as reações dentro do banho ocorrem. Muitas inclusões passam por diversas reações e

mudam sua composição química e morfologia ao longo do processo, graças ao dinamismo das interações banho/escória/refratário/atmosfera.

A figura 2.2 mostra de forma sintética o ambiente de interações que as inclusões estão submetidas.

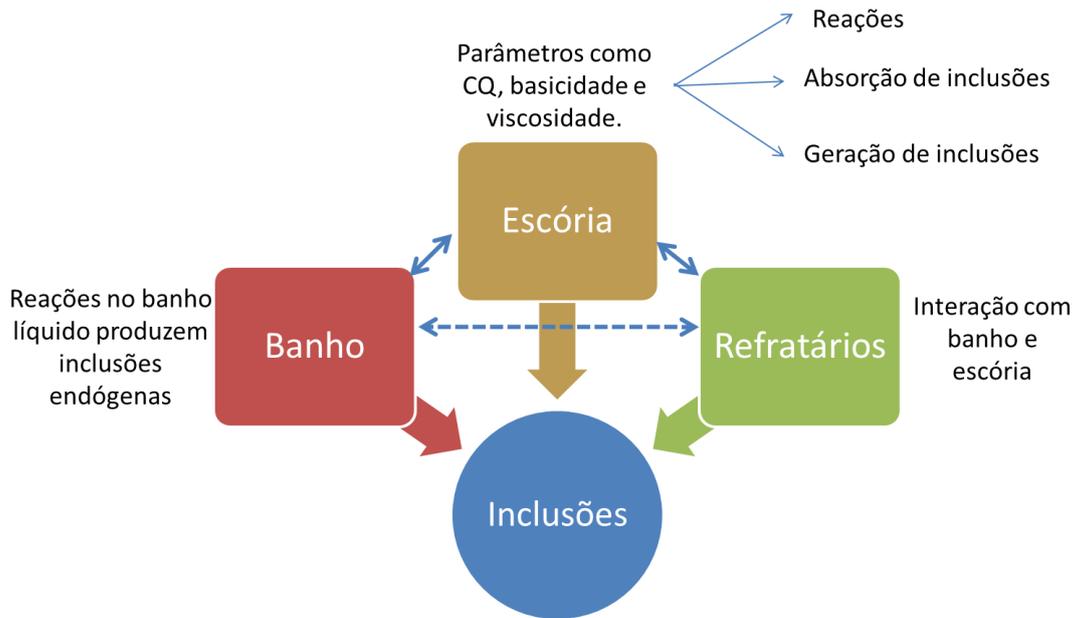


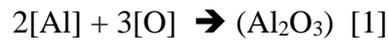
Figura 2.2 - Ambiente de interação das inclusões (Fonte: BARTOSIAKI, 2014).

### 2.1.3 Classificação de inclusões quanto ao tipo de inclusão formada

Inclusões não-metálicas podem ser óxidos, sulfetos, nitretos e carbetos, sendo que as duas primeiras são as mais predominantes e importantes. As inclusões de óxidos mais comuns são alumina, cálcio aluminato, silicato de manganês e alumínio, espinélio, óxido de ferro, óxido de manganês e óxidos mistos. As inclusões de sulfetos incluem, principalmente, sulfeto de manganês e sulfeto de cálcio. Durante o processamento do aço, desde o forno até lingotamento, diversas fontes de inclusões podem ser encontradas. Inclusões endógenas são inerentes ao processo, já que são produtos de desoxidação, de dessulfuração e de outros processos de refino.

### 2.1.3.1 Alumina

Inclusões de alumina ( $Al_2O_3$ ) são sólidas e originam-se principalmente da reação do Alumínio (solúvel no banho ou adicionado como ferroliga) com o Oxigênio (Equação 1).



Onde: [ ] simbolizam elemento dissolvido; ( ) simbolizam composto sólido

A desoxidação com Al é uma prática amplamente disseminada e caracteriza uma das fontes geradoras de Alumina. A dissolução do desoxidante é um fator importante para que a nucleação ocorra de maneira mais homogênea possível. Quanto maior a oferta tanto de oxigênio quanto de alumínio, maior serão as inclusões geradas (WAKOH, 2007).

A supersaturação de alumínio – Al – ou oxigênio – O – no momento da precipitação determina o tipo de morfologia de inclusões de alumina formadas. Tiekink (2010) fez uma série de estudos e reuniu dados da literatura para determinar as possíveis morfologias e tipos de inclusões encontradas de acordo com a atividade do oxigênio dissolvido e a concentração local de alumínio (figura 2.3).

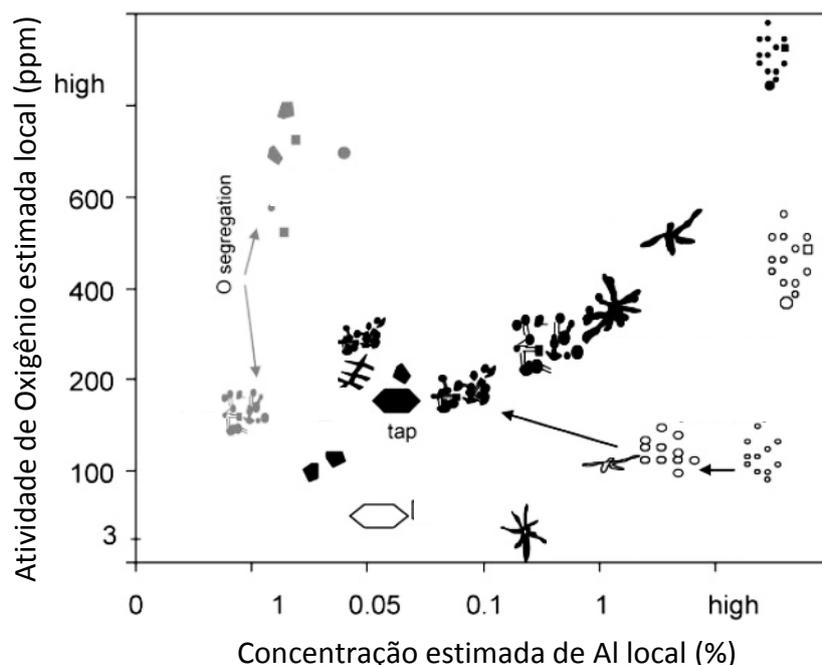


Figura 2.3 - Morfologias de alumina observadas no aço de acordo com diferentes atividades de oxigênio e concentrações de alumínio (Fonte: TIEKINK, 2010).



### 2.1.3.2 Cálcio-aluminatos

Os Cálcio-aluminatos surgem do processo de modificação de inclusões de Alumina através de sua interação com Cálcio no banho. O cálcio possui baixíssima solubilidade no banho líquido (em torno de 0,003 a 0,004% em massa em ferro líquido a 1600°C), sendo que, pequenas quantidades deste elemento dissolvidos acabam interagindo com as inclusões já presentes no banho formando novas fases (JANKE, 2000). A partir de 35 % de cálcio, as inclusões de cálcio-aluminato formadas passam a ser líquidas e globulares no banho líquido e também durante processo de laminação subsequente (BIELEFELDT, 2005). A figura 2.5 mostra a diferença entre as inclusões de cálcio-aluminato, alumina e sulfeto no aço líquido e depois de laminado.

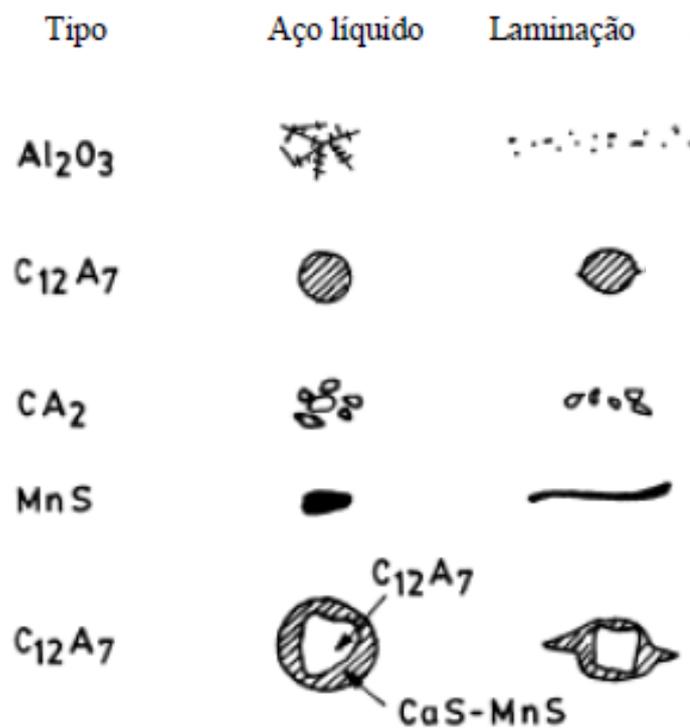


Figura 2.5 – Esquemática das inclusões presentes em aços acalmados ao alumínio. (Fonte: GHOSH, 2001. Adaptado).

As inclusões de alumina fracionam-se durante a laminação devido a sua baixa deformabilidade, o que facilita a propagação de trincas. Já as inclusões de  $C_{12}A_7$

permanecem globulares. No outro extremo tem-se as inclusões de sulfeto de manganês altamente deformáveis. A transformação de alumina (dura e facetada) à cálcio-aluminato (líquido e globular) pela interação com cálcio é gradual, de forma que há uma gama de cálcio-aluminatos intermediários com propriedades diversas. A tabela 2.3 mostra a diferença nas propriedades físico-químicas das inclusões de cálcio-aluminato, CaO e Alumina.

Tabela 2.3 - Propriedades dos Cálcio-aluminatos, CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(Fonte: Bielefeldt, 2005. Adaptado)

<b>Inclusão</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>T. Fusão (°C)</b>	<b>Dureza Vickers HV</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,96	2050	3750
<b>CA<sub>6</sub></b>	3,38	1850	2200
<b>CA<sub>2</sub></b>	2,91	1750	1100
<b>C<sub>3</sub>A</b>	3,04	1535	-
<b>CA</b>	2,98	1605	930
<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b>	2,83	1455	-
<b>CaO</b>	3,34	2570	400

(onde: C = CaO, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

À medida que o cálcio vai sendo incorporado às inclusões sólidas de alumina novas fases de cálcio-aluminato vão sendo formadas e, gradativamente, densidade, ponto de fusão e dureza vão diminuindo até a composição C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. A figura 2.6 mostra o diagrama binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO e ilustra a passagem pelas fases possíveis de cálcio-aluminato, destaca-se a presença de um ponto de fusão congruente na composição C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com ponto de fusão 1455°C. Na figura 2.6, também se destaca a região

em azul compreendida entre 1550°C e 1650°C, que caracteriza a faixa de temperatura usual da produção de aço em aciaria elétrica.

À região que compreende inclusões totalmente líquidas na temperatura de processamento do aço, chama-se janela líquida. Este conceito é crucial durante o processamento de aço em aciaria, uma vez que obtenção de inclusões com composições químicas dentro da janela líquida evitam efeitos deletérios não só no produto final, mas também durante a produção, impactando na lingotabilidade, por exemplo, na geração de *clogging* (entupimento das válvulas do lingotamento).

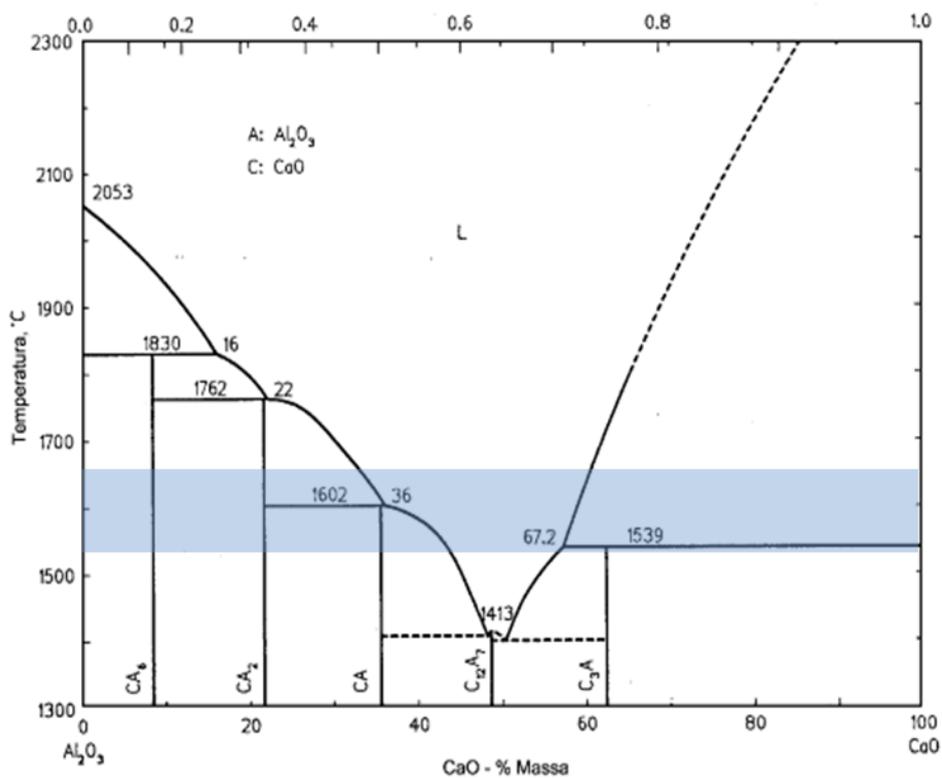


Figura 2.6 - Diagrama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. (Fonte: SLAG ATLAS, 1995. Adaptado)

A figura 2.7 representa, de forma esquemática, a janela de lingotabilidade de acordo com a quantidade de cálcio adicionada.

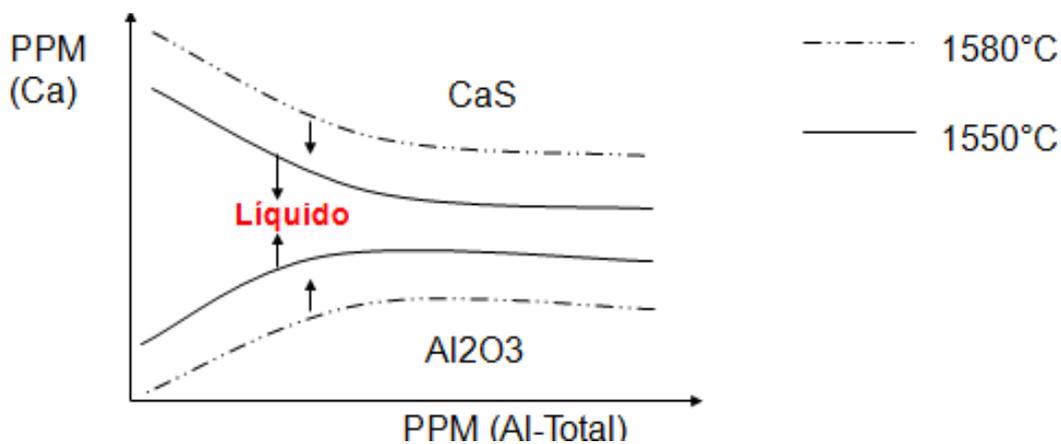


Figura 2.7 - Janelas de lingotabilidade. (Fonte: HOLAPPA, 2003. Adaptado)

As janelas de lingotabilidade representam o intervalo de composição química do aço para obtenção de inclusões líquidas. Referente à adição de cálcio, a partir de teores baixos de Ca há a formação de alumina sólida, que são gradativamente transformadas em inclusões líquidas com o aumento de cálcio no banho. Em teores maiores de cálcio, as inclusões deixam de ser líquidas (inclusões de cálcio-aluminato fruto da transformação de alumina) e passam novamente a ser sólidas em função da formação de CaS pelo cálcio em excesso (HOLAPPA, 2003). Quanto maiores os teores de S no aço, mais estreita a janela, logo, mais difícil a obtenção de inclusões líquidas.

### 2.1.3.3 Espinélio

Espinélios são óxidos duplos de diferentes metais A (valência II) e B (valência III), de fórmula geral  $AO.B_2O_3$ , e da mesma estrutura cristalina (GERDAU, 2016). Em aciaria, denominam-se espinélios a combinação dos óxidos na forma  $MgO.Al_2O_3$  [Mg(II) e Al(III)]. O aumento do teor de MgO nas inclusões afeta a lingotabilidade do aço já que os espinélios possuem maior ponto de fusão. A figura 2.8 mostra o deslocamento das inclusões de cálcio-aluminato líquidas para inclusões sólidas de espinélio à 1600°C.

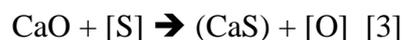


- c) Adições de MgO para controle de processo (controle de viscosidade da escória);
- d) Interações com a escória (dissolução de Mg para o banho).

O alumínio usado como desoxidante pode conter impurezas de magnésio e faz com que espinélios sejam formados desde o princípio do processo (a). Em escórias onde a saturação em MgO não foi atingida, há uma maior interação com refratários (b) (JIANG, 2012). Uma forma de proteger os refratários de erosão química é balancear a oxidação da escória por aumento da basicidade binária, ou pela adição de mais MgO à escória (c). Os componentes da escória e suas proporções modificam como as reações entre escória e banho podem ocorrer (d). O aumento da basicidade binária diminui a atividade da alumina na escória enquanto a do MgO aumenta (DENG, 2013). Isso significa que a dissolução de magnésio para o banho é dificultada, o que é bom para o controle da formação de espinélios.

#### 2.1.3.4 Sulfeto de Cálcio

Embora o sulfeto mais comum em aciaria seja o sulfeto de manganês (MnS), o sulfeto de cálcio (CaS) é importante para este estudo, pois pode representar problemas na limpeza do aço, uma vez que causa obstrução de válvulas submersas (*clogging*) no lingotamento contínuo. O CaS surge da interação do cálcio com o enxofre presente no banho basicamente seguindo uma das reações [2] a [4].



Onde: [ ] simbolizam elemento dissolvido; ( ) simbolizam composto sólido

Na equação 2 ocorre a transformação das inclusões de MnS em CaS, após a adição de CaSi. Inclusões de MnS se deformam facilmente, nestes casos, CaS pode ser

encontrado em solução sólida com o MnS. A equação 3 representa o mesmo princípio utilizado para representar a dessulfuração do aço. O CaO presente na escória pode reagir com o S dissolvido no banho produzindo CaS, principalmente se a oxidação do banho estiver muito baixa. Na equação 3 o oxigênio dissolvido no banho em baixos teores desloca a reação no sentido dos produtos, favorecendo a formação de CaS. A equação 4 mostra o processo de formação de CaS pela reação direta do cálcio com o enxofre dissolvidos no banho. Esta ocorre geralmente quando a adição de cálcio para modificar as inclusões de alumina em aços com teores de S é demasiada. O excesso de cálcio dissolvido no aço forma CaS, já que localmente à adição há uma oferta grande de cálcio. Inclusões de CaS afetam diretamente a lingotabilidade do aço.

## 2.2. Formação de Inclusões não-metálicas de óxidos

A formação de inclusões pode ocorrer em diversas etapas do processamento do aço, uma vez que hajam condições termodinâmicas para tanto. Inclusões não-metálicas de óxidos e de sulfetos representam a maior parte das inclusões formadas em processo de aciaria (sendo que o segundo tipo teve sua formação previamente explorada no capítulo anterior).

É usual a utilização de valores de oxigênio dissolvido em correlação direta à quantidade de inclusões de óxidos encontradas no banho líquido (FRUEHAN, 1998; GHOSH, 2001; ZHANG, 2002; JIANG, 2012). O valor de oxigênio total no banho é resultante da soma do oxigênio dissolvido no banho mais o presente nas formas óxidas das inclusões (como mostra a Equação 5).

$$O_{\text{total}} = \underline{O}_{\text{(dissolvido)}} + O_{\text{(inclusões)}} \quad [5]$$

No ponto de fusão do aço a solubilidade máxima do oxigênio na fase líquida é de aproximadamente 0,16% e cresce à medida que a temperatura aumenta. Como a solubilidade do oxigênio no aço é limitada, pode-se correlacionar diretamente a medida do oxigênio total com o oxigênio referente às inclusões presentes no banho. Sabe-se que quanto menor o oxigênio total, menos inclusões óxidas são encontradas no aço.

Inclusões de óxidos ocorrem toda vez que a oferta de oxigênio e de metal reagente sejam suficientes para que se combinem e formem um óxido estável no banho metálico. A equação 5, mostra de forma genérica a reação de formação de óxidos:



Onde:

M – Elemento desoxidante

O – Oxigênio em excesso no banho

$M_xO_y$  – Produto de desoxidação

[ ] simbolizam elemento dissolvido; ( ) simbolizam composto sólido

Parâmetros típicos como composição de refratários de revestimento, composição de desoxidantes e prática de desoxidação, tempo de ajuste de temperatura e de agitação, prática de vazamento e de lingotamento são de suma importância (KIESSLING, 1978).

### 2.2.1. Desoxidação

A primeira etapa na sequência de refino secundário do aço é a desoxidação. A prática de desoxidação do aço consiste em promover a reação do oxigênio dissolvido no aço líquido (oxigênio ativo ou solúvel, que só pode ser medido com sensor de oxigênio) com elementos mais reativos com o oxigênio do que o ferro e, então, formar óxidos no interior do metal líquido.

São adicionados elementos desoxidantes ao banho (na forma de ferroligas) para que o oxigênio presente em excesso no aço (devido às reações de refino oxidante, tais quais desfosforação e descarburização, realizadas no forno) reaja com estas ligas adicionadas formando compostos óxidos. A desoxidação tem por objetivo principal diminuir a quantidade de oxigênio no aço e pode ser dividida em dois grupos genéricos, de acordo com Kiessling (1978):

- Desoxidação primária: se dá reação direta do oxigênio dissolvido com o desoxidante adicionado. Gera inclusões endógenas primárias.

- Desoxidação secundária: ocorre durante o abaixamento da temperatura, onde a solubilidade do oxigênio cai, formando novos produtos de desoxidação. Gera inclusões endógenas secundárias.

Ambos os tipos de desoxidação obedecem a equação 6. A partir da atividade do metal desoxidante (M) e da atividade do oxigênio (O) é possível determinar a estabilidade dos produtos formados pela reação. A figura 2.10 mostra a relação entre a atividade do oxigênio e de vários elementos dissolvidos no aço, em equilíbrio com o óxido puro formado a 1600°C.

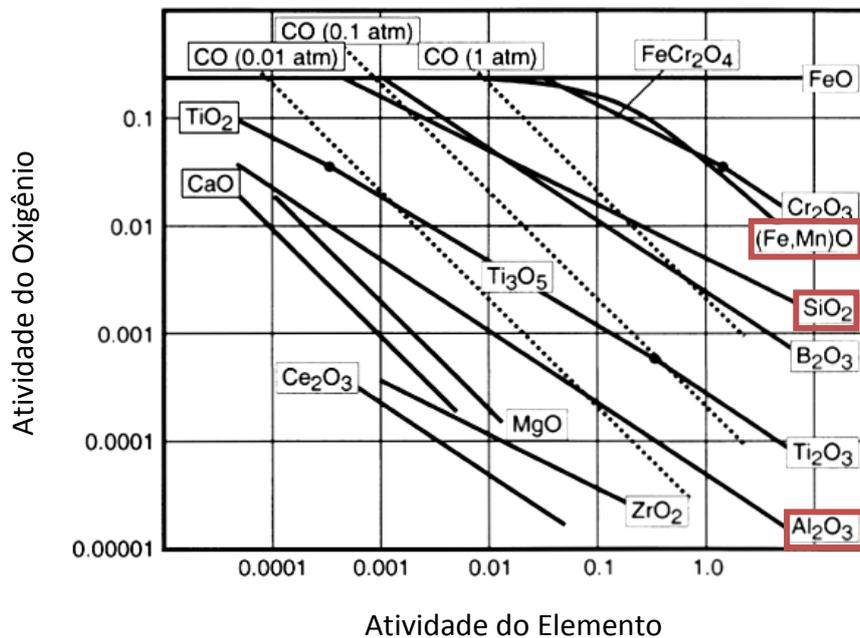


Figura 2.9 - Atividade do oxigênio e de vários elementos dissolvidos no aço líquido, em equilíbrio com o óxido puro a 1600°C. (Fonte: GAYE, 2003. Adaptado)

Nota-se que quanto, mais abaixo a reta do equilíbrio para a formação de um óxido, menor deve ser a atividade tanto do elemento dissolvido, quanto do oxigênio. Ou seja, os óxidos das retas mais abaixo no gráfico formam-se com menor oferta de oxigênio e de elemento desoxidante. Deste modo, pode-se dizer que o composto óxido formado é mais estável. Em destaque na figura 2.9 estão os desoxidantes mais usados: Manganês e Silício (nas formas de FeMn, FeSi e FeSiMn) e Alumínio. Segundo Fruehan (1998), há três categorias de desoxidação de aços:

- a. Aços desoxidados com manganês → aços entre 100 – 200ppm de oxigênio dissolvido (geralmente são resulfurados).
- b. Aços semi-acalmados desoxidados com:
  - a. Si / Mn → aços entre 50 – 70ppm de oxigênio dissolvido
  - b. Si / Mn / Al → aços entre 25 – 40ppm de oxigênio dissolvido
  - c. Si / Mn / Ca → aços entre 15 – 20ppm de oxigênio dissolvido
- c. Aços acalmados com alumínio → aços entre 2 – 4ppm de oxigênio dissolvido.

A desoxidação com alumínio (*Aluminium killed steel*) é amplamente utilizada industrialmente já que, além de promover uma desoxidação forte a custos razoáveis, também é capaz de auxiliar no controle de grão austenítico e na remoção de nitrogênio de solução (BIELEFELDT, 2009). Em contraponto, há a formação preferencial de alumina pela adoção desta técnica. Kiessling (1978) fez um resumo bibliográfico que prevê diferentes mecanismos de desoxidação por alumínio:

- a. Desoxidação por nucleação homogênea: necessita de supersaturação de alumínio. As inclusões formadas encontram-se na forma de aglomerados dispersos de *corundum*.
- b. Desoxidação em pequeno núcleo: resultado da presença de uma inclusão exógena (arraste de escória, refratário, etc), que atuam como sítio para a reação desoxidante. Não necessita de supersaturação de alumínio. A composição e a morfologia das inclusões geradas neste caso podem ser bastante variadas.
- c. Desoxidação em inclusões grandes: inclusões grandes podem ser formadas por nucleação homogênea nos locais onde há a introdução de alumínio ao banho.

GHOSH (2002) classifica o primeiro caso como homogêneo, enquanto os casos subsequentes são heterogêneos. A dissolução do desoxidante é um fator importante para que a nucleação ocorra de maneira mais homogênea possível. A figura 2.10, mostra a relação existente entre o tamanho das inclusões formadas de acordo com a quantidade de alumínio adicionado e o teor de oxigênio inicial dissolvido. Nota-se que quanto maior a oferta tanto de oxigênio quanto de alumínio, maior serão as inclusões geradas (WAKOH, 2007).

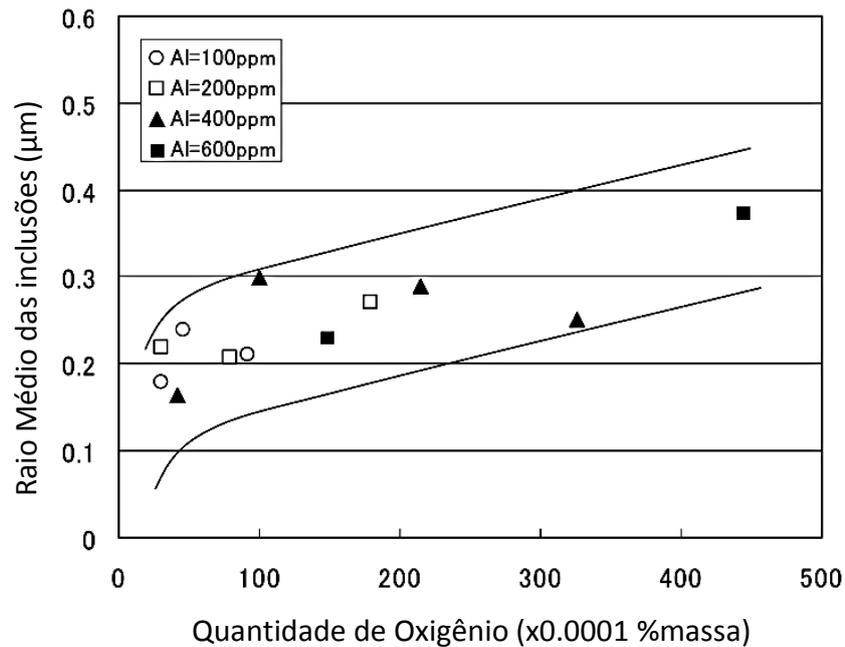


Figura 2.10 - Relação entre o tamanho das inclusões com a quantidade de alumínio adicionado e o teor de oxigênio. (Fonte: WAKOH, 2007).

### 2.2.2. Reoxidação

A reoxidação ocorre toda vez que o aço já desoxidado volta a incorporar oxigênio ao banho e, por consequência, gera novas inclusões ou modifica as já existentes ao longo do processamento (PRETORIUS, 2013). A reoxidação a partir de interações do desoxidante com ar atmosférico pode ser constatada a partir de medições da diferença entre o nitrogênio dissolvido entre provas de aço em diferentes etapas do processo. Esta medida é conhecida como *pick-up* de N<sub>2</sub>.

A figura 2.11, mostra a relação entre *pick-up* de N<sub>2</sub> e o oxigênio total. De acordo com Zhang (2002b), após a desoxidação, a baixa quantidade de oxigênio dissolvido facilita a absorção de ar, o que gera mais inclusões.

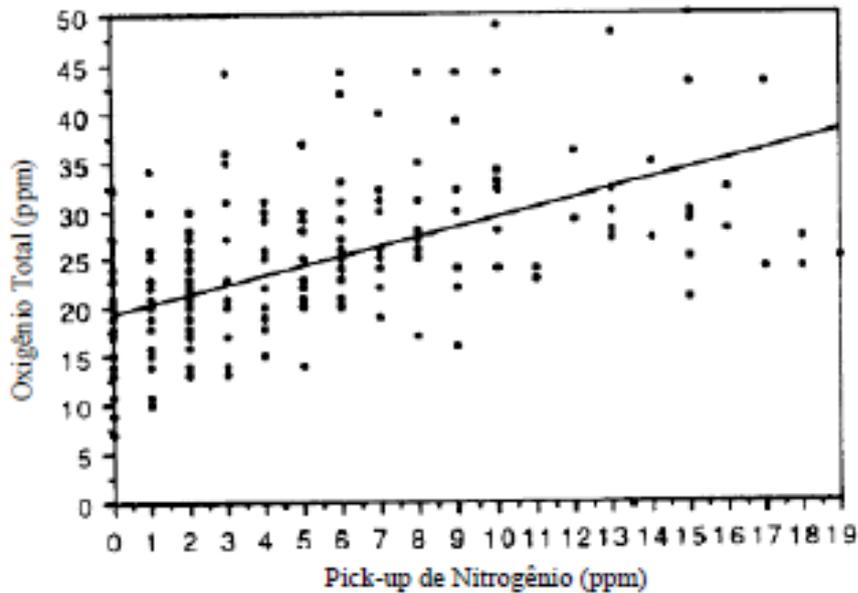


Figura 2.11 - Relação entre o pick-up de nitrogênio e o oxigênio total.

(Fonte: ZHANG, 2002b).

A prática de verificar presença de reoxidação do banho pela medição dos teores de nitrogênio é amplamente utilizada, uma vez que a incorporação de oxigênio por contato com a atmosfera, principalmente no lingotamento contínuo, pode ser minimizada. A maioria das operações tenta por inertização minimizar entrada de ar em torno dos pontos de transferência de metal (PRETORIUS, 2013).

Pretorius (2013) avaliou a influência da reoxidação em inclusões já existentes no banho líquido. De acordo com o estudo, há a transformação de fases nas inclusões de acordo o grau de reoxidação, ou seja, a quantidade de oxigênio que é incorporada ao banho (figura 2.12 e 2.13).

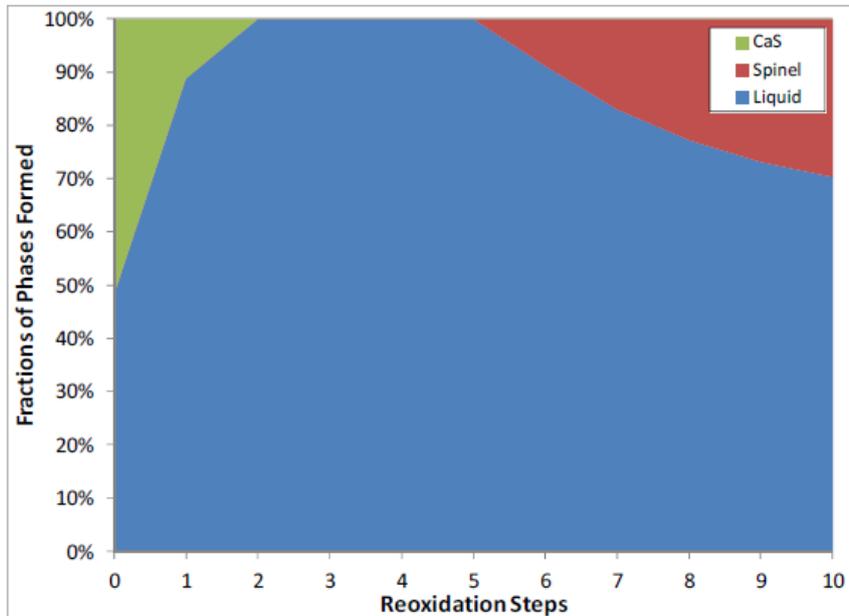


Figura 2.12 - Distribuição de inclusões em função da reoxidação.

(Fonte: PRETORIUS, 2013).

Na figura 2.12, as inclusões de CaS começam a desaparecer assim que o aço é exposto ao oxigênio. As inclusões de CaS dissociam-se em Ca e S e, efetivamente, atuam como um reservatório que fornece Ca para retardar a formação de espinélios durante a reoxidação, (PRETORIUS, 2013).

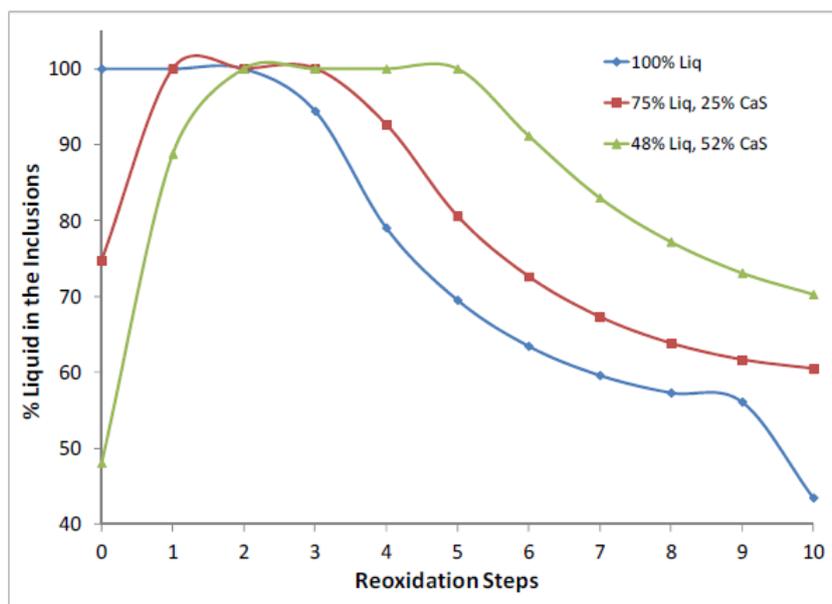


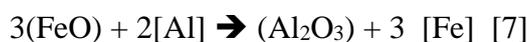
Figura 2.13 - Porcentagem de líquido nas inclusões em função da reoxidação.

(Fonte: PRETORIUS, 2013).

Na figura 2.13 há a avaliação da quantidade de fase líquida nas inclusões a medida que o grau de reoxidação aumenta, para três situações distintas. Novamente observa-se que um pouco de reoxidação auxilia na obtenção de fase líquida quando se há CaS formado previamente. Após determinado limite, há a formação de espinélios e a fração de líquido nas inclusões começa a cair novamente.

### 2.2.3. Outras fontes de Oxigênio

A geração de novas inclusões pode ocorrer pela redução de óxidos presentes na escória pelo desoxidante utilizado. Uma escória muito oxidada pode ser atribuída à passagem de escória formada no forno durante o vazamento na panela. Grandes quantidades de FeO e MnO (Equações 7 e 8), podem representar fontes de oxigênio para a geração de novas inclusões não-metálicas (YOON, 2002; ZHANG, 2002; ZHANG, 2002b; ZHANG, 2003, PRETORIUS, 2013).



Onde: [ ] simbolizam elemento dissolvido; ( ) simbolizam composto sólido

Quanto maior a porcentagem de FeO e MnO na escória da panela, maior é o potencial de reoxidação e maior será a geração das inclusões. A figura 2.14 mostra a relação entre a quantidade de FeO e MnO na escória com o oxigênio total no aço.

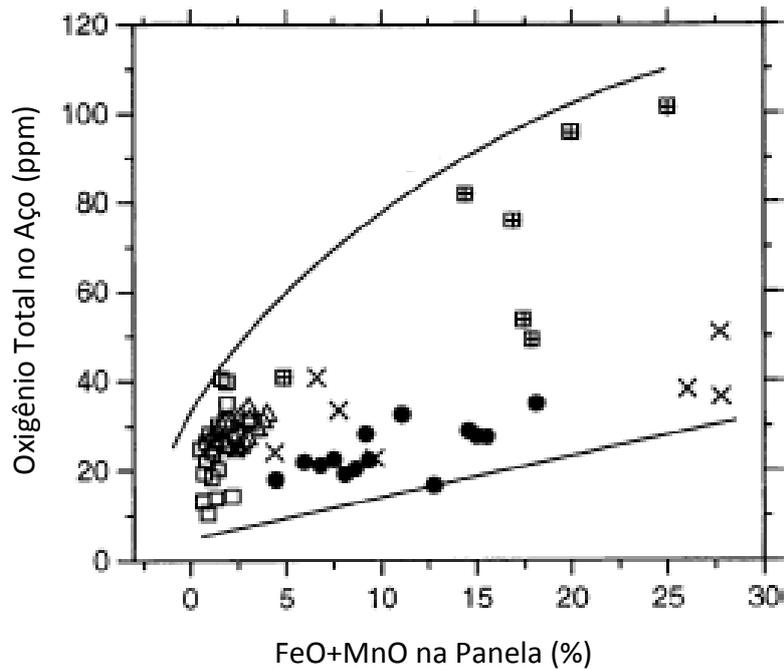


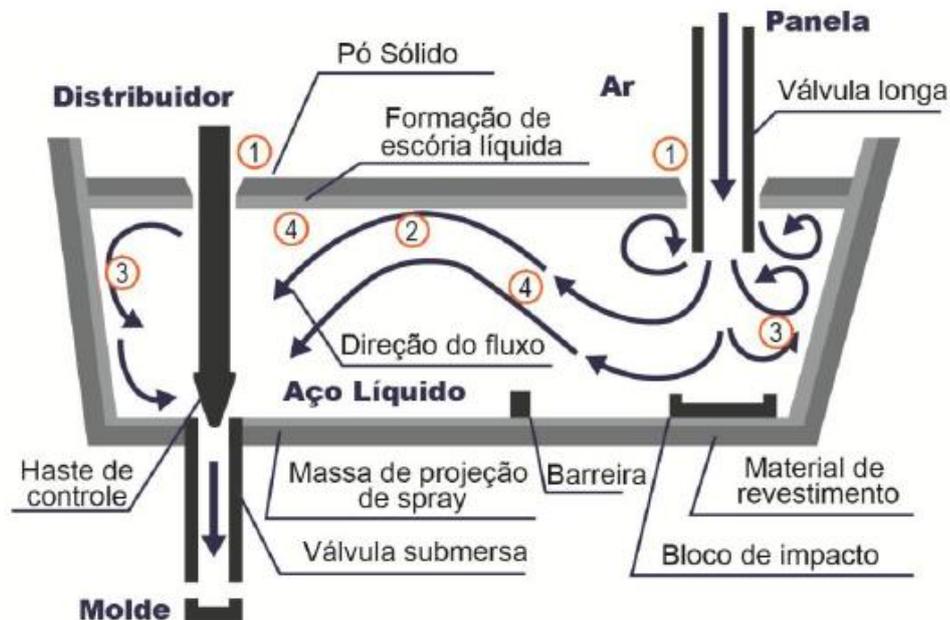
Figura 2.14 - Relação entre o FeO+MnO na escória de panela e o Oxigênio Total no aço. (Fonte: ZHANG, 2003).

De acordo com Zhang (2003) e Pretorius (2003), uma forma mais sutil, mas igualmente importante, de fontes de oxigênio são óxidos redutíveis. A areia de vedação da panela pode conter cromita com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Outro óxido importante é o  $\text{SiO}_2$ , que compõe a areia que é utilizada na cobertura do distribuidor e panela e nos refratários. As principais reações com a sílica estão representadas nas equações [9] e [10].



Onde: [ ] simbolizam elemento dissolvido; ( ) simbolizam composto sólido

A figura 2.15 mostra alguns dos fenômenos que ocorrem no distribuidor e que podem ser fontes de oxigênio para a formação de novas inclusões e sintetiza os tópicos abordados neste capítulo.



- ① Oxidação de Al pelo ar e absorção de nitrogênio
- ② Oxidação de Al por FeO, MnO e SiO<sub>2</sub> da escória, e aprisionamento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no aço líquido. Absorção de inclusões flutuantes
- ③ Dissolução de refratários. Erosão dos refratários do distribuidor e redução do SiO<sub>2</sub> e FeO pelo Al
- ④ Reação de desoxidação e remoção de inclusão

Figura 2.15 - Fenômenos no distribuidor do Lingotamento Contínuo.

(Fonte: ZHANG, 2003. Adaptado).

### 2.3. Modificação de Inclusões não-metálicas e Interações Metal/Escória

A modificação de inclusões tem por intuito a obtenção de uma morfologia mais adequada aos processos subsequentes, bem como uma composição química que possibilite inclusões deformáveis nas temperaturas em que o aço será processado. Primeiramente, busca-se evitar a formação de inclusões que gerem efeitos prejudiciais ou facilitar sua remoção quando geradas e, em segundo, amenizar estes efeitos através da modificação de inclusões remanescentes através de tratamento adequado (HOLAPPA, 1995; GHOSH, 2001). A figura 2.16 ilustra o efeito do cálcio nas inclusões comparando inclusões com e sem tratamento após a laminação.

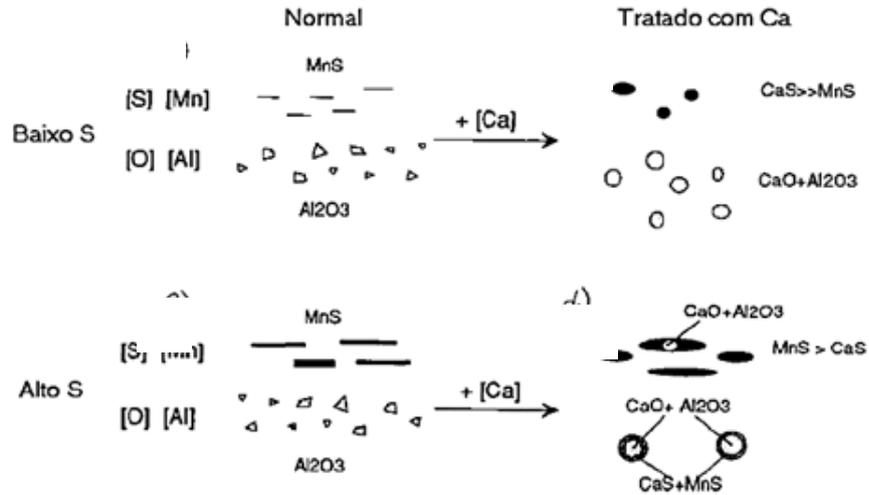


Figura 2.16 - Efeito do cálcio sobre as inclusões na condição laminada.

(Fonte: HOLLAPA, 1995. Adaptado).

Em aços desoxidados ao alumínio, o cálcio converte gradualmente as inclusões de alumina sólidas e duras no aço em cálcio-aluminatos, que atingem forma globular no aço líquido com 35% de CaO, que se mantém durante a solidificação e também depois da conformação. Bielefeldt (2010) simulou em um aço específico, como a quantidade de cálcio dissolvida no banho altera os compostos encontrados nas inclusões (Figura 2.17).

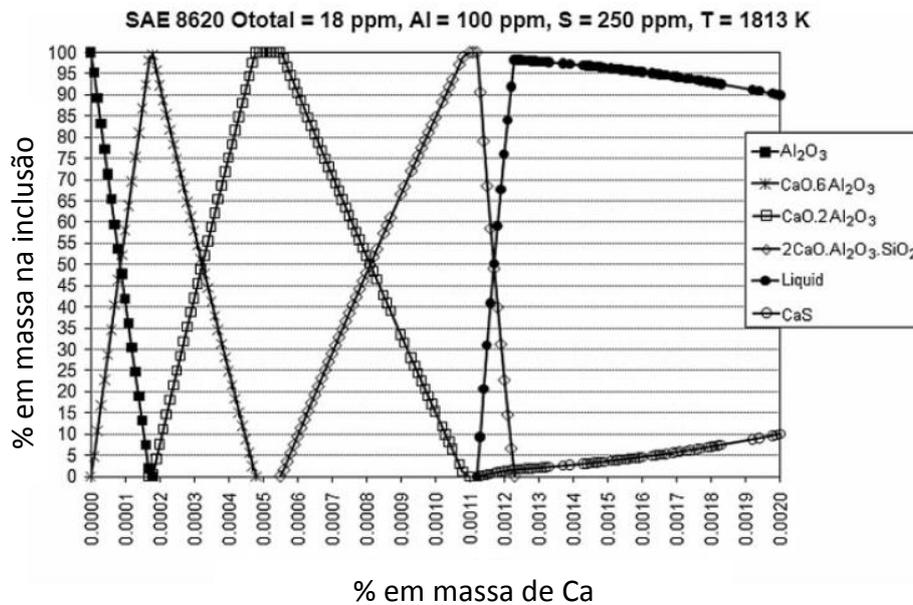


Figura 2.17 - % em massa de óxidos e CaS nas inclusões no aço SAE 8620 com Al = 100 ppm e Ototal = 18 ppm como função do teor de cálcio.

(Fonte: BIELEFELDT, 2010).

Na figura 2.17, nota-se que a transição pelas fases formadas desde Alumina até CaS é gradual, sendo diferentes fases coexistem nas inclusões dependendo do teor de cálcio presente. Além disso, a quantidade de fase líquida nas inclusões varia de acordo com as fases formadas e as quantidades presentes. Isto impacta diretamente em diversos aspectos da limpeza do aço, por exemplo na lingotabilidade. De acordo com Fuhr et al (2003), problemas de lingotabilidade são mais pronunciados quando a proporção de fase sólida nas inclusões é maior que 60-70%. A figura 2.18, mostra a relação do tipo de inclusão formada com a lingotabilidade do aço.

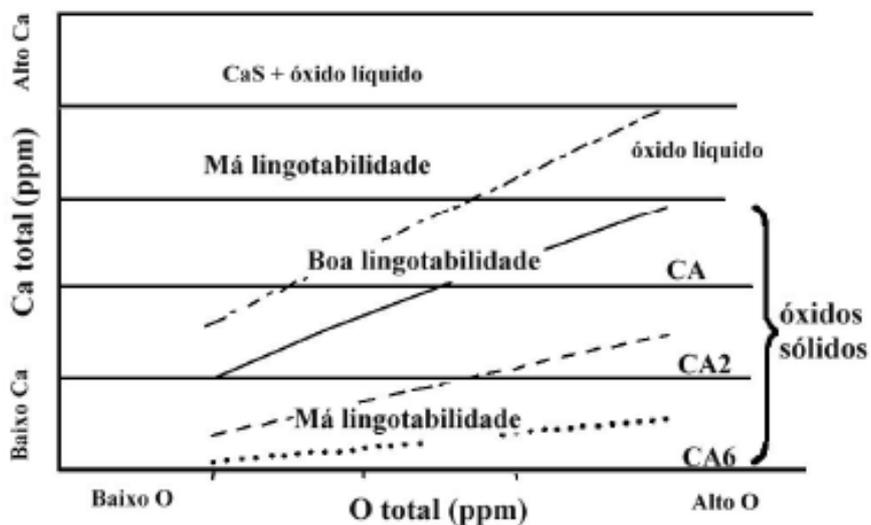


Figura 2.18 - Lingotabilidade e os domínios de óxidos e sulfetos.

(Fonte: RUBY-MEYER, 2007).

A forma mais comum de tratamento de inclusões é através da adição de ligas a base de cálcio, principalmente sob a forma de fios. Entretanto, há algumas limitações importantes quanto a eficiência deste método. A eficiência da adição por fios é baixa, uma vez que o cálcio se vaporiza a 1490°C. Além disso, a solubilidade do cálcio no aço sólido é menor que 1 ppm; assim, supõe-se que praticamente todo o cálcio analisado em aço sólido esteja na forma de óxidos ou sulfetos (GERDAU, 2016). A técnica de modificação de inclusões pela adição de fios em aços *Clean Steel* pode significar a geração de novas inclusões ou a modificação incompleta, já que, sob baixa oxidação, há a tendência de formar óxidos sólidos.

Outras formas de modificar as inclusões de aços acalmados ao alumínio por cálcio vêm sendo estudadas e, uma alternativa à adição de fios, é potencializar a interação com o cálcio da escória. O CaO presente na escória pode ser reduzido pelo alumínio (Equação 11), dissolvendo cálcio no banho (DENG, 2013). Logo, o tratamento de inclusões por cálcio presente na escória é possível quando há um teor suficientemente alto de CaO na escória.



Onde: [ ] simbolizam elemento dissolvido; ( ) simbolizam composto sólido

Na figura 2.19, é mostrada a relação entre a basicidade e a atividade do cálcio e, conseqüentemente, a possibilidade da formação de inclusões globulares, que podem ocorrer por interações entre escória e banho.

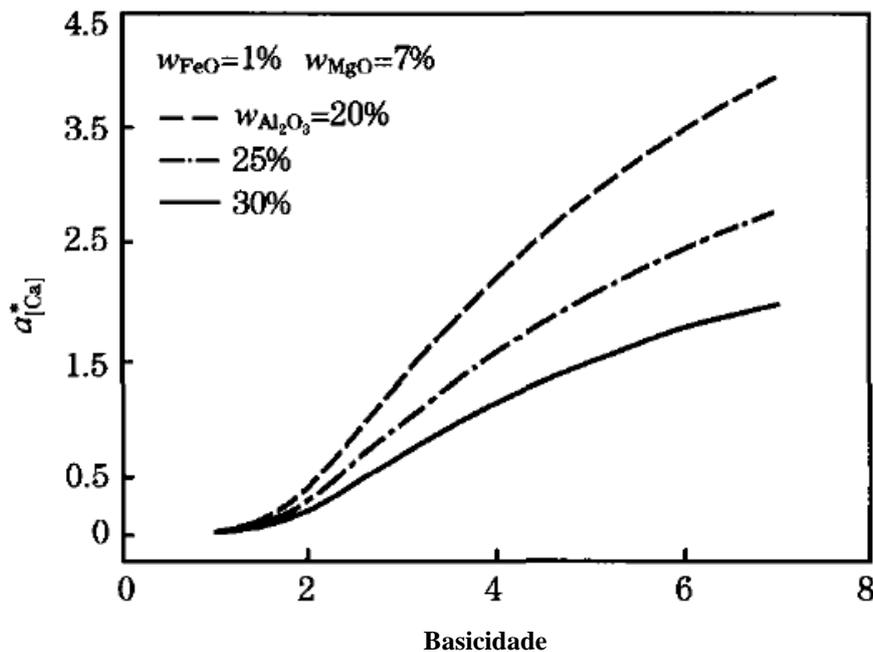


Figura 2.19 - Relação entre a atividade do cálcio e a basicidade binária

(Fonte: DENG, 2013).

O índice de basicidade binária (IB) é o principal parâmetro controlado industrialmente (Equação 12), já que é facilmente regulado pela quantidade de cal adicionada.

$$IB = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad [12]$$

Na figura 2.19, à medida que a basicidade da escória é aumentada, a atividade do cálcio também aumenta, o que favorece a transferência de cálcio da escória para o banho. A relação Ca/Al nas inclusões auxilia na avaliação se as inclusões são líquidas ou sólidas e, portanto, se o tratamento com cálcio foi efetivo. Uma relação maior que 0,8 e menor que 1,7 permite obter inclusões 100% líquidas (GERDAU, 2016). Diversas reações metal/escória são controladas pelas atividades dos componentes da escória com os do banho. De acordo com Deng (2013), com o aumento da basicidade binária para patamares em torno de 3-4, a atividade da alumina na escória cai enquanto a do MgO aumenta. Isso significa que a dissolução de magnésio para o banho é dificultada, o que é bom para o controle da formação de espinélios.

Embora uma elevada basicidade binária (%CaO/%SiO<sub>2</sub>), seja boa para o tratamento de inclusões e para o controle de espinélios, deve-se considerar que a obtenção de uma fase líquida abundante é de importância para a absorção de inclusões. A habilidade da escória em absorver alumina pode ser aumentada diminuindo a atividade da alumina ou diminuindo o ponto de fusão da escória (YOON, 2002). Se a escória é mais saturada em CaO, a atividade da alumina diminui, como as inclusões formadas por desoxidação com alumínio são basicamente aluminosas, esta condição é favorável termodinamicamente. Entretanto a escória possui ponto de fusão maior, fato que afeta diretamente a viscosidade da escória.

Jiang (2012), estudou como a composição das escórias influencia na formação de inclusões ricas em MgO. Em escórias em que há saturação de MgO, formam-se mais inclusões de espinélio. Por outro lado, vale salientar que em escórias onde a saturação em MgO não foi atingida há maior interação com refratários. Segundo Mendez (2012), escórias pouco oxidadas, com pequenos teores de FeO e MnO, potencializam a interação com refratários de revestimento e, conseqüentemente, aumentam o teor de MgO nas inclusões.

#### 2.4. Remoção de Inclusões não-metálicas

Em prática industrial, buscam-se meios para facilitar o crescimento das inclusões e sua flotação (agitação que promove colisões entre as inclusões e seu arraste até a

interface metal-escória) e, ainda, sua absorção pela escória (a partir do estudo de propriedades ótimas). De acordo com GHOSH (2001), a cinética da remoção de produtos de desoxidação do banho líquido consiste nas seguintes etapas:

1. Crescimento;
2. Movimento através do aço líquido para a interface metal-escória;
3. Flotação e adesão na interface.

Após a adição do desoxidante, diferentes mecanismos regem o crescimento das inclusões e a interação entre elas. A figura 2.20 mostra, após a desoxidação com silício, como o tamanho das partículas formadas varia de acordo com os diferentes mecanismos que regem cada etapa de refino. Primeiramente há a nucleação, seguido por crescimento através de difusão, onde as inclusões maiores crescem à custa das menores. Em seguida, há a influência das colisões entre as partículas, considerando nos primeiros instantes gradientes de colisões para, posteriormente, considerar as colisões que seguem a Lei de Stokes.

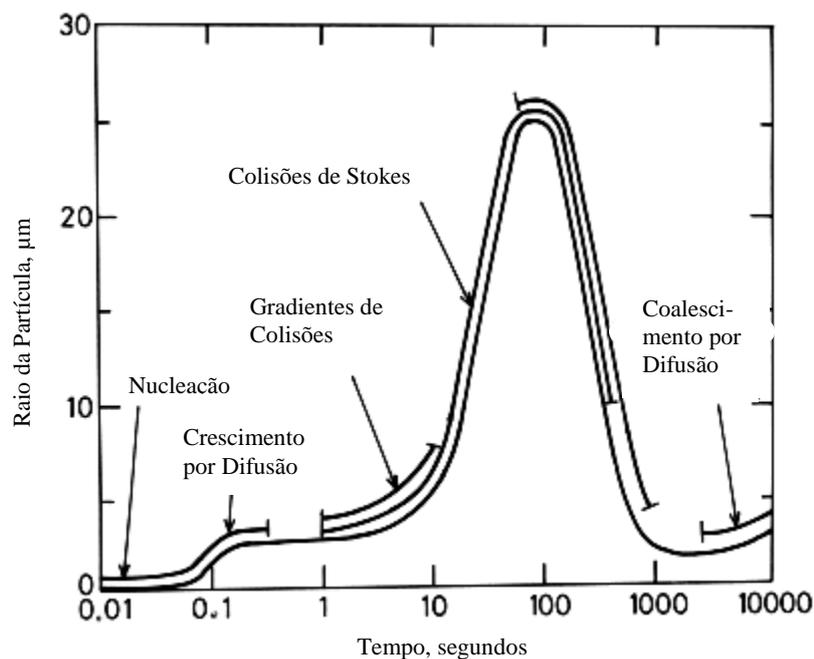


Figura 2.20 - Relação entre o tempo de apos desoxidação com silício e tamanho de inclusões. (Fonte: GHOSH, 2001).

Durante o processo, muitas partículas colidem, coalescem e formam novas partículas maiores, que flutam mais facilmente. A agitação do banho auxilia no crescimento das inclusões, já que aumenta a ocorrência destas colisões e,

consequentemente, a remoção de inclusões. De fato, as maiores partículas são encontradas nesta fase. Após há a diminuição do tamanho das partículas, já que muitas foram de fato removidas, e o mecanismo de coalescimento por difusão passa a reger novamente o processo.

Nas fases em que a difusão é o principal mecanismo, muito mais que facilitar as reações por agitação, a oferta dos reagentes é mais importante. Deste modo, nas fases que dependem efetivamente de difusão, o excesso de oxigênio e de desoxidante determinam a formação e crescimento das inclusões. Já nas fases onde as colisões são os mecanismos prioritários, a agitação facilita a interação entre as partículas e potencializa seu crescimento. De acordo com Reis (2013), a maioria dos estudos mostra que a inclusão é removida do aço ao se alcançar a interface metal/escória. No entanto, para que isso ocorra, a inclusão precisa separar-se do aço para a interface e, em seguida, da interface para a escória. Esta teoria incorpora mais 2 etapas à remoção de inclusões: a separação e a dissolução.

A separação das inclusões está diretamente ligada a molhabilidade da partícula analisada. Inclusões sólidas possuem elevado ângulo de contato e, portanto, não são molhadas pelo aço líquido. Neste caso a etapa de separação é simplificada. Já para as inclusões líquidas os ângulos de contato menores, ou seja, possuem elevada molhabilidade no aço líquido, logo, a etapa de separação é dificultada (REIS, 2013; MEDEIROS, 2014). A basicidade pode ajustar vários parâmetros da escória, como sua viscosidade. À medida que a viscosidade da escória aumenta, diminui a capacidade da escória de absorver inclusões (YOON, 2002; VALDEZ, 2006; JIANG, 2012). Além disso, os componentes da escória e suas proporções modificam como as reações entre escória e banho podem ocorrer.

Referente à dissolução das inclusões nas escórias diversos outros fatores físico-químicos determinam se as inclusões serão ou não absorvidas, principalmente, tratando-se de inclusões sólidas (REIS, 2014). Valdez (2013) propõe que o processo de difusão pode ser regido por reação direta entre a inclusão e a escória na interface ou por difusão. Quando o processo de dissolução é controlado por difusão (transferência de massa), como na maioria dos casos, então o tempo total de dissolução da inclusão é representada pela equação 13.

$$\tau = \frac{\rho \cdot R_0^2}{2 \cdot D \cdot [C(p) - C(s)]} \quad [13]$$

Onde:

$\tau$  = tempo total de dissolução da inclusão

$\rho$  = densidade da inclusão

$R_0$  = raio inicial da inclusão

$D$  = coeficiente de difusão da espécie com difusão mais lenta

$C(p)$  = concentração da partícula

$C(s)$  = concentração da escória

O fator  $C(p) - C(s)$ , que é a diferença de concentração entre a inclusão e a escória, pode ser simplificado para  $\Delta C$  e representa a força motriz para a dissolução. A figura 2.21 ilustra graficamente a variável  $\Delta C$  para a dissolução de alumina em uma escória de distribuidor a 1600°C.

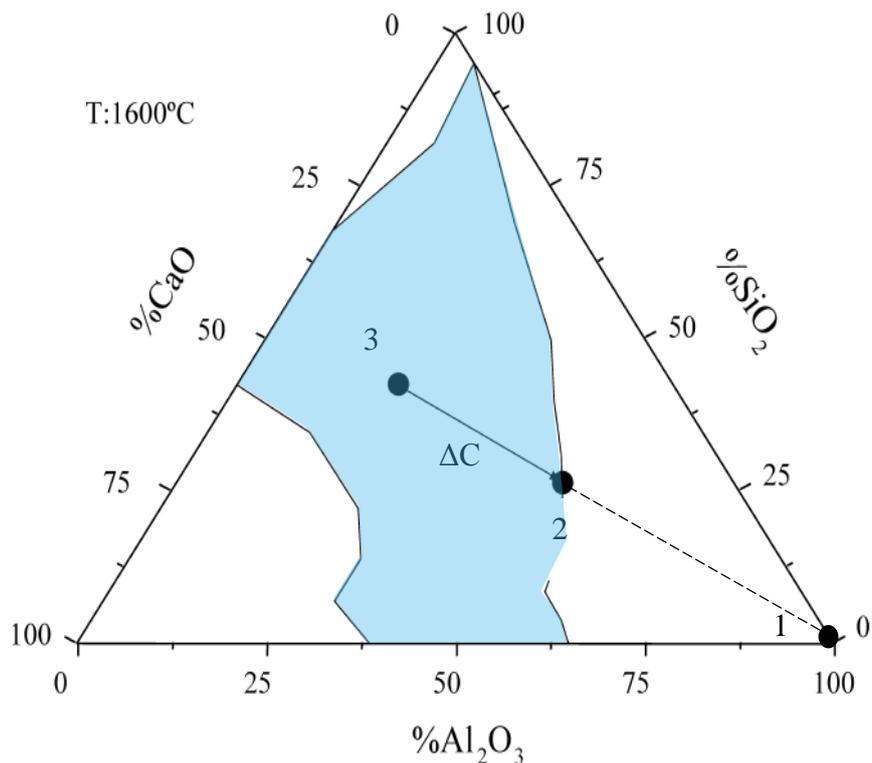


Figura 2.21 - Força motriz,  $\Delta C$ , para a dissolução de alumina em uma escória típica de distribuidor. (Fonte: VALDEZ, 2006. Adaptado).

Na figura 2.21 o ponto 1 representa a composição global de uma inclusão de alumina e o ponto 3 representa a composição química de uma escória de distribuidor. A região em azul representa o campo líquido à 1600°C. Traçando uma linha de 1 a 3 passa-

se pelo ponto 2, que representa o ponto de saturação de alumina. A força motriz é a diferença entre a concentração da inclusão e da escória, ou seja, a escória tende a dissolver inclusões de determinada composição química até atingir o limite de saturação. Para o caso de uma escória de distribuidor com composição química 3 e uma inclusão aluminosa 1,  $\Delta C$  é representado pelo trecho de 1 a 2 em linha cheia. Termodinamicamente, em condições de equilíbrio e em tempo suficiente, as composições químicas de inclusões e escórias tenderiam a ser a mesma.

A interação escória/inclusões sob este aspecto é mais importante do que previsto apenas sob a ótica de controle de parâmetros de escória. A basicidade pode ajustar vários parâmetros da escória, como sua viscosidade. Reis (2014) estudou também o impacto da viscosidade da escória atrelado à força motriz sobre a eficiência de remoção de inclusões pela escória (Figura 2.22).

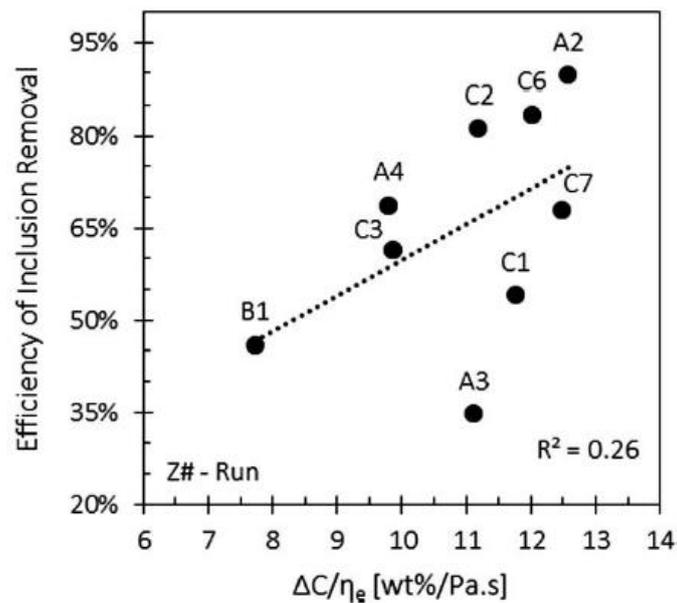


Figura 2.22 - Eficiência na remoção de inclusões como função da combinação da força motriz com a viscosidade efetiva  $\Delta C/\eta_e$ . (Fonte: REIS, 2014).

Nota:  $\Delta C$  = força motriz;  $\eta_e$  = viscosidade efetiva

Nota-se na figura 2.22 que a eficiência de remoção de inclusões é diretamente proporcional à força motriz e inversamente proporcional à viscosidade efetiva da escória. Ou seja, a medida que a viscosidade da escória aumenta, diminui a capacidade da escória de absorver inclusões (YOON, 2002; VALDEZ, 2006; JIANG, 2012). Além disso, os

componentes da escória e suas proporções modificam como as reações entre escória e banho podem ocorrer.

## 2.5. Caracterização de Inclusões não-metálicas

A caracterização de inclusões compreende determinar sua composição química, tamanho, morfologia e distribuição (DEKKERS, 2002; BESKOW, 2002; ZHANG, 2002). Durante cada etapa do processamento de aços, diversos fatores influenciam na formação e remoção de inclusões. Vários métodos possibilitam a dedução de como as inclusões são formadas e de como se comportam durante o processo. A figura 2.23, mostra como a população de inclusões varia durante as etapas de refino desde o vazamento do forno na panela, até a solidificação.

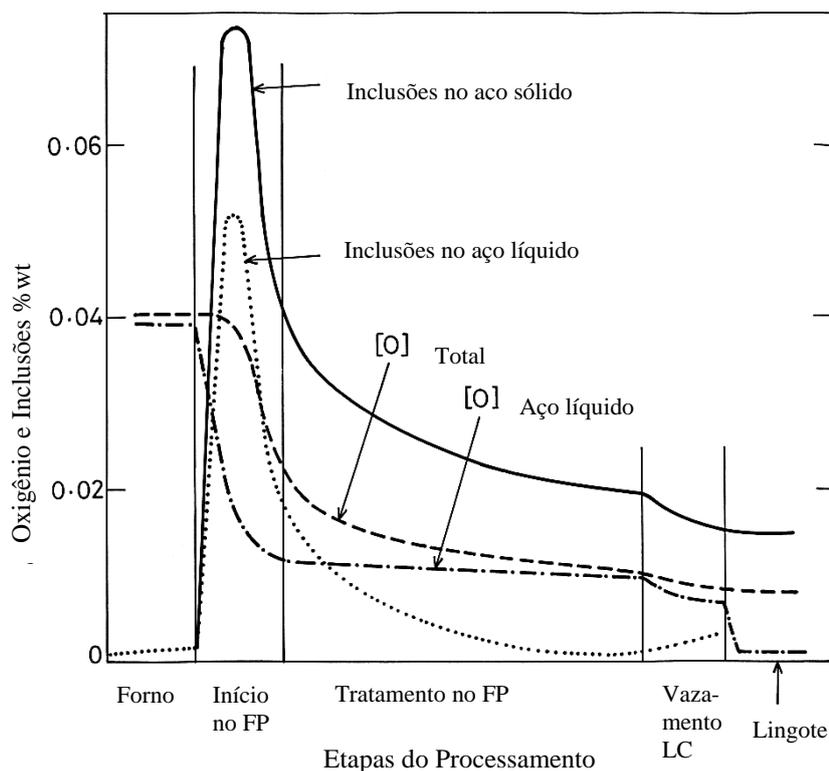


Figura 2.23 - Variação da quantidade de inclusões em cada estágio do processamento de aço. (Fonte: GHOSH, 2001).

A maior população de inclusões é encontrada no vazamento devido à formação dos produtos de desoxidação. O teor de oxigênio dissolvido decresce rapidamente após a desoxidação na panela e continua a diminuir ao longo do tempo (GHOSH, 2001). Ainda

na figura 2.23, ao final do processamento na panela o valor do oxigênio dissolvido no aço líquido é similar ao do oxigênio total. Com a diminuição da temperatura na etapa de solidificação, a solubilidade do oxigênio no aço líquido cai, enquanto o oxigênio total permanece o mesmo. Este comportamento denota a formação de novas inclusões (endógenas secundárias), porém deve ser aliado à análise de tamanho de inclusões nesta etapa, já que, para estes casos, inclusões pequenas são esperadas. Yoshioka (2016) em diferentes corridas fez uma comparação da densidade de inclusões ( $N^\circ$  de inclusões/ $mm^2$ ) encontradas por tamanho e tipo de inclusão formada (figura 2.24).

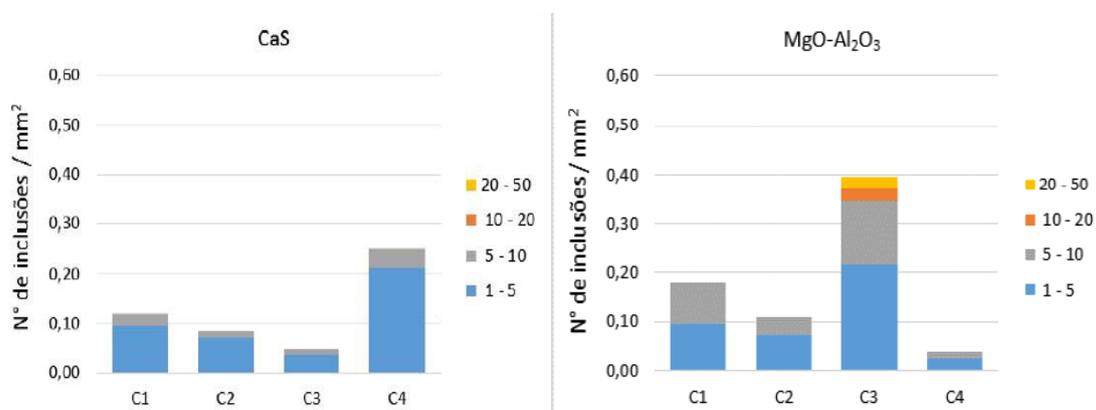


Figura 2.24 - Número de inclusões por  $mm^2$  distribuídas por tamanho ( $\mu m$ ) e por tipo de inclusão CaS e MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Fonte: YOSHIOKA, 2016).

A adoção deste tipo de análise permite compreender como diferentes técnicas de processamento em aciaria afetam o comportamento das inclusões, tais como temperaturas de processamento nas etapas, quantidade de fios adicionados e tempo de flotação após a adição dos fios. Além disso, a composição química das inclusões permite prever suas possíveis origens.

Com a análise química é possível posicionar as inclusões não-metálicas em diagramas ternários, que possibilitam a avaliação de como estas inclusões se comportam. Na figura 2.25, Mendez (2012) mostra como as inclusões comportam-se e como sua composição química é modificada posicionando as inclusões no sistema ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, com o objetivo de compreender como o magnésio se incorpora às inclusões ao longo do processamento do aço.

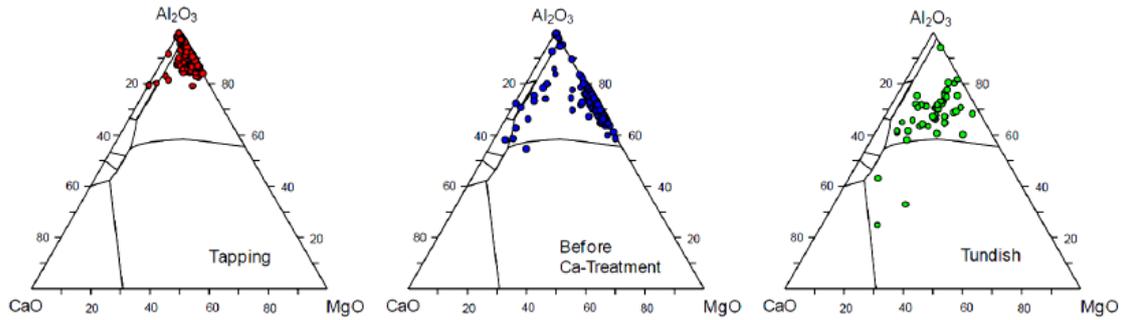


Figura 2.25 - Modificação da composição química das inclusões ao longo do processo. (Fonte: MENDEZ, 2012).

Na figura 2.25, há primeiro o posicionamento das inclusões encontradas após o vazamento, seguidas pelas encontradas após o refino (antes de tratamento com cálcio) e, finalmente, chegando as remanescentes no distribuidor (após o tratamento com cálcio). Os diagramas ternários nos permitem também identificar quais fases serão formadas em determinada composição química global de inclusão e da temperatura em que o sistema se encontra. A figura 2.26 mostra a projeção isotérmica simulada termodinamicamente para o sistema ternário CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1540°C.

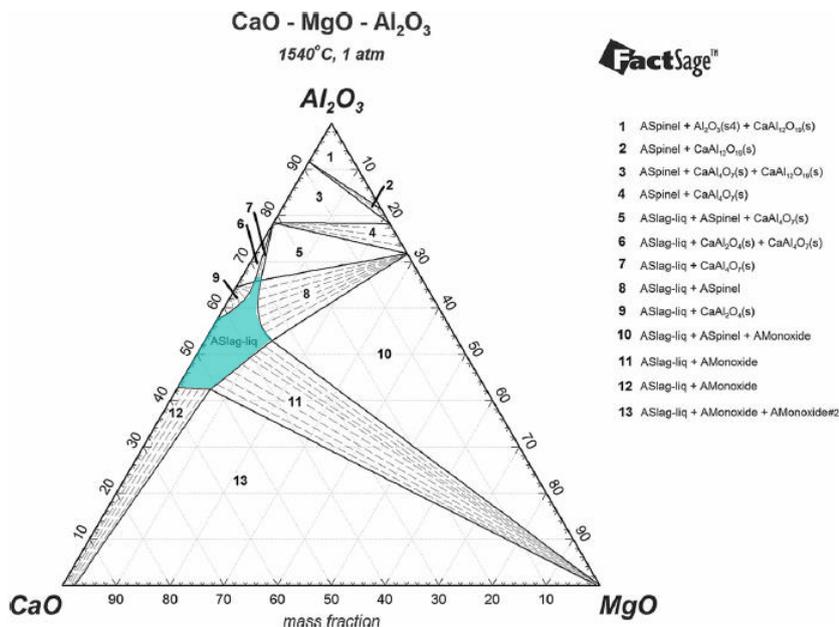


Figura 2.26 - Projeção Isotérmica do sistema ternário CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1540°C. (Fonte: BIELEFELDT, 2014. Adaptado).

Na figura 2.26 a região grifada em azul representa o campo líquido a 1540°C, a partir da delimitação da isoterma, traçam-se projeções de campos de cristalização em direção as fases formadas. As zonas hachuradas representam os campos de cristalização primária, ou seja, qualquer composição química localizada dentro de algum destes campos possuirá apenas um sólido em equilíbrio com um líquido. As zonas sem hachura, representam campos de cristalização secundária, onde 2 sólidos se precipitam em equilíbrio com um líquido. Este tipo de estudo permite prever, por exemplo, a quantidade de fase líquida presente nas inclusões e qual a sua composição química.

## 2.6. Efeito das inclusões em aços para rolamento

Inclusões não-metálicas afetam diretamente as propriedades dos aços e o seu controle é mais ou menos rígido de acordo com o tipo de efeito deletério que gera. De acordo com a norma ASTM E-45, aços para rolamento não podem possuir inclusões maiores que 15µm, não ultrapassando uma distância mínima de 40µm entre si. Além disso, é usual para esses tipos de aço o controle de níveis de oxigênio total inferiores a 10 ppm (ZHANG, 2002).

Inclusões não-metálicas em aços rolamento são, principalmente, responsáveis pela diminuição da vida em fadiga dos componentes do rolamento (TURKDOGAN, 1996; TSUNEKAGE, 2013). A presença de inclusões não-metálicas pouco deformáveis representa pontos propícios para a nucleação de trincas por fadiga, como mostra a figura 2.27.

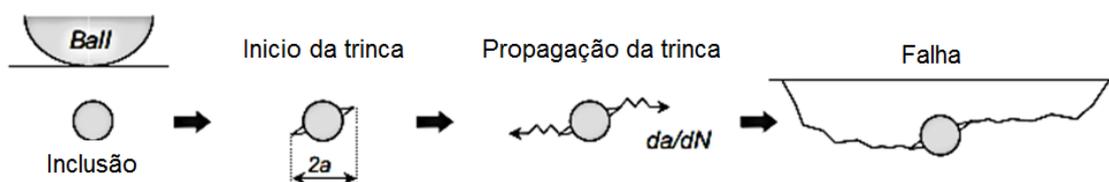


Figura 2.27 - Formação de trincas por fadiga em rolamentos (Fonte: TSUNEKAGE, 2013).

A falha por fadiga em aços para rolamento é resultado de uma concentração elevada de tensões ao redor das inclusões. O nível de tensões concentradas varia diretamente com o tamanho, forma e distribuição das inclusões e com a diferença entre o módulo de elasticidade da matriz metálica e das inclusões (TURKDOGAN, 1996; TSUNEKAGE, 2013). À medida que o tamanho das inclusões em aços para rolamento é maior, a vida em fadiga do componente diminui. Diversos autores correlacionam diretamente o tamanho de inclusão com a tensão gerada (TURKDOGAN, 1996; SILVA, 2001; TSUNEKAGE, 2013).

A figura 2.28 mostra alguns defeitos gerados em pistas internas de rolamentos. Casos de lascamento podem sua origem nucleada junto a inclusões (SILVA, 2001).

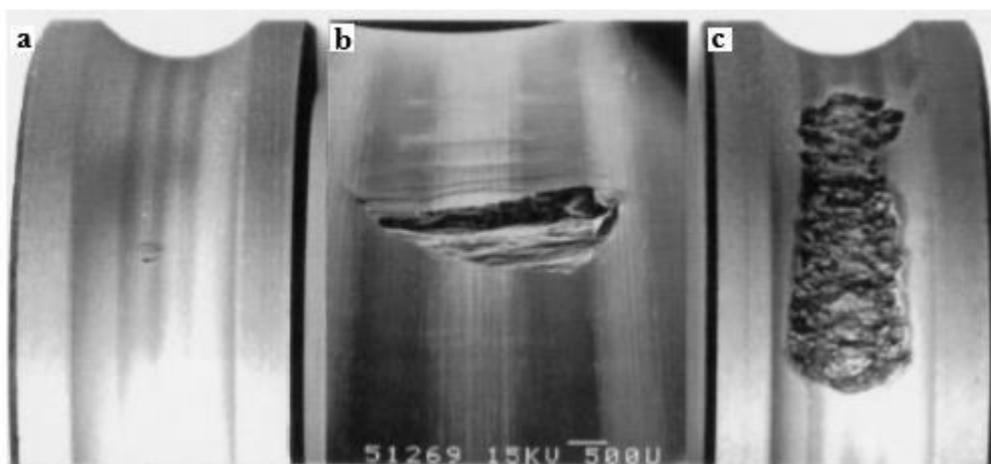


Figura 2.28 - Diferentes graus de lascamento em pistas internas de rolamentos. (Fonte: SILVA, 2001).

O grau de lascamento na figura 2.28 é crescente de 2.29(a) a 2.29(c), estando intimamente ligado a presença de heterogeneidades no aço, como, por exemplo, segregações e inclusões (SILVA, 2001). A figura 2.29, mostra um caso de fratura radial no anel interno de um rolamento de rolos. Segundo Silva (2001), um defeito concentrador de tensões pode criar uma zona localizada de deformação plástica, que permanece em estado de tração mesmo após a retirada de carga, com o componente fora de operação.

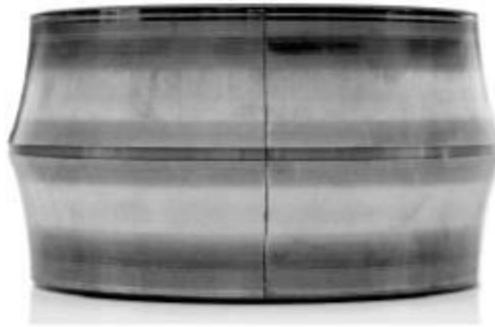


Figura 2.29 - Exemplo de fratura radial em anel interno de rolamento de rolos.  
(Fonte: SILVA, 2001).

Alguns tipos de inclusões são mais deletérias que outras. De acordo com Turkdogan (1996), as inclusões mais prejudiciais em aços para rolamento são as aluminosas, os espinélios, os silicatos e os nitretos. No estudo realizado por Tsunekage (2013), verificou-se que a modificação de inclusões de alumina para silico-aluminatos melhora o desempenho do aço em fadiga. Principalmente pelo fato de que o espaçamento entre as inclusões de alumina e a matriz de aço ser maior do que entre as inclusões de silico-aluminatos. Logo, a forma como as inclusões interagem com a matriz também influencia em como a falha se forma.

### 3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Para a realização do estudo do comportamento e caracterização de inclusões em aços para rolamento, utilizaram-se os resultados de análises químicas elementares de amostras de aço e escórias, além de metalografias e valores de oxigênio total de amostras de aço retiradas ao longo do processo produtivo do aço em Aciaria Elétrica.

#### 3.1. Processamento de Aços em Aciaria Elétrica

O processo em Aciaria Elétrica se caracteriza principalmente pela utilização de Forno Elétrico a Arco (FEA) para fusão de sucata ferrosa selecionada e estratificada, junto às cales e ao ferro primário (ferro-gusa ou ferro-esponja), e realização de refino oxidante – refino primário – do banho já fundido (ARAUJO, 2005).

Basicamente, a operação de um forno elétrico a arco compreende as fases de carregamento da sucata e fundentes, fusão em condições oxidantes, refino oxidante (descarburação, desfosforação), retirada da escória e vazamento (ARAUJO, 2005). Dentro do forno estabelece-se um arco elétrico entre eletrodos de grafita e a carga metálica, que promove a fusão da carga. A utilização de injeção de oxigênio garante as condições oxidantes para que ocorram as reações de refino, tais quais a descarburação e a desfosforação, e para a remoção das impurezas contidas no banho por oxidação. Os produtos – óxidos no geral – originários desta etapa são captados pela escória, que é retirada pela porta do forno.

Após a fusão completa da carga e as operações de refino primário realizadas, ocorre o vazamento do aço em uma panela siderúrgica. Durante o vazamento do FEA para a panela, há a adição de desoxidantes, os mais comuns são o alumínio, silício e manganês (na forma de ferroligas), que promovem a desoxidação do aço pela formação de óxidos com o oxigênio dissolvido no aço. Nesta etapa há o controle da passagem de

escória formada no forno, já que é inapropriada para os processos de refino secundário que irão ocorrer no Forno Panela devido ao seu elevado grau de oxidação.

O Forno Panela, que tem como principais funções o ajuste final de composição química do aço pela adição de ligas, refino redutor (como desoxidação e dessulfuração), remoção e transformação de inclusões e obtenção de temperatura adequada aos processos subsequentes (MOURÃO, 2007). Como complemento à homogeneização da temperatura, também há a dissolução eficiente das ligas adicionadas para ajuste de composição (tanto do banho quanto da escória), que é feita pela injeção de gases inertes através de um plug poroso no fundo da panela. Esta prática auxilia também no crescimento (devido a colisões entre inclusões principalmente) e arraste de inclusões até a interface metal/escória.

Após o tratamento adequado do aço no forno panela, a panela é conduzida para um tanque, na estação de Desgaseificação a Vácuo (VD) do tipo tanque, onde o aço líquido entra em contato com ambiente de pressão reduzida. Dentre as principais funções desta etapa de refino, pode-se citar a remoção de gases (principalmente hidrogênio e nitrogênio), dessulfuração, descarburagem (em condições específicas) e acerto de composição química por adição de fósforos (SILVA, 2006). Faz-se necessário nesta etapa promover forte agitação, que pode ser gerada por injeção de gases inertes ou por agitadores eletromagnéticos, por exemplo. Essa agitação auxilia também na flotação de inclusões, porém com a vantagem de não haver reoxidação, já que o aço se encontra em atmosfera inerte. Durante o tratamento com vácuo ainda é possível a realização de ajuste de composição química pela injeção de fósforos no banho (como S, Ti e Al, por exemplo).

O aço líquido com todas as correções de composição química é conduzido à plataforma do Lingotamento Contínuo (LC), onde o aço líquido será solidificado em um produto semi-acabado (tarugo, bloco, placa, etc). A panela é posicionada na torre do lingotamento acima de um distribuidor. A função deste equipamento é distribuir o aço líquido em diferentes veios que alimentam os moldes que, por sua vez, dão início à solidificação do aço. A figura 3.1 ilustra as etapas do processamento de aços em Aciaria Elétrica de forma sintética.

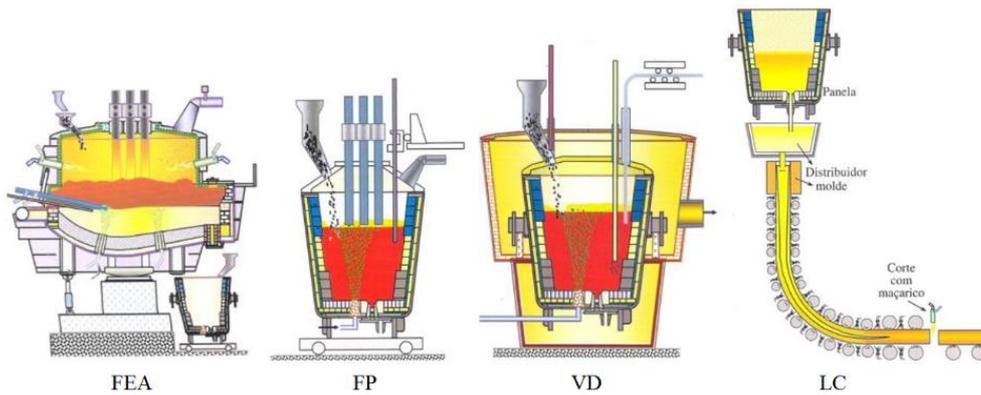


Figura 3.1 - Processos da aciaria elétrica considerada. (Fonte: RIZZO, 2006).

### 3.2. Material Utilizado

A qualidade de aço estudada foi o SAE 52100, o qual é amplamente utilizado na confecção de componentes para rolamentos para a indústria automotiva (Figura 3.2). A evolução do emprego de aços para rolamento com surgimento de novas gerações de rolamentos com maior durabilidade e aplicações mais rígidas faz com que o material empregado deva evoluir junto. Este aço em específico possui fabricação em Aciaria Elétrica com extremo controle de processo para obtenção de um produto o mais limpo possível e a obtenção de aços cada vez mais limpos faz-se necessária para atender às expectativas do mercado rolamenteiro.

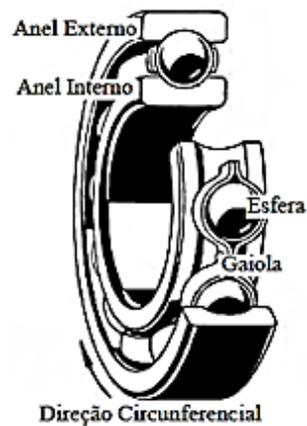


Figura 3.2 - Desenho representativo de um rolamento de esferas de pista simples (Fonte: SILVA, 2001).

Possui elevada dureza, principalmente depois de temperado (62 – 66 HRC), para resistir aos mecanismos de fadiga por contato e elevados níveis de desgaste ao qual é submetido quando em atuação. Sua composição química nominal está descrita na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Faixa de composição química nominal em % em massa do SAE 52100.

(Fonte: ASTM, 1996).

<b>SAE 52100</b>	<b>%C</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Mn</b>	<b>%Si</b>	<b>%Cu</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Mo</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>
<b>Mínimo</b>	0,98	1,3	0,25	0,15	-	-	-	-	-
<b>Máximo</b>	1,10	1,6	0,45	0,35	0,35	0,25	0,10	0,025	<b>0,025</b>

### 3.3.Fluxograma de Práticas Experimentais

Primeiramente, houve a amostragem da qualidade de aço estudada e de escórias ao longo do processo na planta industrial. As amostras de aço foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura automatizada acoplada à espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS) para a obtenção de imagens e composição química elementar das inclusões. Além da utilização de um determinador simultâneo de nitrogênio e oxigênio para os valores de oxigênio total.

As amostras de escória tiveram sua composição química determinada via fluorescência de raios-x. Ambas as composições químicas das escórias e aço foram utilizadas para simulação termodinâmica no software FactSage. As composições químicas das inclusões possibilitaram o estudo em diagramas ternários obtidos por plotagem em planilha Excel. A figura 3.3 expõe o fluxograma de operações adotado.

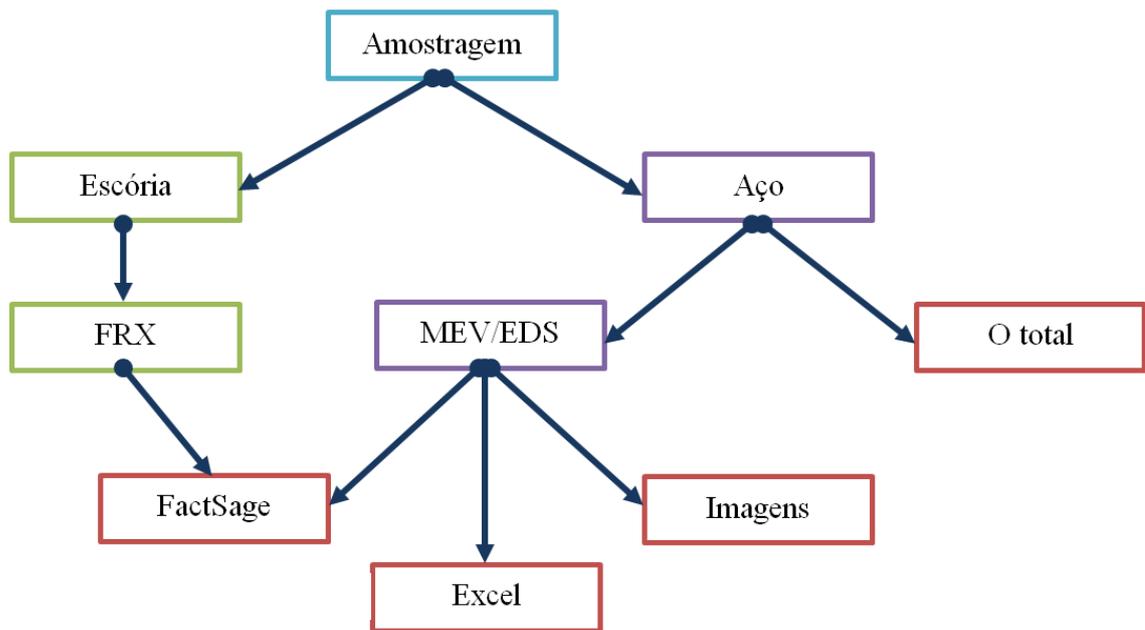


Figura 3.3 - Fluxograma esquemático com as operações adotadas para aquisição de dados.

As caixas grifadas em verde são referentes ao caminho de procedimentos adotado pelas amostras de escória, já as caixas em lilás representam o mesmo para amostras de aço. As caixas vermelhas representam os resultados finais das análises e procedimentos, que foram utilizados neste estudo.

#### 3.4. Aspectos Gerais sobre a Caracterização de Inclusões

A caracterização de inclusões compreende avaliar diretamente tamanho, distribuição, morfologia, composição química e tipo de inclusão. Muitas técnicas são utilizadas industrialmente para avaliar o grau inclusionário de corridas de aço, entretanto, deve-se levar em conta o tamanho de inclusões que se deseja detectar, da mesma forma que o tempo necessário à inspeção e o volume de material a ser analisado (HÉNAULT, 2007; MICHELIC, 2011; ZHANG, 2003). A figura 3.4 mostra o limite de detecção de acordo com a massa de material a ser analisado através de diferentes métodos.

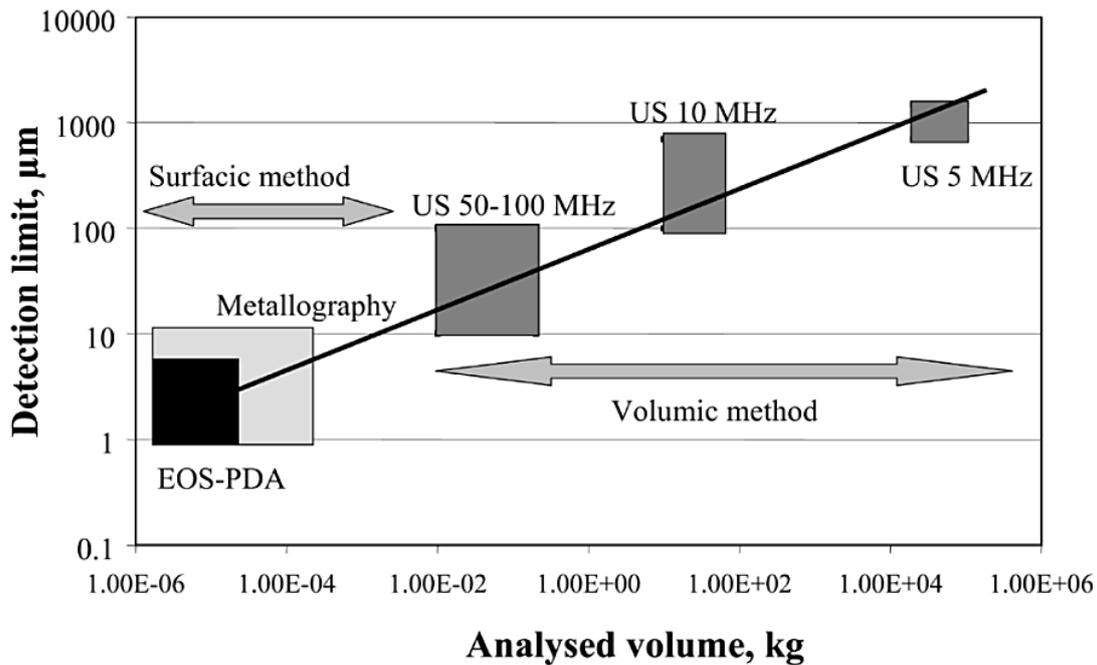


Figura 3.4 - Limite de detecção de acordo com a massa do material a ser analisada através de diferentes métodos. (Fonte: HÉNAULT, 2007).

À medida que volumes maiores de material necessitam ser analisados, o tamanho mínimo das inclusões detectáveis aumenta. Este fato limita a utilização, por exemplo, de métodos via ultrassom para a verificação da ocorrência de inclusões em aços onde o controle inclusionário compreendem inclusões menores, como os aços para rolamento. Deste modo, a utilização de amostras menores de aço representativas vem sendo adotada para análise via métodos que compreendem inclusões menores nas suas faixas de detecção. Embora que ainda assim haja a limitante de ter que se assumir o comportamento de uma corrida homogênea, pelo fato de a amostragem ser muito pequena (HÉNAULT, 2007), métodos estatísticos auxiliam no tratamento dos dados para corresponderem melhor à realidade da corrida inteira (MICHELIC, 2011).

De acordo com Zhang, existem diversos métodos que possibilitam detectar inclusões em volumes de aço sólido, em seções de aço sólido e no banho ainda líquido. Começando por métodos convencionais de microscopia ótica, testes via ultrassom, espectrometria ótica de emissão, espectrometria por laser induzido, tomografia computadorizada de raios-x, chegando a microscopia eletrônica de varredura automatizada (ZHANG, 2003; WINKLER, 2007). Para aços clean steel, nos quais os níveis inclusionários são bem baixos e as faixas de tamanhos permitidas são bastante

estreitas, necessita-se de métodos com satisfatório limite de detecção. Dentre as técnicas mais adotadas para se avaliar microinclusões estão MEV/EDS e MEV/EDX, que permitem a obtenção de análise química elementar e imagens metalográficas simultaneamente. Como melhoria adicional, equipamentos mais modernos vêm com sistema automatizado, o que permite a varredura da amostra por completo.

A utilização de métodos indiretos para a verificação da quantidade de inclusões é também amplamente utilizada industrialmente. Os métodos indiretos variam desde a verificação da composição química da escória, condições de peças refratárias e até os níveis de elementos dissolvidos no banho. Talvez o método mais utilizado seja a medida dos níveis de oxigênio total de amostras de aço, que é diretamente remetida à presença de inclusões. Muitos dos equipamentos adotados para a realização desta medição efetuam simultaneamente a medida de nitrogênio dissolvido na amostra, o que permite realizar a análise de pick-up de nitrogênio. A diferença entre o nitrogênio dissolvido entre amostras provenientes de diferentes etapas do processo pode ser indicativa da absorção de ar pelo banho, que está diretamente relacionada à reoxidação.

### 3.5. Amostragem e Banco de Dados

Durante a etapa de refino secundário foram retiradas quatro amostras de aço e três de escórias. Como complemento às análises de oxigênio total no aço, uma quinta amostra de aço foi considerada, pertencente às barras laminadas nas corridas analisadas. A figura 3.5 mostra a sequência de retirada das amostras de aço e escórias desde o vazamento do forno na panela até após a laminação.

Foram analisadas ao todo dez corridas do aço SAE 52100, que corresponderam a duas sequências de produção desta qualidade na usina das quais foram retiradas as amostras. Sendo C1 a primeira corrida no sequenciamento, seguida por C2, C3, C4 e C5, respectivamente e o segundo sequencial C6, seguido por C7, C8, C9 e C10. As amostras tiveram todas as análises realizadas na própria empresa, respeitando padrões operacionais de preparação e análise de amostras.

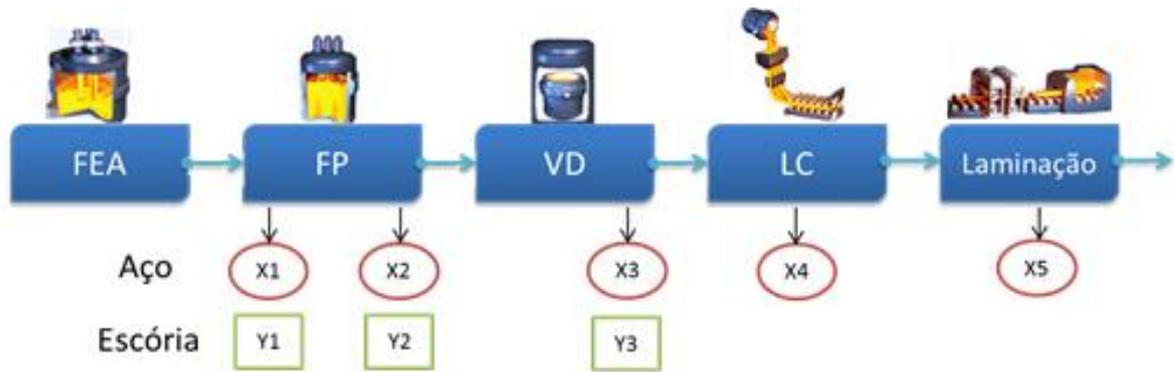


Figura 3.5 - Fluxograma esquemático com as operações adotadas para retirada de amostras.

Onde:

X1- amostra de aço retirada na chegada ao forno-panela (FP)

X2- amostra de aço retirada antes de tratamento no desgaseificador a vácuo (VD)

X3- amostra de aço retirada após o tratamento no desgaseificador a vácuo (VD)

X4- amostra de aço retirada no distribuidor de lingotamento contínuo (LC)

X5- amostra de aço retirada das barras laminadas

Y1- amostra de escória retirada na chegada ao FP

Y2- amostra de escória retirada antes de tratamento no VD

Y3- amostra de escória retirada após tratamento no VD

Uma variável considerável para a avaliação correta da ocorrência de inclusões e que afeta qualquer método de análise adotado é o tipo de amostra. Algumas vezes, uma técnica pode ser utilizada sobre um tipo de amostra, porém, usualmente, não é recomendada, por causa de dificuldades associadas à própria amostragem ou à técnica de análise.

A utilização de amostradores por imersão é comum industrialmente por possibilitar tanto a utilização em MEV, quanto para determinação de oxigênio total (BARTOSIAKI, 2014). Importantes parâmetros a serem considerados na escolha de um amostrador são penetração, profundidade e tempo de imersão do amostrador, já que determinam o enchimento completo e correto do amostrador com aço. Além disso, estes parâmetros afetam diretamente a taxa de resfriamento da amostra, que influencia na análise. Segundo Ericsson (2012), o número de inclusões secundárias nas amostras de aço

líquido aumenta significativamente com o aumento da taxa de resfriamento da amostra. A proteção adotada também pode interferir nos resultados da caracterização de inclusões.

De modo geral, proteção por argônio é melhor, pois amostras com desoxidante associado são contaminadas mais facilmente com a escória, o que modifica as medidas de oxigênio total (ERICSSON, 2009), além disso, o desoxidante associado pode alterar a composição química das inclusões na amostra de aço (BIELEFELDT, 2005). Dependendo de que fatores desejam-se analisar e o tipo de aço a ser analisado, o cuidado com amostragem deve ser maior. Cada tipo de amostrador agrega suas vantagens e desvantagens típicas e o resultado satisfatório deve aliar a confiabilidade dos dados a serem medidos, compatibilidade com as técnicas a serem adotadas e custo.

Os amostradores comuns vêm com algum material desoxidante, para evitar a absorção de oxigênio durante a amostragem. Os mais comuns são o alumínio, o zircônio e o titânio, sendo que o zircônio o tipo de mais ampla utilização. Entretanto, este tipo de amostrador pode alterações químicas nas inclusões captadas na amostra. As amostras de aço neste estudo foram retiradas utilizando um amostrador especial sem nenhum desoxidante associado para que não houvesse esse problema.

A figura 3.6 mostra os amostradores utilizados neste estudo do tipo Samp-O-Line da Heraeus Electro-Nite, sendo que 3.6(a) é utilizado para retirar amostras de aço da panela e 3.6(b) para a amostragem em distribuidor. Os métodos operacionais corretos de amostragem são mais detalhadamente descritos nos apêndices de Bielefeldt (2005).



Figura 3.6 - Amostradores Samp-O-Line da Heraeus Electro-Nite utilizados para retirar amostras de aço. (a) Amostrador do forno-panela, (b) Amostrador do distribuidor (Fonte: BIELEFELDT, 2005)

A fim de validar alguns resultados obtidos, foram considerados dados históricos de composição química de escórias e de oxigênio total medido nas barras laminadas. Todos os valores são referentes a corridas da qualidade estudada produzidas no período de um ano (desde janeiro de 2012 até janeiro de 2013), o que representa um banco de dados de 128 corridas consideradas. De forma análoga, informações de parâmetros e práticas operacionais (temperaturas medidas ao longo do processo e tempos de flotação no FP e na torre do LC, por exemplo), referentes às cinco corridas especificamente estudadas, foram cedidas pela empresa para complementar o estudo.

### 3.6. Análise de inclusões via Microscopia Eletrônica de Varredura Automatizada acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva

Uma das técnicas mais aplicadas para a medida da limpeza do aço é a análise através do MEV automatizado equipado com sonda EDS ou EDX, para obter uma análise semiquantitativa das composições químicas de inclusões de uma superfície preparada metalograficamente, sendo possível determinar a posição, tamanho, forma e composição de cada partícula (WINKLER, 2007). Uma das principais vantagens da utilização de método automatizado é a possibilidade de obtenção de dados de todas as partículas varridas na amostra.

Métodos manuais se limitam à análise apenas das inclusões detectadas pelo operador do equipamento, além disso, não há a garantia de que a amostra seja avaliada por igual em sua totalidade. A automatização do MEV permite a varredura por igual da amostra, além disso, todas as inclusões detectáveis são analisadas. O tempo de análise depende das características do MEV, extensão da automação, parâmetros utilizados na análise, área da amostra analisada e limpeza da própria amostra, entre outros. A tabela 3.2 mostra as principais diferenças entre MEV automatizado e manual.

Tabela 3.2 – Comparativo entre MEV automatizado e manual

<b>MEV automatizado</b>	<b>MEV manual</b>
Facilidade e confiabilidade na obtenção de dados	Dificuldades para analisar todas as inclusões detectáveis (análise feita uma a uma)
Composições químicas médias das inclusões, desconsiderando particularidades	Considera composição química separadamente de cada região da inclusão selecionada pelo operador
Obtenção de imagens com maior qualidade aumenta tempo de análise	Obtenção de imagens com maior qualidade não altera tempo de análise
Método aconselhado para aços com baixa população de inclusões	Dificuldade na detecção de inclusões em aços com baixa população de inclusões (depende da experiência do operador)
Moderada dependência da experiência do operador	Elevada dependência da experiência do operador

As amostras primeiramente são preparadas analogamente a corpos de prova para metalografias comuns, passando pelas etapas de limpeza, lixamento e polimento (BIELEFELDT, 2005). Após, foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura automatizada acoplada à espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS). O sistema torna possível determinar a posição, tamanho, forma e a composição química de cada partícula não metálica observada (NUSPL, 2004, ASPEX CORP, 2013). O equipamento utilizado para estas análises é o ASPEX – PSEM explorer (nome comercial), o qual está situado na empresa das quais as amostras foram retiradas.

De acordo com Nuspl (2004), a utilização de método automatizado é o mais recomendado para a identificação de microinclusões (inclusões menores que 20 $\mu$ m). Já que, tanto a capacidade de detecção de intervalos de tamanhos, quanto o número de inclusões detectáveis são grandes. Isso é de grande vantagem quando são analisados aços de elevado grau de limpeza inclusionária, como é o caso do SAE 52100, que desde o início do processo de refino possui poucas inclusões e de tamanho relativamente pequeno. Com isso não há a necessidade de buscar por inclusões de forma manual, como nos equipamentos MEV/EDS convencionais.

Graham (2003) fez um estudo que determina como a área varrida influencia na análise de partículas em microscopia. Segundo Graham (2003), para não haver flutuações nos resultados de dispersão das partículas a amostra a ser varrida não deve ser menor que da ordem de 30mm<sup>2</sup>. Neste estudo, a área varrida pelo equipamento ASPEX-PSEM explorer foi considerada, por exemplo, para determinação do número de inclusões por unidade de área (mm<sup>2</sup>). Este método foi adotado para que a variante de tamanho de amostra varrida não interferisse no resultado, já que nas diferentes provas, as áreas usadas não foram as mesmas.

Como resultados da análise das amostras de aço neste equipamento, têm-se as metalografias e as composições químicas elementares de cada uma das partículas. Esses resultados foram apresentados de duas formas. A primeira como relatório padronizado do próprio ASPEX-PSEM explorer que, a partir das composições químicas elementares, aplica uma série de filtros que classifica cada partícula em determinado composto. Há a contagem de quantas partículas foram encontradas em cada classificação obtida. As inclusões são transformadas para os sistemas óxidos e plotadas em sistemas ternários.

A segunda maneira de obtenção dos resultados é a análise química elementar e o tamanho das partículas varridas, todas listadas em planilha Excel. Para este estudo, prioritariamente, foram trabalhados os dados obtidos neste segundo formato.

### 3.7. Análise de Oxigênio Total

A medida de oxigênio total é amplamente usada para caracterizar a limpeza do aço e para avaliar a melhoria do processo e controle da qualidade. O oxigênio total

representa a soma do oxigênio solúvel no aço líquido e aquele presente como inclusões óxidas (ZHANG, 2002). A principal vantagem desta técnica é a facilidade e rapidez na obtenção de valores que são diretamente remetidos à limpeza inclusionária e mais fáceis de serem correlacionados a parâmetros de processo, como tempos de processamento e composição química do próprio aço e de escórias. Quanto maior o oxigênio total, mais inclusões são encontradas (ZHANG, 2002).

Embora esta técnica seja rápida e fácil avaliar a limpeza durante vários estágios de produção, é somente aplicável para inclusões óxidas e não proporciona qualquer informação referente a composição química e morfologia da inclusão. Contudo, quando os dados desta técnica são utilizados em combinação com os resultados das análises MEV, por exemplo, a análise final torna-se mais criteriosa. Para amostras industriais podem existir muitas variações na medida de oxigênio total. A escolha do amostrador e das técnicas de preparação de amostras necessitam consistência antes que os resultados do de oxigênio total obtidos possam ser comparados e correlacionados às condições de processo de corridas industriais.

Os valores utilizados neste estudo foram obtidos via determinador simultâneo de oxigênio e nitrogênio LECO modelo 436, na própria usina siderúrgica em que as amostras de aço foram retiradas. Nesta análise, há a vantagem da obtenção simultânea dos valores de nitrogênio dissolvidos na amostra, o que é grande indicativo de absorção de ar durante o processo. Estes valores também foram utilizados neste estudo. Além disso, para a obtenção de valores de oxigênio total, considerou-se uma quinta amostra de aço proveniente das barras laminadas. A amostra retirada do aço líquido pode ter uma qualidade metalúrgica variável. Isso pode levar a maiores desvios na análise. Isso praticamente não ocorre com amostras de barras laminadas. Já que a conformação elimina os pequenos vazios existentes no material. Os valores históricos de oxigênio total das barras laminadas também foram cedidos pela empresa.

### 3.8. Análise de escórias via Fluorescência de Raios-X

A fluorescência de raios-x (FRX) neste estudo foi utilizada para a determinação da composição química das amostras de escórias retiradas no processo. Esta análise foi

realizada pela siderúrgica das quais as amostras foram retiradas pelo equipamento CW2600 – PHILIPS. Um dos principais atrativos da utilização do FRX na análise química elementar de escórias é a relativa simplicidade de preparação das amostras já pulverizadas. A simples prensagem em pastilhas das amostras de escória com granulometria específica é suficiente para a realização da análise. Analogamente ao método EDS, há a contagem de sinais de radiação referentes a determinado elemento químico, esta contagem dá origem a um espectro com os elementos encontrados (RICHTER, 2006).

### 3.9. Planilha de Resultados e Simulações Termodinâmicas

A análise realizada via MEV/EDS automatizado retorna, em formato de relatório padrão do equipamento ASPEX-PSEM explorer, as composições químicas das inclusões normalizadas e plotadas em diagramas ternários. Além disso, todos os dados obtidos pelo escaneamento também davam origem a uma listagem em planilha Excel de todos os dados medidos.

O relatório padrão do equipamento foi utilizado apenas como referência. Para a realização do estudo do comportamento das inclusões usando diagramas ternários, utilizou-se a planilha de dados completa, com todas as medições realizadas. A partir destes dados, houve a aplicação de filtros que classificam as inclusões em diversos grupos de compostos de acordo com a análise de composição química apresentada.

Estes critérios ou filtros utilizados na plotagem foram incorporados em uma planilha MS-Excel, elaborada pelo Laboratório de Siderurgia (LASID) da UFRGS. Os filtros são os mesmos utilizados pelo equipamento ASPEX-PSEM explorer para a classificação das inclusões. Este método de aplicação de critérios é denominado de “MQA All Killed Rules” (tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Critérios de filtragem “MQA All Killed Rules” aplicados e considerados na análise.

<b>{Unclassified}</b>	$Mn > 10$ and $S > 10$ and $Dperp < 2$
<b>Al-Mg-Ca</b>	$Al > -30$ and $Ca > -10$ and $Mg > -5$ and $(Al+Ca+Mg) > -70$ and $(100 * S / (Ca+Al+S)) < 10$
<b>Al-Mg</b>	$Al > -50$ and $Mg > -2.5$ and $(Al+Mg) > -70$ and $(100 * S / (Ca+Al+S)) < 10$
<b>Al/Ca 0.8 - 1.5</b>	$(Al+Mg+Ca) > -5$ and $(100 * S / (Ca+Al+S)) < 10$ and $Ca > 20$ and $Al > 20$ and $(Ca+Al) > -65$ and $Al/Ca > -0.8$ and $Al/Ca < 1.5$
<b>Al/Ca 1.5 - 3</b>	$(Al+Mg+Ca) > -5$ and $(100 * S / (Ca+Al+S)) < 10$ and $Ca > 20$ and $Al > 20$ and $(Ca+Al) > -65$ and $Al/Ca > -1.5$ and $Al/Ca < 3$
<b>Al/Ca over 3</b>	$(Al+Mg+Ca) > -5$ and $(100 * S / (Ca+Al+S)) < 10$ and $Ca > 20$ and $Al > 20$ and $(Ca+Al) > -65$ and $Al/Ca > -3$
<b>Oxides</b>	$(Al+Mg+Ca) > -5$ and $(100 * S / (Ca+Al+S)) < 10$
<b>CaS - Oxide</b>	$(Al+Mg) > -5$ and $(Ca+S) > -5$ and $Ca > S$ and $Mn < 5$ and $Si < 5$
<b>CaS Oxide - MnS</b>	$(Al+Mg) > -5$ and $(Ca+S) > -5$ and $Ca > S$ and $S > Mn$ and $Mn > 2$
<b>CaS Oxide - MnS</b>	$(Al+Mg) > -5$ and $Ca > 5$ and $(Mn+S) > -5$ and $Si < 5$ and $Ca > (S - 2 * (Mn/2))$ and $Mn > 2$
<b>CaSAlOxide - MnS</b>	$(Al+Mg) > -5$ and $Si < 5$ and $(Mn+S) > 5$ and $Ca > 5$ and $Ca < (S - 2 * (Mn/2))$ and $Mn > 2$
<b>CaS-MnS</b>	$S > -10$ and $Ca > -5$ and $(Al+Mg) < 5$ and $Si < 5$ and $Mn > -5$
<b>CaS</b>	$(Mn+Al+Mg) < 5$ and $Ca > -10$ and $S > -10$ and $Si < 5$
<b>MnS - Oxide</b>	$Mn > S$ and $(Al+Mg) > -5$ and $(Mn+S) > -5$ and $Si < 5$
<b>{Unclassified}</b>	True

Para a realização da análise, foram excluídos os filtros da família do titânio, Sais,  $Si > 75$ , Si misturas, MnS e MnS-Si, e o de alumina pura. Filtros da família do titânio, por exemplo o filtro Ti, considera como critério para classificação  $Ti / (Mn + S + Ti) > .9$ ,  $Mn < 10$ ,  $S < 10$  e  $Ti > 70$ . Para a posterior classificação e normalização em grupos óxidos, estas

partículas, classificadas neste grupo, representariam ruídos na análise. Como estes valores foram desconsiderados, estes critérios não foram apresentados na tabela 3.3, embora sejam levados em conta na classificação das partículas varridas para em seguida serem descartados.

Os resultados da composição química elementar de cada filtragem foram transferidos para a planilha Excel (LASID) para serem convertidos na forma de óxidos. A escolha dos sistemas ternários adotados foi feita considerando quais sistemas melhor representariam a composição química das inclusões em determinada etapa. As composições utilizadas na plotagem foram normalizadas nos sistemas de óxidos utilizados. Logo, a composição química nominal das inclusões leva em consideração outros compostos além dos apresentados. A tabela 3.4 mostra a relação entre origem das amostras de aço e sistema ternário adotado.

Tabela 3.4 - Esquematização de amostras de aço com suas respectivas origens e sistema ternário adotado

Amostra de aço	Origem no processo	Sistema ternário adotado
X1	Chegada ao FP	MnO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
X2	Antes de tratamento no VD	CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
X3	Após o tratamento no VD	CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
X4	Distribuidor no LC	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO

Os diagramas ternários para as provas foram gerados pela planilha Excel desenvolvida pelo LASID, a qual teve como fonte das imagens o Slag Atlas (1995). A figura 3.7, mostra o diagrama como resultado apresentado pela planilha Excel. A planilha, além de efetuar a projeção das inclusões nos diagramas, diferencia os pontos de plotagem de acordo com seu tamanho. As diferentes cores observadas representam os diâmetros das inclusões estudados neste trabalho, sendo que, a cor amarela é referente a diâmetro de inclusões entre (0,5-2,5) $\mu$ m, a cor verde de (2,5-5) $\mu$ m, a cor azul de (5-15) $\mu$ m e a cor vermelha diâmetros iguais e maiores (>-) a 15 $\mu$ m.

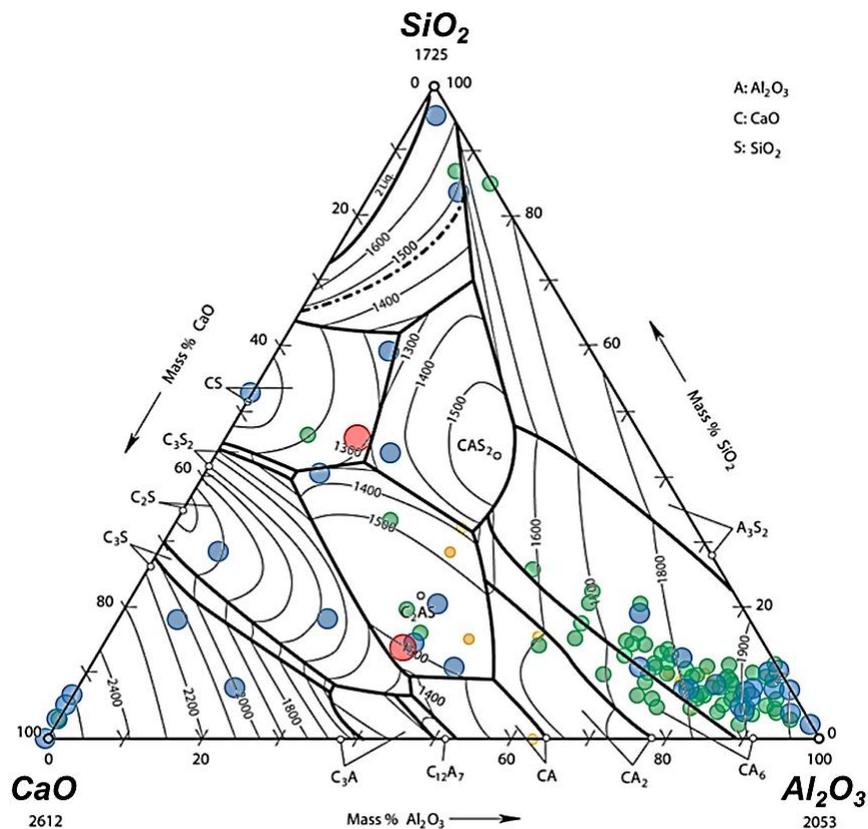


Figura 3.7 - Diagrama ternário obtido por planilha em Excel LASID.

Para este estudo, inclusões menores que  $2,5\mu\text{m}$  foram desconsideradas, já que, para o controle inclusionário de aços para rolamento, consideram-se para análise inclusões maiores que  $4\mu\text{m}$ . Como as faixas de tamanho obtidas pelo equipamento ASPEX-PSEM explorer compreende as faixas definidas entre  $(0,5-2,5)\mu\text{m}$ , de  $(2,5-5)\mu\text{m}$ , de  $(5-15)\mu\text{m}$  e diâmetros iguais e maiores ( $>-$ ) a  $15\mu\text{m}$ , considerou-se apenas as três últimas para o estudo realizado.

Além disso, há o retorno de dados estatísticos (figura 3.8), considerando, por exemplo, contagem de partículas, média de diâmetro e média de composição química. Há a possibilidade de aplicar filtros por compostos formados e diâmetros desejados. Assim, os cálculos e a plotagem realizados levam em conta somente os dados de interesse a análise.

Estatísticas					
<b>Corrida</b>	C1	<b>Total de Partículas []</b>			113
<b>Prova</b>	X2	<b>Soma Área Inclusões [mm<sup>2</sup>]</b>			0.0034
<b>Qualidade</b>	SAE 52100	<b>Área Total Varrida [mm<sup>2</sup>]</b>			66
<b>Faixas dos diâmetros [µm]</b>		<b>0,5-2,5</b>	<b>2,5-5</b>	<b>5-15</b>	<b>&gt;-15</b>
<b>Nº de inclusões por faixa</b>		11	66	34	2
<b>Nº de inclusões por área</b>		0.2	1.0	0.5	0.0
<b>Variáveis</b>	<b>CaO (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>D<sub>Médio</sub></b>	<b>AREA</b>
<b>Médias</b>	20.71	15.33	63.96	4.97	29.75
<b>Desvios</b>	22.38	17.55	28.63	3.91	89.15

Figura 3.8 Dados estatísticos obtidos pelo Excel LASID.

Em algumas situações específicas fez-se necessária a utilização de simulação termodinâmica a partir do software comercial FactSage, versão 6.3, principalmente para a validação de algumas interações entre escória e banho, como, por exemplo, a influência do teor de fase líquida na dissolução de magnésio ao banho e posterior formação de espinélios. A utilização deste software no presente trabalho se restringiu apenas ao cálculo de proporção de fases e de viscosidade teórica. Informações complementares sobre o funcionamento do software, possíveis recursos e bancos de dados e módulos utilizados, são discutidas nos apêndices de Bielefeldt (2009) e de Reis (2013)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises das amostras e das simulações termodinâmicas propostas no capítulo 3, pode-se mapear o comportamento das inclusões ao longo do processamento. Inicialmente as inclusões aluminosas formadas pela desoxidação com alumínio dão lugar gradativamente a inclusões enriquecidas em cálcio. A incorporação de cálcio neste aço se deve à forte interação banho/escória facilitada pelas elevadas basicidades binárias adotadas. Em contraponto, ao final do processo, inclusões de espinélio também são encontradas cálcio aluminatos. Ao longo do processamento a população de inclusões também varia influenciada pela habilidade das escórias de refino secundário de absorver as inclusões à medida que suas composições químicas também vão sendo alteradas. As inclusões ao início do processo são mais facilmente removidas. A medida que vão sendo enriquecidas com cálcio sua remoção do banho vai sendo dificultada.

### 4.1. Caracterização das Inclusões

A caracterização das inclusões é uma importante ferramenta no controle inclusionário. Neste estudo, buscou-se compreender como as inclusões estão distribuídas de acordo com suas faixas de tamanho nas diferentes etapas do processo. Além disso, procurou-se estabelecer uma correlação entre os tipos de inclusões encontradas em cada etapa com sua morfologia e composição química média.

#### 4.1.1. Distribuição de tamanhos

A primeira etapa deste estudo foi compreender como as inclusões estão distribuídas ao longo das etapas do processo, em relação às faixas de tamanhos. Já que diferentes tamanhos podem estar ligados a diferentes tipos e origens das inclusões. A densidade de inclusões estabelece a relação entre o número de inclusões mapeadas por tamanho de amostra analisada (Equação 14).

$$\text{Densidade de Inclusões (\# inclusões/mm}^2\text{)} = \frac{\sum \text{inclusões encontradas}}{\text{área amostra varrida}} \quad [14]$$

A figura 4.1 mostra o número de inclusões encontradas por unidade de área (mm<sup>2</sup>) analisada ao longo das provas, dividida por faixa de tamanho de inclusão (inclusões entre 2,5µm e 5µm; entre 5µm e 15µm e inclusões maiores que 15µm). Esta análise considera a média de densidade encontrada para as amostras de cada prova em todas as corridas analisadas. Na figura 4.1, a linha amarela representa a densidade de inclusões média total considerando as três faixas de tamanho estratificadas.

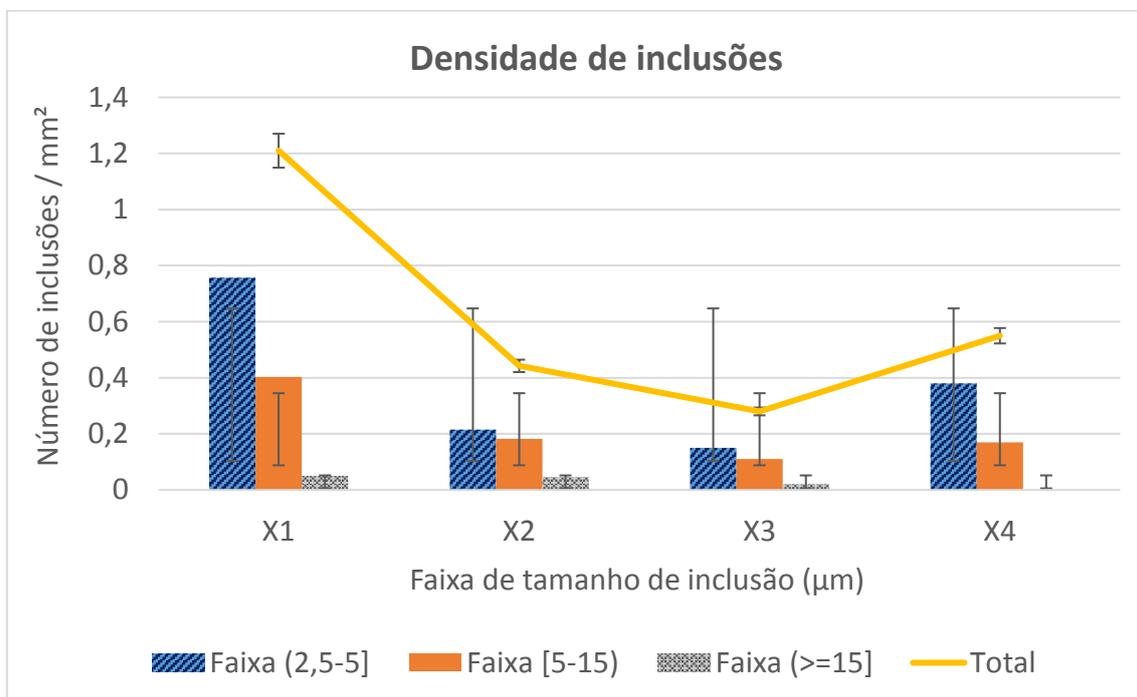


Figura 4.1 – Média de densidade de inclusões nas provas

De um modo geral, a maior quantidade de inclusões é encontrada nas provas iniciais (prova X1), reduz drasticamente durante as operações de refino secundário (provas X2 e X3) e volta a aumentar na prova final (X4) no lingotamento contínuo. Na figura 4.1, as barras sobre cada resultado representam o desvio padrão, nota-se que quanto menor o tamanho das inclusões, maior o desvio encontrado, ou seja, maior a variabilidade entre a população de inclusões varridas nas amostras entre as provas. Para inclusões maiores, o comportamento é mais estável entre as provas.

Analisando especificamente as inclusões menores de 2,5µm a 5µm (barras azuis hachuradas), nota-se que há uma diminuição, praticamente progressiva, na quantidade de

inclusões desde o vazamento do forno elétrico (prova X1) até após do tratamento no desgaseificador a vácuo (prova X3). Praticamente o mesmo comportamento é observado para as inclusões na faixa de tamanho entre 5 $\mu$ m e 15 $\mu$ m (barras laranjas lisas).

Observa-se também que há um aumento da população de inclusões menores que 15  $\mu$ m na prova X4 (amostra retirada no distribuidor). O fato de isto ocorrer pode ser devido à alguma reoxidação ou, principalmente, à diminuição da temperatura, o que faz com que novas inclusões sejam geradas. Inclusões maiores que 15  $\mu$ m vão diminuindo sua quantidade ao longo do processamento, sendo que, ao final do processo na prova X4, praticamente não são observadas, o que é boa indicação de remoção das inclusões maiores ao longo do processo.

Os resultados da densidade de inclusões para os sequenciais de C1 a C5 (i) e de C6 a C10 (ii) estão representados na íntegra no ANEXO I, ao final deste documento. Atentar que para o segundo sequencial, as provas X1 e X2 não foram analisadas para C6 e apenas a prova X1 em C7. Com base, principalmente nos resultados da figura i) do anexo I, as tendências observadas na figura 4.1 podem ser confirmadas.

#### 4.1.2. Composição química das inclusões

A partir das composições químicas das inclusões, pôde-se realizar o seu posicionamento em diagramas ternários. Foi escolhida apenas uma corrida que melhor representava o comportamento geral de todas as outras analisadas, que neste caso é a C4. A figura 4.2 mostra a evolução da composição química das inclusões ao longo das provas para a corrida C4. Após sua normalização, foram classificados e plotados em sistemas de diagramas ternários, segundo a composição das inclusões em cada prova de aço retirada no processo.

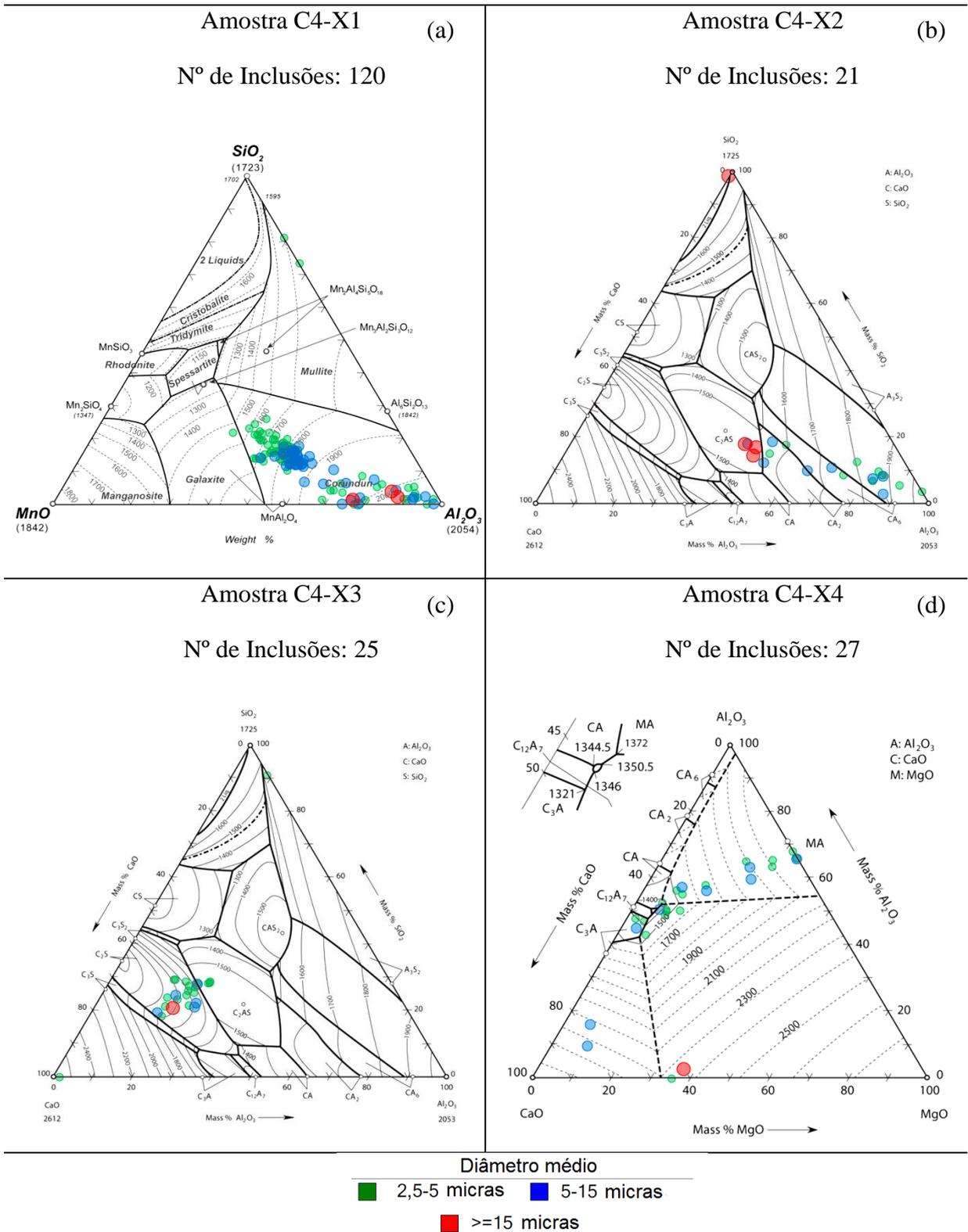


Figura 4.2 - Evolução da composição química das inclusões da corrida C4.

Inicialmente, com a ação do desoxidante logo após o vazamento do forno, há a formação de inclusões predominantemente aluminosas (figura 4.2a) na região do *corundum*, já que é utilizado apenas alumínio como desoxidante para a desoxidação neste aço. Além disso, a população de inclusões é bastante elevada nesta etapa do processo. Na saída do forno-panela ainda as inclusões são bastante ricas em alumina, entretanto, já se inicia a incorporação de CaO às inclusões (figura 4.2b), principalmente pela interação do banho com a escória rica em CaO.

Ao final do tratamento no desgaseificador, há o deslocamento das inclusões para as regiões mais ricas em cal e em sílica também (figura 4.2c). De fato, pode se considerar nesta etapa uma interação maior entre escória e o banho. Dessa forma, ocorre alguma transferência de elementos como cálcio e magnésio ao banho. Quanto maior a basicidade da escória, maior quantidade desses elementos é incorporada ao aço líquido. Ao final do processo, as inclusões encontram nas regiões de cálcio-aluminatos e de espinélios (figura 4.2d).

Devido à composição química normalizada para o sistema de apenas três óxidos, podem ocorrer algumas distorções no posicionamento das inclusões nos diagramas. Inclusões que possuem outros óxidos em grande quantidade, além dos que são considerados no diagrama sofrem este efeito. Geralmente inclusões maiores e com representação mais dispersa podem ser atribuídas ao arraste de escória, erosão de refratários ou ao coalescimento de inclusões menores. No Anexo I, as análises de todas as provas retiradas para todas as corridas encontram-se disponibilizadas.

A figura 4.3 sintetiza de forma genérica o comportamento observado pelas inclusões nas corridas analisadas no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, que melhor representa a composição química das inclusões ao final do processo.

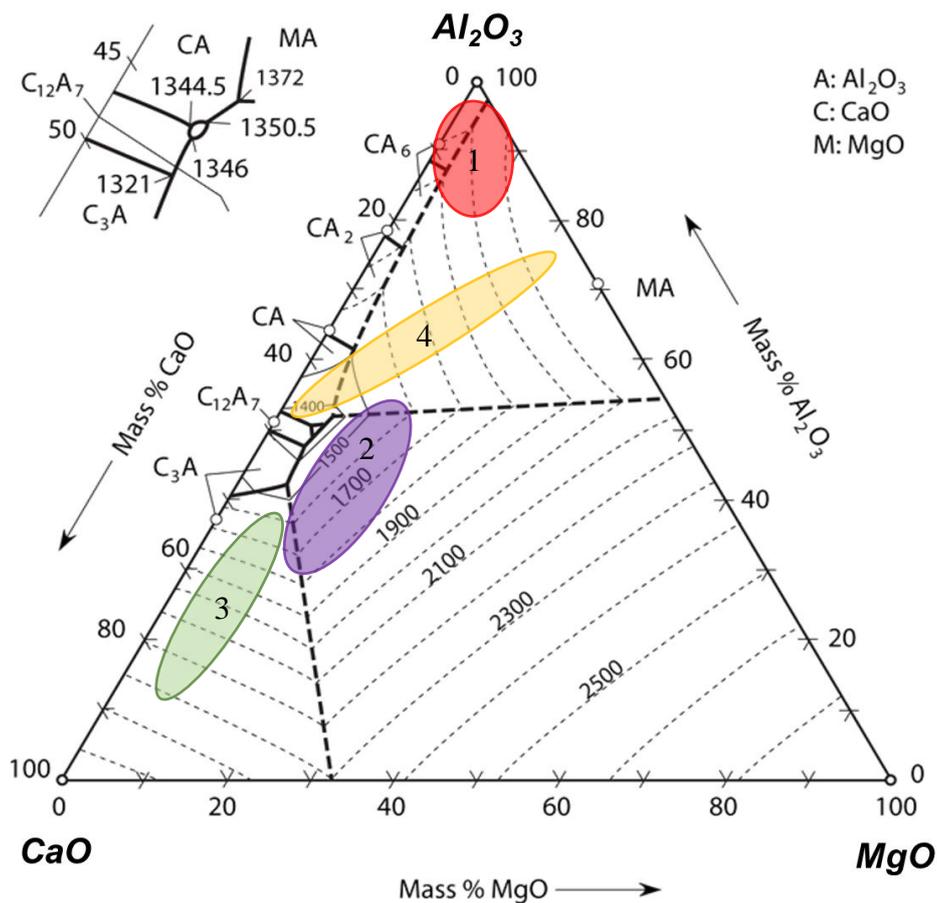


Figura 4.3 – Deslocamento da composição química das inclusões ao longo do processo no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.

No destaque 1 da figura 4.3 está representada a composição química das inclusões inicialmente formadas pela ação do Al desoxidante no vazamento. A região 2 representa a influência das operações de refino secundário adotadas no forno-panela na composição química das inclusões. Nesta fase, destaca-se o deslocamento das inclusões para regiões mais ricas em cálcio, mesmo sem que nenhuma adição deste elemento seja realizada ao banho. A elevada basicidade da escória de refino secundário acaba por ceder cálcio ao banho (DENG, 2013).

A região 3 representa o impacto das operações realizadas no desgaseificador a vácuo na composição química das inclusões. Devido às fortes interações no sistema banho/escória promovidas pela operação a vácuo, o cálcio continua sendo provido ao banho. O impacto maior desta etapa é no número das inclusões encontradas, não tanto em deslocamento de composição química.

Na região 4 encontra-se a região característica final de composição química das inclusões no lingotamento contínuo. Observam-se tanto inclusões líquidas de cálcio aluminato, quanto algumas inclusões sólidas de espinélio.

Na figura 4.4 encontra-se a evolução da composição química das inclusões ao longo das provas. A evolução da composição química das inclusões ao longo das provas foi traçada levando em consideração apenas as amostras do sequencial C1 a C5, já que, como já mencionado, algumas amostras não foram analisadas no sequencial C6 a C10.

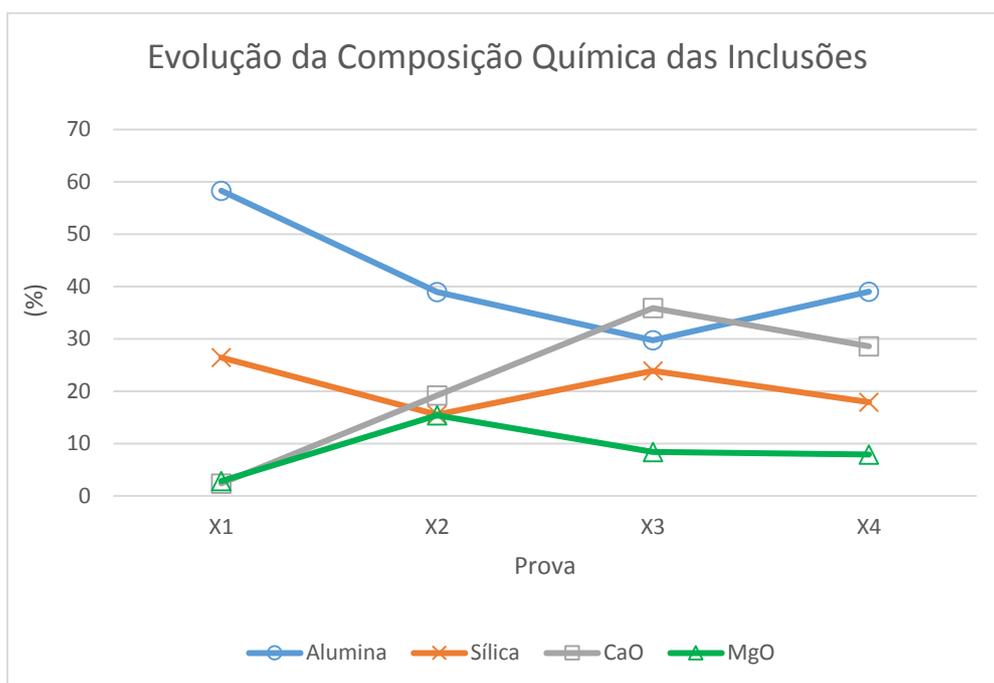


Figura 4.4 – Deslocamento da composição química média das inclusões ao longo do processo.

Na figura 4.4, na etapa inicial do processo de refino secundário (X1 a X2), as inclusões reduzem suas quantidades em sílica e alumina, em parte devido à boa parte das inclusões endógenas primárias formadas durante a desoxidação ricas em alumina serem removidas. Ao mesmo tempo, há um aumento nos teores de CaO e MgO mesmo sem que adição alguma de cálcio ou magnésio tenha sido realizada.

Durante a operação no vácuo (X2 a X3), os teores tanto de alumina quanto de MgO caem nas inclusões, os teores de sílica permanecem praticamente os mesmos, porém há um aumento considerável no teor de CaO nas inclusões. Na etapa final no lingotamento (X4), observa-se um aumento na quantidade de alumina nas inclusões, isso pode ser em

consequência às novas inclusões geradas nesta etapa, como visto no capítulo anterior. Os teores de CaO caem enquanto os níveis de MgO e sílica permanecem praticamente os mesmos. Comparando estes resultados à imagem 4.3, o acréscimo de alumina às inclusões na etapa final acaba deslocando as inclusões para os campos de espinélio. De acordo com Pretorius (2013), a reoxidação em excesso do banho pode favorecer a ocorrência de inclusões de espinélios.

Vale ressaltar que, prioritariamente nestas análises, levam-se em conta as inclusões endógenas formadas. Inclusões exógenas com composições químicas diversas não foram consideradas nesta análise, porém, foram observadas ao longo do processo ao longo das provas, como pode ser observado no Anexo II. O comportamento descrito neste capítulo pode ser comprovado nas corridas analisadas uma a uma no Anexo II.

#### 4.1.3. Morfologia e Fases Formadas

A morfologia das inclusões observadas auxilia na dedução das suas origens e em que etapa de processo elas são formadas. Na figura 4.5 um estudo foi feito considerando a análise da morfologia das inclusões maiores que 15 $\mu$ m encontradas em cada etapa do processamento.

Este resultado é meramente ilustrativo, já que as imagens foram obtidas com baixa resolução e sem a representação da escala, o que limitou uma análise mais criteriosa. O aumento é de 200 vezes nas micrografias originais utilizadas na figura 4.5. Abaixo de cada imagem há a classificação feita pelo MEV/EDS referente à sua composição química nominal.

A diversidade de morfologias possíveis para inclusões maiores se deve ao fato de que elas não possuem as mesmas origens. Torna-se também mais claro que se deve tomar cuidado ao se analisar somente o posicionamento das inclusões nos diagramas ternários. Um detalhamento de todas as inclusões maiores que 15  $\mu$ m encontradas nas provas finais (X4) das corridas analisadas encontram-se no Anexo III, sendo i) o sequencial de C1 a C5 e ii) referente ao sequencial C6 a C10.

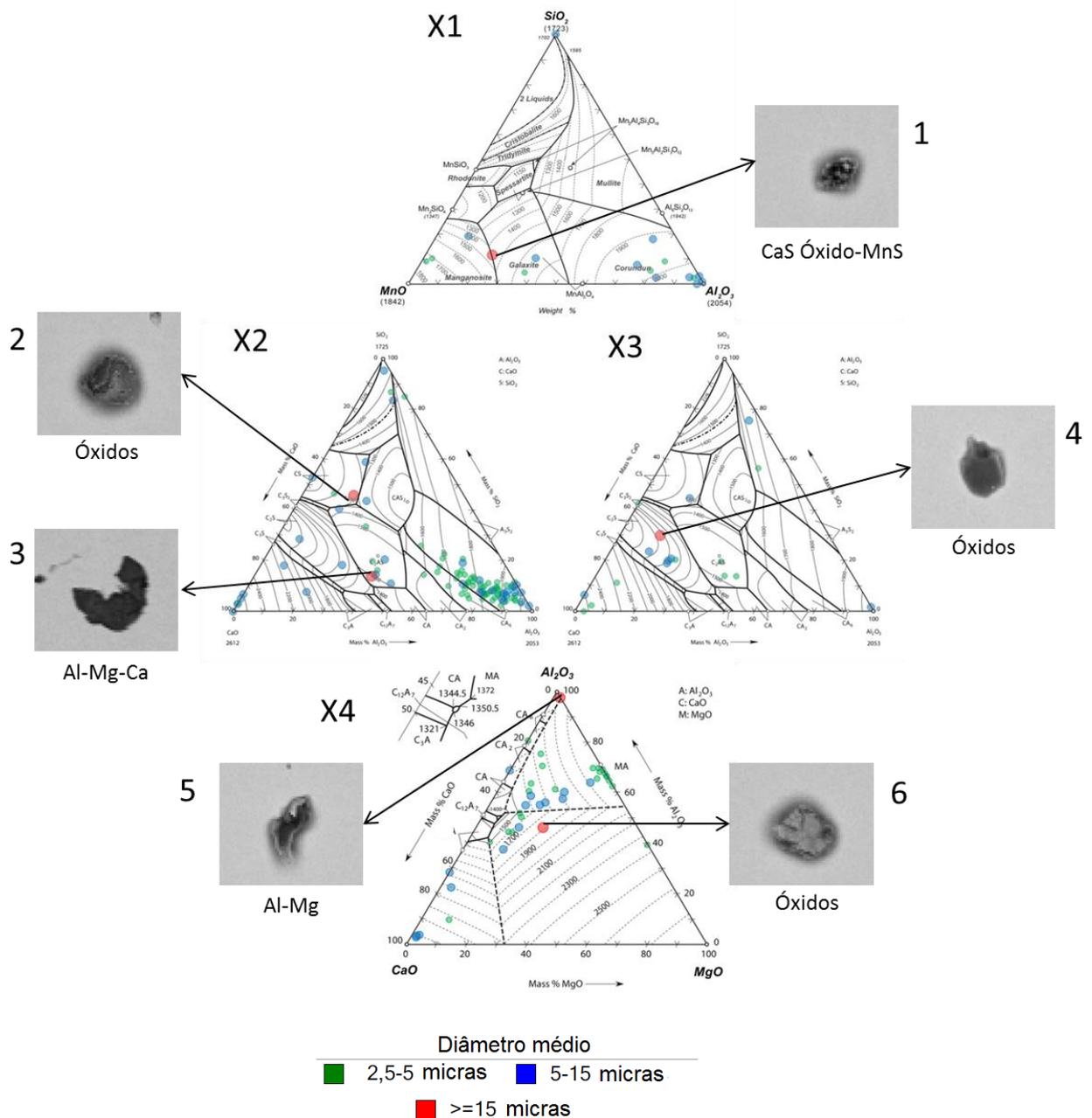


Figura 4.5 - Morfologia das inclusões maiores que 15µm encontradas na corrida C2 em todas as etapas do processo.

Inclusões exógenas podem ocorrer em composições químicas não características às exploradas, na sua maioria ocorrem como inclusões maiores que 15µm, neste estudo. De forma genérica, a maioria das inclusões avaliadas nesta etapa do estudo possuem tamanho menor que 15µm e morfologia arredondada. Variações mais abruptas na composição química e morfologia das inclusões são observadas com mais clareza nas inclusões maiores que 15µm, às quais algumas pode-se deduzir origens exógenas. Mais

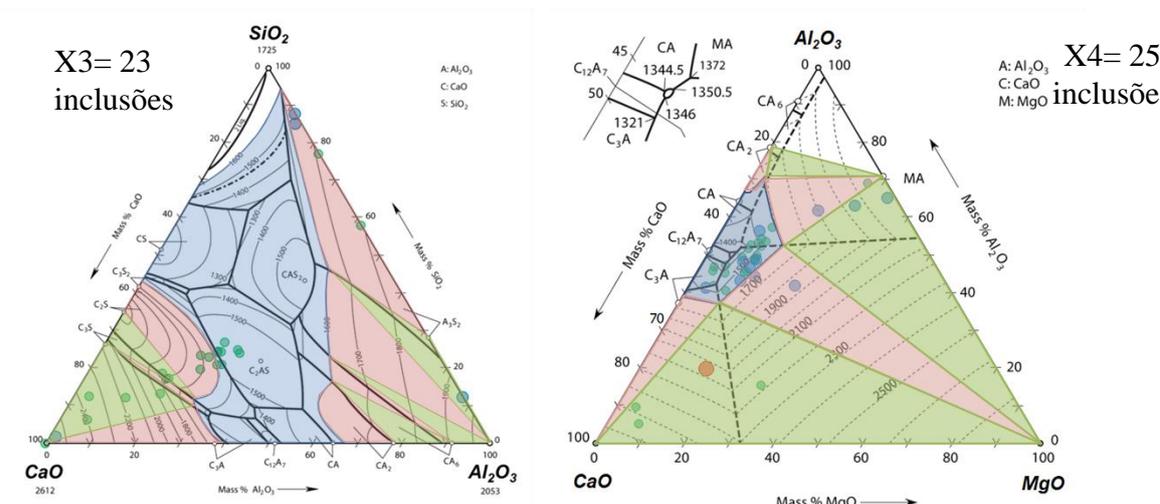
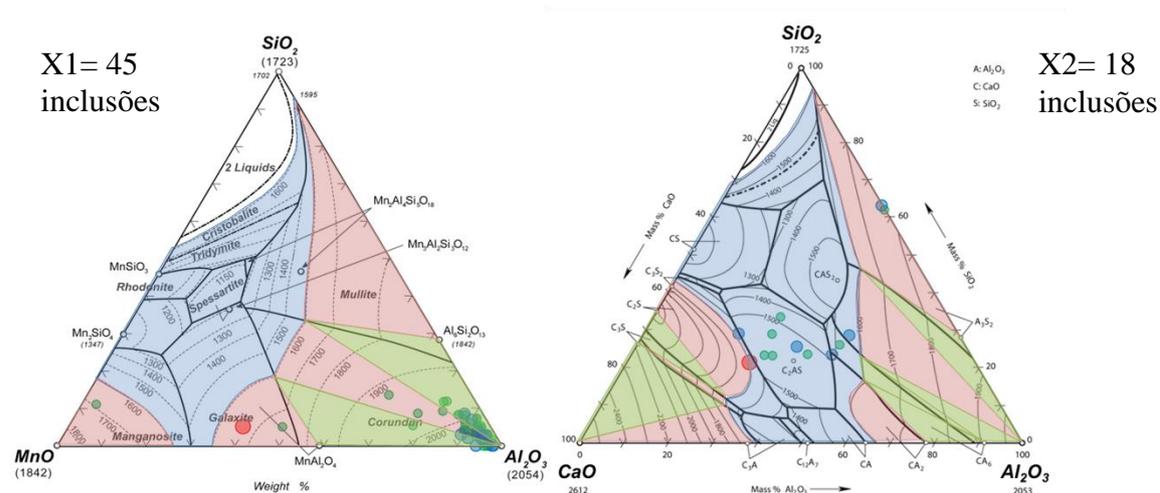
exemplos de morfologias de inclusões de todos os tamanhos encontradas para o sequencial C6 a C10 (iii a vii) estão disponíveis no Anexo III.

O posicionamento das inclusões nos campos de fases formadas auxilia na estimativa das fases presentes nas inclusões. A figura 4.6 mostra o corte isotérmico a 1600°C (em sistemas ternários selecionados) das provas retiradas na corrida C10, como representativa do comportamento geral das corridas.

Cada região colorida corresponde a diferentes campos de fases obtidos por um corte isotérmico. A região azul é referente à região totalmente líquida à 1600°C. Nas regiões rosas têm-se o equilíbrio entre a fase líquida e um sólido. As regiões em verde correspondem a dois sólidos em equilíbrio com a fase líquida, já as verdes correspondem ao equilíbrio entre três fases sólidas. Na etapa inicial do processo (X1), as inclusões formadas são ricas em fase sólida, grande porção delas no campo de equilíbrio entre o líquido e a alumina.

Durante o tratamento no forno-panela (X2), há a redução no número de inclusões e o deslocamento para regiões em que se enriquecem em líquido, efeito simultâneo à incorporação de CaO vista anteriormente. Vale ressaltar que nesta etapa há uma redução considerável da quantidade de inclusões encontradas, isso se deve à facilidade de aglomeração e flotação das inclusões sólidas formadas. Tanto a absorção de inclusões, quanto sua própria aglomeração é facilitada quando as inclusões são ricas em fase sólida (VALDEZ, 2006).

Ao final da etapa em degaseificador a vácuo (X3) observa-se o efeito da continuação do enriquecimento em CaO das inclusões com o deslocamento do seu posicionamento para campos de cristalização primária e secundária com compostos sólidos ricos em CaO. Na prova final X4 ocorre um leve aumento na quantidade de inclusões mapeadas, com sua maioria localizada no campo totalmente líquido à 1600°C, porém com algumas inclusões sólidas de espinélio. Ao final no Anexo III estão representadas as projeções dos campos de fases para as provas X4 no sequencial C1 a C5 em viii) e de C6 a C10 em ix).



Tamanho das partículas: ● 2,5 – 5 μm    ● 5 – 15 μm    ● ≥15 μm

Campos de fases: ■ Campos totalmente líquidos a 1600°C  
 ■ Equilíbrio entre 1 sólido e a fase líquida  
 ■ Equilíbrio entre 2 sólidos e a fase líquida

Figura 4.6 – Corte isotérmico e representação dos campos de fases formadas a 1600°C na corrida C10.

### 4.2.Oxigênio Total

A utilização de métodos indiretos para a verificação da quantidade de inclusões é amplamente utilizado industrialmente. Talvez o mais utilizado seja a medida dos níveis de oxigênio total que é diretamente remetido à presença de inclusões. A figura 4.7 mostra, para cada corrida, a variação do oxigênio total medido de acordo com os tempos de cada amostragem, desde X1 até X4 no sequencial C1 a C5. Os tempos de amostragem foram

cedidos pela empresa siderúrgica das quais as amostras foram retiradas e as medidas de Oxigênio Total foram apenas fornecidas para o primeiro sequencial (C1 a C5).

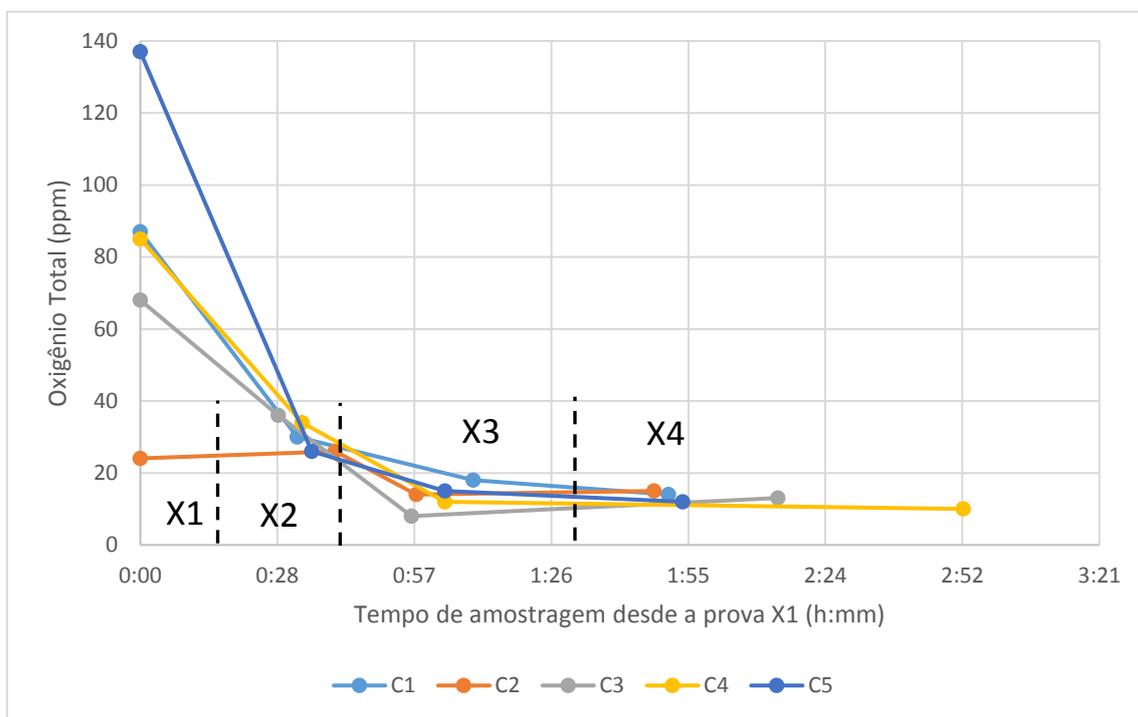


Figura 4.7 - Variação do  $O_{Total}$  ao longo do processo considerando intervalo de tempo entre amostragens.

De maneira geral, o oxigênio total diminui progressivamente nas provas, o que corresponde à uma diminuição contínua da quantidade de inclusões. Nota-se novamente que, para algumas corridas, ocorre um aumento na medida entre as provas X3 e X4.

Tempos de flotação, principalmente na torre do lingotamento contínuo (LC) são importantes de serem mensurados e correlacionados com a análise de oxigênio total, já que, para tempos demasiados de flotação pode haver reoxidação do banho. Em contrapartida, tempos adequados podem ajudar na remoção de inclusões remanescentes antes da abertura da panela no LC.

Para complementar a análise de oxigênio total, a figura 4.8 relaciona a média do oxigênio total medido em todas as provas e o número de inclusões encontradas para cada faixa de tamanho.

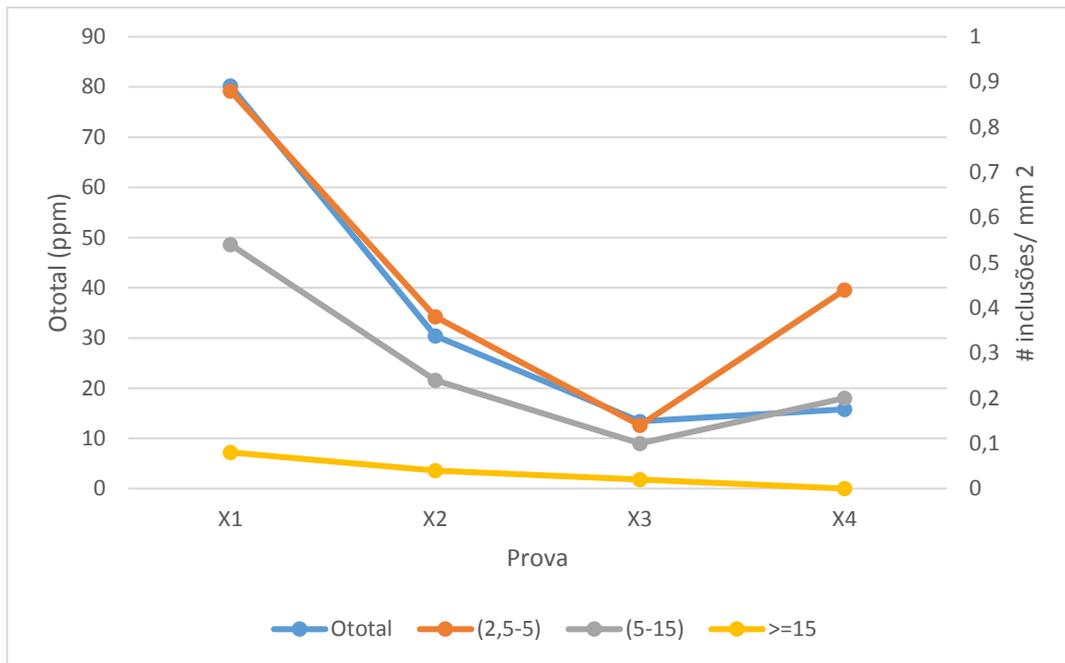


Figura 4.8 - Evolução do  $O_{total}$  e densidade média de inclusões ao longo das provas.

Novas inclusões menores que  $15\mu\text{m}$  surgem no final do processo (entre as provas X3 e X4), sendo que o aumento é maior para inclusões menores na faixa de tamanho entre  $2,5\mu\text{m}$  e  $5\mu\text{m}$ . Isto explica também o leve aumento dos valores de oxigênio total medido na prova X4. Inclusões maiores que  $15\mu\text{m}$  diminuem constantemente ao longo das provas. Sinal de que são removidas constantemente. Também se observa uma relação entre o oxigênio total ao longo das provas e o número de inclusões por  $\text{mm}^2$ , quando considerada a faixa de  $2,5\mu\text{m}$  até  $15\mu\text{m}$ . Isso está de acordo com a literatura, que afirma que o oxigênio total no aço pode ser usado como uma medida das microinclusões (ZHANG, 2003; BIELEFELDT, 2004).

#### 4.3. Composição Química da Escória

A análise da composição química da escória auxilia na compreensão de como a interação escória/banho influencia no comportamento inclusionário. A partir das análises químicas das escórias, pôde-se simular via software FactSage a proporção das fases presentes na escória. A figura 4.7 mostra a média da evolução da composição química das escórias nos sistemas óxidos nas provas Y1, Y2 e Y3, para o sequencial C1 a C5.

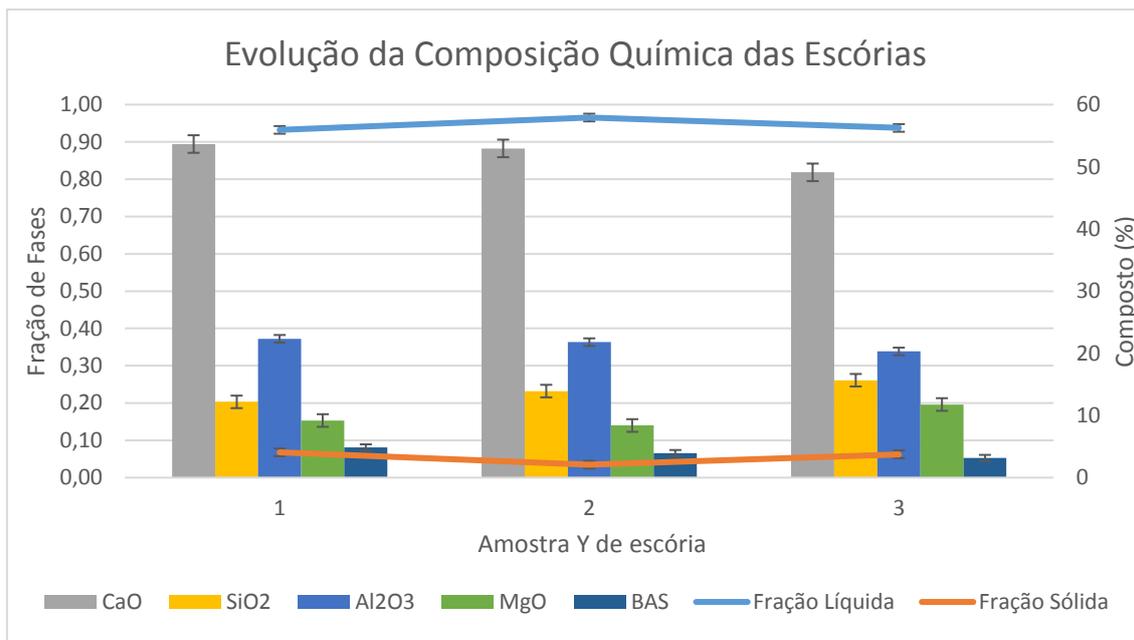


Figura 4.9 – Média da evolução da composição química das escórias nas provas Y1, Y2 e Y3, para o sequencial C1 a C5.

Na figura 4.9 as barras sobre os resultados médios representam o desvio observado, que foi relativamente baixo para todas as provas. A prova Y1 corresponde à primeira amostra retirada após a formação da escória de refino secundário pela adição de fundentes no vazamento e incorporação de produtos de desoxidação. A prova Y2 reflete o efeito das operações de refino secundário na escória. Nota-se que há uma redução na quantidade de CaO na escória, enquanto teores de alumina, sílica e MgO permanecem praticamente os mesmos. A queda dos teores de CaO persistem até a prova Y3 é retirada logo após as operações em desgaseificador a vácuo. Nesta etapa também se nota um aumento de MgO na escória, que se deve principalmente à interação com refratários. A fração líquida da escória permanece elevada em todo o processo, acima de 90%.

A figura 4.10 apresenta o diagrama pseudo-ternário fixando o teor de MgO em 6,56% (média de MgO nas provas) para a composição da fase líquida das escórias de cada amostra, considerando as amostras Y1, Y2 e Y3 das corridas C1 a C5. Este estudo foi realizado por Reis (2013) considerando as simulações termodinâmicas exatamente das mesmas amostras analisadas neste estudo.

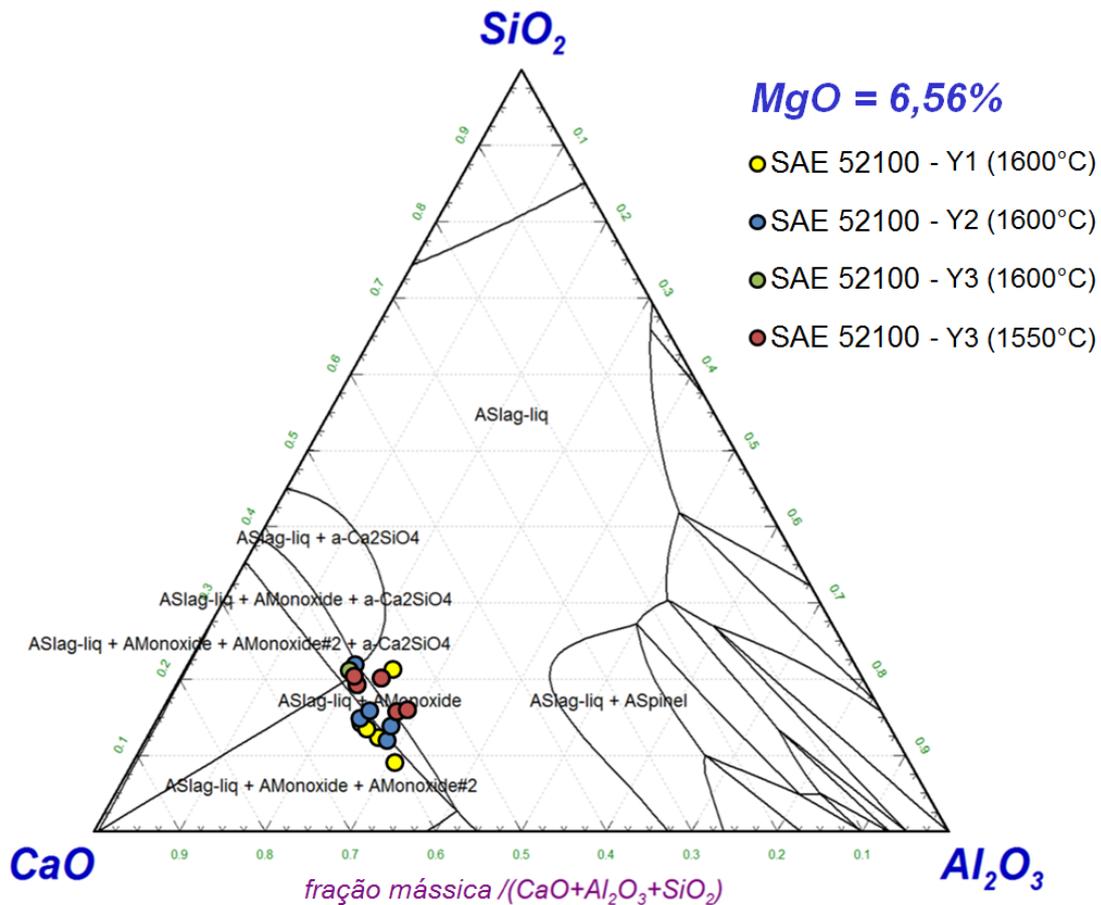


Figura 4.10 – Diagrama pseudo-ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO, constante para MgO em 6,56% a 1600°C, com as composições da fase líquida das amostras de escória da qualidade SAE 52100. Calculado via *FactSage*. (Fonte: REIS, 2013)

Nota-se que há pouca variabilidade do posicionamento das escórias no diagrama pseudoternário. Todas as amostras acabaram posicionadas em campos de saturação em CaO, como mostra a legenda de cada campo simulado. Neste caso, deduz-se que a atividade de CaO na escória, durante todo o processo, está elevada, o que favorece a transferência de cálcio para o banho.

A tabela 4.1 mostra estes resultados para a amostra de escórias Y3, retirada após de tratamento no desgaseificador e que permanecerá em contato com o aço até o final do lingotamento, no sequencial C1 a C5. As composições químicas mostradas são o resultado da fluorescência de raios-X das amostras coletadas no processo, já as proporções das fases foram simuladas via termodinâmica computacional.

Tabela 4.1 - Composição química da fase líquida das amostras de escória Y3 e a proporção das fases presentes.

Corrida	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Fração Líquida</b>	<b>95.5%</b>	<b>94.7%</b>	<b>88.9%</b>	<b>96.6%</b>	<b>93.0%</b>
<b>Fração Sólida</b>	<b>4.5%</b>	<b>5.3%</b>	<b>11.1%</b>	<b>3.4%</b>	<b>7.0%</b>
%S	1.23	1.49	0.82	1.12	0.95
%CaO	52.02	49.10	48.31	48.86	47.25
%SiO <sub>2</sub>	16.83	13.56	17.08	14.04	16.84
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.23	23.40	15.43	24.95	19.47
%MgO	9.24	10.77	15.79	9.87	13.13
%FeO	0.63	0.68	1.14	0.55	0.69
%MnO	0.22	0.09	0.13	0.09	0.11
%FeO+%MnO	0.85	0.77	1.27	0.64	0.8
%CaO/%SiO <sub>2</sub>	3.09	3.62	2.83	3.48	2.81
%CaO/%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.85	2.10	3.13	1.96	2.43

Apesar desta qualidade de aço adotar uma basicidade bastante elevada na última prova de escória, nota-se que a fração líquida presente é bastante elevada (na ordem de 90%). Para este caso, a presença de teores elevados de alumina contribui para fluidizar a escória. O fato de se manter a basicidade elevada contribui para que seja realizado o tratamento das inclusões com o cálcio provindo da própria escória. Entretanto, deve se garantir que a escória possua uma viscosidade adequada (que cai à medida que se aumenta a fração líquida presente).

#### 4.4. Transferência de Elementos da Escória

A transformação das inclusões mostrou-se evidente durante a caracterização de inclusões. No caso das amostras estudadas até então, há um aumento tanto nos teores de CaO quanto de MgO nas inclusões. Muitas das reações de modificação de inclusões são influenciadas diretamente pela escória. Vale ressaltar que as únicas fontes de magnésio para as inclusões são a escória e o revestimento refratário. De forma análoga, o cálcio somente é incorporado às inclusões a partir da escória, já que não há a adição de nenhuma liga para tratamento com cálcio, como fios de CaSi.

A figura 4.11 mostra a influência da fração de fase líquida da escória Y2 na incorporação de CaO e MgO nas inclusões na prova X2, para o sequencial C1 a C5.

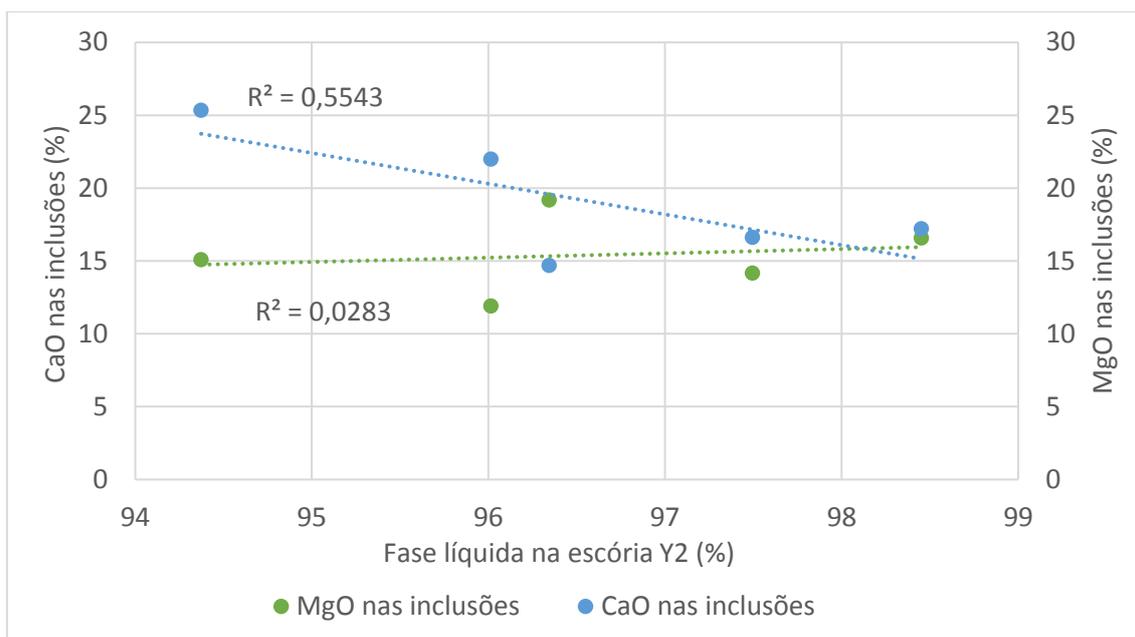


Figura 4.11- Porcentagem de MgO e CaO nas inclusões da prova X2 de acordo com a fase líquida da escória Y2.

A figura 4.8 mostra uma fraca relação entre o % de fase líquida na escória e o %MgO nas inclusões. No entanto, a fração de líquido é bastante alta nesse caso. O efeito com relação ao MgO é que, quanto maior a fase líquida, maior a interação com os refratários dolomíticos. A escória busca no MgO dos refratários a fonte para atingir sua saturação. Essas interações aumentam a oferta de magnésio. Quanto ao CaO, a incorporação deste às inclusões depende não somente da fração de líquido na escória, mas também da oxidação do banho. Quanto maior o teor de oxigênio total, menor o nível de CaO nas inclusões. Além disso, a tendência esperada é de que a composição química das inclusões seja semelhante à da escória ao longo de certo tempo.

A transferência de elementos da escória para o banho foi deduzida a partir de simulação termodinâmica via software FactSage. A figura 4.12 mostra a variação da área líquida de escórias CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acordo com a variação nos teores de alumina.

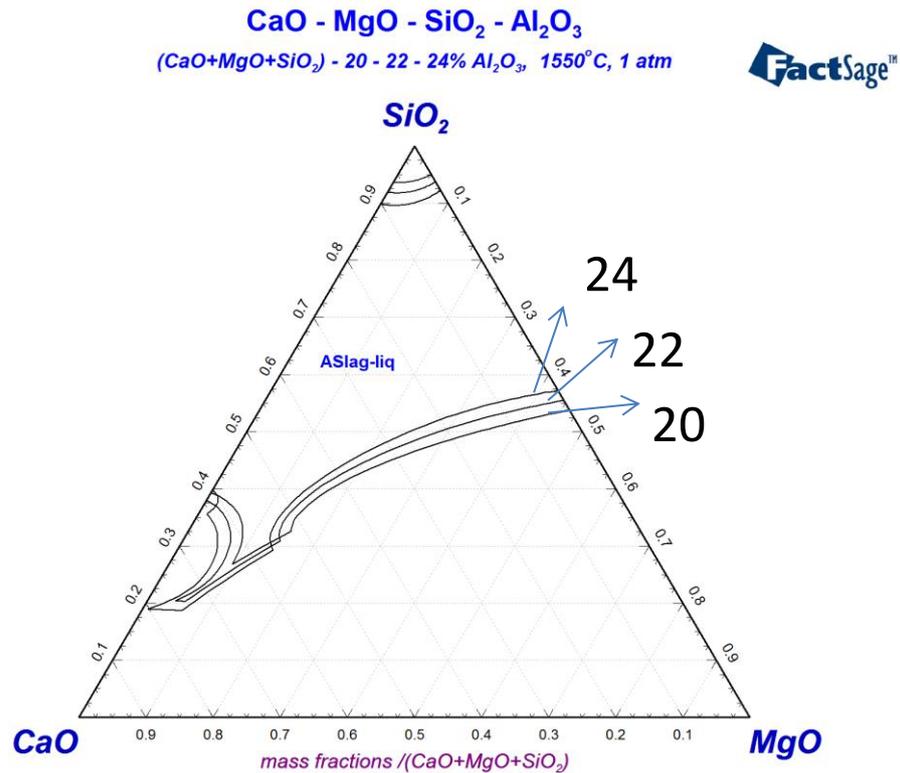


Figura 4.12 - Projeção da área líquida do diagrama pseudo-ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Teores constantes de 20, 22 e 24% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperatura de 1550°C.

A alumina atua como fluidizante em escórias básicas. Com base em dados históricos da produção de SAE 52100, pôde-se fazer a média da composição química das escórias utilizadas em refino secundário. A basicidade para esta qualidade específica deve ser bastante elevada para garantir o tratamento das inclusões sem a formação de CaS (caso a adição de cálcio fosse externa). Entretanto, para que haja uma fase líquida abundante e não comprometer a remoção e absorção de inclusões, altos teores de alumina são utilizados. De fato, quanto maior os teores de alumina, maior o campo líquido observado na figura 4.9.

A figura 4.13 mostra a transferência de cálcio e magnésio para o banho de acordo com a variação da basicidade e dos teores de alumina na escória.

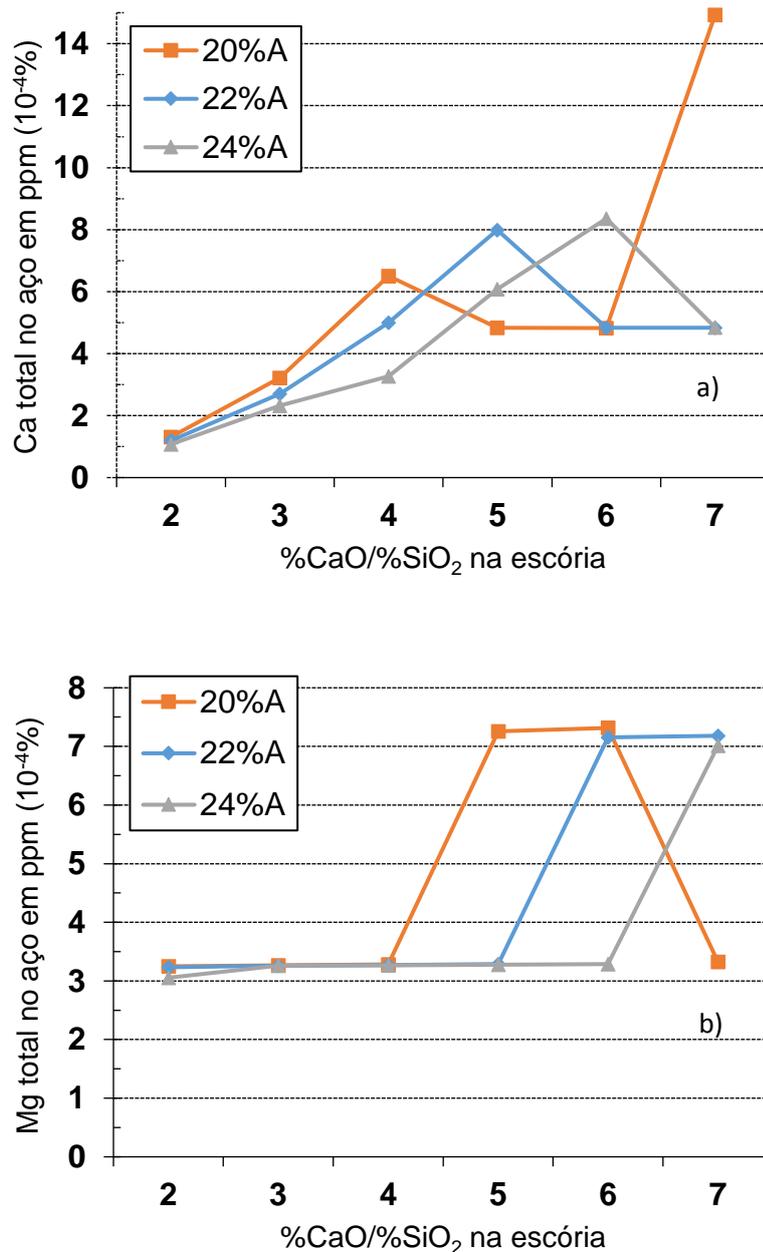


Figura 4.13 - Variações nos valores de Ca e Mg de acordo com a basicidade binária para 20, 22 e 24% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) Parte por milhão (ppm) de cálcio dissolvido e b) ppm de magnésio dissolvido.

Para estas simulações foi considerado teores constantes de MgO (10%) e de FeO+MnO (1%) na escória. Com o aumento da basicidade, ocorre uma maior transferência de cálcio para o banho. A queda de transferência nas curvas representa a passagem pelo campo líquido no diagrama de fases, para em seguida aumentar a transferência de cálcio pelo banho devido a passar novamente por um campo de equilíbrio

sólido-líquido. Segundo Deng (2013), com a basicidade binária em patamares em torno de 3-4 em uma escória com 20% de alumina, a atividade da alumina cai enquanto a do MgO aumenta na escória. Isso significa que a dissolução de magnésio para o banho é dificultada, o que é bom para o controle da formação de espinélios.

De acordo com a simulação realizada, teores mais elevados de alumina deslocam as curvas para basicidades mais elevadas (figura 4.13b). Acima de determinada basicidade ocorre a transferência de magnésio para o banho, isso por que a solubilidade de MgO na fase líquida da escória cai com o aumento da basicidade (figura 4.12). O aumento da basicidade aumenta a fração líquida da escória (para os teores de  $Al_2O_3$  considerados), logo, em basicidades elevadas este efeito é observado.

A figura 4.14 mostra a variação de MgO e CaO na escória com relação a basicidade binária de uma escória com 22% de  $Al_2O_3$ , que foi a média observada de alumina para corridas de SAE52100 em 1 ano.

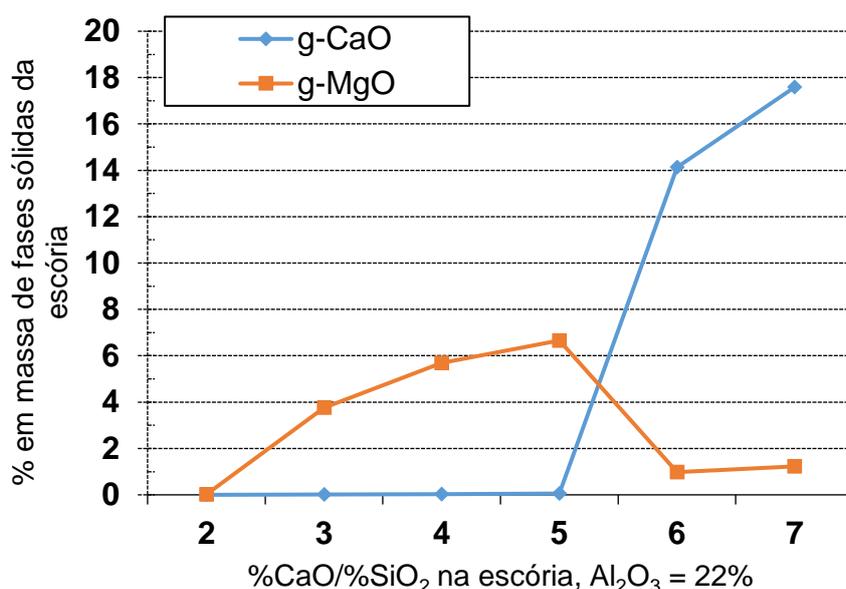


Figura 4.14 - Variações nos valores de Ca e Mg na fração sólida da escória de acordo com a basicidade binária para 22% de  $Al_2O_3$ .

Os aumentos de massa de MgO e CaO nas curvas da figura 4.11 coincidem com o aumento de transferência de cálcio e magnésio para o banho (figura 4.10). Ou seja, sempre que se inicia a precipitação de uma fase sólida rica em CaO ou MgO na escória, a transferência de cálcio ou magnésio é favorecida. Principalmente, a formação de mais

compostos sólidos na escória está ligado aos seus limites de solubilidade na fase líquida, como mostra o diagrama ternário da figura 4.9, onde além da expansão do campo líquido pela adição de alumina, observa-se que a passagem por campos de fase totalmente líquida é diferente de acordo com a basicidade adotada.

Na figura 4.15 estão expostos os principais compostos óxidos presentes na fase líquida da escória e como eles variam sua porcentagem em massa de acordo com a basicidade binária de uma escória com 22% de alumina.

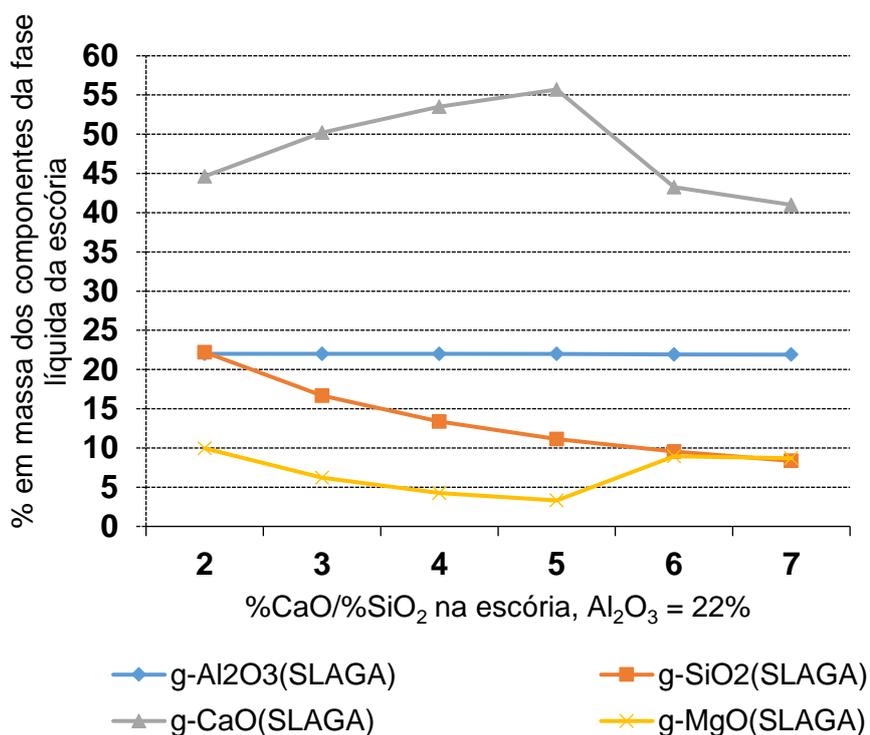


Figura 4.15 - Variações nos valores de Ca e Mg na fração sólida da escória de acordo com a basicidade binária para 22% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nota-se que a %CaO é absorvida pela fase líquida da escória até aproximadamente uma basicidade 5, a partir disso, sua solubilidade cai e, conseqüentemente, a cal em excesso acaba precipitando sob a forma de compostos sólidos. Com relação à quantidade de MgO o efeito é oposto, já que a escória passa a absorver mais MgO nesta mesma basicidade. Como a basicidade binária utilizada para as simulações é global, a porcentagem de sílica na fase líquida cai à medida que a basicidade aumenta.

#### 4.5. Remoção de Inclusões

A eficiência da remoção de inclusões é altamente influenciada pelos parâmetros da escória. A Figura 4.16 apresenta a densidade de inclusões nas provas X2 e X3 correlacionada fração líquida da escória Y2 e Y3, resultado de simulação termodinâmica, para as corridas C1 a C5.

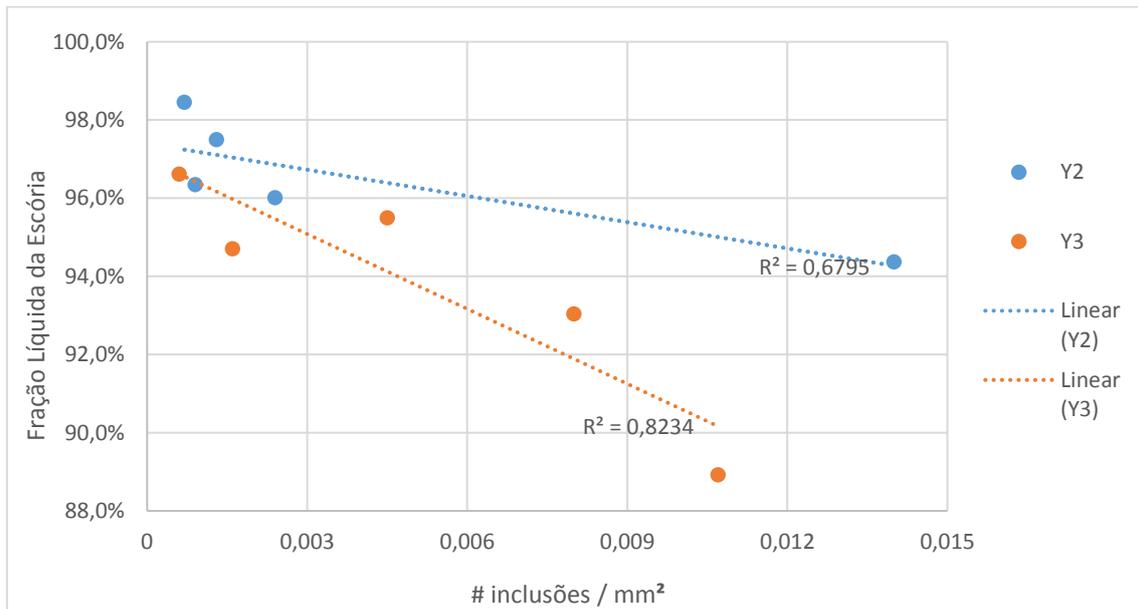


Figura 4.16 - Influência da fração da fase líquida da escória na densidade de inclusões

Na figura 4.16, nota-se que há redução da densidade de inclusões à medida que a fração líquida da escória aumenta. De acordo com Reis (2014) a eficiência de remoção das inclusões inversamente proporcional a viscosidade efetiva da escória. A medida que a fase líquida da escória aumenta, a viscosidade diminui, considerando que não há mudança de fases. Nota-se que na figura 4.16 que há uma diferença entre a relação da fase líquida da escória com a densidade de inclusões para Y2 e Y3. Sabe-se que ao final do processo novas inclusões são geradas e há pouco tempo para a remoção efetiva, deste modo, a dependência aos parâmetros da escória tende a ser maior. Outro fato é o de que as inclusões formadas nestas etapas são diferentes, logo, deve-se avaliar também a força motriz ( $\Delta C$ ) para a absorção destas inclusões.

A figura 4.17, mostra esquematicamente a movimentação das inclusões ao longo das provas com relação a composição química da escória, a fim de avaliar as diferenças de concentrações entre inclusões e escórias, bem como a força motriz ( $\Delta C$ ) para a absorção destas inclusões.

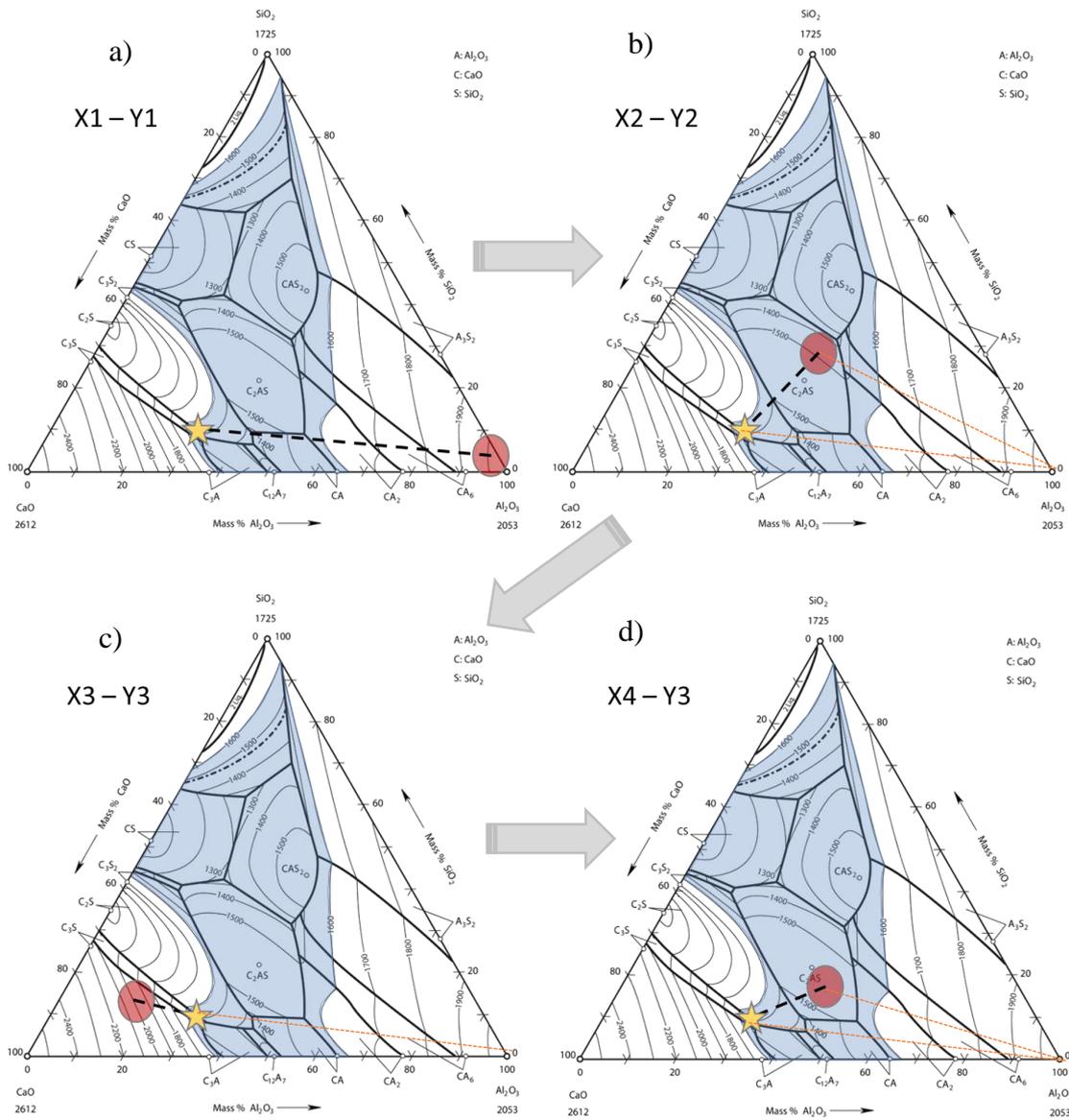


Figura 4.17 - Diferença entre as concentrações das inclusões e das escórias ao longo das provas no sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Onde: ★ Representa a composição química da escória e ● das inclusões na etapa do processo

Na figura 4.17 estão representadas as diferenças de composição química entre escória e inclusões ao longo das provas. Durante praticamente todo o processo as escórias possuem comportamento bastante estável, não deslocando muito. Teoricamente, a capacidade de absorção de inclusões está diretamente ligada a diferença de composição química das inclusões e das escórias que a receberão. A escória absorverá inclusões até que esteja saturada nos elementos que recebe. Esta teoria foi baseada na absorção de uma partícula de Alumina, exatamente como na etapa inicial do processamento do aço, representada por 4.17 a). Nesta etapa a capacidade da escória de absorver estas inclusões é bastante elevada, já que as inclusões são ricas em alumina e a escória é bem pouco saturada neste componente.

Na etapa subsequente 4.17 b) as inclusões se enriquecem de CaO, devido à interação com a escória de elevada basicidade, aumentando sua fase líquida. Nesta etapa, a diferença de concentração de alumina é menor, logo a captura de inclusões é menos acentuada. Em 4.17 c), as inclusões aumentam mais ainda seu teor de CaO, passando a campos de concentração muito próximos ao das escórias. Em 4.17 há uma nova modificação da composição química, deslocando-as para campos muito próximos aos observados em 4.17 b). Nesta etapa há a formação de novas inclusões (já discutido anteriormente). Além disso, deve-se considerar um aumento nos teores de MgO o que faz com o posicionamento no diagrama seja alterado.

Reis (2014) simulou os valores reais de  $\Delta C$  para as mesmas corridas analisadas neste estudo, seus resultados estão disponíveis no Anexo IV deste estudo. Observa-se que os resultados obtidos em ii) do anexo IV vão de encontro com o proposto pela literatura no capítulo 2) deste estudo, ao propor que a eficiência de absorção de inclusões é proporcional ao  $\Delta C$  encontrado.

#### 4.6. Outros Parâmetros de Processo

A figura 4.18 mostra a relação entre a quantidade de fase líquida presente na prova Y3 e o oxigênio total medido na prova X4 para o sequencial C1 a C5.

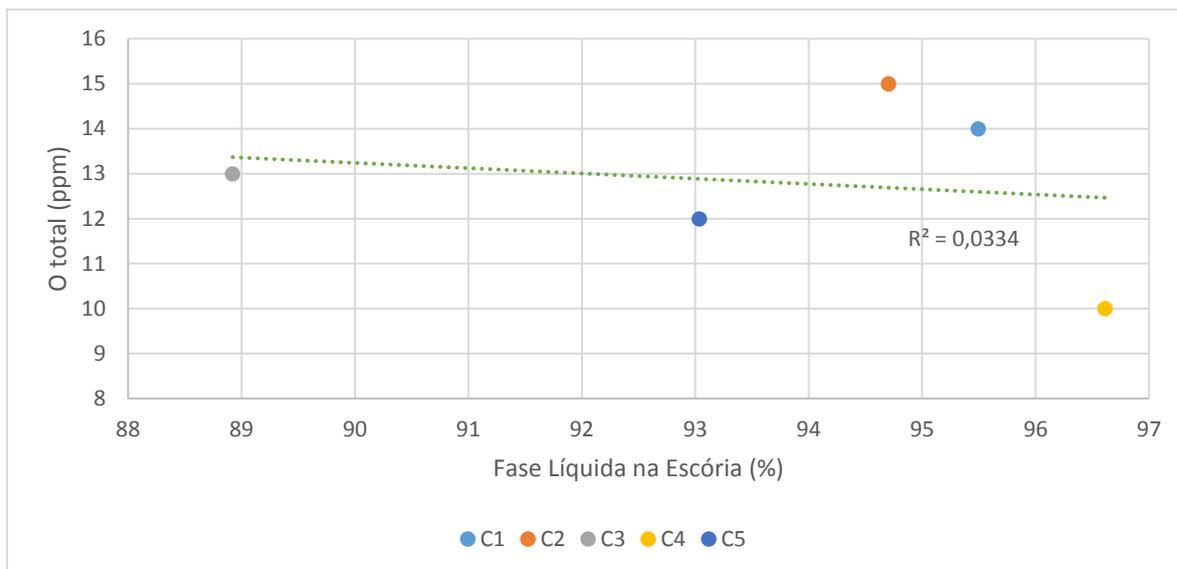


Figura 4.18 - % em massa de fase líquida presente na escória Y3 e oxigênio total medido na X4.

À medida que aumenta a fase líquida na escória, diminui-se o oxigênio total na última prova de aço, o que pode ser correlacionado com o aumento na capacidade da escória de absorver inclusões. Entretanto, um aumento da fase líquida também corresponde a um aumento em outras reações como, por exemplo, a interação com refratários de revestimento que pode doar MgO às inclusões, formando espinélios.

A alumina garante que a escória de basicidade elevada utilizada no processamento de aços rolamento possua alto teor de fase líquida. A figura 4.19 mostra a relação entre a razão  $\%CaO/\%Al_2O_3$  na escória Y3 com o oxigênio total medido nas provas X4 para basicidade binárias. Sabe-se que os outros componentes da escória influenciam também em como as reações ocorrem (SILVA, 2014), por este fato, restringiu-se a análise na figura 4.19 para as análises de escória em que a basicidade binária foi superior ou igual a 4.

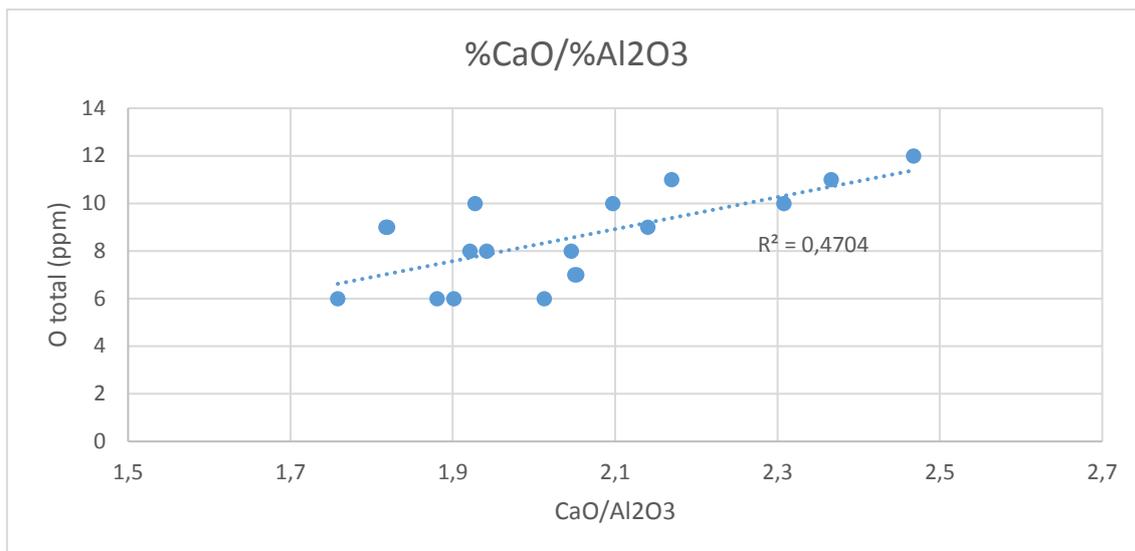


Figura 4.19 - %CaO/%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória Y3 com relação ao oxigênio total na X4.

Segundo Yoon (2002), a capacidade da escória de absorver inclusões está diretamente relacionada à fluidez da escória (abaixamento da temperatura de fusão). Além disso, escória saturadas em CaO - quando analisando o diagrama binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - na fase líquida seriam melhores por diversos fatores. De acordo com Deng (2013), entre eles a maior oferta da própria CaO que fornecerá o cálcio necessário para posterior transformação das inclusões, apesar de aumentar-se teoricamente sua viscosidade.

Admite-se que à medida que a relação %CaO/%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta o oxigênio total nas barras aumenta, devido ao teórico aumento da viscosidade da escória e menor capacidade de captação de inclusões. De forma sutil, esse efeito foi observado na figura 4.19, onde há a diminuição dos níveis de oxigênio total com a razão %CaO/%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acordo com Yoon (2002), a basicidade da escória afeta mais fortemente o conteúdo de oxigênio total do que outros fatores tais como, razão %CaO/%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória da panela. A figura 4.20 mostra o efeito da basicidade no oxigênio total, fixando a faixa de MgO entre 6% e 8%.

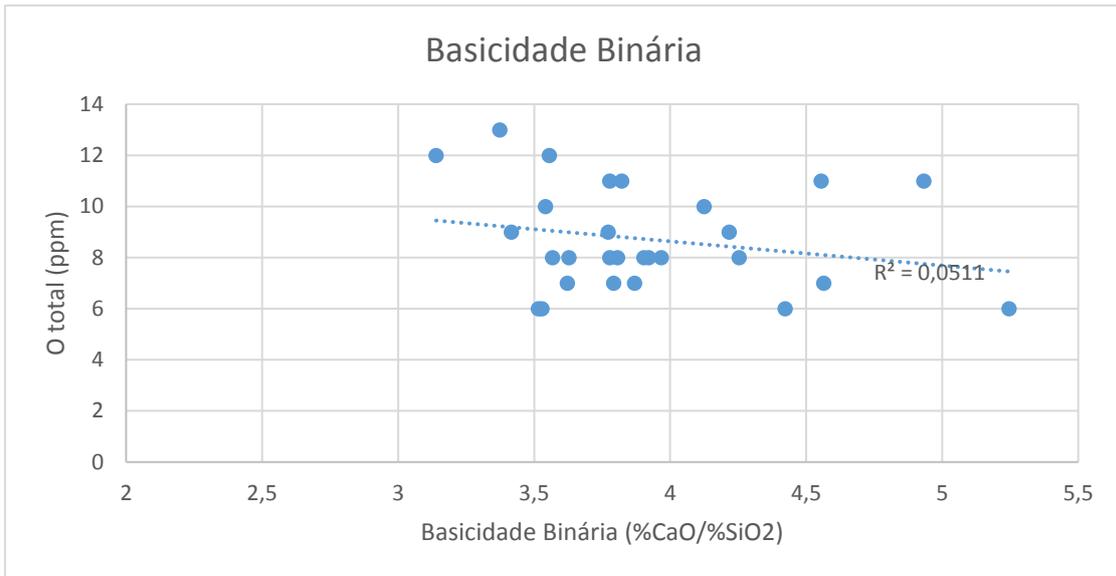


Figura 4.20 - Basicidade binária na escória Y3 com relação ao oxigênio total na X4 de dados históricos.

O efeito da basicidade é mais bem evidenciado na figura 4.20, que está de acordo com a literatura; quanto maior a basicidade binária, menor o oxigênio total. Ainda que os valores de oxigênio total tenham variado mais com os valores de basicidade binária, este parâmetro não é aconselhado de ser utilizado isoladamente para a obtenção de níveis mais elevados de limpeza inclusionária, já que outras variáveis também contribuem, como a relação  $\%CaO/\%Al_2O_3$  e a proporção de fases na escória.

A figura 4.21 mostra a reação da soma dos teores de  $\%FeO$  e  $\%MnO$  na escória Y3 com o oxigênio total medido na X4 para basicidades binárias acima de 4.

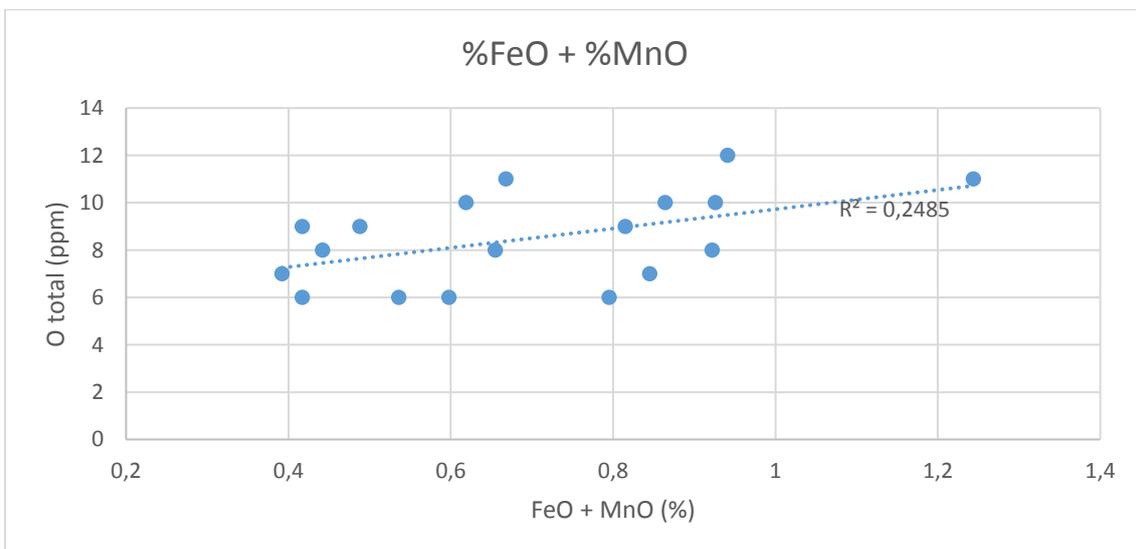


Figura 4.21 - Teores de FeO e MnO na escória Y3 com relação ao oxigênio total na X4.

O grau de oxidação de uma escória é um importante fator a ser controlado, já que a presença de óxidos como FeO e MnO podem representar possíveis fontes de oxigênio para a geração de novas inclusões no banho. Além disso, presenças muito elevadas destes dois óxidos representam passagem de escória durante o vazamento do forno para a panela.

## 5. CONCLUSÕES

A partir das análises dos resultados obtidos pode-se fazer uma série de considerações com relação à formação, modificação e remoção de inclusões no aço SAE52100:

- A formação de inclusões, nesta qualidade de aço, ocorre, principalmente, logo após o vazamento por ação do desoxidante e ao final do processo por ação do abaixamento da temperatura e alguma reoxidação (fato que foi observado pelas análises de distribuição das inclusões por faixa de tamanho durante as provas);
- As inclusões aluminosas geradas pela desoxidação realizada com alumínio de fato são tratadas pelo cálcio presente na escória. A elevada basicidade binária das escórias durante o refino secundário, garante uma oferta suficiente de cálcio para que isso ocorra;
- Embora altas basicidades binárias correspondam a uma elevada viscosidade, altos teores de alumina na escória garantem uma fluidez adequada para que as inclusões sejam capturadas ao longo do processo.
- Encontra-se uma dualidade quanto à composição química adequada das escórias, já que elevados teores de CaO favorecem o tratamento das inclusões, porém comprometendo sua capacidade de absorver inclusões. O ideal é trabalhar com uma escória rica em fase líquida, mas que tenha elevado teor de CaO;
- As inclusões maiores são removidas ao longo do tratamento, principalmente, em função da homogeneização do banho favorecer o coalescimento, crescimento e flotação das inclusões;
- A diferença entre as inclusões formadas por reações homogêneas, tais quais desoxidação e interação com outros elementos dissolvidos no banho, e as inclusões de origem exógena é percebida pela análise específica das inclusões maiores que 15 $\mu$ m, as quais possuem morfologias distintas, bem como composição química diversificada;
- O deslocamento da composição química das inclusões nos diagramas ternários reflete a incorporação de elementos às inclusões, fazendo também com que elas se enriqueçam em fase líquida;

- Durante o tratamento no desgaseificador, há o deslocamento das inclusões para as regiões mais ricas em cal. Pode se considerar que nesta etapa há uma interação maior entre escória e o banho;
- Ocorre a transferência de elementos como cálcio e magnésio ao banho. De fato, ao final do processo, as inclusões encontram nas regiões de cálcio-aluminatos e de espinélios;
- Com o aumento da basicidade ocorre uma maior transferência de cálcio para o banho. Entretanto há uma queda de transferência nas curvas representada pela passagem no campo líquido no diagrama de fases;
- Acima de determinada basicidade (valores calculados acima de 4 para alumina igual a 20%, chegando a 6 para alumina igual a 24%) ocorre a transferência de magnésio para o banho, isso por que a solubilidade de MgO na fase líquida da escória cai com o aumento da basicidade;
- A capacidade das escórias de absorver inclusões é diretamente proporcional à força motriz e inversamente proporcional à viscosidade da escória;
- Parâmetros da escória são estritamente importantes para se alcançar uma limpeza inclusionária satisfatória.

Como consideração final, destaca-se que o entendimento das interações entre escória e banho e, posteriormente, entre o banho e as inclusões são essenciais para o controle inclusionário. A obtenção de aços mais limpos e com inclusões mais adequadas, está intimamente ligado às práticas adotadas na aciaria e, principalmente, na obtenção de parâmetros mais adequados de escória.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão final para completar este estudo, faz-se necessário comparar dados reais de corridas do aço SAE 52100 produzidos com outros parâmetros de escória que favoreçam a remoção de inclusões ao final do processo, bem como auxiliem no controle da formação de espinélios. A metodologia utilizada neste estudo mostra-se adequada para comparar resultados de corridas que utilizem diferentes processos produtivos.

## 7. PUBLICAÇÕES

Este estudo possibilitou a participação em alguns fóruns de discussão sobre limpeza do aço e a publicações, dentre as quais cita-se:

- BARTOSIAKI, B.G.; REIS, B.H.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.: **Characterization and study of the formation, treatment and removal of non-metallic inclusions in SAE 52100 steel.** In: 19th IAS Steel Conference; Nov5-7; Rosario, Argentina, 2013.
- REIS, B.H.; BARTOSIAKI, B.G.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.: **Investigation of the ability of secondary refining slags to absorb inclusions during steel production.** 19th IAS Steel Conference, Rosario, 2013.
- BARTOSIAKI, B.G.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.: **Estudo De Inclusões Não-Metálicas Em Aços Após Desoxidação E Durante Tratamento Em Forno-Panela.** In: 45º Seminário de Aciaria ABM, Porto Alegre, 2014.
- BARTOSIAKI, B.G.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.: **Estudo De Inclusões Não-Metálicas Em Aços Durante Tratamento Em Desgaseificador A Vácuo E Início Do Lingotamento Contínuo.** In: 45º Seminário de Aciaria ABM, Porto Alegre, 2014.
- BARTOSIAKI, B.G.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.: **Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel.** Journal of Materials Research and Technology, Volume 4, Issue 3, July–September 2015, Pages 235-240.

## 8. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 45 - Standard Test for Determining the Inclusion Content of Steel**. P.158-171, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A 535-85 - Standard Specification for Special-Quality Ball and Roller Bearing Steel**. V.01.05, 1996.

ARAÚJO, L.A., **Manual de Siderurgia**. Vol.1, 2ª edição, São Paulo, 2005.

BARTOSIAKI, B.G.; REIS, B.H.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.: **Characterization and study of the formation, treatment and removal of non-metallic inclusions in SAE 52100 steel**. In: 19th IAS Steel Conference; Nov5-7; Rosario, Argentina, 2013.

BARTOSIAKI, B.G.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.; **Estudo De Inclusões Não-Metálicas Em Aços Após Desoxidação E Durante Tratamento Em Forno-Panela**. In: 45º Seminário de Aciaria ABM, Porto Alegre, 2014.

BARTOSIAKI, B.G.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.; **Estudo De Inclusões Não-Metálicas Em Aços Durante Tratamento Em Desgaseificador A Vácuo E Início Do Lingotamento Contínuo**. In: 45º Seminário de Aciaria ABM, Porto Alegre, 2014.

BARTOSIAKI, B.G.; PEREIRA, J.A.M.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.F.; **Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel**. Journal of Materials Research and Technology, Volume 4, Issue 3, July–September 2015, Pages 235-240.

BESKOW K.; JIA J.; LUPIS C.H.P.; SICHEN D.; **Chemical characteristics of inclusions formed at various stages during the ladle treatment of steel**. Ironmaking and Steelmaking, v.29, n.6, p.427-435, 2002.

BIELEFELDT, W. V.; MORAES, C.A.M.; VILELA, A.C.F.; FERNANDES, P.C.; KLUJSZO, L.A.C.; **Evolução das inclusões no processamento do aço SAE 8620 via aciaria elétrica**. 59º Congresso Anual da ABM. p.736-745, São Paulo, 2004.

BIELEFELDT W.V., **Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620**. Porto Alegre, 2005. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS.

BIELEFELDT WV, KOHLER AC, MORAES, CAM; VILELA ACF; KLUJSZO, LAC. **Perfil inclusionário durante a fabricação de aços clean steel**. In: 37º Seminário de Aciaria - Internacional, 2006, Porto Alegre - RS, p. 554-563.

BIELEFELDT W.V., **Tratamento de Inclusões Não-Metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620**. Porto Alegre, 2009, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS.

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.

15. 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

COLPAERT H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns** 2008. 4ª edição atualizada por A. L. V. da Costa e Silva. Editora Edgard Blucher.

CYRIL N, FATEMI A, CRYDERMAN B. **Effects of sulfur level and anisotropy of sulfide inclusions on tensile, impact, and fatigue properties of SAE 4140 steel 2008**, SAE International, p. 1-10.

DEKKERS R.; ET AL.; **Non-metallic inclusions in aluminum killed steels**. Ironmaking and Steelmaking, v.29, n.6, p.437-444, 2002.

DENG Z.; ZHU M.; ZHONG B.; DAI Y., **Effect of Basicity on Deoxidation Capability of Refining Slag**. Journal of Iron and Steel Research, International, 20(2), p.21-26, 2013.

ERICSSON OT. **An Experimental Study of Liquid Steel Sampling**. KTH School of Industrial Engineering and Management; 2009; Stockholm, Sweden.

[ERICSSON OT, LIONET M, KARASEV AV, INOUE R, JÖNSSON G. **Changes in inclusion characteristics during sampling of the steel**. Iron and Steelmaking 2012; 39(1): 67-75.

FRUEHAN R.J.; The making, shaping and treating of steel. V.11, Steelmaking and refining, Ed. Pittsburgh, AISE, 1998.

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

GAYE H.; **Inclusion formation in steels. The making, shaping and treating of steel**. V.3, Casting, Ed. A.W. Cramb and M. Byrne, AISE, 2003.

GERDAU; **AC-554 Aço Limpo I**; Escola Técnica – Aciaria, 2016.

GERDAU; **AC-554 Aço Limpo II**; Escola Técnica – Aciaria, 2016.

GHOSH A.; **Secondary steelmaking – principles and applications**. CRC press LLC, 2001.

GRAHAM S.; YANG N.; **Representative Volumes of Materials Based on Microstructural Statistics**. Scripta Materialia, 48, p. 269-274, 2003.

HÉNAULT E. **Simulation of inclusion inspection methods to obtain their statistical properties.** Le Revue de Métallurgie-CIT 2007, December; 577-584.

HOLAPPA L.; HELLE A.S.L.; **Inclusion control in high-performance steels.** Journal of materials processing technology, v.53, p.177-186, 1995.

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.

INSTITUTO AÇO BRASIL; **Anuário Estatístico 2012.** 2013.

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

JUNG I.H.; KANG Y.B.; DECTEROV S.A.; PELTON A.D.; **Thermodynamic Evaluation and Optimization of the MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems and Applications to Inclusion Engineering.** Metallurgical and Materials Transactions, v.35B, p.259-267, 2004.

JUNG I.H.; **Overview of the applications of thermodynamic database to steelmaking processes.** CALPHAD, n.34, p.332-362, 2010.

KAWAKAMI K.; ET AL.; **Clean and reliable bearing steel.** ICS proceedings, p.209-220, 2005.

KIESSLING R.; **Non Metallic Inclusions in steels.** The Institute of Materials, London, 1978.

MALMBERG K.; NZOTTA M.; JÖNSSON P. G.; **Optimization of stirring conditions during vacuum degassing in order to lower inclusion content in tool steel.** Ironmaking and Steelmaking, v.40, n.3, p.237-218, 2013.

MENDEZ J.; GÓMEZ A.; CAPURRO C.; DONAYO R.; CICUTTI C.; **Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated, aluminum killed steels.** 8<sup>th</sup> Conference on Clean Steel, Budapeste, 2012.

MICHELIC SK, WIESER G, BERNHARD C. **On the representativeness of automated SEM/EDS analyses for inclusion characterization with special regard to the measured sample area.** ISIJ International 2011; 51(5): 769-775

MOURÃO M.B., ET AL.; **Introdução à siderurgia.** ABM, São Paulo, 2007.

NUSPL M.; ET AL.; **Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis.** Anal Bioanal Chem, 379, p.640-645, 2004.

OKUYAMA G.; YAMAGUCHI K.; TAKEUCHI S.; SARIMACH K.; **Effect of slag composition on the kinetics of formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO inclusions in aluminum killed ferritic stainless steel.** ISIJ International, v.40, n.2, p.121-128, 2000.

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.

PICKERING FB. Effect of composition and microstructure on ductility and toughness toward improved ductility toughness. Climax Molybdenum Development Co. (Japan) Ltd. 1971, p. 9-31.

PISTORIUS PC, PATADIA A. **The steel matrix affects microanalysis of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaS inclusions.** In: 8° International Conference on Clean Steel Proceedings, 2012, Budapest-Hungary, 14-16 May.

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

REIS B.H.; ET AL.; **Efficiency of Inclusion Absorption by Slags during Secondary Refining of Steel.** ISIJ International, Vol. 54 (2014), No. 7, pp. 1584-1591.

RUBY-MEYER, F.; ET AL.; **Improvement of inclusion cleanliness in bearing steel and Ca-treated steel.** Le Revue de Metallurgie- CIT, 2007.

RICHTER T.O.; ET AL.; **The Avaatech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments.** New Techniques in Sediment Core Analysis. Geological Society, 267, p.39-50, 2006.

SILVA, P.R.T., **Análise do comportamento em fadiga do aço SAE52100 sob diferentes condições microestruturais.** Porto Alegre, 2001, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Departamento de Metalurgia, UFRGS.

SILVA, A.C.; MEI P.R.; **Aços e Ligas Especiais.** Editora Edgard Blücher, 2ª ed, 2006.

SILVA, F.A.; BIELEFELDT, W.V.; VILELA, A.C.; **Análise da influência de parâmetros de escórias de refino secundário e de processo na limpeza inclusonária de aços.** 69° Congresso Anual da ABM – Internacional, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

**Slag Atlas**, 2ª ed. Düsseldorf Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

STORY SR, PICCONE TJ, FRUEHAN RJ. **Inclusion analysis to predict casting behavior.** Iron & Steel Technology 2004, Sep: 163-169

TIEKINK W.; BOOM R.; OVERBOSCH A.; LANDSKROON J.; DEO B.; **Initial stages of alumina formation.** 7th Conference on Clean Steel, Budapeste, 2007.

TIEKINK W.; BOOM R.; OVERBOSCH A.; KOOLER R.; SRIDHAR S.; **Some aspects of alumina created by deoxidation and reoxidation in steel.** Ironmaking and Steelmaking, v.37, n.7, p.488-495, 2010.

TROJAN P.K.; **ASM Metals handbook**. Vol.1, Properties and Selection: irons, steels, and high performance, 9<sup>a</sup> ed., 1992.

TROJAN P.K.; **ASM Metals handbook**. Vol.15, Casting, 9<sup>a</sup> ed., 1992.

TSUNEKAGE N.; HASHIMOTO K.; FUJIMATSO T.; HIRAOKA K.; **Initiation behavior of Crack Originated from Non-metallic Inclusion in Rolling Contact Fatigue**. JAI-ASTM. v.7, n.2, p.97-109, 2013.

TURKDOGAN E.T.; **Fundamentals of steelmaking**. The institute of Materials, Londres, 1996.

VALDEZ M.; SHANNON G.S.; SRIDHAR S.; **The Ability of slags to absorb solid oxide inclusions**. ISIJ International, v.46, n.3, p.450-457, 2006.

WAKOH M.; SANO N.; **Behavior of alumina inclusions just after deoxidation**. ISIJ International, v.47, n.5, p.627-632, 2007.

Website: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.asp>, junho de 2013.

Website: <http://www.aspexcorp.com/>, junho de 2013.

WINKLER W, ANGELI J, MAYR M. **Automated SEM-EDX cleanliness analysis and its application in metallurgy**. BHM 2007, 152: 4-8

WÜNNENBERG K. **IISI study on clean steel**. Le Revue de Métallurgie-CIT 2005, October; 687-692.

YANG S.; LI J.; ZHANG L.; PEASLEE K.O.; **Clean steel technologies for the production of 316L stainless steel ultrafine wires**. AISTech, Indianapolis, p.47-55, 2012.

YOON B.H.; HEO K.H.; KIM J.S.; SOHN H.S.; **Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition**. Ironmaking and Steelmaking, v.29, n.3, p.215-218, 2002.

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.

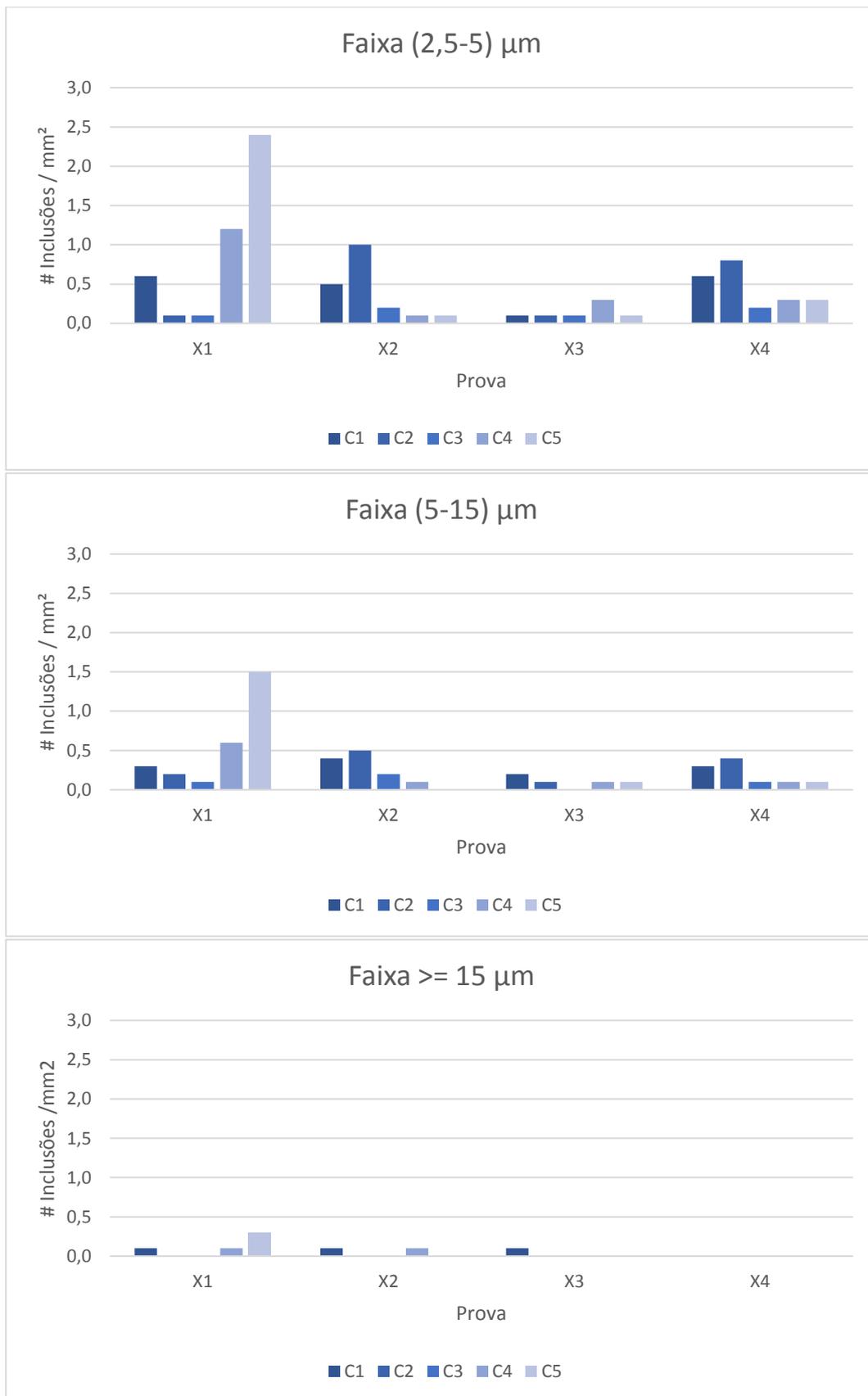
ZHANG, L.; THOMAS, B.G.; Alumina inclusion behavior during steel deoxidation. 7th European Electric Steelmaking Conference, Venice, 2002.

ZHANG, L.; THOMAS, B.G.; WANG X.; CAI K.; **Evaluation and control of steel cleanliness- review**. 85<sup>th</sup> Steelmaking Conference Proceedings, p.431-452, 2002.

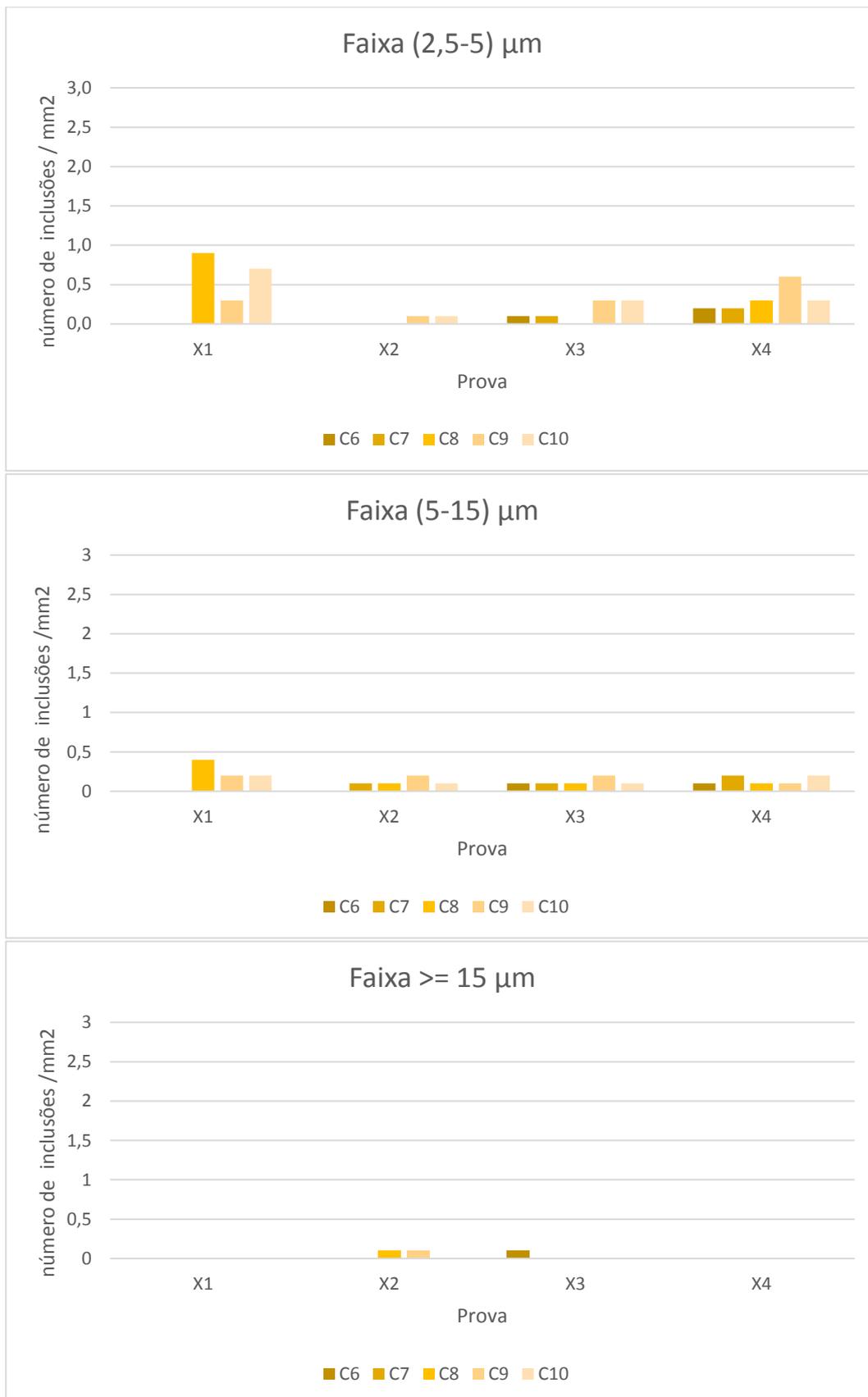
ZHANG, L.; THOMAS, B.G., **State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness**. ISIJ International, v.43, n.3, p.271-291, 2003.

ZINNGREBE E.; VAN HOEK C.; VISSER H.; WESTNDORP A.; JUNG I.H.; **Inclusion population evolution in Ti-alloyed Al-killed steel during secondary steelmaking process**. ISIJ International, v.52, n.1, p.52-61, 2012.

# **ANEXO I**

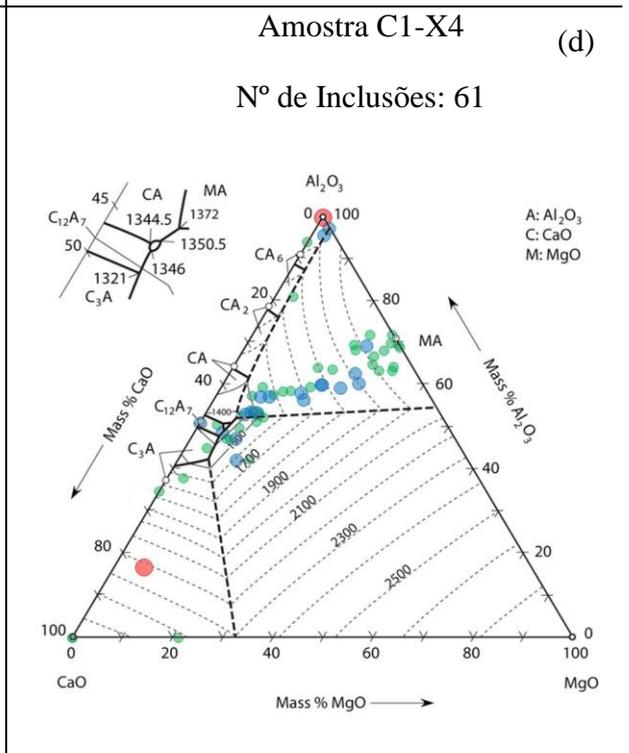
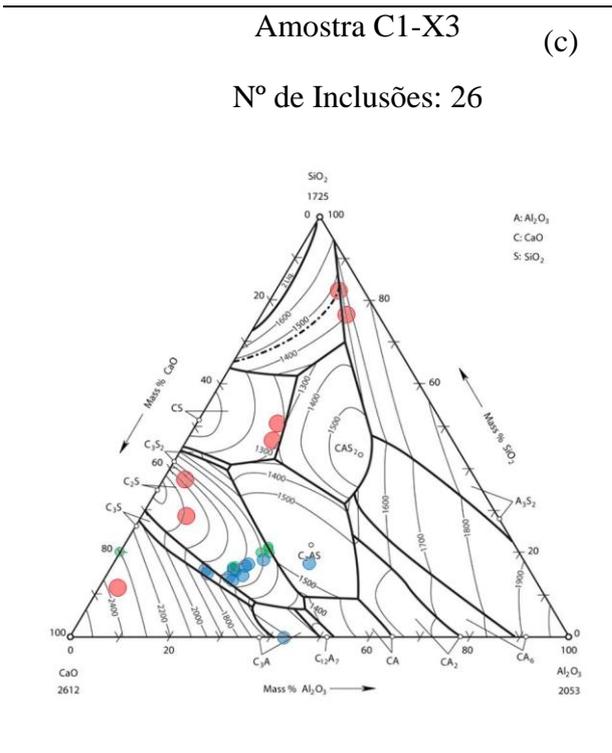
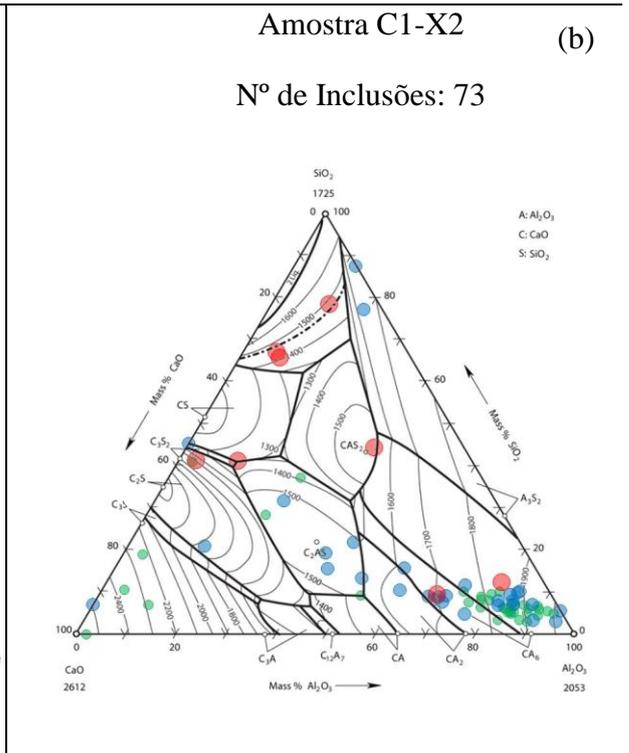
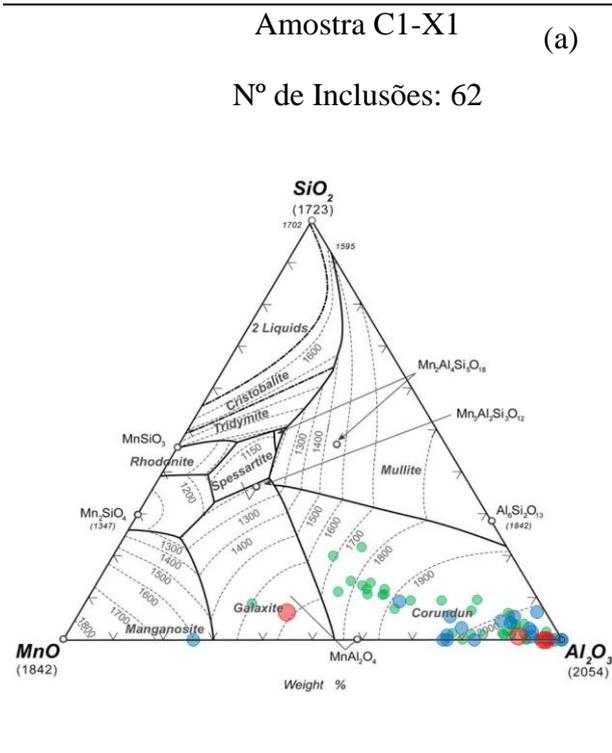


i) Densidade de Inclusões por faixas de tamanho no sequencial de C1 a C5.



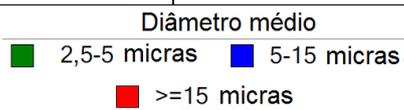
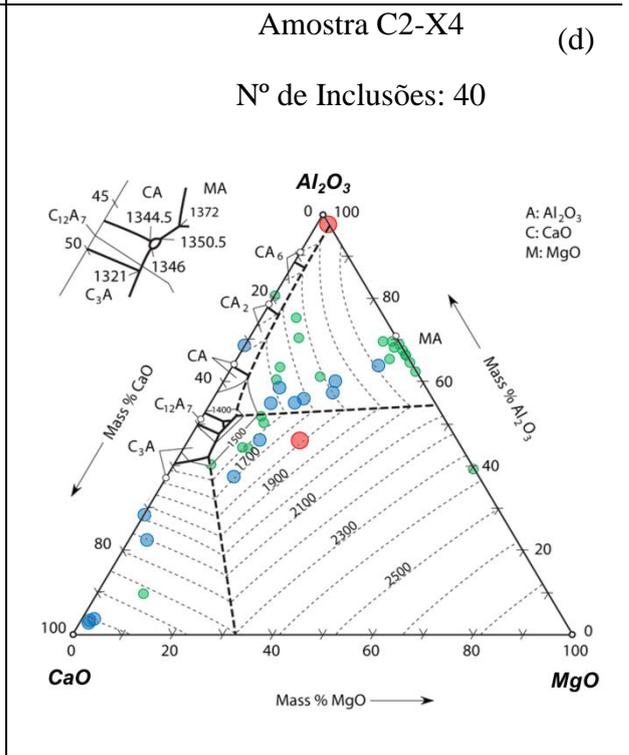
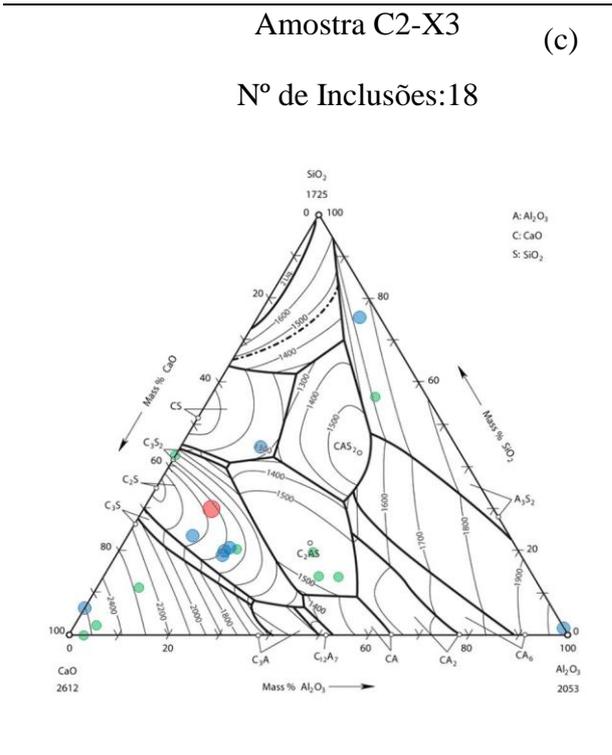
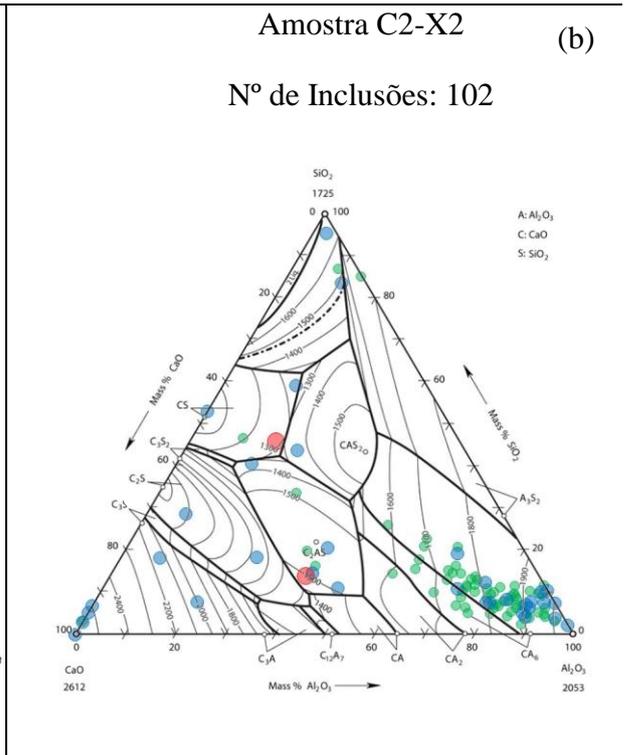
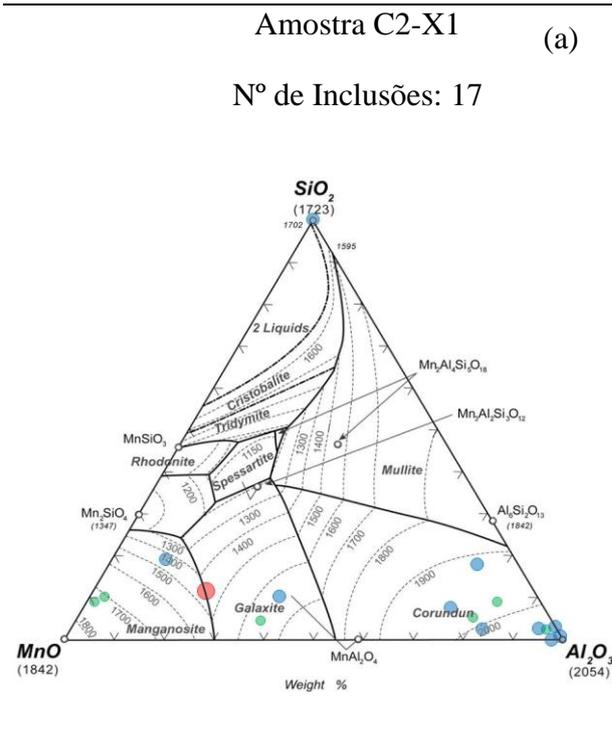
ii) Densidade de Inclusões por faixas de tamanho no sequencial de C6 a C10.

## **ANEXO II**



Diâmetro médio  
■ 2,5-5 micras    ■ 5-15 micras  
■ >=15 micras

Evolução da composição química das inclusões da corrida C1.

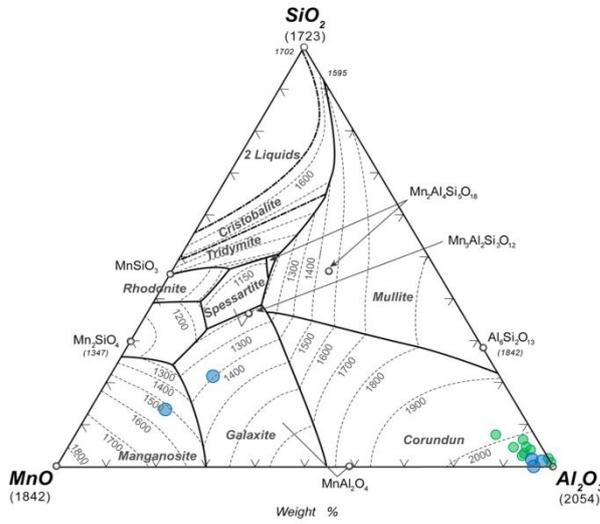


Evolução da composição química das inclusões da corrida C2.

Amostra C3-X1

(a)

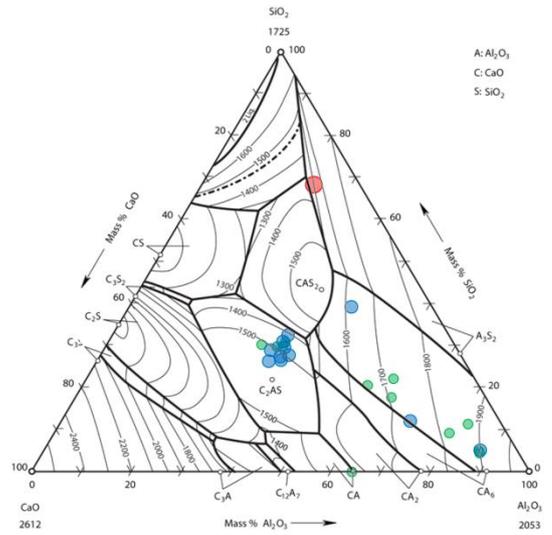
Nº de Inclusões: 14



Amostra C3-X2

(b)

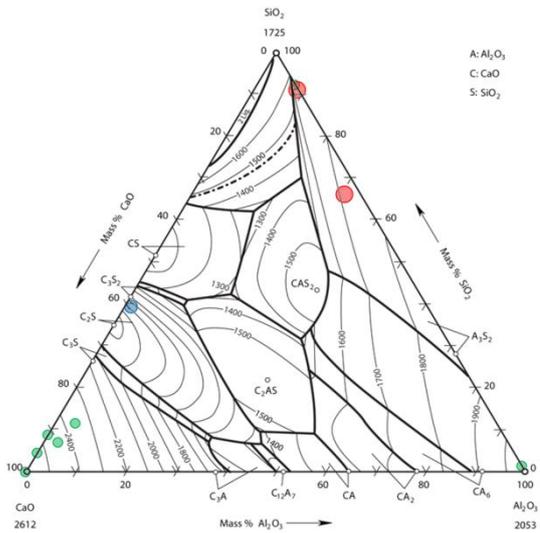
Nº de Inclusões: 24



Amostra C3-X3

(c)

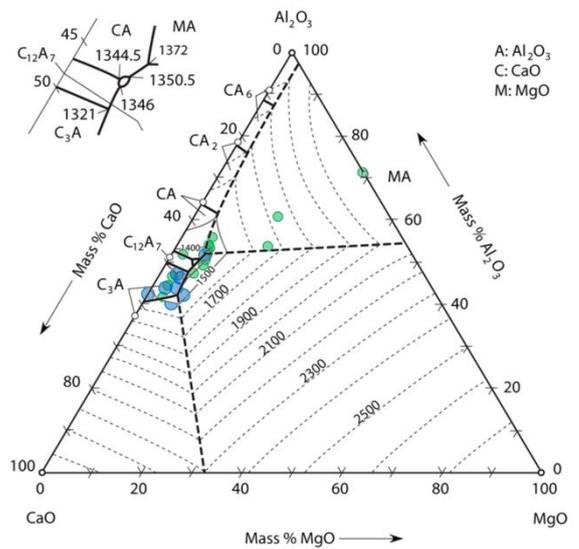
Nº de Inclusões: 10



Amostra C3-X4

(d)

Nº de Inclusões: 22



Diâmetro médio

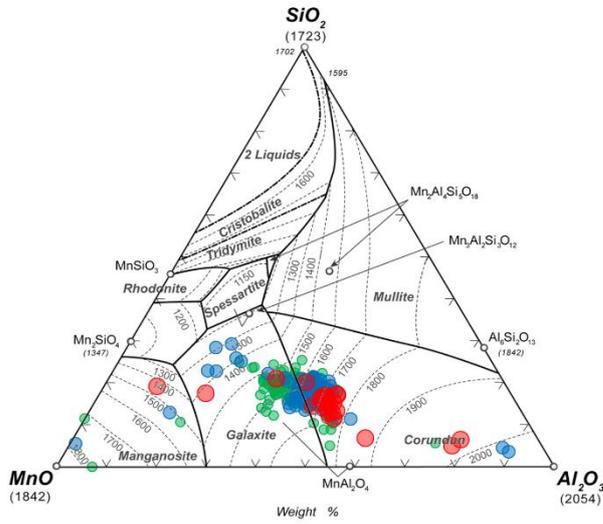
- 2,5-5 micras
- 5-15 micras
- >=15 micras

Evolução da composição química das inclusões da corrida C3.

Amostra C5-X1

(a)

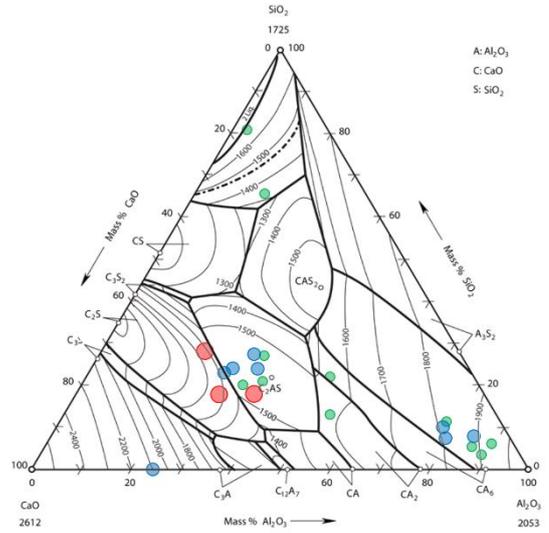
Nº de Inclusões: 280



Amostra C5-X2

(b)

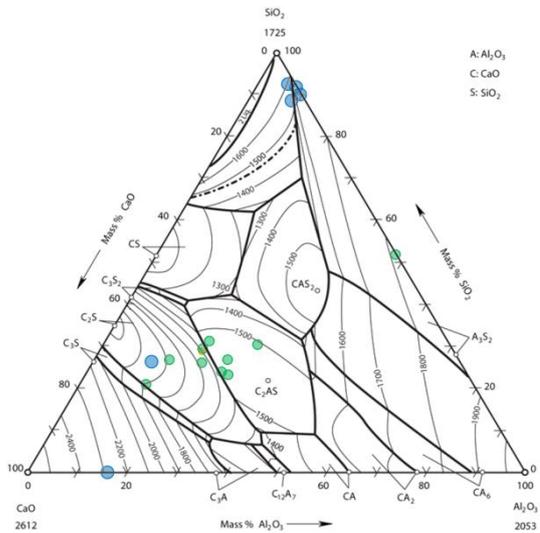
Nº de Inclusões: 11



Amostra C5-X3

(c)

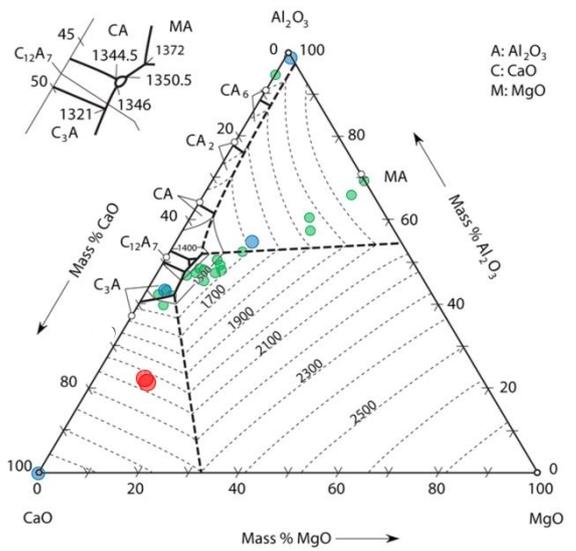
Nº de Inclusões: 16



Amostra C5-X4

(d)

Nº de Inclusões: 25



Diâmetro médio

- 2,5-5 micras
- 5-15 micras
- >=15 micras

Evolução da composição química das inclusões da corrida C5.

Amostra C6-X1

(a)

Nº de Inclusões: -

Amostra não retirada

Amostra C6-X2

(b)

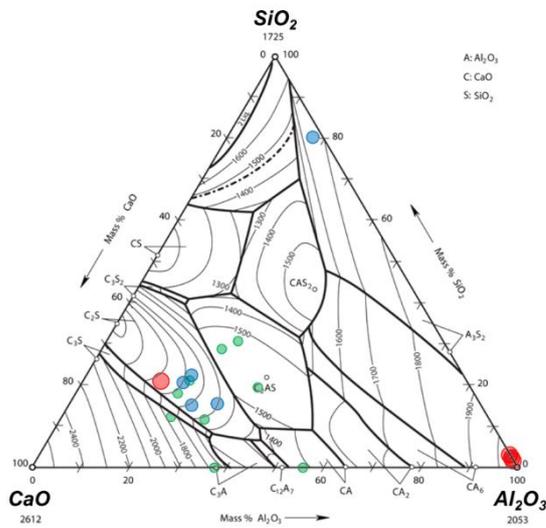
Nº de Inclusões: -

Amostra não retirada

Amostra C6-X3

(c)

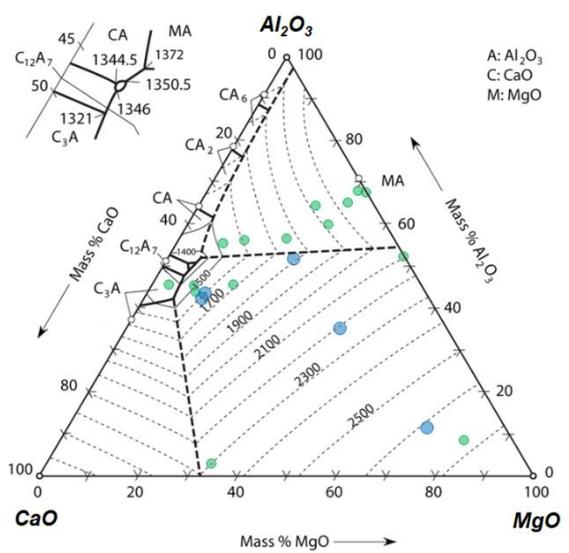
Nº de Inclusões: 19



Amostra C6-X4

(d)

Nº de Inclusões: 22



Diâmetro médio

■ 2,5-5 micras ■ 5-15 micras

■ >=15 micras

Evolução da composição química das inclusões da corrida C6.

Amostra C7-X1

(a)

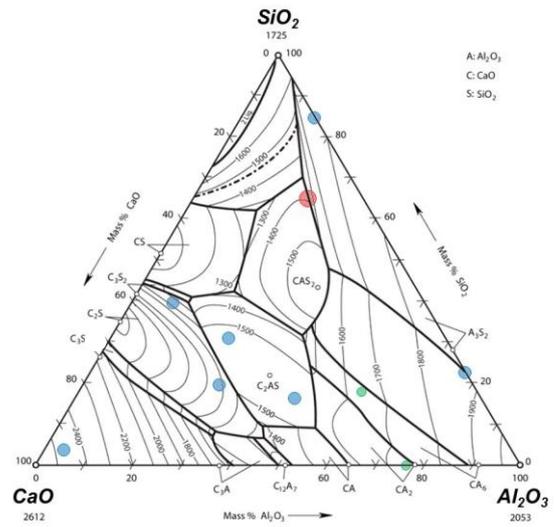
Nº de Inclusões: -

Amostra não retirada

Amostra C7-X2

(b)

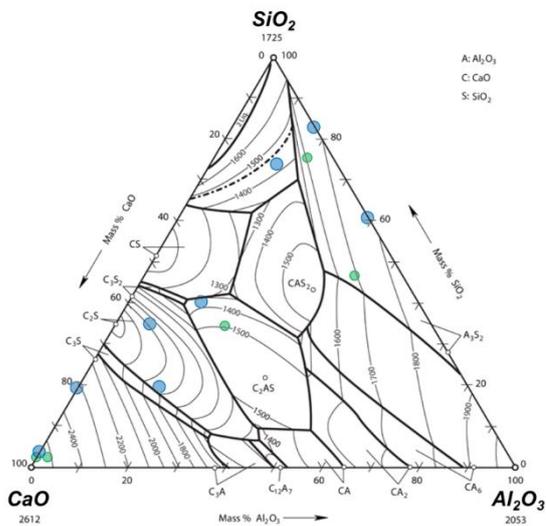
Nº de Inclusões: 20



Amostra C7-X3

(c)

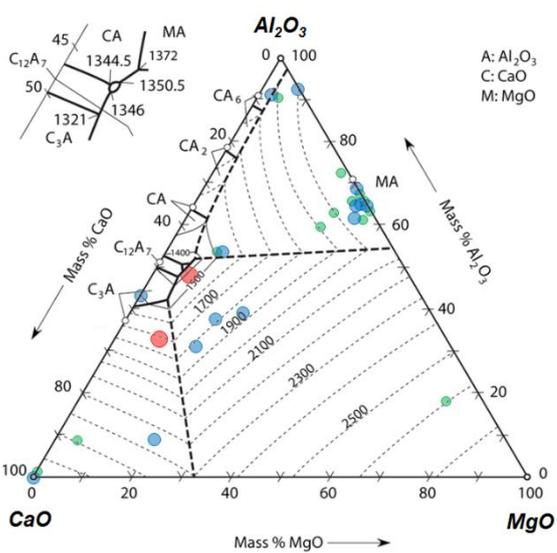
Nº de Inclusões: 18



Amostra C7-X4

(d)

Nº de Inclusões: 25



Diâmetro médio

■ 2,5-5 micras ■ 5-15 micras

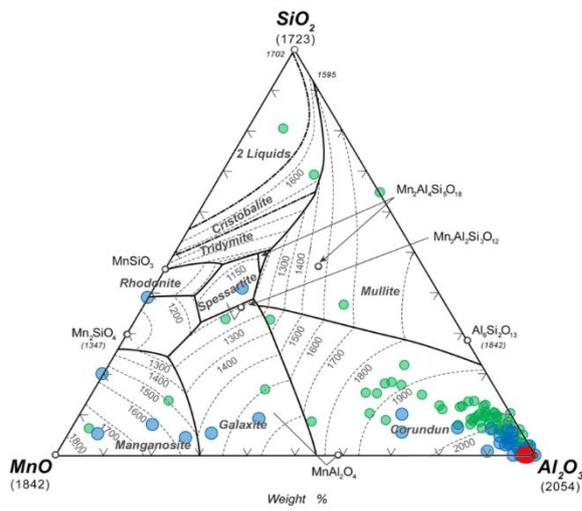
■ >=15 micras

Evolução da composição química das inclusões da corrida C7.

Amostra C8-X1

(a)

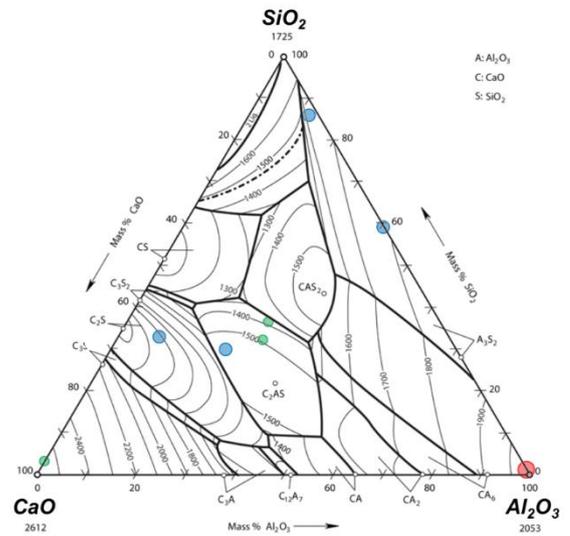
Nº de Inclusões: 67



Amostra C8-X2

(b)

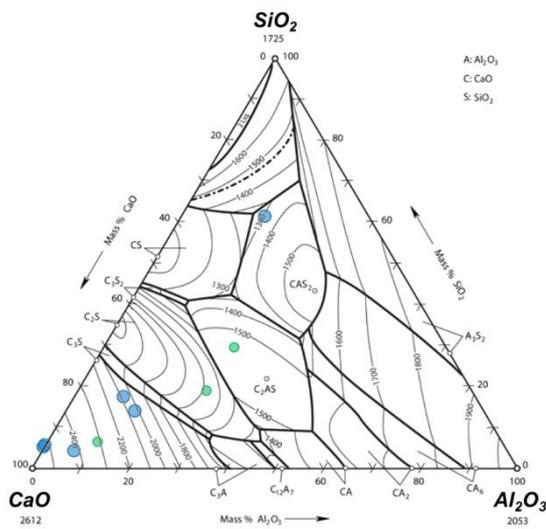
Nº de Inclusões: 9



Amostra C8-X3

(c)

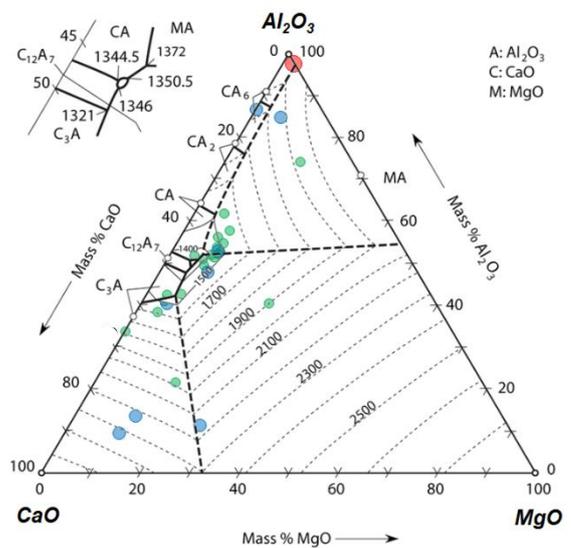
Nº de Inclusões: 8



Amostra C8-X4

(d)

Nº de Inclusões: 27



Diâmetro médio

■ 2,5-5 micras ■ 5-15 micras

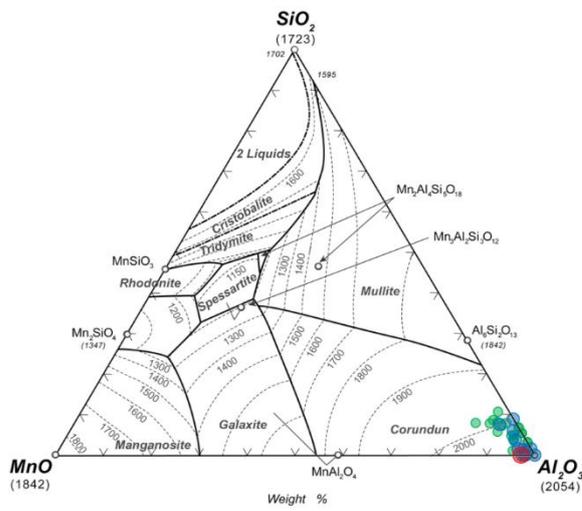
■ >=15 micras

Evolução da composição química das inclusões da corrida C8.

Amostra C9-X1

(a)

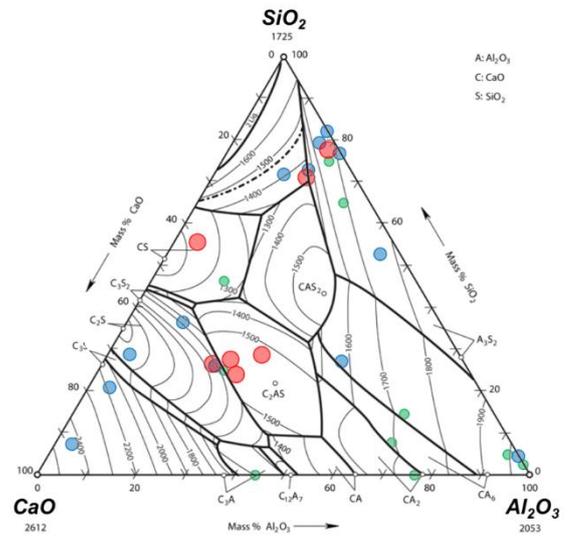
Nº de Inclusões: 37



Amostra C9-X2

(b)

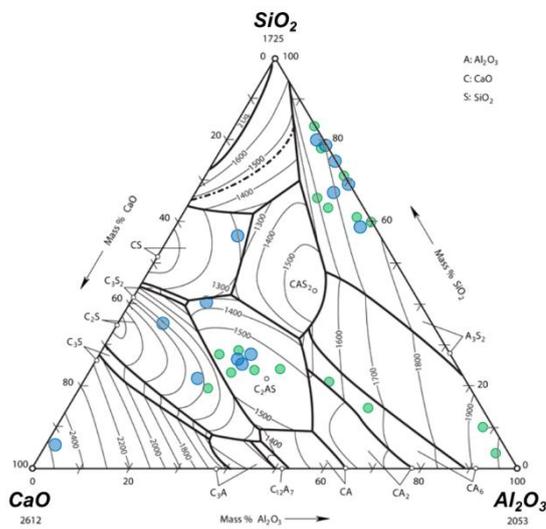
Nº de Inclusões: 45



Amostra C9-X3

(c)

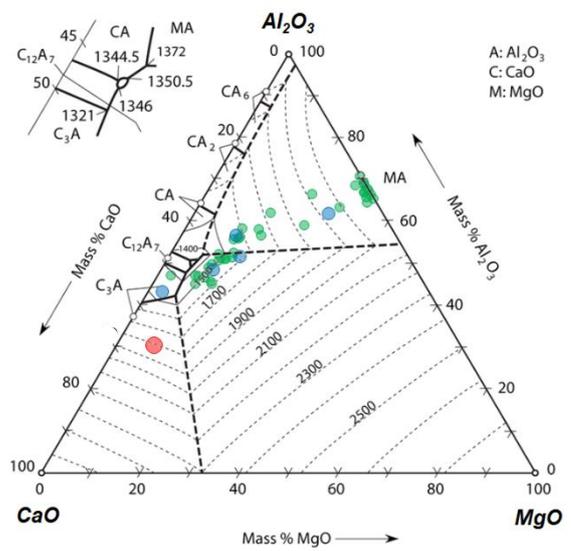
Nº de Inclusões: 39



Amostra C9-X4

(d)

Nº de Inclusões: 29



Diâmetro médio

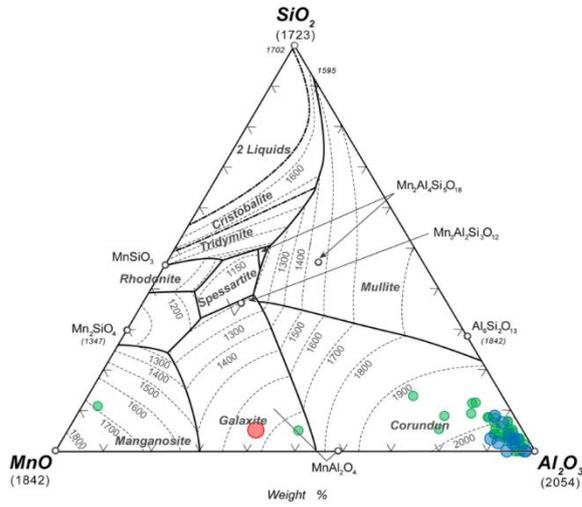
■ 2,5-5 micras ■ 5-15 micras

■ ≥15 micras

Evolução da composição química das inclusões da corrida C9.

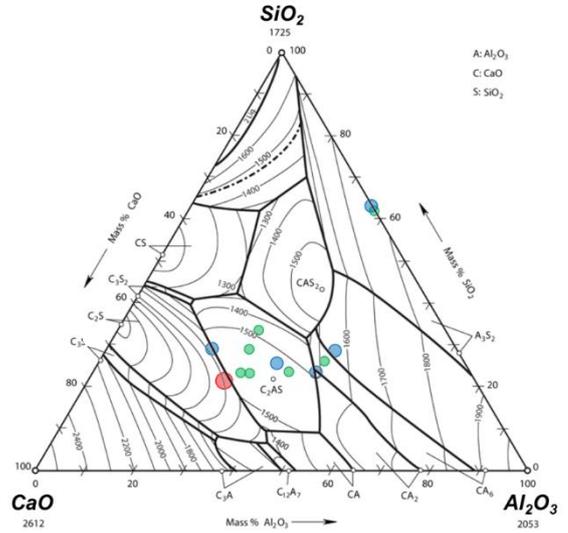
Amostra C10-X1 (a)

Nº de Inclusões: 48



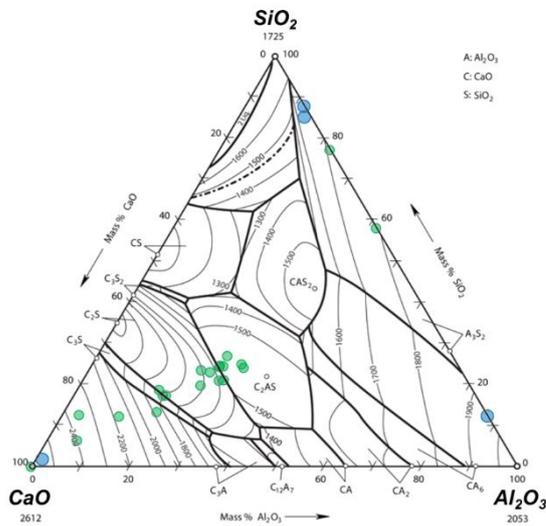
Amostra C10-X2 (b)

Nº de Inclusões: 18



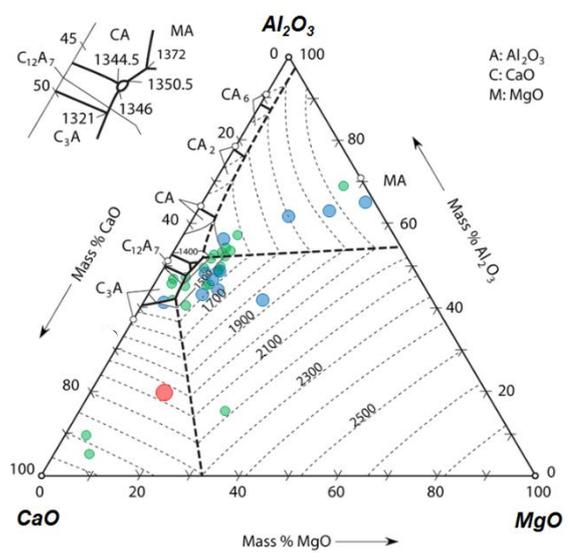
Amostra C10-X3 (c)

Nº de Inclusões: 23



Amostra C10-X4 (d)

Nº de Inclusões: 25



Diâmetro médio

■ 2,5-5 micras ■ 5-15 micras

■ >=15 micras

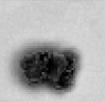
Evolução da composição química das inclusões da corrida C10.

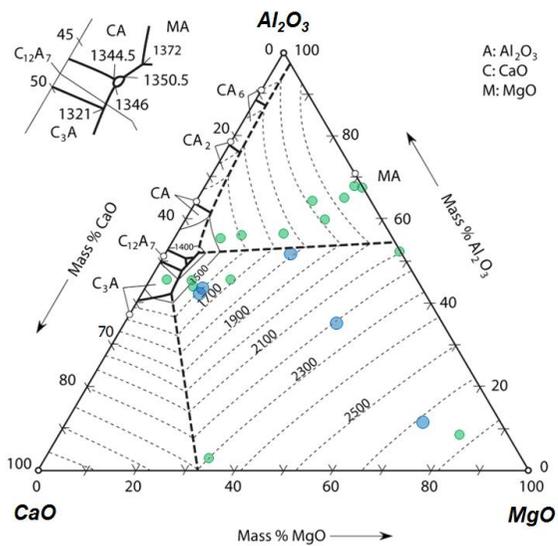
## **ANEXO III**

i) Composição química das inclusões maiores que 15µm na prova X4 no sequencial C1 a C5.

Corrida	PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Imagem	MgO esc.	Al2O3 esc.	SiO2 esc.	CaO esc.	MnO esc.
C1	1	3,805	11,038	9,001	6,300	50,878	18,978	18,700		9,240	18,230	16,830	52,020	0,220
	2	0,000	42,915	41,176	0,000	0,000	15,909	62,500		9,240	18,230	16,830	52,020	0,220
C2	3	2,239	93,667	2,187	1,075	0,000	0,832	29,920		10,770	23,400	13,560	49,100	0,090
	4	3,207	6,664	16,495	0,000	4,490	69,144	23,890		10,770	23,400	13,560	49,100	0,090
C3	5	36,972	2,776	0,000	0,000	60,252	0,000	29,600		9,870	24,950	14,040	48,860	0,090
C4	6	6,161	13,848	37,461	0,000	41,317	1,213	40,990		13,130	19,470	16,840	47,250	0,110
	7	7,079	13,954	35,617	0,000	43,350	0,000	40,190	<b>Não Há</b>	13,130	19,470	16,840	47,250	0,110

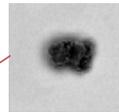
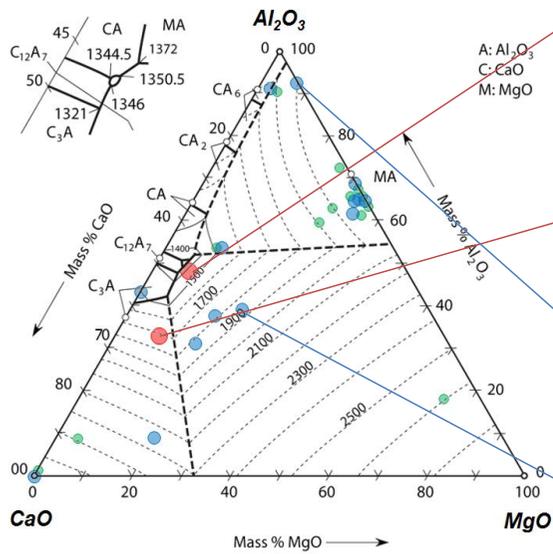
ii) Composição química das inclusões maiores que 15µm na prova X4 no sequencial C6 a C10.

Corrida	PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Imagem	MgO esc.	Al2O3 esc.	SiO2 esc.	CaO esc.	MnO esc.
C7	19	3,497	12,704	44,428	13,267	22,202	3,903	40,700		9,480	22,780	14,980	50,110	0,090
	20	6,221	40,145	14,837	2,047	36,750	0,000	17,090		9,480	22,780	14,980	50,110	0,090
C8	122	2,230	95,935	1,835	0,000	0,000	0,000	39,760		11,070	17,960	16,400	52,090	0,080
C9	145	5,902	24,128	19,242	2,213	48,515	0,000	22,490		11,220	17,030	16,100	52,570	0,080
C10	93	6,801	9,109	46,766	1,731	29,688	5,906	22,250		10,070	19,770	17,570	49,990	0,090

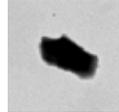


	PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
	21	*	*	*	*	*	*	*			
	PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
	97	0	1,835045	89,38618	0	0	8,778778	30,42	Si		
	PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
	100	0	1,970654	88,71863	0	1,229981	8,080733	24,08	Si		
	PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
	115	0	1,166788	96,72954	0,570195	0	1,533479	17,11	Si		

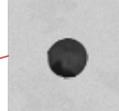
iii) Composição química das inclusões encontradas na prova X4 em C6.



PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
17	3,496626	12,70441	44,42771	13,26661	22,20152	3,903132	40,7	CaS-oxide		
norm.	9,11	33,08			57,81					



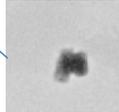
PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
19	0	15,14431	20,30425	23,17809	18,97979	22,39356	40,7	Salts		



PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
20	6,221378	40,14461	14,8367	2,047034	36,75028	0	17,09	Al-Mg-Ca		
norm.	7,49	48,3			44,22					



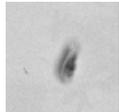
PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
21	1,87441	96,40419	1,721397	0	0	0	44,32	Alumina		



PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
23	1,619915	20,95089	77,42919	0	0	0	12,87	oxides		
norm.	7,18	92,82			0					

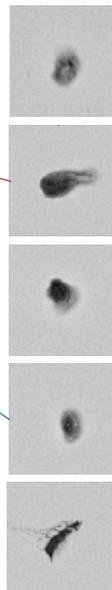
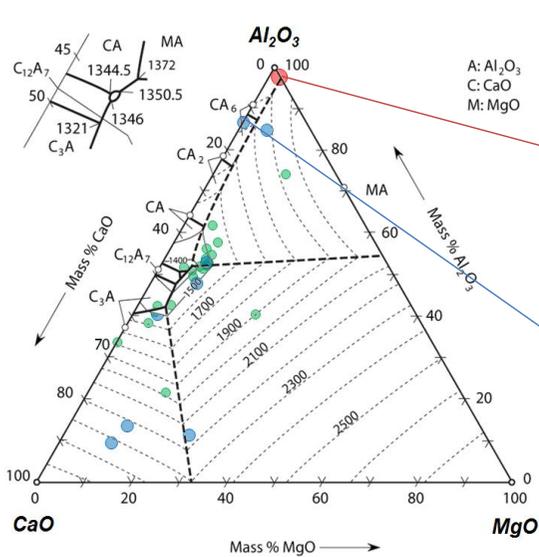


PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
27	8,402314	17,8758	23,69073	0	20,80236	29,22879	13,12	oxides		
norm.	17,85	37,97			44,18					



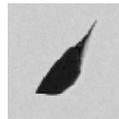
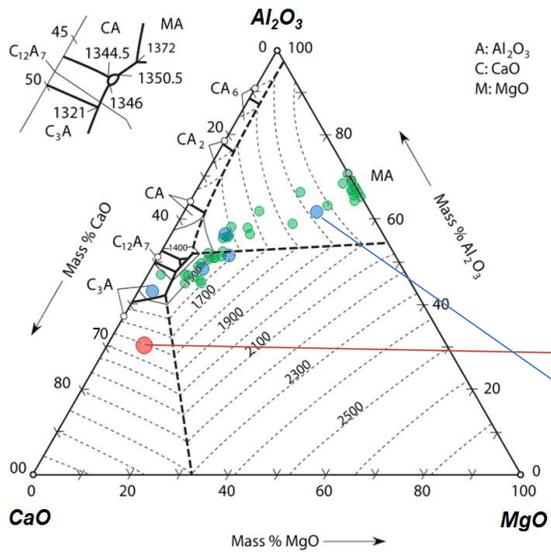
PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
57	1,585411	95,13052	3,284065	0	0	0	10,74	Alumina		

iv) Composição química das inclusões encontradas na prova X4 em C7.

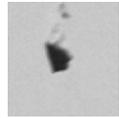


PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
10 *	*	*	*	*	*	*	*			
122	2,229943	95,93513	1,834925	0	0	0	39,76	Al-Mg		
norm.	2,27	97,73			0					
373	0	3,608971	94,90172	0,734858	0,754455	0	12,62	Si		
422	0	19,28971	76,73	0	2,895611	1,084679	11,18	Oxides		
norm.	0	86,95			13,05					
457	0	1,343303	96,5146	0	0	2,142101	12,26	Si		

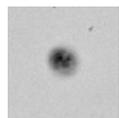
v) Composição química das inclusões encontradas na prova X4 em C8.



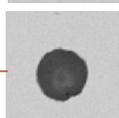
PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
18	1,090588	96,92298	1,986428	0	0	0	17,3	Alumina		



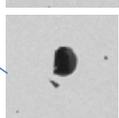
PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
89 *	*	*	*	*	*	*	*			



PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
107	2,142836	11,7958	75,69895	1,530597	5,828513	3,003309	12,66	Si misc		

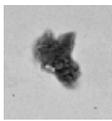
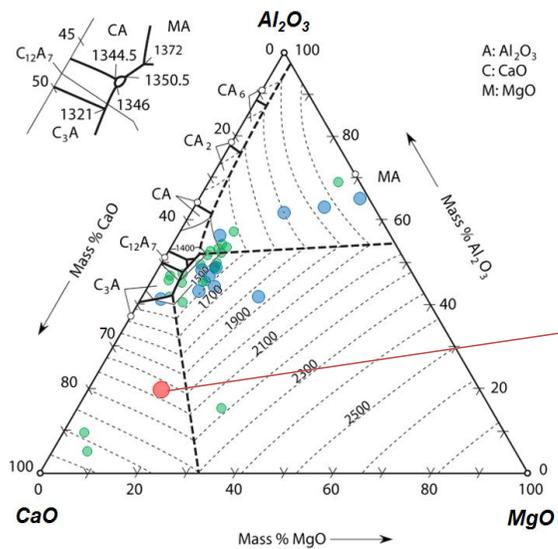


PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
145	5,902038	24,12809	19,24185	2,213264	48,51475	0	22,49	oxides		
norm.	7,51	30,72			61,77					

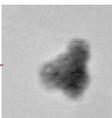


PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
147	25,41864	58,26538	5,65162	0,630688	10,03367	0	11,83	Al-Mg-Ca		
norm.	27,12	62,17			10,71					

vi) Composição química das inclusões encontradas na prova X4 em C9.

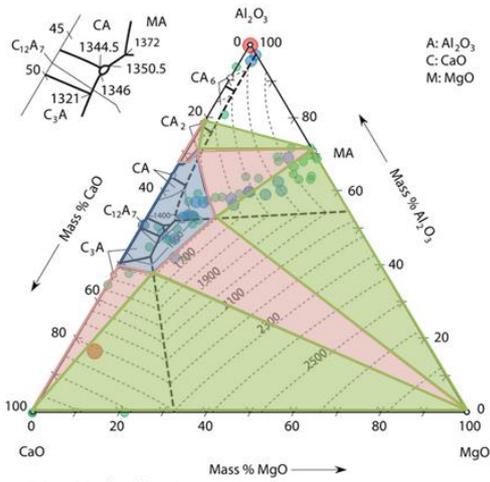


PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
76	1,59946	95,47	1,485213	0	0	1,44533	28,29	Alumina		

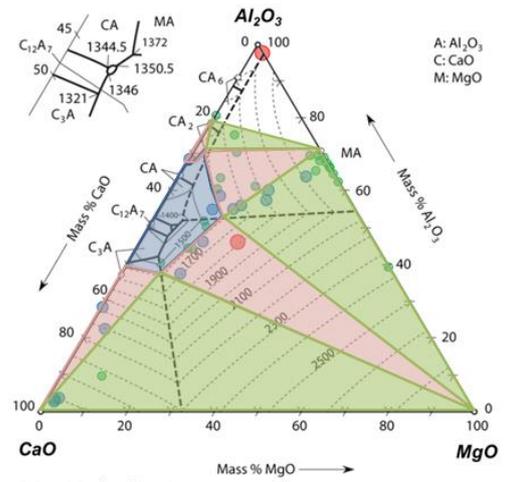


PART#	MgO inc.	Al2O3 inc.	SiO2 inc.	S inc.	CaO inc.	MnO inc.	Dmédio	Alkilled	MONROE	MEV
93	6,800664	9,108768	46,7656	1,731078	29,68799	5,905899	22,25	oxides		
norm.	14,91	19,98			65,63					

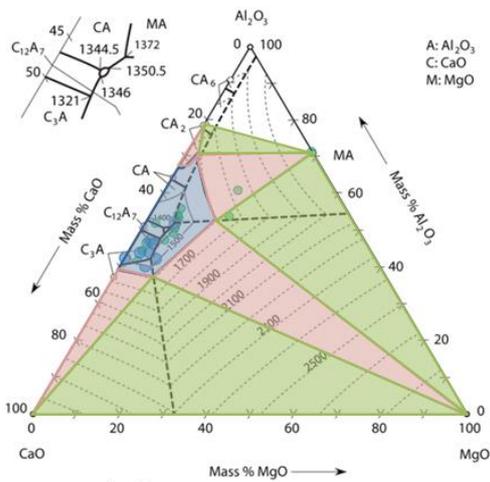
vii) Composição química das inclusões encontradas na prova X4 em C10.



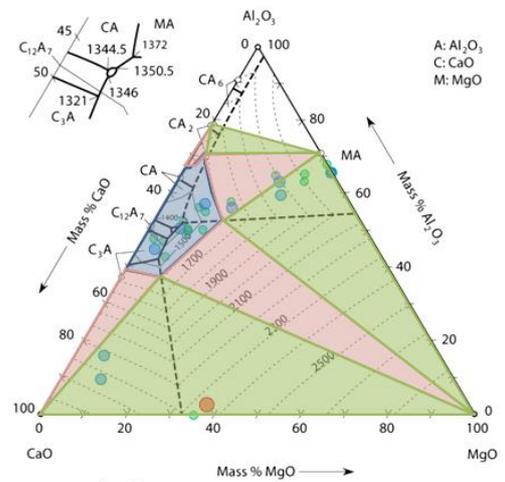
C1: 61 inclusões



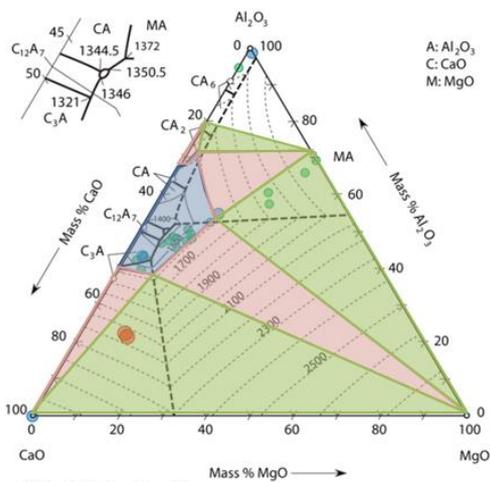
C2: 40 inclusões



C3: 22 inclusões



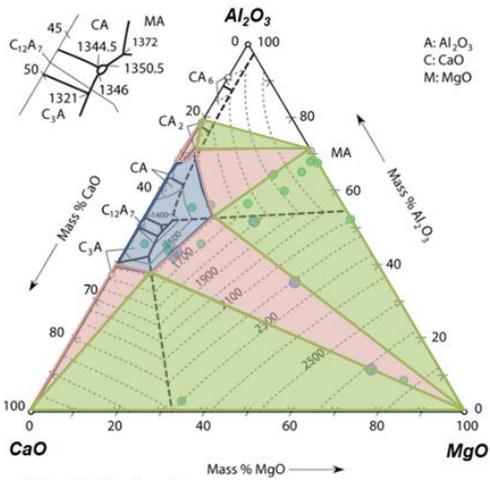
C4: 27 inclusões



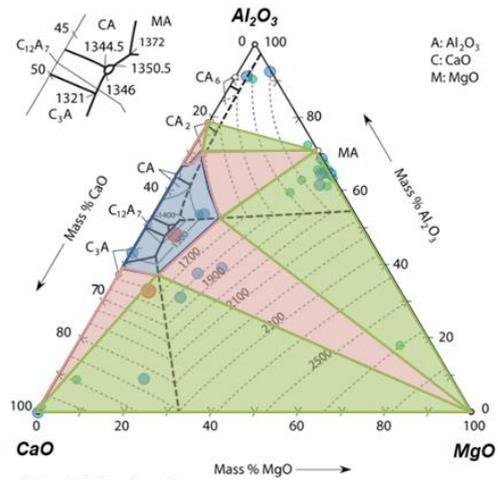
C5: 25 inclusões

- Tamanho das partículas:**
- 2,5 – 5  $\mu\text{m}$
  - 5 – 15  $\mu\text{m}$
  - $\geq 15 \mu\text{m}$
- Campos de fases:**
- Campos totalmente líquidos a 1600°C
  - Equilíbrio entre 1 sólido e a fase líquida
  - Equilíbrio entre 2 sólidos e a fase líquida

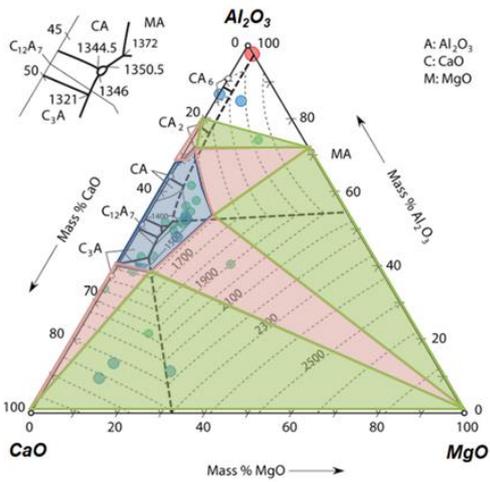
viii) Corte isotérmico e representação dos campos de fases formadas a 1600°C na prova X4 para sequencial de C1 a C5.



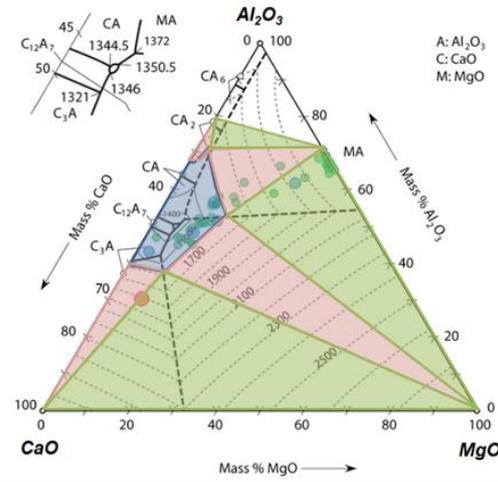
C6: 22 inclusões



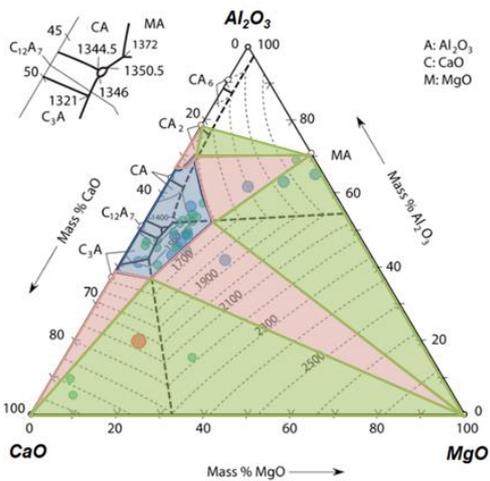
C7: 25 inclusões



C8: 27 inclusões



C9: 29 inclusões



C10: 25 inclusões

**Tamanho das partículas:**

- 2,5 – 5 μm
- 5 – 15 μm
- ≥15 μm

**Campos de fases:**

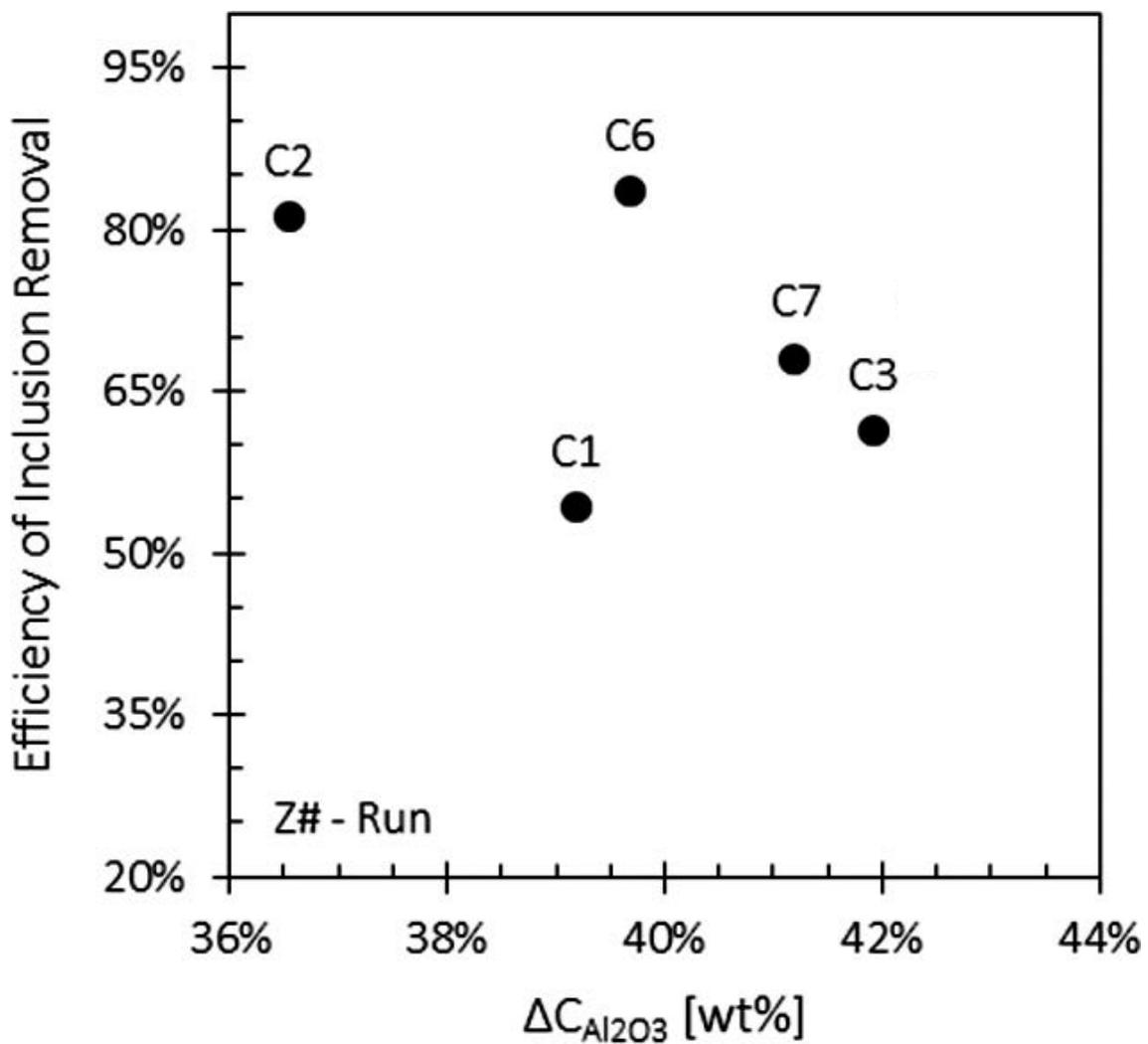
- Campos totalmente líquidos a 1600°C
- Equilíbrio entre 1 sólido e a fase líquida
- Equilíbrio entre 2 sólidos e a fase líquida

ix) Corte isotérmico e representação dos campos de fases formadas a 1600°C na prova X4 para sequencial de C6 a C10.

## **ANEXO IV**

i) Cálculo simulado de  $\Delta C$  de  $Al_2O_3$  (Fonte: REIS, 2014. Adaptado)

Corrida	$Al_2O_3$ -sat (%)	$Al_2O_3$ -esc (%)	$\Delta C$ $Al_2O_3$
C1	61,5	22,4	39,2
C2	63,0	26,5	36,5
C3	60,0	18,1	41,9
C6	61,4	21,7	39,7
C7	60,3	19,1	41,2



i) Eficiência na Remoção de inclusões referente ao  $\Delta C$  de  $Al_2O_3$  (Fonte: REIS, 2014. Adaptado)

