LUÍS AUGUSTO BATISTA DE MORAES

CARACTERIZAÇÃO DE MACRO E MICRO-INCLUSÕES EM AÇOS
ACALMADOS AO ALUMÍNIO PRODUZIDOS POR LINGOTAMENTO
CONTÍNUO

São Paulo
2009

LUÍS AUGUSTO BATISTA DE MORAES

CARACTERIZAÇÃO DE MACRO E MICRO-INCLUSÕES EM AÇOS
ACALMADOS AO ALUMÍNIO PRODUZIDOS POR LINGOTAMENTO
CONTÍNUO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de setembro de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Moraes, Luis Augusto Batista de
Caracterização de macro e micro-inclusões em aços acalmados ao alumínio produzidos por lingotamento contínuo / L.A.B. de Moraes. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.
180 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço (Refino) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
II.t.

Agradecimentos

A Deus, por todas as oportunidades concedidas.

Aos meus pais, pelo incentivo em todos os momentos da minha vida, sendo eles fáceis ou difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela oportunidade oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Camargo de Oliveira Pinto por aceitar o convite para avaliação deste trabalho, e pela disponibilidade e interesse para melhorar o conteúdo do mesmo.

Ao professor Dr. José Deodoro Trani Capocchi, que da mesma forma cedeu seu precioso tempo para participar na avaliação deste trabalho, e pelos conselhos de grande relevância.

Ao professor Dr. Cláudio Batista Vieira pelas contribuições para a edição revisada.

Aos colegas de laboratório, Vivian, Victor, Eduardo, Joner, Viviane, Girley, Dani, Flávia, e Isabela, pelo companheirismo, tempo e apoio dedicados dentro e fora do ambiente de trabalho.

A USP e seus funcionários, que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES, pela bolsa de estudos.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas 10 corridas em duas usinas siderúrgicas semi-integradas, de aço baixa liga para uso em construção mecânica. Em cada uma das corridas foram retiradas 9 amostras, cada uma ao final de uma etapa do processo de produção: após a remoção de escória na panela, antes da desgaseificação a vácuo, após a desgaseificação a vácuo, após a adição de arame de Al, após a adição de arame de CaSi, após a adição de arame de S, após o fim da turbulência no distribuidor no lingotamento contínuo, 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor no lingotamento contínuo, e 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor no lingotamento contínuo. As amostras foram preparadas metalograficamente e analisadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectrometria de dispersão de energia (EDS), a fim de se identificar as inclusões presentes no aço em cada etapa do processo. Com isto pode-se fazer a caracterização das inclusões encontradas em cada etapa do processo e a sua classificação segundo a composição química e morfologia. Através da comparação da composição química das inclusões encontradas ao final do refino e no lingotamento contínuo foi possível verificar uma tendência de formação de inclusões de espinélio, e através da composição química das inclusões encontradas no lingotamento contínuo foi possível identificar em quais das corridas estudadas houve a presença de inclusões de aluminatos de cálcio formados no estado líquido.

Palavras-chaves: Aço (refino). Inclusões não-metálicas. Caracterização.

Abstract

In the present work it was studied 10 heats in two steelworks, of low alloyed steel for use in mechanical construction. From each heat were taken 9 samples, each one of them at end of one production stage: after deslagging in the ladle; before vacuum degassing; after vacuum degassing; after Al wire addition; after CaSi wire addition; after S wire addition; after the end of tundish turbulence at continuously casting; 30 minutes after the end of tundish turbulence at continuously casting; and 60 minutes after the end of tundish turbulence at continuously casting. Samples were metallographic prepared and analyzed by scanning electronic microscopic (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), in order to identify the inclusions present in steel in each process stage. This allowed the founded inclusions in each process stage to be characterized and classified according to chemical composition and morphology. By comparing founded inclusions chemical composition at end of refining and continuous casting was possible to observe a tendency of formation of spinel inclusions, and by founded inclusions chemical composition in continuous casting was possible to identify in which studied heats there were presence calcium aluminates inclusions formed in the liquid state.

Key-words: Steel (Refining). Non-metallic inclusions. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo de produção do aço.	4
Figura 2: Corte transversal de um forno elétrico a arco (FEA).	6
Figura 3: Foto de um FEA em operação.	6
Figura 4: Esquema de um forno panela (FP).	8
Figura 5: Foto de um forno panela (FP) em operação.	9
Figura 6: Esquema e foto de um desgaseificador a vácuo do tipo VD.	13
Figura 7: Esquema de uma instalação de injeção de arames do tipo WL.	14
Figura 8: Esquema de uma instalação de lingotamento contínuo.	15
Figura 9: Imagens ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) de inclusões de alumina.	20
Figura 10: Diagrama de fases do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$	21
Figura 11: Diagrama de fases do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$	25
Figura 12: Diagrama de fases do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	26
Figura 13: Comportamento das inclusões após conformação mecânica do aço.	31
Figura 14: Mecanismo da formação da camada de escória aderida a parede da panela.	33
Figura 15: Mecanismo de reação entre o aço líquido desoxidado com Al e os refratários de MgO-C durante o refino na panela.	35
Figura 16: Fenômenos que influenciam a formação de inclusões no distribuidor.	36
Figura 17: Diagrama de fases do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	38
Figura 18: Mecanismo da modificação de inclusões de alumina pela adição de Ca.	41
Figura 19: Fluxograma simplificado da produção dos aços estudados.	46
Figura 20: Fluxograma simplificado da seqüência de adições no refino secundário dos aços estudados.	47
Figura 21: Momento da retirada das amostras nos diferentes estágios do processo.	48
Figura 22: Foto de uma amostra de metal retirada durante o processo.	51
Figura 23: Fluxograma simplificado das etapas de caracterização de inclusões.	58
Figura 24: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de Al - corrida P7.	60

Figura 25: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.....	60
Figura 26: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de S - corrida P3.	61
Figura 27: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P6. .	61
Figura 28: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com MnO, SiO_2 , TiO_2 e CaO em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo - corrida M2.	63
Figura 29: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com (Mn,Fe)S, e com MnO, SiO_2 e TiO_2 em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo - corrida M1.....	64
Figura 30: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ em amostra retirada após o vácuo - corrida P5.....	64
Figura 31: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ em amostra retirada após a adição de Al - corrida P4.	65
Figura 32: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com (Mn,Fe)S em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.	65
Figura 33: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P3.....	66
Figura 34: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com CaO em solução sólida em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.	67
Figura 35: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Ca-Al-Silicato em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M3.....	69
Figura 36: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Mn-Silicato em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M1.	71
Figura 37: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Mn-Silicato em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M1.	72

Figura 38: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida P5.....	72
Figura 39: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida P2.....	73
Figura 40: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após o vácuo - corrida M1.....	74
Figura 41: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após o vácuo - corrida P2.....	75
Figura 42: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após o vácuo - corrida M1.	76
Figura 43: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após a adição de Al - corrida P1.	76
Figura 44: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.	77
Figura 45: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P2.	78
Figura 46: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P1.....	78
Figura 47: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P5.	79
Figura 48: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida M1.	80
Figura 49: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de oxissulfeto em amostra retirada após o vácuo - corrida M3.....	81
Figura 50: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão de oxissulfeto em amostra retirada após do vácuo - corrida P3.....	82
Figura 51: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão de oxissulfeto em amostra retirada após a adição de Al - corrida P6.....	83
Figura 52: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M1.....	84

Figura 53: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M3.....	85
Figura 54: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S com CaO em solução sólida, em amostra retirada após a adição de Al - corrida P6.....	85
Figura 55: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S com CaO e TiO ₂ em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo - corrida M2.....	87
Figura 56: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S com TiO ₂ em solução sólida, em amostra retirada após o vácuo - corrida P4.....	88
Figura 57: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada após a adição de S - corrida P3.....	88
Figura 58: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada antes do vácuo - corrida P4.....	89
Figura 59: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-CaS em amostra retirada após a adição de CaSi – corrida M3.	91
Figura 60: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al ₂ O ₃ em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P7.....	93
Figura 61: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al ₂ O ₃ em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P7.	94
Figura 62: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-(Ca,Mn)S em amostra retirada após a adição de S - corrida P1.....	96
Figura 63: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-(Ca,Mn)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P2.	97
Figura 64: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-(Ca,Mn)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P2.	98
Figura 65: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S em amostra retirada antes do vácuo - corrida P6.....	100

Figura 66: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S em amostra retirada após o vácuo - corrida P5.....	101
Figura 67: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida M2. ...	102
Figura 68: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P4.	103
Figura 69: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S em amostra retirada 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P2.	104
Figura 70: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão exógena em amostra retirada após a adição de Al - corrida P3.	106
Figura 71: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão exógena em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P3.....	107
Figura 72: Inclusões que se formam no estado líquido no aço nas temperaturas de aciaria.....	133
Figura 73: Composições das inclusões da corrida M1 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	134
Figura 74: Composições das inclusões da corrida M2 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	136
Figura 75: Composições das inclusões da corrida M3 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	137
Figura 76: Composições das inclusões da corrida P1 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	139
Figura 77: Composições das inclusões da corrida P2 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	140
Figura 78: Composições das inclusões da corrida P3 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	142
Figura 79: Composições das inclusões da corrida P4 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	144
Figura 80: Composições das inclusões da corrida P5 no sistema ternário Al ₂ O ₃ -CaO-MgO.	145

Figura 81: Composições das inclusões da corrida P6 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.	147
Figura 82: Composições das inclusões da corrida P7 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.	148
Figura 83: Composição das inclusões durante o lingotamento contínuo no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação química dos tipos de inclusões presentes em aços.	18
Tabela 2: Propriedades físicas da alumina (Al_2O_3).....	20
Tabela 3: Propriedades físicas dos aluminatos de cálcio.....	22
Tabela 4: Propriedades físicas do espinélio ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$).	24
Tabela 5: Propriedades físicas dos silicatos.....	27
Tabela 6: Composição dos aços estudados.....	44
Tabela 7: Relação das corridas analisadas e os tipos de aços estudados.	45
Tabela 8: Nomenclatura das amostras quanto ao estágio do processo de retirada.	47
Tabela 9: Resumo das operações nas etapas de produção dos aços estudados.....	50
Tabela 10: Classificação de inclusões de acordo com a composição química.	55
Tabela 11: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com MnO , SiO_2 , TiO_2 e CaO em solução sólida.	63
Tabela 12: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com CaO em solução sólida.....	67
Tabela 13: Análise quantitativa de uma inclusão de Mn-Ca-Al-Silicato.....	69
Tabela 14: Análise quantitativa da fase Mn-Silicato com CaO em solução sólida de uma inclusão de $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$	74
Tabela 15: Análise quantitativa de uma inclusão de oxissulfeto.....	81
Tabela 16: Análise quantitativa de uma inclusão de Mn-Silicato- (Mn,S) com CaO em solução sólida.....	86
Tabela 17: Análise quantitativa de uma inclusão de Mn-Al-Silicato- $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$ com CaO e TiO_2 em solução sólida.	87
Tabela 18: Análise quantitativa de uma inclusão de Ca-Al-Silicato- $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$	90
Tabela 19: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-CaS.	92
Tabela 20: Análise quantitativa de uma inclusão de CA- $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	94
Tabela 21: Análise quantitativa de uma inclusão de CA- $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	95
Tabela 22: Análise quantitativa de uma inclusão de CA- $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$	97
Tabela 23: Análise quantitativa de uma inclusão de CA- $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$	98
Tabela 24: Análise quantitativa de uma inclusão de CA- $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$	99
Tabela 25: Análise quantitativa de uma inclusão de CA- $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ - $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$	100

Tabela 26: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$	102
Tabela 27: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$	103
Tabela 28: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$	104
Tabela 29: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$	105
Tabela 30: Tipos de inclusões encontradas na etapa 1.	110
Tabela 31: Adições no forno panela por corrida.	112
Tabela 32: Adições realizadas antes da desgaseificação a vácuo por corrida.	113
Tabela 33: Tipos de inclusões observadas na etapa 2.	114
Tabela 34: Adições realizadas após a desgaseificação a vácuo por corrida.	117
Tabela 35: Tipos de inclusões observados na etapa 3.	119
Tabela 36: Tipos de inclusões observados na etapa 4.	121
Tabela 37: Tipos de inclusões observados na etapa 5.	124
Tabela 38: Tipos de inclusões observados na etapa 6.	126
Tabela 39: Tipos de inclusões observados na etapa 7.	127
Tabela 40: Tipos de inclusões observados na etapa 8.	129
Tabela 41: Tipos de inclusões observados na etapa 9.	131
Tabela 42: Resumo do efeito das composições das inclusões por corrida.	151

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

FEA	Forno Elétrico a Arco
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	Espectrometria por Dispersão de Energia
BOF	<i>"Basic Oxygen Furnace"</i>
FP	Forno Panela
ppm	Partes por milhão
P.F.	Ponto de fusão
RH	<i>"Ruhrstahl und Heraus"</i>
DH	<i>"Dortmund Hördet Huettenunion"</i>
VD	<i>"Vacuum Degassing"</i>
VOD	<i>"Vacuum Oxygen Decarburization"</i>
VAD	<i>"Vacuum Arc Degassing"</i>
WF	<i>"Wire Feeding"</i>
WL	<i>"Wire Lance Feeding"</i>
CA	<i>"Calcium Aluminate"</i>
OS	Oxissulfeto
OCN	Oxycarbonitreto
CN	Carbonitreto
OES-PDA	<i>"Optical Emission Spectrometry with Pulse Discrimination Analysis"</i>
LC	Lingotamento Contínuo

SUMÁRIO

1 OBJETIVOS	1
2 INTRODUÇÃO	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Processo de produção do aço	3
3.1.1 Rotas de produção do aço	3
3.1.2 Etapas da produção do aço	3
3.1.3 Redução do minério	4
3.1.4 Aciaria	5
3.1.4.1 Refino do aço	7
3.4.1.1.1 Desoxidação	9
3.4.1.1.2 Dessulfuração e desfosforação	11
3.4.1.1.3 Adições de elementos de liga	11
3.1.4.2 Desgaseificação	12
3.1.4.3 Adição de elementos de liga	14
3.1.5 Lingotamento contínuo	15
3.2 Inclusões não-metálicas em aços	16
3.2.1 Classificação das inclusões quanto à origem	17
3.2.2 Classificação das inclusões quanto à composição química	17
3.2.2.1 Alumina	19
3.2.2.2 Aluminatos de cálcio	21
3.2.2.3 Espinélios	22
3.2.2.4 Silicatos	24
3.2.2.5 Sulfetos	27
3.2.2.5.1 Sulfeto de manganês (MnS)	27
3.2.2.5.2 Soluções sólidas do tipo (Mn,Me)S	29
3.2.2.5.3 Inclusões de sulfetos com metais de não transição da família 2A ..	30
3.2.3 Classificação do ponto de vista da deformabilidade	30
3.2.4 Origem das inclusões no processo de fabricação do aço	31

3.2.4.1	<i>Reoxidação</i>	32
3.2.4.2	<i>Efeito da vida da panela</i>	32
3.2.4.3	<i>Interação do aço líquido com refratários</i>	33
3.2.4.4	<i>Formação de inclusões no distribuidor</i>	35
3.2.5	Tratamento com cálcio para modificação de inclusões	37
3.2.6	Formas de caracterização de inclusões	41
3.2.6.1	<i>Métodos diretos</i>	42
3.2.6.2	<i>Métodos indiretos</i>	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Tipos de aços estudados	44
4.2	Corridas analisadas	45
4.3	Rota de produção dos aços estudados	46
4.4	Retirada das amostras	47
4.5	Divisão do processo por etapas	48
4.6	Preparação das amostras	50
4.7	Metalografia das amostras	51
4.8	Determinação da composição química das inclusões	52
4.9	Classificação das inclusões	54
4.10	Estudo das composições das inclusões observadas por corrida	56
4.11	Resumo das etapas de caracterização de inclusões	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	Caracterização das inclusões por composição química	59
5.1.1	Inclusões de Al_2O_3	59
5.1.2	Inclusões de $MgO \cdot Al_2O_3$	62
5.1.3	Inclusões de Mn-Ca-Al-Silicato	68
5.1.4	Inclusões de (Mn,Fe)S	69
5.1.5	Inclusões de oxissulfeto	80
5.1.6	Inclusões de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S	84
5.1.7	Inclusões de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S	86
5.1.8	Inclusões de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S	89
5.1.9	Inclusões de CA-CaS	90
5.1.10	Inclusões de CA-MgO.Al_2O_3	92

5.1.11 Inclusões de CA-(Ca,Mn)S	95
5.1.12 Inclusões de CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S	99
5.1.13 Inclusões exógenas	105
5.2 Classificação das inclusões observadas por etapa	108
5.2.1 Inclusões observadas na etapa 1	109
5.2.2 Inclusões observadas na etapa 2	111
5.2.3 Inclusões observadas na etapa 3	116
5.2.4 Inclusões observadas na etapa 4	120
5.2.5 Inclusões observadas na etapa 5	122
5.2.6 Inclusões observadas na etapa 6	125
5.2.7 Inclusões observadas na etapa 7	127
5.2.8 Inclusões observadas na etapa 8	128
5.2.9 Inclusões observadas na etapa 9	130
5.3 Composição das inclusões por corrida	131
5.3.1 Composições das inclusões durante a corrida M1	134
5.3.2 Composições das inclusões durante a corrida M2	135
5.3.3 Composições das inclusões durante a corrida M3	137
5.3.4 Composições das inclusões durante a corrida P1	138
5.3.5 Composições das inclusões durante a corrida P2	140
5.3.6 Composições das inclusões durante a corrida P3	141
5.3.7 Composições das inclusões durante a corrida P4	143
5.3.8 Composições das inclusões durante a corrida P5	145
5.3.9 Composições das inclusões durante a corrida P6	146
5.3.10 Composições das inclusões durante a corrida P7	147
5.3.11 Composições das inclusões durante o lingotamento contínuo	149
5.3.12 Efeito das composições das inclusões nas corridas analisadas	151
6 CONCLUSÕES	153
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

1 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- a) identificação das inclusões encontradas em amostras de aço baixa liga utilizado para construção mecânica, produzido via aciaria elétrica, retiradas em várias etapas de seu processo de produção: após o forno elétrico a arco (FEA), ao longo do processo de refino, e ao longo do lingotamento contínuo;
- b) classificação das inclusões encontradas em grupos conforme sua composição química; e
- c) estudar a variação da composição química das inclusões encontradas que contenham os elementos Ca e Al simultaneamente, comparando as composições químicas das inclusões encontradas nas amostras retiradas após a injeção de CaSi e S com as das encontradas nas amostras retiradas ao longo do lingotamento contínuo.

2 INTRODUÇÃO

Na medida em que cresce a demanda por aços de propriedades controladas para uso nos mais diversos fins, cresce também a necessidade do estudo de como se obter estas propriedades durante o processo de produção do aço.

As inclusões presentes nos aços são motivo de estudo devido ao seu efeito geralmente nocivo às propriedades mecânicas dos aços. Assim torna-se importante se conhecer quais tipos de inclusões podem ser formadas ao longo do processo de produção dos aços, para se poderem efetuar alterações nas etapas do processo, a fim de: minimizar ou até mesmo evitar a formação de certos tipos indesejáveis de inclusões; reduzir a quantidade de inclusões formadas; e facilitar a remoção das inclusões do aço líquido. Com isto se obtém um maior controle das propriedades desejadas para os aços produzidos.

A caracterização das inclusões através de análises feitas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectrometria por dispersão de energia (EDS) proporciona informações necessárias para a determinação dos tipos de inclusões presentes nos aços estudados e suas composições químicas.

Além dos tipos de inclusões presentes nos aços, a variação das suas composições químicas ao longo do processo também é importante, pois a presença de certos tipos de inclusões com determinadas faixas de composição química, pode tornar mais fácil sua remoção do aço líquido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo de produção do aço

Inicialmente será apresentado de maneira simplificada um resumo do processo de produção de aços, a partir do minério de ferro e a partir de sucata de materiais ferrosos.

3.1.1 Rotas de produção do aço

Classificam-se as usinas siderúrgicas em três tipos: usinas integradas, usinas semi-integradas, e usinas não-integradas. As usinas integradas produzem aço a partir das matérias-primas naturais, como minério de ferro, carvão mineral ou coque, utilizando o alto-forno para a fusão da carga e redução do ferro presente no minério. Nas usinas semi-integradas, o aço é produzido a partir da fusão de sucata de aço em um forno elétrico. Por fim, as usinas não-integradas possuem apenas uma fase do processo, que pode ser tanto a redução do minério de ferro para a produção de ferro gusa, como a laminação.

O processo de produção de aço nas usinas semi-integradas via aciaria elétrica, é o processo utilizado para a fabricação de aços-liga.

3.1.2 Etapas da produção do aço

As etapas da produção do aço constituem-se da redução do minério de ferro, a aciaria, o lingotamento, e a conformação mecânica. A etapa da aciaria engloba o chamado refino do aço ou metalurgia da panela.

A separação da metalurgia primária (carregamento, fusão, oxidação) da metalurgia secundária (refino) foi adotada em razão da crescente demanda por aços de maior qualidade e pela possibilidade de reduzir os tempos de corrida, aumentando a produtividade⁽¹⁾. As usinas integradas possuem todas as etapas mencionadas, sendo que as usinas semi-integradas não possuem a etapa de redução do minério, já que estas utilizam sucata como matéria-prima. As usinas não-integradas possuem apenas uma das etapas mencionadas.

Na Figura 1⁽²⁾ tem-se um fluxograma do processo de produção do aço.

Figura 1: Fluxograma do processo de produção do aço⁽²⁾.

3.1.3 Redução do minério

O produto da redução do minério de ferro no alto-forno é o chamado ferro gusa, o qual contém um alto teor de carbono dissolvido no ferro. Além do minério de ferro e do carvão, também se adiciona calcáreo na carga do alto-forno. O ferro gusa é muito

frágil e quebradiço, e para obter-se aço, é necessário reduzir seu teor de carbono, conforme o tipo de aço a ser produzido. Isto é feito na etapa de aciaria.

A redução direta do minério de ferro produz o chamado ferro esponja, o qual pode ser adicionado como carga juntamente com o ferro gusa ou sucata na etapa de aciaria.

3.1.4 Aciaria

Existem dois tipos de processos na aciaria, a aciaria a oxigênio e aciaria elétrica. O objetivo é a redução do teor de carbono do ferro gusa ou a fusão da sucata, obtendo-se aço carbono (que pode ter ou não a adição de elementos de liga), o qual segue para a etapa de refino.

A aciaria a oxigênio é mais utilizada nas usinas integradas, que trabalham com grandes quantidades de material. Utiliza-se o ferro gusa proveniente do alto-forno, ainda líquido, após passar por um pré-tratamento para diminuição do teor de impurezas.

Na aciaria a oxigênio utiliza-se o chamado conversor a oxigênio, em inglês *basic oxygen furnace* (BOF). Nele uma lança injeta oxigênio puro a velocidade supersônica na carga do banho metálico, a qual pode ter uma quantidade de sucata, promovendo grande agitação do banho. Durante o processo, o oxigênio reage com o carbono dissolvido no banho metálico, transformando-o em CO, o qual é retirado do conversor.

A aciaria elétrica trabalha com quantidades menores de material, e é utilizada nas usinas semi-integradas, fundindo cargas sólidas de sucatas ferrosas, ferro gusa, e ferro esponja.

Utiliza-se um forno elétrico a arco (FEA) para a fusão da carga e pré-refino. O forno possui eletrodos de grafite, e o arco elétrico formado entre os eletrodos e a carga é o responsável pela fusão da mesma. Após o vazamento do aço líquido do FEA, resta a escória formada durante a fusão da carga.

A seguir tem-se um esquema de um corte transversal de um FEA indicando algumas de suas partes e componentes (Figura 2)⁽²⁾:

Figura 2: Corte transversal de um forno elétrico a arco (FEA)⁽¹⁾.

Na Figura 3⁽³⁾, tem-se uma foto de um FEA em operação.

Figura 3: Foto de um FEA em operação⁽³⁾.

3.1.4.1 Refino do aço

O refino do aço se faz necessário na aciaria a oxigênio, pois após a redução do teor de carbono dissolvido no ferro gusa no conversor, o banho passa a ficar com excesso de oxigênio. E também se faz necessário na aciaria elétrica, pois não se sabe a composição química exata de toda a sucata contida na carga. No refino reduz-se o teor de oxigênio dissolvido no banho, reduz-se o teor de impurezas nocivas como enxofre e fósforo, reduzem-se os teores de gases dissolvidos como nitrogênio e hidrogênio, além de se fazer um ajuste fino na composição - principalmente no caso de aços liga.

Oxigênio em excesso no banho é muito indesejável, pois ao se solidificar ele ficará aprisionado no interior do aço, dando origem a pequenas cavidades no produto final, prejudicando sua resistência mecânica. Para se reduzir o teor de oxigênio do banho, adiciona-se ao aço líquido elementos com maior afinidade com o oxigênio do que o ferro, denominados desoxidantes, por exemplo, o alumínio e o silício. Estes elementos combinados com o oxigênio formarão óxidos, Al_2O_3 e SiO_2 respectivamente. Os produtos de desoxidação do aço são uma das fontes de inclusões não-metálicas ou simplesmente inclusões, possuem tamanho da ordem de microns, e sua remoção por completo do aço líquido é muito difícil. A quantidade de inclusões no produto acabado precisa ser a menor possível, pois estas normalmente têm maior dureza do que o aço, sendo que o surgimento de trincas se dará nas vizinhanças das inclusões e, portanto a presença das inclusões piora as propriedades mecânicas do aço.

O aço líquido vindo do conversor a oxigênio ou do FEA, é transferido para uma panela, e é feita a remoção da escória que recobre o aço na panela. Então a panela é inserida em uma instalação denominada forno panela (FP). O FP trata-se de uma cobertura para a panela, possuindo eletrodos de grafite tal qual o FEA – embora de menor capacidade de aquecimento – e tem a função de manter a temperatura do banho. No FP podem ser feitas adições de elementos de liga para corrigir a composição do aço, adições de desoxidantes do aço e de modificadores de

inclusões. Nesta etapa pode também ser efetuada a dessulfuração do aço. Na instalação do FP existe um sistema de borbulhamento de gás inerte (argônio), que serve para agitar o banho (Figura 4)⁽²⁾.

Figura 4: Esquema de um forno panela (FP)⁽¹⁾.

Durante o refino é feita a adição de determinados elementos para a formação de uma escória sintética que ajuda no refino do aço. Geralmente as escórias sintéticas são à base de Al_2O_3 - CaO - SiO_2 contendo principalmente aluminatos de cálcio ou silicatos de cálcio, além de cal (CaO) e fluorita (CaF_2)⁽⁴⁾.

O FP também é importante para se assegurar um controle rigoroso da temperatura do aço, durante o refino, antes de o aço chegar à etapa de lingotamento, pois o banho tenderia a perder temperatura progressivamente caso não houvesse nenhum aquecimento.

A seguir tem-se uma foto de um FP em operação na aciaria (Figura 5)⁽⁵⁾.

Figura 5: Foto de um forno panela (FP) em operação⁽⁵⁾.

As etapas de refino na panela, normalmente são executadas na seguinte ordem⁽⁶⁾:

- desoxidação;
- dessulfuração;
- adições controladas de elementos de liga; e
- modificação de inclusões.

3.4.1.1.1 Desoxidação

Existem 3 categorias de aços desoxidados em função do teor de oxigênio dissolvido no aço, que se deseja obter ao final da desoxidação⁽⁶⁾.

a) Aços ressulfurados desoxidados com FeMn para se atingir de 200 a 100 ppm de oxigênio dissolvido.

b) Aços semi-acalmados desoxidados com:

- (i) Si/Mn para se atingir de 70 a 50 ppm de oxigênio dissolvido;
- (ii) Si/Mn/Al para se atingir de 40 a 25 ppm de oxigênio dissolvido; e
- (iii) Si/Mn/Ca para se atingir de 20 a 15 ppm de oxigênio dissolvido.

c) Aços acalmados desoxidados com Al para se atingir de 4 a 2 ppm de oxigênio dissolvido.

Pode-se desoxidar o aço na presença de escórias sintéticas, contendo aluminatos de cálcio, carbeto de silício, ou carbeto de cálcio.

Na desoxidação parcial com FeMn, os produtos de desoxidação são os óxidos de ferro e manganês, e as atividades destes óxidos podem ser reduzidas com a utilização de escórias contendo aluminatos de cálcio.

Na desoxidação com Si/Mn, os produtos de desoxidação são os silicatos de manganês, e a utilização em conjunto do silício e do manganês proporciona uma desoxidação mais eficiente do que a realizada com estes elementos separadamente. A presença de uma pequena quantidade de Al pode reduzir significativamente o teor de oxigênio dissolvido conseguido com a desoxidação com Si/Mn. E neste caso os produtos de desoxidação resultantes são aluminossilicatos de manganês.

Os aços semi-acalmados desoxidados com Si/Mn podem ser desoxidados posteriormente com CaSi, resultando como produtos de desoxidação silicatos de manganês e silicatos de cálcio, reduzindo o teor de oxigênio dissolvido.

Na desoxidação com Al, o produto de desoxidação resultante é a alumina, e neste caso a desoxidação com escórias contendo aluminatos de cálcio para a redução do teor de oxigênio dissolvido no aço não surte efeito, pois este é controlado pela alumina presente no aço sob a forma de inclusões. O teor de oxigênio dissolvido no aço só pode ser reduzido após a desoxidação com Al, pelo tratamento com cálcio, que modifica as inclusões de alumina para aluminatos de cálcio.

3.4.1.1.2 Dessulfuração e desfosforação

Alguns tipos especiais de aços exigem teores muito baixos de enxofre dissolvidos (< 20 ppm), e estes teores podem ser atingidos com a dessulfuração na panela. Para isto podem-se utilizar escórias contendo aluminato de cálcio, quando o aço estiver totalmente acalmado.

Normalmente remove-se o fósforo do aço em condições oxidantes, no conversor a oxigênio ou em FEA com injeção de oxigênio. Mas em aciarias elétricas com FEA sem injeção de oxigênio, a desfosforação pode ser realizada na panela com o uso de escórias desoxidantes contendo cal e óxido de ferro.

3.4.1.1.3 Adições de elementos de liga

Os metais e ligas podem ser adicionados ao aço líquido em vários estágios durante o processo de aciaria, como: juntamente com a carga do forno, durante o vazamento do forno, no forno panela, ou durante o tratamento sob vácuo.

O momento das adições depende da rota do processo, da logística da aciaria, e das características da adição. As propriedades mais importantes das adições são: ponto de fusão, volatilidade, afinidade com oxigênio, pressão de vapor, densidade e o tamanho das partículas⁽⁷⁾.

Os elementos de liga normalmente são adicionados na forma de ferroligas. As ferroligas são ligas metálicas contendo Fe e outros elementos como Mn, Ni, Cr, Si, entre outros.

As ferroligas são classificadas de acordo com seu ponto de fusão⁽⁴⁾:

- Ferroligas classe I (P.F. < T Fe líquido) – como FeMn, SiMn, FeSi e FeCr;

- Ferroligas classe II (P.F. > T Fe líquido) – como FeMo, FeV, FeNb e FeW.

Quando uma partícula de ferroliga é adicionada ao aço líquido, forma-se uma casca de aço ao redor da mesma, devido ao resfriamento local, e com o passar do tempo esta casca se funde enquanto a ferroliga atinge seu ponto de fusão para que então se funda incorporando-se ao aço líquido. A ferroliga pode se fundir antes da casca sólida de aço, no caso das ferroligas classe I. Devido ao ponto de fusão das ferroligas classe II ser maior do que o ferro líquido, elas têm uma taxa de dissolução mais lenta no aço líquido do que ferroligas da classe I⁽⁷⁾.

As ferroligas costumam ter inclusões de óxidos e estas podem permanecer no aço após o refino⁽⁸⁾.

3.1.4.2 Desgaseificação

Para a remoção de gases dissolvidos no aço como nitrogênio e hidrogênio, o aço passa por uma unidade de desgaseificação a vácuo. A redução da pressão provocada pelo vácuo ajuda na remoção do hidrogênio e nitrogênio.

A denominação para os diferentes processos de desgaseificação a vácuo deriva ou do local ou do nome das empresas que os desenvolveram ou ainda do processo utilizado. Assim têm-se a seguinte denominação os processos mais comumente usados na aciaria⁽⁹⁾:

RH – *Ruhrstahl und Heraus*;

DH – *Dortmund-Hörder Huettenuion*;

VD – *Vacuum Degassing*;

VOD – *Vacuum Oxygen Decarburization*; e

VAD – *Vacuum Arc Degassing*.

Nas usinas integradas costuma-se utilizar o desgaseificador RH, que promove a circulação do banho sem contato com a escória, e nas usinas semi-integradas costuma-se utilizar o desgaseificador VD, onde a desgaseificação é feita na própria panela, também com auxílio de borbulhamento com argônio. O desgaseificador DH opera pela subida e descida de uma parte do banho na panela, enquanto que o VOD é utilizado na produção de aços inoxidáveis. E o VAD é um tipo de forno panela onde se pode fazer o vácuo.

No desgaseificador do tipo VD, a panela é colocada em um tanque lacrado, onde se faz o vácuo. Uma variante do processo é quando se usa apenas uma abóbada especial, que se ajusta à borda da panela.

A seguir é apresentada uma foto com um esquema de uma instalação de desgaseificação do tipo VD (Figura 6) ^(2,10).

Figura 6: Esquema e foto de um desgaseificador a vácuo do tipo VD ^(2,10).

Após o refino do aço na etapa da aciaria, o aço líquido segue para o lingotamento e a conformação mecânica, assuntos que não serão tratados neste texto.

3.1.4.3 Adição de elementos de liga

A panela, após sair da instalação de desgaseificação, passa pela adição de elementos de liga (*alloying*), e também de modificadores de inclusões. Esta etapa é opcional no processo, e serve para se fazer um ajuste fino na composição do aço. Os elementos podem ser adicionados sob a forma de pó (*powder injection*), ou sob a forma de arames (*wire injection*), sendo o arame constituído de aço com o núcleo constituído do elemento a ser adicionado.

Atualmente os tipos de injeção de arames mais utilizados são os métodos WF (*wire feeding*) e WL (*wire lance feeding*). Nestes métodos o arame de aço é colocado na panela através de um equipamento especial por um tubo guia, e ao mesmo tempo pode-se injetar argônio em torno do arame. No método WL injeta-se argônio juntamente com o arame (Figura 7)⁽¹¹⁾. É preciso garantir que o arame seja fundido no fundo da panela, ao mesmo tempo em que o banho é agitado. De acordo com a velocidade do arame pode-se ter um controle preciso da quantidade de elementos de liga adicionados⁽¹¹⁾.

Figura 7: Esquema de uma instalação de injeção de arames do tipo WL⁽¹¹⁾.

Devido ao alto custo e a precisão das quantidades adicionadas, este método é mais usado para adições de elementos como Al, S e Ca no aço líquido. O Ca é adicionado na forma de ligas com Si, como o CaSi (30% Ca) e o Ca62Si (62% Ca).

3.1.5 Lingotamento contínuo

O lingotamento contínuo foi criado para substituir os processos de lingotamento tradicionais, com alta produtividade e rendimento, excelente qualidade superficial e interna do produto e com uma enorme versatilidade para produzir uma vasta gama de tipos de aços⁽¹²⁾. Ele consiste de uma instalação que possui basicamente 3 equipamentos: a panela, o distribuidor ou *tundish*, e o molde (Figura 8)⁽¹³⁾.

Figura 8: Esquema de uma instalação de lingotamento contínuo⁽¹³⁾.

O distribuidor tem como principal função servir como reservatório de aço e manter a continuidade do lingotamento, principalmente nas trocas de panela. No distribuidor também podem ocorrer separação e flotação de inclusões, ajuste fino de composição química, modificação da morfologia das inclusões formadas, controle do superaquecimento e homogeneização térmica e química do aço⁽¹²⁾.

Por último, tem-se o molde, que é considerado o principal elemento de uma máquina de lingotamento contínuo e tem como principais funções conter o metal e fazer a extração de calor para promover o início da solidificação⁽¹²⁾.

O início de operação do lingotamento contínuo se dá pela abertura da válvula situada no fundo da panela de aço suspensa sobre o distribuidor. Dessa forma, vaza-se o aço da panela para o distribuidor. Após encher o distribuidor até um nível

adequado, vaza-se o aço para o molde de cobre refrigerado a água por meio de tubos refratários também chamados válvulas submersas. Para iniciar uma série de lingotamento, a parte inferior do molde é obstruída por uma barra falsa inserida através do veio da máquina. Essa barra falsa funciona como o fundo do molde e é utilizada para iniciar a solidificação e extração da placa através do veio⁽¹²⁾.

O aço líquido em contato com o molde e a barra falsa, solidifica-se rapidamente e é então extraído a uma velocidade crescente até atingir as condições padrão, que são definidas pelas dimensões e tipo de aço⁽¹²⁾.

A principal função do molde é dar a forma desejada ao metal solidificado. É no molde que se inicia o processo de solidificação, formando uma pele solidificada que suporta o metal líquido ao longo do veio⁽¹²⁾.

3.2 Inclusões não-metálicas em aços

Inclusões são partículas não-metálicas presentes na matriz de metais e ligas, e podem ser resultantes do processo de desoxidação dos mesmos, como mencionado anteriormente. As inclusões podem ser muito prejudiciais às propriedades mecânicas como tenacidade à fratura, resistência ao impacto, resistência à fadiga, trabalhabilidade a quente, e a resistência à corrosão do aço, principalmente nos aços de alta-resistência para aplicações críticas⁽¹⁴⁾. O aço não pode ser totalmente livre de inclusões, sendo que a sua quantidade é estimada entre 10^{10} e 10^{15} inclusões por tonelada de aço⁽¹⁴⁾. As inclusões são normalmente partículas de óxidos e sulfetos, e possuem tamanho sub-microscópico.

Na prática costuma-se dividir as inclusões pelo tamanho em micro-inclusões e macro-inclusões. As macro-inclusões devem ser eliminadas por causa de seu efeito nocivo. Entretanto a presença de micro-inclusões pode ser tolerada, já que não necessariamente elas têm efeito nocivo nas propriedades do aço e podem até mesmo serem benéficas. Elas podem, por exemplo, restringir o tamanho de grão,

aumentar o limite de escoamento e dureza, e agir com núcleos para precipitação de carbonetos e nitretos⁽¹⁴⁾.

3.2.1 Classificação das inclusões quanto à origem

Além da divisão em função do tamanho, as inclusões costumam ser divididas quanto a sua origem⁽¹⁴⁾, em inclusões endógenas e exógenas, pois de acordo com a origem, os efeitos nocivos das inclusões nas propriedades do produto final podem ser diferentes.

Inclusões endógenas são as inclusões formadas como produtos de reações de desoxidação durante o processo de produção de aço⁽¹⁵⁾.

Inclusões exógenas são as inclusões originadas de interações químicas ou mecânicas indesejadas do metal líquido com refratários, escória ou ainda com a atmosfera⁽¹⁵⁾.

3.2.2 Classificação das inclusões quanto à composição química

As inclusões podem ser classificadas agrupando-as em função de sua composição química, e existem diversas maneiras de classificá-las desta maneira. Inicialmente podem se dividir as inclusões em: óxidos, sulfetos, nitretos e fosfetos⁽¹⁴⁾.

Os óxidos incluem as inclusões de alumina, sílica, aluminatos de cálcio, espinélio, silicatos de manganês e alumínio, óxidos de ferro, óxidos de manganês, e óxidos mistos. Os sulfetos incluem principalmente sulfetos de manganês e o sulfeto de cálcio. Os nitretos podem incluir, em função dos elementos de liga do aço, nitretos de carbono, de alumínio, de titânio ou de outros elementos. E por fim os fosfetos incluem fosfetos de ferro e de outros elementos.

Uma classificação bastante abrangente, feita por NUSPL et al⁽¹⁶⁾, que engloba praticamente todos os tipos de inclusões em aços, exceto óxidos de ferro e fosfetos, é apresentada na Tabela 1⁽¹⁶⁾.

Tabela 1: Classificação química dos tipos de inclusões presentes em aços⁽¹⁶⁾.

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

A razão pela qual não aparecem óxidos de ferro nesta classificação, é a de um método utilizado para a determinação da composição química das inclusões, que desconsidera a presença do Fe, e normaliza as porcentagens em massa de todos os outros elementos identificados, para se eliminar a influência da matriz (o próprio aço) na análise da composição química das inclusões.

Inclusões de fosfetos são raras nos aços produzidos atualmente, graças aos avanços na desfosforação durante o processo de produção de aço⁽¹⁴⁾.

¹ Embora a classificação adotada considere Al-Silicato como silicato de alumínio, o correto é considerá-lo como aluminato de silício.

Dependendo do tipo de aço e seus elementos de liga, além dos desoxidantes utilizados, pode haver mais tipos diferentes de inclusões, o que levaria à necessidade da criação de mais classes na classificação apresentada. Por exemplo, em aços ligados com Cr e Ni, com teores significativos destes elementos poderiam ser criadas classes para óxidos, sulfetos, carbonetos e nitretos de Cr e Ni.

Segue uma descrição das principais classes de inclusões encontradas nos aços vista na Tabela 1⁽¹⁶⁾.

3.2.2.1 Alumina

As inclusões de alumina (Al_2O_3) são resultado da desoxidação do aço com alumínio, e da contaminação do aço líquido por partículas originadas dos refratários⁽¹⁷⁾. Elas também podem ter origem em desoxidantes como algumas ferroligas (por exemplo, o FeSi), as quais podem conter alumínio como impureza⁽¹⁷⁾. Para alumínio e oxigênio dissolvidos no aço líquido, as inclusões geralmente conterão grande quantidade de Al_2O_3 enquanto que o aço terá uma pequena quantidade de Al dissolvido, pois a constante de desoxidação do Al no aço líquido é muito pequena (10^{-14} a 1600°C)⁽¹⁷⁾.

Apesar de existirem três estruturas cristalinas para o Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , e γ - Al_2O_3 , apenas a γ - Al_2O_3 é encontrada em inclusões nos aços⁽¹⁷⁾.

Esta fase aparece normalmente pura, embora possa conter traços de outros óxidos de metais como FeO, Fe_2O_3 , MnO, e MgO. Somente o Cr_2O_3 forma soluções sólidas em grandes quantidades de Al_2O_3 ⁽¹⁷⁾.

A Tabela 2⁽¹⁷⁾ mostra algumas propriedades da alumina.

Tabela 2: Propriedades físicas da alumina (Al_2O_3)⁽¹⁷⁾.

Nome	Fórmula	P.F. (°C)	Densidade (g/cm^3)	Dureza Vickers (HV)
Alumina	Al_2O_3	2050	3,96	3000-4500

A forma das inclusões de alumina pode ser: dendrítica, formada durante a desoxidação de aço com um alto teor de oxigênio; de estruturas em forma de coral, formadas a partir do *amadurecimento de Ostwald*² de inclusões dendríticas; de aglomerados de partículas, formadas por colisões de pequenas esferas de alumina; e de grandes esferas de óxidos complexos, a partir do arraste de escória líquida⁽¹⁸⁾.

Na Figura 9⁽¹⁸⁾ são apresentadas fotos de inclusões de alumina feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando as morfologias em que ela pode se apresentar.

Figura 9: Imagens ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) de inclusões de alumina⁽¹⁸⁾.

Na Figura 9 (a)⁽¹⁹⁾ tem-se a estrutura dendrítica, na Figura 9 (b)⁽²⁰⁾ estruturas em forma de coral, na Figura 9 (c)⁽²¹⁾ aglomerados de partículas, e na Figura 9 (d)⁽²²⁾ grandes esferas de óxidos complexos.

² *Amadurecimento de Ostwald* é um processo de crescimento a partir de precipitação, sendo que as estruturas menores tendem a dissolução sobre a superfície das estruturas maiores, fazendo com que as estruturas maiores cresçam a custa das menores.

Segundo DEKKERS⁽²³⁾, as inclusões de alumina nos aços podem se apresentar sob a forma de aluminatos de ferro globulares; ou então como alumina pura nas seguintes morfologias: esferas, poliedros, placas, dendritas ou *clusters* (conjunto de pequenas inclusões esféricas ou irregulares). Também segundo DEKKERS⁽²³⁾, em função do teor decrescente de oxigênio dissolvido no aço, são formadas inclusões de aluminato de ferro, dendritas de alumina, e por fim poliedros de alumina, respectivamente. Ainda segundo DEKKERS⁽²³⁾, ao longo da década de 1990, o nível de oxigênio dissolvido no aço tem diminuído consideravelmente, e inclusões de aluminato de ferro não são mais observadas, e as dendritas de alumina são observadas apenas ocasionalmente.

3.2.2.2 Aluminatos de cálcio

Os aluminatos de cálcio podem ser vistos no diagrama ternário do sistema Al_2O_3 - CaO - MgO na Figura 10⁽²⁴⁾.

Figura 10: Diagrama de fases do sistema ternário Al_2O_3 - CaO - MgO ⁽²⁴⁾.

Cinco fases intermediárias são relatadas ao longo do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ⁽²⁵⁾ cujas composições estequiométricas e propriedades físicas são dadas na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3: Propriedades físicas dos aluminatos de cálcio⁽²⁵⁾.

Nome	Fórmula	P.F. (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Vickers (HV)
Hexa-aluminato monocálcico	CA_6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$)	1850	3,38	2200
Di-aluminato monocálcico	CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)	1750	2,91	1100
Aluminato monocálcico	CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1605	2,98	930
Hepta-aluminato dodecálcico	C_{12}A_7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)	1455	2,83	-
Aluminato tricálcico	C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	1535	3,04	-

Para simplificação das fórmulas químicas dos aluminatos de cálcio, costuma-se usar uma notação reduzida, com a letra A representando o Al_2O_3 e a letra C representando o CaO, ambas as letras em maiúsculo.

Os aluminatos de cálcio na aciaria surgem durante o processo de modificação de inclusões de alumina através do tratamento com cálcio, ou ainda a partir da interação com escória quando existe a adição de cal.

Tanto o CaO como o Al_2O_3 presentes nas inclusões de aluminatos de cálcio podem ser substituídos parcialmente por outros óxidos, embora os limites de solubilidade sólida não sejam bem conhecidos. O CaO pode ser substituído parcialmente por MnO, FeO e MgO. E o Al_2O_3 pode ser substituído parcialmente por Cr_2O_3 . Os aluminatos de cálcio também podem dissolver óxidos de titânio, zircônio, vanádio e outros metais⁽²⁵⁾.

3.2.2.3 Espinélios

Espinélios são óxidos duplos de diferentes metais A (valência II) e B (valência III) de fórmula geral $\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, e mesma estrutura cristalina. Eles usam o nome do mineral

espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), sendo que o Mg pode ser totalmente substituído por Fe(II) e Mn(II), e o Al_2O_3 pode ser parcialmente substituído pelo Cr_2O_3 , resultando em um espinélio de fórmula geral $\text{MgO} \cdot \text{Al}_{2-x} \text{Cr}_2\text{O}_3$. Também pode haver uma completa substituição de Al por Fe(III) resultando na ferrita de magnésio ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)⁽¹⁷⁾.

Assim, além do espinélio de magnésio ou simplesmente espinélio, tem-se outros óxidos duplos do tipo espinélio que possuem importância na aciaria, como a galaxita ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e a Cr-galaxita ($\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). A galaxita aparece em diferentes tipos de aços e também em ferroligas, em aços-carbono pode precipitar em inclusões de sílica. A Cr-galaxita é uma fase comum em aços-cromo, mas é mais encontrada em ferroligas de cromo⁽¹⁷⁾.

A nomenclatura espinélio pode resultar em confusão, pois ela se refere tanto a um mineral, a uma classe de óxidos duplos de fórmula geral $\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, a uma fase do sistema binário $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, bem como a uma região em sistemas ternários como $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Nesse sistema a grande maioria das fases só é encontrada em refratários, e não foram encontradas inclusões contendo estas fases. Além da região do espinélio, apenas fases da região da forsterita são encontradas em inclusões no aço, estas de origem exógena, com a forsterita em uma matriz de silicatos vítreos. Além de inclusões exógenas originadas de interações do aço líquido com refratários, a forsterita pode aparecer como inclusão duplex (composta), com espinélio⁽²⁵⁾.

As principais fontes de magnésio no processo de produção do aço segundo DEKKERS⁽²⁶⁾ são: impureza no alumínio utilizado como desoxidante, decomposição do refratário, e a escória.

Na Tabela 4⁽²⁵⁾ estão apresentadas as propriedades da fase espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$):

Tabela 4: Propriedades físicas do espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)⁽²⁵⁾.

Nome	Fórmula	P.F. (°C)	Densidade (g/cm^3)	Dureza Vickers (HV)
Espinélio	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2800	3,58	1000

3.2.2.4 Silicatos

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

A sílica (SiO_2) possui 3 transformações polimórficas com o aumento da temperatura: quartzo, tridimita, e cristobalita. Aumentando-se mais a temperatura tem-se a sílica fundida. Em cada uma das variações polimórficas muda-se o arranjo tridimensional dos tetraedros de SiO_2 ⁽²⁵⁾.

A cristobalita forma dendritas no interior de uma matriz de silicatos metálicos, já a tridimita só é estável se íons metálicos estiverem em solução sólida com ela. Quando se forma tridimita ou cristobalita, estas fases não se transformam facilmente em quartzo. E no caso de se encontrar inclusões de quartzo, há forte indício de origem exógena da inclusão, por exemplo, erosão de refratários de sílica⁽²⁵⁾.

Dentre os silicatos de alumínio, manganês e alumínio-manganês, a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) pode aparecer precipitada em uma matriz de alumina e sílica, mas é mais comum em inclusões exógenas. A rodonita ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) é uma fase comum em inclusões, aparecendo pura ou parcialmente vítrea. A espessartita

($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) aparece em inclusões apenas em aços laminados a quente e resfriados lentamente. E a Mn-anortita ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) só aparece estabilizada com CaO, sendo que inclusões de anortita podem ter origem endógena a partir de um núcleo formado no forno ou da escória da panela⁽²⁵⁾.

Os silicatos de alumínio, manganês e alumínio-manganês podem ser vistos do diagrama ternário do sistema Al_2O_3 - MnO - SiO_2 da Figura 11⁽²⁴⁾.

Figura 11: Diagrama de fases do sistema ternário Al_2O_3 - MnO - SiO_2 ⁽²⁴⁾.

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

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

Os silicatos de cálcio podem ser vistos no diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ da Figura 12⁽²⁴⁾.

Figura 12: Diagrama de fases do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ⁽²⁴⁾.

Na Tabela 5 são apresentadas as propriedades físicas da sílica e dos principais silicatos^(17,25).

Tabela 5: Propriedades físicas dos silicatos^(17,25).

Nome	Fórmula	P.F. (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Vickers (HV)
Cristobalita	SiO ₂	1723	2,23	1600
Tridimita	SiO ₂	1670	2,26	1600
Quartzo	SiO ₂	1710	2,65	1600
Galaxita	MnO.SiO ₂	1560	4,23	1500-1700
Mulita	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1850	3,15	1500
Rodonita	MnO.SiO ₂	1291	3,72	750
Tephrorita	2MnO.SiO ₂	1345	4,04	950
Espessartita	3MnO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂	1195	4,18	1000-1100
Mn-anortita	MnO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	-	-	-
Mn-corderita	2MnO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂	-	-	-
Pseudovollastonita	CS (CaO.SiO ₂)	1544	2,90	1000
Rankenita	C ₃ S ₂ (3CaO.2SiO ₂)	1475	-	-
Larnita	C ₂ S (2CaO.SiO ₂)	2130	2,97-3,70	-
Alita	C ₃ S (3CaO.SiO ₂)	2070	3,22	-
Anortita	CAS ₂ (CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	1550	2,77	-
Gehlenita	C ₂ AS (2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂)	1590	3,04	-
Ca-corderita	C ₂ A ₂ S ₅ (2CaO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂)	-	-	-
Grossularita	C ₃ AS ₃ (3CaO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂)	-	3,5	-

3.2.2.5 Sulfetos

O sulfeto mais importante na aciaria é sem dúvida o sulfeto de manganês (MnS), embora este possa se apresentar em conjunto com o sulfeto de ferro - (Mn,Fe)S. Existe também o sulfeto de cálcio (CaS), importante pois ele pode ocasionar entupimentos em tubos de válvulas submersas no lingotamento contínuo. Além deste, os aços podem apresentar sulfeto de ferro, sulfetos de titânio, e sulfetos mistos de manganês com outros elementos.

3.2.2.5.1 Sulfeto de manganês (MnS)

A solubilidade do enxofre no aço líquido aumenta com a diminuição da solubilidade do oxigênio, e isto influencia na morfologia das inclusões de sulfetos, como será visto a seguir.

Os sulfetos de manganês podem ser classificados de acordo com sua morfologia, como sulfetos do tipo I, do tipo II, e do tipo III⁽²⁵⁾.

Os sulfetos de manganês do tipo I são globulares e se apresentam em uma ampla faixa de tamanhos. Normalmente ocorrem em aços desoxidados ao Si, ou em aços semi-acalmados, que possuem alto teor de oxigênio dissolvido e baixa solubilidade de enxofre. Formam-se então inclusões do tipo duplex ou compostas (inclusões constituídas de duas fases, não miscíveis entre si) de MnS e silicatos. A fase MnS neste tipo de inclusão pode ter outros elementos em solução sólida, como por exemplo o Cr. Em aços ligados, os elementos de liga que estiverem em presentes em grandes concentrações no aço, também podem estar presentes em solução sólida com a fase sulfeto e também como fases de óxidos precipitados, como por exemplo, (Mn,Cr)S e MnO.Cr₂O₃. Também podem existir inclusões com cálcio em solução sólida com o MnS, formadas a partir um núcleo produzido na desoxidação do aço com CaSi⁽²⁵⁾.

Os sulfetos de manganês do tipo II têm uma estrutura dendrítica. São encontrados em aços completamente acalmados ao Al, sem excesso de desoxidante, e com baixo teor de oxigênio dissolvido. O enxofre tem baixa solubilidade nestes aços, e a fase sulfeto se precipita nas últimas regiões do aço a se solidificar, os contornos de grão. Geralmente são chamados de "sulfetos de contorno de grão", pois têm a forma de pequenos precipitados que se formam ao longo dos contornos de grão do aço. A alumina formada durante a desoxidação do aço pode agir como um ponto para a nucleação da fase sulfeto, ou então a alumina pode ser encontrada misturada com a fase sulfeto, mas sempre como uma fase separada – inclusão duplex de MnS e Al₂O₃⁽²⁵⁾.

E os sulfetos de manganês do tipo III são irregulares, geralmente com formas angulares e distribuídos aleatoriamente no aço. São morfologicamente semelhantes aos do tipo I, mas no tipo III se formam inclusões monofásicas enquanto que no tipo I podem se formar inclusões multifásicas. Os sulfetos do tipo III geralmente são formados em aços acalmados ao Al com excesso de desoxidante. O teor de oxigênio destes aços é baixo, mas a solubilidade do enxofre também é baixa comparada com

os aços que formam sulfetos do tipo II, devido ao excesso de Al. As inclusões de Al_2O_3 sempre estão presentes como uma fase separada e não influenciam a forma externa das inclusões de sulfetos⁽²⁵⁾.

3.2.2.5.2 Soluções sólidas do tipo (Mn,Me)S

Inclusões de sulfetos em aços ligados podem conter diferentes quantidades de elementos de liga sem mudar sua aparência ao microscópio. Nesta categoria de soluções sólidas, Me pode ser um metal de transição do 1º período (como Ti, V, Cr, Fe, Co e Ni). Inclusões de (Mn,Cr)S e (Mn,Fe)S em aços ligados podem ter consideráveis quantidades de Cr e Fe em solução sólida, mas esta solução sólida somente pode se formar se o sulfeto precipitar diretamente do aço líquido.

O MnS é considerado um lubrificante interno do aço durante sua usinagem, devido a sua plasticidade. Mas a plasticidade do MnS varia com a presença de outros metais em solução sólida. Por exemplo, sua microdureza aumenta com a quantidade de metal presente em solução sólida, sobretudo o Cr.

Inclusões de sulfeto de cromo, (Mn,Cr)S, aparecem como pequenas regiões triangulares ou regulares no interior de inclusões de MnS. E também podem aparecer na forma globular, como inclusões duplex de sulfeto de cromo e óxido de cromo⁽²⁵⁾.

Existem outras inclusões que também funcionam como lubrificante interno do aço, melhorando a usinabilidade. Segundo KLUJSZO e SOARES⁽²⁷⁾ adições de chumbo e bismuto ao aço resultam em inclusões metálicas dispersas na matriz, e estes elementos não se combinam com nenhum outro elemento. Estas inclusões de Pb e Bi atuam na usinabilidade de maneira semelhante as inclusões de MnS.

3.2.2.5.3 Inclusões de sulfetos com metais de não transição da família 2A

Neste grupo os mais importantes são o sulfeto de magnésio e o sulfeto de cálcio, mas não há evidências da existência de MgS sozinho no aço, apenas de (Ca,Mg)S. Assim como não há informações sobre sulfetos de Zn, Cd, Hg, Ba ou Sr no aço⁽²⁵⁾.

Já inclusões de CaS são comumente encontradas nos aços. O CaS costuma aparecer como uma casca em torno de inclusões globulares de aluminatos de cálcio, de alumina, ou mesmo de CaO. Ele não se deforma facilmente como o MnS, e também é encontrado em solução sólida com o MnS⁽²⁵⁾. O CaS reage com a água. As inclusões de CaS podem causar problemas de entupimento de tubos de válvulas submersas em válvulas de lingotamento contínuo, assim como ocorre com inclusões de alumina.

3.2.3 Classificação do ponto de vista da deformabilidade

Quando o aço é deformado, a fase MnS geralmente também muda sua forma, devido à sua plasticidade e baixa dureza. As inclusões de sulfetos se tornam alongadas, formando tiras ou placas, dependendo da direção de laminação do aço. Durante a deformação de aços com inclusões duplex de MnS e silicatos, a fase silicato deforma mais prontamente do que a fase MnS, resultando em marcas de deformação. Já as inclusões duplex de sulfetos e alumina, a fase alumina de elevada dureza, não se deforma e permanece na forma de grãos no interior da fase sulfeto deformada. As inclusões de sulfetos com aluminatos de cálcio "duros" se comportam da mesma maneira⁽²⁵⁾.

O tratamento com cálcio, que será apresentado adiante no texto, converte gradualmente as sólidas e duras inclusões de alumina presentes no aço líquido, em aluminatos de cálcio que possuem forma globular e a mantém durante a solidificação e a laminação⁽²⁸⁾. Além disto, o tratamento com cálcio modifica os sulfetos para

sulfetos ricos em cálcio, os quais dependendo do teor de cálcio podem ser não deformáveis durante a laminação, reduzindo a anisotropia das propriedades mecânicas do aço^(28,29).

Na Figura 13⁽¹⁴⁾ são mostrados esquematicamente alguns tipos de inclusões conforme a deformabilidade, onde se pode observar o aspecto das inclusões em produtos lingotados e laminados.

TIPO DE INCLUSÃO	PRODUTO LINGOTADO	PRODUTO LAMINADO
Al_2O_3
$Ca_{12}Al_7$
$CaAl_2$
MnS
$Ca_{12}Al_7$ (Anel de sulfeto)

Figura 13: Comportamento das inclusões após conformação mecânica do aço⁽¹⁴⁾.

Pode-se observar na Figura 13 inclusões de alumina, de aluminatos de cálcio indeformáveis, de aluminatos de cálcio "frágeis", de aluminatos de cálcio com anel de sulfeto de cálcio e manganês, e de sulfeto de manganês.

3.2.4 Origem das inclusões no processo de fabricação do aço

Após ser abordada a definição das inclusões não-metálicas em aços, e algumas formas de classificação, seguem-se descrições de fenômenos que podem ocorrer durante o processo de fabricação do aço, além da desoxidação do aço, que são críticos como fontes de inclusões.

3.2.4.1 Reoxidação

A reoxidação da superfície de metal líquido, como resultado de uma reação indesejada de elementos reativos do banho com o ar, é uma causa de inclusões exógenas que podem ser arrastadas para o interior do banho e levar a um produto final de qualidade inferior^(30,31). A reoxidação do aço líquido com o ar pode ocorrer em vários lugares ao longo do processo de fabricação do aço, onde o banho é temporariamente exposto a atmosfera. Isto ocorre principalmente em superfícies do banho que podem ficar desprotegidas no forno panela, no distribuidor, ou nas juntas entre refratários e válvulas – como na junção entre o distribuidor e a válvula submersa na máquina de lingotamento contínuo^(30,32).

O processo de reoxidação envolve o transporte de oxigênio para o banho, transporte de massa no banho, precipitação da fase óxido, crescimento do precipitado de óxido, e aglomeração em uma macro-inclusão⁽³⁰⁾.

3.2.4.2 Efeito da vida da panela

Após o aço líquido contido na panela ser drenado, isto é, após o vazamento da panela, a escória que sobrenada o aço entra em contato com a parede interna da panela, formando um filme aderido à mesma. Esta camada de escória além de aderir à parede interna da panela, também penetra os poros do refratário da panela.

Quando outra corrida é feita utilizando uma panela com uma camada de escória aderida a sua parede interna, esta camada é removida ou parcialmente erodida e a escória solidificada é refundida. Porções desta escória refundida e partículas não-metálicas presentes originalmente nesta camada podem ficar retidas no aço líquido na forma de inclusões. Este mecanismo pode ser observado através da Figura 14⁽³³⁾.

Figura 14: Mecanismo da formação da camada de escória aderida a parede da panela⁽³³⁾.

Suspeita-se que esta camada de escória aderida a parede interna da panela seja um grande contribuinte na população total de inclusões no aço líquido durante a metalurgia da panela⁽³³⁾.

O número de inclusões no aço líquido na panela depende, portanto não apenas de fatores como a temperatura do aço, a composição da escória, o tipo de aço, o tipo de desoxidação utilizado, a condição de agitação, mas também da vida da panela utilizada. Conforme a panela é utilizada várias vezes, mais inclusões são geradas pela camada de escória aderida a parede interna da mesma⁽³³⁾.

Dois tipos de inclusões foram encontradas em estudos na camada de escória aderida na parede interna de panelas usadas, um tipo contendo apenas uma solução sólida de óxidos de composição próxima a $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) e outro tipo sendo uma solução dos óxidos MgO e C_3A ⁽³⁴⁾.

3.2.4.3 Interação do aço líquido com refratários

Na panela costuma-se utilizar refratários de magnésia-carbono (MgO-C) na região chamada de linha de escória, ou seja, a região superior da panela, onde há a presença de escória sobre a superfície do aço líquido. Este tipo de refratário é o mais adequado a esta região da panela devido a sua resistência as condições agressivas da linha de escória.

Esta resistência superior deste tipo de refratários é atribuída a formação de uma densa camada de MgO na superfície externa dos refratários, a qual previne a penetração de aço líquido no interior dos refratários⁽³⁵⁾.

Ocorre que sob condições de pressão de reduzida como no tratamento sob vácuo no refino do aço, não existem condições adequadas para a formação da camada de MgO na superfície externa do refratário, e o Mg dos refratários passa para o estado gasoso e pode difundir para o aço líquido^(35,36).

Como a única fonte de Mg em inclusões nos aços é devido a interação do aço líquido com os refratários, torna-se importante conhecer o mecanismo desta interação.

Quanto ao mecanismo da formação da camada de MgO na superfície externa dos refratários e a eventual formação de inclusões contendo Mg, primeiro ocorre a reação entre o $MgO_{(s)}$ e o $C_{(s)}$ no interior dos refratários dando origem a $Mg_{(g)}$ e $CO_{(g)}$, seguida pela difusão destes através dos poros do refratário até a interface com o aço líquido. Então ocorrem reações na interface e a incorporação e difusão do Mg, C e O no aço líquido. Por fim há a precipitação de MgO, Al_2O_3 e/ou $MgO.Al_2O_3$ sob a forma de um filme sobre a superfície externa dos refratários ou sob a forma de inclusões⁽³⁵⁾.

Conforme o Mg proveniente dos refratários se difunde no aço líquido a seguinte reação passa a ocorrer⁽³⁵⁾:

A presença de Al em excesso no aço líquido pode diminuir a atividade do oxigênio, deslocando o equilíbrio da reação (1) no sentido de formação de espinélio⁽³⁵⁾.

O espinélio também pode ser formado através da reação⁽³⁵⁾:

Ou ainda com altos teores de Mg no aço, o Al_2O_3 pode reagir com o MgO segundo a reação^(35,37):

O mecanismo da formação do filme de MgO na superfície dos refratários e da formação de inclusões contendo Mg no aço líquido pode ser visto na Figura 15⁽³⁵⁾.

Figura 15: Mecanismo de reação entre o aço líquido desoxidado com Al e os refratários de MgO-C durante o refino na panela⁽³⁵⁾.

3.2.4.4 Formação de inclusões no distribuidor

O distribuidor, que serve como um reservatório de aço líquido, armazenando-o assim que chega da panela para que este siga para o lingotamento contínuo, pode tanto contribuir para remoção de inclusões no aço formadas na panela, como pode também promover a formação indesejada de novas inclusões, que permanecerão no produto final⁽⁴⁾.

O desenho do distribuidor pode ser feito de maneira que o fluxo do aço líquido seja otimizado, reduzindo assim a ocorrência de fenômenos que originem a formação de novas inclusões⁽⁴⁾.

O aço líquido no distribuidor é recoberto por um pó que pode conter MgO ou SiO_2 , chamado de pó de cobertura, cuja função é proteger o aço líquido do contato com o ar atmosférico. Este pó de cobertura acaba também recobrindo a escória formada e eventualmente arrastada da panela juntamente com o aço. No caso de haverem regiões da superfície do aço líquido no distribuidor com pouco ou nenhum pó de cobertura, pode ocorrer a já mencionada reoxidação do aço⁽³⁰⁾. Esta reoxidação causa a oxidação do Al presente no aço, tanto Al em excesso utilizado na desoxidação na panela, como do Al que deve fazer parte da composição final do aço conforme seu tipo.

A composição do pó de cobertura é um fator muito importante nas reações de reoxidação do Al presente no aço líquido, devido a reação direta do Al com o óxido de ferro ou através da redução do SiO_2 , ambos contidos no pó de cobertura⁽³⁸⁾.

Outra possibilidade de oxidação do Al presente no aço, abaixo do pó de cobertura e da camada de escória, é através dos óxidos de Fe, Mn e Si presentes na escória, além da dissolução de refratários do distribuidor. A Figura 16⁽³⁹⁾ mostra esquematicamente os fenômenos possíveis de formação de inclusões no distribuidor, além da remoção de inclusões^(39,40).

Figura 16: Fenômenos que influenciam a formação de inclusões no distribuidor⁽³⁹⁾.

3.2.5 Tratamento com cálcio para modificação de inclusões

Em aços desoxidados com Al, onde se podem atingir de 2 a 4 ppm de oxigênio dissolvido, só se pode reduzir ainda mais o teor de oxigênio dissolvido com a adição de Ca, conforme mencionado anteriormente⁽⁶⁾.

Como o produto de desoxidação em aços desoxidados com Al é a alumina, de elevada dureza e difícil remoção do aço, a adição de Ca ao aço líquido tem o papel de modificar estas inclusões de alumina, convertendo-as em aluminatos de cálcio de menor ponto de fusão, além de modificar a forma das inclusões de sulfeto^(41,42).

Nos aços desoxidados com Si/Mn, a adição de Ca modifica inclusões de silicatos de manganês e silício, para silicatos de cálcio ou aluminossilicatos de cálcio. Inclusões de MnO-SiO_2 são modificadas para inclusões do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ pelo efeito das adições de alumínio e cálcio⁽⁴³⁾.

A vantagem do tratamento com cálcio na modificação de inclusões de alumina é o fato das inclusões modificadas poderem estar no estado líquido nas temperaturas de trabalho na aciaria, dependendo do tipo de aluminato de cálcio formado, facilitando sua remoção do aço líquido. As inclusões de aluminatos de cálcio que se formam no estado líquido nas temperaturas de aciaria são mais dúcteis do que as de alumina, e, portanto menos nocivas para as propriedades mecânicas do aço. Além disso, elas evitam problemas de entupimento das válvulas submersas no lingotamento contínuo, como ocorre com as inclusões de alumina⁽⁴²⁾.

O princípio da modificação de inclusões de alumina sólida é a reação entre o cálcio dissolvido e Al_2O_3 para produzir inclusões de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ evitando a formação de fases intermediárias de CA_6 , CA_2 , CA , e CaO ⁽⁴⁴⁾.

De acordo com o diagrama de fases do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ visto na Figura 17⁽²⁴⁾, os pontos de fusão dos aluminatos de cálcio diminuem conforme o teor de CaO aumenta, até cerca de 50% de CaO. A temperatura mínima de fusão para os

aluminatos de cálcio líquidos é por volta de 1400°C, ou seja, os aluminatos de cálcio podem estar presentes na forma líquida até o aço se solidificar, ou até mesmo após isto^(42,45).

Figura 17: Diagrama de fases do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ⁽²⁴⁾.

A morfologia das inclusões observada sob o microscópio é o resultado acumulativo das condições de crescimento que estas encontram do momento de sua formação até o momento da amostragem⁽²³⁾. As inclusões esféricas, que aparecem como círculos na seção de corte nas amostras, em geral são consideradas como sendo líquidas nas temperaturas de aciaria, em especial para inclusões de silicatos de manganês e aluminatos de cálcio⁽²³⁾.

O problema é saber quais tipos de aluminato de cálcio serão formados após o tratamento com cálcio, lembrando que nem todos possuem ponto de fusão menor do que o da alumina. Em um aço contendo Ca e S dissolvidos, podem ocorrer as seguintes reações⁽⁶⁾:

Os símbolos entre colchetes se referem às espécies dissolvidas no aço líquido, e os entre parênteses as espécies dissolvidas na fase aluminato.

Uma das questões críticas é qual a quantidade de cálcio adicionada ao aço reagirá com o enxofre formando CaS ou modificará inclusões de Al_2O_3 para aluminatos de cálcio líquidos.

O sulfeto de cálcio é sólido nas temperaturas de aciaria e resulta no entupimento de válvulas submersas semelhante ao causado pela alumina^(42,46). No aço contendo Mn, o CaS é geralmente encontrado em uma solução com MnS, e a quantidade de CaS na inclusão depende do teor de Mn no aço. Quanto maior o teor de Mn, menor o teor de CaS. Estas inclusões de CaS-MnS também podem causar problemas de entupimento nas válvulas submersas do lingotamento contínuo^(42,45).

A formação de CaS pode ocorrer durante a adição de Ca quando a atividade do Al_2O_3 cai abaixo de um valor crítico, resultando na formação de uma inclusão composta de um núcleo de aluminato de cálcio com uma casca de CaS em torno do núcleo. Este tipo de inclusão também pode causar problemas de entupimento nas válvulas submersas do lingotamento contínuo, assim como inclusões constituídas apenas por CaS⁽⁴²⁾.

Durante a solidificação do aço ocorre rejeição de soluto para regiões que ainda não se solidificaram, iniciada pela reação entre os aluminatos de cálcio das inclusões

com o S e Al dissolvidos no banho, resultando na formação de uma densa e sólida casca de CaS em torno das inclusões de aluminatos de cálcio⁽⁴²⁾.

Segundo YE et al.⁽⁴⁷⁾, conforme a modificação das inclusões de alumina através da adição de Ca prossegue, as inclusões são modificadas de acordo com a seguinte seqüência:

Esta modificação de inclusões de alumina prossegue até a atividade do Al_2O_3 ser tão baixa que a precipitação de CaS seja possível.

Assim tem-se a difusão de Al, Ca e O dissolvidos no aço para o interior das inclusões de alumina, seguindo pela rápida formação de uma camada de CA_6 sobre a alumina, a formação de uma camada de CA_2 sobre a camada de CA_6 , a formação de uma camada de CA sobre a camada de CA_2 , e por fim a formação de uma camada de aluminatos de cálcio líquidos sobre a camada de CA⁽⁴⁷⁾.

Antes da precipitação do CaS sobre a superfície da camada de aluminatos de cálcio líquidos, o Ca e O dissolvidos continuam a se difundir para os aluminatos de cálcio líquidos, e o CaO nos aluminatos de cálcio intermediários de alto teor de CaO continua a se difundir para os aluminatos de cálcio de menor teor de CaO e para a alumina⁽⁴⁷⁾.

Uma camada de CaS sólido é formada sobre a camada de aluminatos de cálcio líquidos devido a baixa atividade do oxigênio em equilíbrio com os aluminatos de cálcio líquidos. A difusão do Ca e O dissolvidos no aluminato é interrompida pela fase de CaS. Na interface entre o CaS e o aço líquido mais CaS é formado. O CaO nas fases de aluminato no interior da fase sulfeto continuará a se difundir das fases ricas em CaO para as fases com teores menores de CaO⁽⁴⁷⁾. Conseqüentemente ocorre a homogeneização do núcleo de aluminatos no interior do anel de sulfeto, resultando em um aluminato homogêneo, recoberto por um anel de sulfeto. A Figura 18⁽⁴⁷⁾ mostra esquematicamente o processo proposto por YE et al⁽⁴⁷⁾.

Figura 18: Mecanismo da modificação de inclusões de alumina pela adição de Ca⁽⁴⁷⁾.

3.2.6 Formas de caracterização de inclusões

A fim de se avaliar a limpeza dos aços, ou a grosso modo, a quantidade e os tipos de inclusões presentes, existem diversos métodos, que podem ser classificados em métodos diretos e métodos indiretos.

Segundo HOLLAPA e HELLE⁽²⁸⁾, a limpeza dos aços pode ser definida como um baixo teor de impurezas nocivas como oxigênio, enxofre, fósforo, hidrogênio e nitrogênio, e em alguns casos até mesmo carbono⁽⁴⁸⁾. A limpeza dos aços também pode ser considerada como um baixo teor de inclusões não metálicas nos aços, principalmente inclusões de óxidos e sulfetos⁽²⁸⁾. E a idéia de aço limpo (*clean steel*) geralmente inclui também requisitos a respeito da composição, morfologia, tipo, tamanho, e distribuição das inclusões, tanto no aço líquido como no produto final⁽²⁸⁾.

Um objetivo comum na produção de aços limpos é minimizar a quantidade e o tamanho das inclusões e controlar sua distribuição no produto final⁽⁴⁹⁾. Para este fim, nas últimas décadas diversos estudos têm sido realizados: estudos laboratoriais, investigações industriais, e modelos matemáticos⁽⁴⁹⁾.

3.2.6.1 Métodos diretos

São métodos de observação de secções ou volumes de amostras de aço solidificado. Possibilitam boa precisão embora tenham custo elevado e em certos casos demandam muito tempo. Além da composição química podem também prover dados sobre a quantidade e distribuição das inclusões em uma amostra. Alguns exemplos são: a metalografia óptica, a análise de imagens, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectrometria de emissão óptica com análise de discriminação de pulso (*Optical Emission Spectrometry with Pulse Discrimination Analysis* - OES-PDA), ultrassom, entre outros⁽⁵⁰⁾.

A metalografia óptica consiste em examinar as superfícies polidas de amostras de aço e quantificar as inclusões pelo olho humano. Ela tem como desvantagens o tempo consumido, a falta de informações sobre a composição química das inclusões, a falta de informações tridimensionais das inclusões, e a possibilidade de erros de interpretação do operador⁽⁵⁰⁾. Existem normas para determinação de inclusões em produtos acabados, tais como a ASTM E45-05⁽⁵¹⁾. Pode-se também determinar a quantidade de inclusões encontradas em determinada área da amostra⁽⁵²⁾. E existem métodos estatísticos para se determinar o tamanho da maior inclusão em um determinado volume de aço⁽⁵³⁾ – como o de uma panela, já que nas amostras retiradas apenas um volume bastante reduzido do aço é retirado para a análise.

Na análise de imagens é feita uma quantificação das inclusões de maneira similar a metalografia ótica, mas através de digitalização de imagens. Através dos diferentes tons de cinza da imagem, e por meio de fatores de forma das inclusões, é realizada

a diferenciação das regiões na imagem⁽⁵⁰⁾. Para a análise de imagens também existem normas, como a ASTM E1245-03⁽⁵⁴⁾ e ASTM E1122-96⁽⁵⁵⁾.

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a determinação da composição química das inclusões através da espectrometria de dispersão de energia (EDS), além de fornecer informações tridimensionais das inclusões, dependendo do tipo de preparação da amostra⁽⁵⁰⁾. Também há normas para a análise de inclusões via MEV/EDS, como a ASTM E1508-98⁽⁵⁶⁾ e ASTM E2142-01⁽⁵⁷⁾.

O método OES-PDA analisa elementos dissolvidos no aço líquido. Enquanto que o ultrassom é um método de ensaio não destrutivo utilizado para a detecção de inclusões em produtos acabados⁽⁵⁰⁾.

3.2.6.2 Métodos indiretos

Estes métodos levam em conta a determinação de elementos dissolvidos no aço, de forma a inferir se a quantidade de inclusões no aço é alta ou não. Os mais comuns são a medida do oxigênio total e da incorporação ("*pick-up*") de nitrogênio. O oxigênio total é a soma do oxigênio livre dissolvido no aço líquido mais o oxigênio ativo, que é o oxigênio combinado com elementos que não o Fe ou C, na forma de inclusões não-metálicas. O oxigênio total pode ser medido com sensores inseridos no aço líquido durante as corridas⁽⁵⁰⁾.

Já a medida da incorporação de nitrogênio, também indica a limpeza do aço, pois após a desoxidação do aço, devido ao baixo teor de oxigênio presente, este tende a absorver ar atmosférico rapidamente. E o nitrogênio presente no ar atmosférico possibilita quantificar esta absorção de ar⁽⁵⁰⁾.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Tipos de aços estudados

Neste trabalho foram estudados aços baixa-liga. As amostras foram retiradas de corridas realizadas em uma usina siderúrgica semi-integrada nacional.

Na Tabela 6 têm-se os tipos de aços estudados, com a composição química de cada elemento (porcentagem em massa), segundo a especificação exigida pelo cliente.

Na primeira linha estão os tipos de aços, e na primeira coluna os elementos químicos que devem estar presentes em cada tipo de aço.

Tabela 6: Composição dos aços estudados.

	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo C	Tipo D	Tipo E
C	0,15-0,23	0,15-0,23	0,15-0,23	0,23-0,28	0,14-0,22	0,14-0,19
Si	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12
Mn	0,50-0,80	0,50-0,80	0,68-0,73	0,60-0,80	1,00-1,50	1,00-1,40
P	< 0,035	< 0,035	< 0,020	< 0,035	< 0,035	< 0,035
S	0,025-0,035	0,025-0,035	0,025-0,032	0,002-0,035	0,02-0,035	0,02-0,035
Cr	0,65-0,85	0,65-0,85	0,75-0,80	0,80-1,00	0,8-1,3	0,8-1,2
Ni	1,5-1,9	1,5-1,9	1,53-1,59	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Mo	0,28-0,38	0,28-0,38	0,29-0,30	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Al	0,015-0,05	0,015-0,04	0,015-0,025	0,020-0,055	0,015-0,04	0,02-0,055
Cu	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,35	< 0,035	< 0,35
Sn	< 0,025	-	< 0,025	-	-	-
Nb	0,005-0,03	-	0,005-0,020	-	-	-
Ca	-	-	< 0,0022	-	< 0,002	-

Todos os aços estudados possuem um baixo teor de carbono (entre 0,15 e 0,28 %C), e teor de cromo variando entre 0,65 a 1,3 %Cr. Há variação no teor de Ni (entre 1,5 e 1,9 %Ni para os aços Tipo A e Tipo C), e < 0,25% (para os demais). Há a exigência da presença de Al na composição final de todos os aços, e para os aços

Tipo A e Tipo C também da presença de Nb. Os demais elementos (Cu, Sn, e Ca) surgem como impurezas do aço. Cu e Sn são provenientes da sucata, e o Ca surge devido à sua adição como desoxidante no refino secundário.

Os aços estudados contêm teores de enxofre mais alto do que o normalmente praticado para melhor usinabilidade (por exemplo, 0,010-0,015%), e são desoxidados com Al, para garantir tamanho de grão apropriado no produto final e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas⁽⁵⁸⁾. Mas esses aços possuem diversos problemas em relação à lingotabilidade. O controle dos teores de Al, Ca, S e O passa a ser crítico, pois um teor mais baixo de cálcio, por exemplo, implica em problemas de entupimento da válvula submersa no lingotamento contínuo por inclusões de alumina⁽⁵⁸⁾. Altos teores de cálcio, por sua vez, podem implicar em problemas de entupimento da válvula submersa no lingotamento contínuo pela formação de inclusões de CaS⁽⁵⁸⁾.

4.2 Corridas analisadas

A seguir temos a relação das corridas analisadas de acordo com o tipo de aço produzido, conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Relação das corridas analisadas e os tipos de aços estudados.

Corrida	Aço
M1	Tipo A
M2	Tipo A
M3	Tipo A
P1	Tipo F
P2	Tipo D
P3	Tipo D
P4	Tipo E
P5	Tipo C
P6	Tipo D
P7	Tipo B

4.3 Rota de produção dos aços estudados

Os aços estudados foram produzidos a partir da fusão de sucata em um forno elétrico a arco (FEA), equipado com injetores de oxigênio; seguindo para uma estação de refino secundário equipada com forno panela (FP); após o refino o aço segue para um desgaseificador a vácuo do tipo VD (*Vacuum degassing*) e para a injeção de arames; e por fim o aço segue para uma unidade de lingotamento contínuo para lingotamento de barras de bitola quadrada.

Na Figura 19 está representado um fluxograma simplificado da produção dos aços estudados⁽⁵⁹⁾, lembrando que a adição de arames é realizada entre a desgaseificação e o lingotamento contínuo.

Figura 19: Fluxograma simplificado da produção dos aços estudados⁽⁵⁹⁾.

Durante o processo são realizadas adições de ferroligas, escorificantes, desoxidantes e elementos de liga em vários estágios, na seguinte ordem: uma adição na panela no jato de aço líquido oriundo do FEA, uma adição no FP, uma adição antes e uma adição após a desgaseificação. Após estas adições, fazem-se 3 adições sequenciais sob a forma de arame, a primeira adição de arame sendo de Al, a segunda de CaSi, e a terceira de S. Após esta etapa de adição de arames, o aço segue para a estação de lingotamento contínuo (LC).

A sequência de adições pode ser vista na Figura 20.

Figura 20: Fluxograma simplificado da sequência de adições no refino secundário dos aços estudados.

4.4 Retirada das amostras

Para a caracterização das inclusões presentes, foram retiradas 9 amostras de metal *in situ* em diferentes estágios do processo, de 10 corridas, conforme a Tabela 8.

Tabela 8: Nomenclatura das amostras quanto ao estágio do processo de retirada.

Amostra	Momento da retirada
A1	1ª amostra FP*: após remoção da escória
A2	2ª amostra FP: antes do vácuo
A3	3ª amostra FP: após do vácuo
A4	4ª amostra FP: após a adição de Al
A5	5ª amostra FP: após a adição de CaSi
A6	6ª amostra FP: após a adição de S
LC1	1ª amostra LC**: imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor
LC2	2ª amostra LC: 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor
LC3	3ª amostra LC: 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor

* FP: Forno Panela

** LC: Lingotamento contínuo

O momento de retirada de cada uma das amostras é apresentado na Figura 21.

Figura 21: Momento da retirada das amostras nos diferentes estágios do processo.

4.5 Divisão do processo por etapas

Para facilitar a classificação das inclusões observadas nas amostras retiradas, fez-se uma divisão do processo de produção de aço em 9 etapas. Desta maneira se pode verificar quais tipos de inclusões são formadas em cada uma das etapas do processo nas diferentes corridas, e verificar em função dos parâmetros do processo como o tipo de adições, diferenças entre os tipos de inclusões observados em cada corrida em uma mesma etapa.

Dividindo o processo de produção dos aços estudados, tem-se a etapa 1 que compreende desde a fusão da carga no FEA, vazamento do FEA para a panela, desoxidação do aço na panela, remoção de escória na panela, até a retirada da amostra A1 (após remoção de escória). A etapa 2 inclui a transferência da panela contendo aço para a instalação forno panela, adição de ligas no forno panela, adição de ligas antes do vácuo, e a retirada da amostra A2 (antes do vácuo). A etapa 3 consiste na saída da panela contendo aço da instalação do forno panela, que segue para a instalação de desgaseificação a vácuo, a adição de ligas após o vácuo, e a retirada da amostra A3 (após o vácuo) ao final da desgaseificação. Na sequência do

processo tem-se a etapa 4, que consiste na adição de arame de Al e a retirada da amostra A4 (após arame de Al); em seguida a etapa 5, adição de arame de CaSi e retirada da amostra A5 (após arame CaSi); e a etapa 6, adição de arame de S e retirada da amostra A6 (após arame S).

A etapa 7 compreende da transferência da panela contendo aço para o distribuidor na instalação de lingotamento contínuo, o vazamento do aço no distribuidor, até o final da turbulência no distribuidor, e a retirada da amostra LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor). A etapa 8 consiste nos primeiros 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor e a retirada da amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). E por fim a etapa 9 consiste no intervalo de tempo entre 30 e 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor e a retirada da amostra LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor).

A Tabela 9 a seguir mostra um resumo das operações realizadas em uma das etapas do processo.

Tabela 9: Resumo das operações nas etapas de produção dos aços estudados.

Divisão do processo de produção dos aços estudados	
Etapa 1	Fusão da carga no FEA Vazamento do FEA e transferência para a panela Desoxidação na panela do jato de aço transferido do FEA Remoção de escória Retirada da amostra A1
Etapa 2	Transferência da panela para a instalação do forno panela Adição de ligas no forno panela Adição de ligas antes do vácuo Retirada da amostra A2
Etapa 3	Transferência da panela para a unidade de desgaseificação a vácuo Desgaseificação a vácuo Adição de ligas após o vácuo Retirada da amostra A3
Etapa 4	Transferência da panela para a instalação de injeção de arames Adição de arame de Al Retirada da amostra A4
Etapa 5	Adição de arame de CaSi Retirada da amostra A5
Etapa 6	Adição de arame de S Retirada da amostra A6
Etapa 7	Transferência da panela para a instalação de lingotamento contínuo Vazamento da panela no distribuidor Espera para o fim da turbulência no distribuidor Retirada da amostra LC1
Etapa 8	Espera de 30 minutos Retirada da amostra LC2
Etapa 9	Espera de mais de 30 minutos Retirada da amostra LC3

4.6 Preparação das amostras

As amostras de metal possuem um formato semelhante ao de um "pirulito", como pode ser visto na Figura 22, sendo que a parte do "cabo" não interessa para a análise. Procurou-se analisar a região central da amostra, a qual deve possuir uma quantidade maior de inclusões devido ao fato de ser a última região a se solidificar no interior do amostrador.

Figura 22: Foto de uma amostra de metal retirada durante o processo.

Cada uma das amostras retiradas ao longo do processo de produção do aço foi cortada da seguinte maneira: foram realizados dois cortes longitudinais um pouco acima e um pouco abaixo do diâmetro do círculo, de modo a se obter uma seção retangular de aproximadamente 1 cm de largura; e posteriormente este foi cortado ao meio.

Uma das metades foi embutida em baquelite, sendo que a superfície de observação foi o plano do último corte. A outra metade não foi utilizada.

A partir de agora o termo amostra será considerado como a metade do prisma retangular que foi embutida em baquelite, não mais a amostra retirada in situ na aciaria.

Para tornar ótimo o tempo na preparação dos corpos de prova, foram embutidas 2 amostras por corpo de prova, em alguns casos até 3 amostras.

4.7 Metalografia das amostras

Cada corpo de prova foi preparado metalograficamente através de lixamento e polimento.

No lixamento foram utilizadas lixas de SiC de granulação 180, 220, 320, 400, 600 e 1200, em lixadeiras rotativas com água. Entre uma lixa e outra, o corpo de prova era rotacionado em 90°, de modo que os riscos deixados na superfície da amostra pela lixa anterior fossem removidos.

Após o lixamento seguiu-se com o polimento em politrizes rotativas, com panos de polimento de feltro, e pasta de polimento de suspensão de partículas de diamante de tamanhos de 6 μm , 3 μm e 1 μm . Novamente a amostra era rotacionada em 90° entre um pano de polimento e outro, a fim de se remover riscos deixados pelo pano anterior. No polimento utilizou-se álcool hidratado como lubrificante ao invés de água.

Após o polimento, sempre se observou o corpo de prova ao microscópio óptico em baixos aumentos (50X e 100X) no campo escuro, a fim de verificar se a superfície das amostras apresentava riscos de polimento e lixamento.

Para a observação das inclusões no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para análise de micro-regiões através de espectrometria por dispersão de energia (EDS), não se fez necessário o ataque metalográfico da superfície das amostras.

4.8 Determinação da composição química das inclusões

Esta etapa da caracterização foi realizada através da análise de micro-regiões por espectrometria por dispersão de energia (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise (LABMEV), no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica de São Paulo (EPUSP).

No LABMEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de fabricação Philips, modelo XL-30 com microsonda EDAX para análise espectrométrica de raios X com detector de elementos leves.

As amostras foram observadas em diferentes aumentos, até se encontrarem regiões com a presença de inclusões, e foram feitas análises em micro-regiões por espectrometria por dispersão de energia (EDS) nestas regiões. A cada análise de EDS realizada, foi salvo um espectro de EDS e uma imagem da região que continha a inclusão analisada.

Em função da composição dos aços estudados, selecionaram-se os seguintes elementos químicos para análise por EDS: O, Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe e Ni. Estes elementos apresentaram picos de intensidade não-desprezível em praticamente todas as análises. Além destes elementos, em determinadas análises também se observaram picos de elementos como Na e K. Através da intensidade relativa dos picos dos elementos químicos presentes, foi possível determinar qualitativamente a composição da inclusão analisada.

Para inclusões contendo Ca e Al, foi realizada também a análise quantitativa, a qual fornece a porcentagem atômica, porcentagem em massa, entre outros parâmetros, dos elementos presentes na micro-região analisada. Com isso pôde-se determinar a composição química quantitativamente.

Porém, devido às pequenas dimensões das inclusões, não há exatidão na seleção da área a ser analisada, de modo que há sempre a possibilidade da presença de elementos da matriz do aço nos resultados da análise da composição das inclusões. Isto ocorre quando a área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios-X do MEV é maior do que a área da inclusão vista na secção de corte da amostra. Assim, diz-se que a análise quantitativa das inclusões, quando isto ocorre, na verdade seria uma análise semi-quantitativa.

Para a análise quantitativa das inclusões contendo Ca e Al simultaneamente, converteram-se em óxidos as quantidades (porcentagens em massa) de elementos como Mg, Al, Si, Ca, Ti, Cr, e Ni, quando presentes. O Mn foi convertido para óxido (MnO) apenas no caso de inclusões que não apresentaram S. Esta conversão foi feita em uma planilha do MS Excel, através de cálculos estequiométricos simples. Por exemplo, para o cálculo da porcentagem em massa de Al_2O_3 a partir da

porcentagem em massa de Al temos: $\%Al_2O_3 = \%Al \cdot \frac{(2.27 + 3.16)}{2.27}^{(60)}$. Após isto, a somatória das porcentagens em massa dos óxidos calculados foi normalizada, já que não mais equivalia a 100%⁽⁶⁰⁾.

4.9 Classificação das inclusões

Feita a determinação da composição química, classificaram-se as inclusões de acordo com sua composição química em vários tipos, a partir de uma modificação da classificação apresentada na Tabela 1⁽¹⁶⁾, da qual alguns tipos de inclusões foram retirados, e outros acrescentados, como combinações de silicatos de Al, Ca e Mn e destes com sulfetos, e de aluminatos de cálcio com sulfetos.

A classificação de inclusões adotada neste trabalho, de acordo com a composição química, é mostrada na Tabela 10.

Tabela 10: Classificação de inclusões de acordo com a composição química.

Classe	Grupo	Tipo de inclusão
1	alumina	Al_2O_3
2	cálcio aluminatos	CA
3	espinélio	$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
4	silicatos	Mn-Silicato
5		Al-Silicato
6		Ca-Silicato
7		Mn-Al-Silicato
8		Mn-Ca-Silicato
9		Ca-Al-Silicato
10		Mn-Ca-Al-Silicato
11	sulfetos	(Mn,Fe)S
12		CaS
13	oxissulfetos	Oxissulfeto
14	silicatos + sulfeto (Mn,Fe)	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S
15		Al-Silicato-(Mn,Fe)S
16		Ca-Silicato-(Mn,Fe)S
17		Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S
18		Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S
19		Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S
20		Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S
21	compostas	CA-CaS
22		CaO-CaS
23		CA-MgO. Al_2O_3
24		CA-(Ca,Mn)S
25		CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S
26	exógenas	Exógena

Como se pode observar da Tabela 10, existem vários tipos de inclusões contendo Ca e Al, não apenas os aluminatos de cálcio, que correspondem a classe 2 da classificação utilizada. De acordo com a presença de outros óxidos, como MgO ou SiO_2 , a inclusão foi classificada como sendo diferente da classe 2. Em alguns espectros de EDS observaram-se, picos de Mn e de S, juntamente com os picos de Ca e Al, e novamente a inclusão foi classificada como sendo diferente da classe 2.

Aqui cabe apresentar uma simplificação na classificação das inclusões, em função da questão já abordada do tamanho das inclusões em relação à área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios X do MEV. Nos espectros de EDS das inclusões analisadas nota-se a presença de elementos da matriz, ou seja, do aço estudado. Na grande maioria dos espectros de EDS das inclusões analisadas existe a presença de um pico pronunciado de Fe. Desta maneira, ao converter para óxidos

as porcentagens em massa dos elementos encontrados, não se converteu a porcentagem em massa de Fe, pois não é possível se ter uma idéia de quanto de Fe pode estar combinado ao oxigênio na forma de óxidos pertencentes a uma inclusão e quanto de Fe pertence ao aço. Assim não foi colocada a presença de óxidos de Fe como constituintes dos tipos de inclusões da Tabela 10.

Por fim catalogaram-se quais tipos de inclusões estão presentes nas amostras das corridas analisadas, lembrando que cada amostra corresponde ao final de uma etapa diferente do processo de produção e refino secundários dos aços estudados, como visto anteriormente na Tabela 9.

4.10 Estudo das composições das inclusões observadas por corrida

Para as inclusões contendo Ca e Al, as porcentagens em massa de Al_2O_3 e CaO , e também do MgO quando presente, foram normalizadas, e os valores foram apresentados em diagramas ternários do sistema Al_2O_3 - CaO - MgO , através de um modelo de planilha do software MS Excel⁽⁶¹⁾. A normalização das porcentagens em massa é necessária, pois na análise quantitativa podem existir além destes óxidos, óxidos como SiO_2 e a soma das porcentagens em massa de Al_2O_3 , CaO e MgO não seria mais igual a 100%⁽⁶⁰⁾.

Apresentando um diagrama ternário do sistema Al_2O_3 - CaO - MgO para cada corrida analisada, pode-se ver com mais clareza a mudança de composição das inclusões ao longo de cada corrida, a partir da adição de CaSi até o fim do lingotamento contínuo. Também é possível verificar quais inclusões são líquidas nas temperaturas de aciaria em cada corrida após a adição de CaSi e no lingotamento contínuo.

Outra maneira de se fazer um estudo das composições das inclusões, seria normalizar as porcentagens em massa de Al_2O_3 e CaO , mas com SiO_2 no lugar do MgO , e apresentar as composições em diagramas ternários do sistema Al_2O_3 - CaO -

SiO₂. Isto seria válido para o caso de inclusões ricas em SiO₂, sendo possível a análise das composições de silicatos de cálcio, além de aluminatos de cálcio.

Outra possibilidade seria utilizar diagramas quaternários do sistema Al₂O₃-CaO-MnO-MgO, com níveis fixos de MgO, por exemplo 5% e 10%, como no trabalho de PIRES et al⁽⁶²⁾. O problema neste caso é a limitação na observação da variação da quantidade de MgO nas inclusões.

Como também é importante observar a quantidade de MgO nas inclusões devido ao fato de sugerir a possibilidade de desgaste de refratários e deslocamento do MgO dos refratários para o aço líquido, escolheu-se apresentar as composições das inclusões apenas no sistema Al₂O₃-CaO-MgO.

4.11 Resumo das etapas de caracterização de inclusões

Na Figura 23 está representado um fluxograma simplificado das etapas de determinação da composição química das inclusões, a classificação das inclusões, e a obtenção das composições dos óxidos para apresentação em diagramas ternários do sistema Al_2O_3 -CaO-MgO.

Figura 23: Fluxograma simplificado das etapas de caracterização de inclusões.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das inclusões por composição química

Serão apresentados exemplos de inclusões observadas nas amostras e respectivos espectros de EDS, para cada uma das composições químicas encontrados nas corridas. A seleção das imagens foi feita levando em conta as diferentes morfologias representativas de cada composição química das inclusões, de acordo com a classificação adotada neste trabalho. Para cada composição química das inclusões encontradas nas amostras será dada uma breve definição da sua composição, assim como serão apresentados resultados das análises quantitativas realizadas nos casos de inclusões contendo Ca e Al simultaneamente.

5.1.1 Inclusões de Al_2O_3

As inclusões de Al_2O_3 são aquelas compostas por alumina, podendo conter traços de óxidos em solução sólida como Cr_2O_3 , MgO , MnO e SiO_2 , além de $(\text{Mn,Fe})\text{S}$ como uma segunda fase não miscível com a fase de alumina⁽¹⁷⁾. Embora neste trabalho tenham sido encontradas apenas inclusões constituídas de alumina pura.

A Figura 24 mostra uma inclusão de Al_2O_3 de formato irregular em amostra retirada após a adição de Al. A inclusão de Al_2O_3 mostrada é produto da desoxidação do aço pela adição de Al.

Figura 24: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de Al - corrida P7.

A Figura 25 mostra uma inclusão de Al_2O_3 de formato irregular em amostra retirada após a adição de CaSi. Esta inclusão se formou da desoxidação do aço pela adição de Al, permaneceu no banho e não foi modificada no tratamento com cálcio pela adição de CaSi.

Figura 25: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.

A Figura 26 mostra uma inclusão de Al_2O_3 de aparência globular em amostra retirada após a adição de S. Nota-se a presença de picos de Mn e Cr no espectro de EDS da inclusão. A inclusão pode ter se formado durante a adição de Al, e permanecido no aço líquido após a adição de CaSi feita anteriormente a adição de S.

Figura 26: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de S - corrida P3.

A Figura 27 mostra uma inclusão de Al_2O_3 de formato irregular em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor no lingotamento contínuo.

Figura 27: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Al_2O_3 em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P6.

Segundo THOMAS⁽³⁹⁾, inclusões de Al_2O_3 podem se formar no distribuidor, através da interação do aço líquido com os óxidos de Fe, Mn e Si presentes na escória do distribuidor, os quais promovem a oxidação do Al dissolvido no aço. Como nas corridas de P1 a P7 foi utilizado no distribuidor pó de cobertura contendo palha de arroz, uma fonte de Si, isto sugere a interação do aço líquido com óxidos de Fe, Mn e Si presente na escória do distribuidor. Mas o mais provável é a ocorrência de reoxidação no distribuidor, pois os refratários e o pó de cobertura utilizados nas corridas de P1 a P7 contém Mg e portanto não devem ser fontes de oxidação do aço.

5.1.2 Inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$

As inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ são aquelas compostas por espinélio ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), e podem conter SiO_2 ou MnO em solução sólida⁽²⁵⁾. Elas também podem ser formadas por duas fases não miscíveis entre si, a fase espinélio e uma fase de silicatos de manganês: a fase espinélio podendo conter SiO_2 e MnO em solução sólida; e a fase de silicatos de manganês podendo conter CaO e TiO_2 em solução sólida⁽²⁵⁾.

As inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ também podem conter uma fase de $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$, sendo as duas fases não miscíveis entre si. Novamente a fase espinélio pode conter MnO e SiO_2 em solução sólida⁽²⁵⁾.

Por fim, as inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ também pode conter três fases, não miscíveis entre si: a fase espinélio, a fase $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$, e uma de fase silicatos de manganês⁽²⁵⁾. A fase espinélio pode conter MnO e SiO_2 em solução sólida, e a fase de silicatos de manganês pode conter CaO e TiO_2 em solução sólida⁽²⁵⁾.

A morfologia das inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ normalmente é globular.

A Figura 28 mostra uma inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ de formato globular, contendo MnO , SiO_2 , TiO_2 e CaO em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo. Segundo KOR e GLAWS⁽⁶⁾, este tipo de inclusão pode ter origem na interação do aço líquido com a escória, a qual contém CaO , MgO e SiO_2 . O Ti encontrado deve se originar da sucata carregada para fusão no FEA, já que não há adição de Ti no processo, e nem existem teores de Ti previstos nas composições dos aços estudados.

Figura 28: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com MnO, SiO_2 , TiO_2 e CaO em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo - corrida M2.

A Tabela 11 mostra a análise quantitativa da inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ da Figura 28. Observa-se os teores de MnO e SiO_2 da inclusão em relação aos teores de MgO e Al_2O_3 . Caso a soma dos teores de MnO de SiO_2 fosse superior a soma dos teores de MgO e Al_2O_3 , esta inclusão seria classificada como sendo de Mn-Silicato, com espinélio em solução sólida. Observa-se também a presença de CaO e TiO_2 na inclusão, em pequenos teores, já que formam solução sólida com o $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. Também há uma pequena quantidade de S, indicando a presença de uma fase de $(\text{Mn,Fe})\text{S}$.

Tabela 11: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com MnO, SiO_2 , TiO_2 e CaO em solução sólida.

Corrida M2 - Amostra A2 (antes do vácuo)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	25,26				MgO. Al_2O_3
Mg	7,49	MgO	12,48	13,20	
Al	30,37	Al_2O_3	57,36	60,71	
Si	3,16	SiO_2	6,77	7,17	
S	0,27	-	-	-	
Ca	0,45	CaO	0,63	0,66	
Ti	2,07	TiO_2	3,45	3,65	
Cr	1,57	Cr_2O_3	2,29	2,43	
Mn	18,58	MnO	23,98	25,38	
Fe	10,79	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		94,49	100,00	

A Figura 29 mostra uma inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ de formato globular, com MnO , SiO_2 e TiO_2 em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo. A inclusão possivelmente também tem sua origem relacionada à interação do aço líquido com a escória. Novamente a origem do Ti na inclusão deve ser devido à presença de material constituído de Ti, ou aços ligados com Ti, na sucata utilizada.

Figura 29: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$, e com MnO , SiO_2 e TiO_2 em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo - corrida M1.

A Figura 30 mostra uma inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ de formato globular em amostra retirada após o tratamento com vácuo. Segundo BRABIE⁽³⁵⁾ este tipo de inclusão pode ter se formado a partir do Mg proveniente da decomposição dos refratários de $\text{MgO} \cdot \text{C}$ sob as condições de pressão reduzida da desgaseificação a vácuo.

Figura 30: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ em amostra retirada após o vácuo - corrida P5.

A Figura 31 mostra uma inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ de formato globular em amostra retirada após a adição de Al. Segundo BRABIE⁽³⁵⁾, inclusões de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ podem

se originar da oxidação do Al e do Mg dissolvidos no aço, sendo o Mg proveniente da degradação dos refratários. Ainda segundo BRABIE⁽³⁵⁾, isto pode ocorrer quando o teor de Al dissolvido no aço for alto em relação ao teor de oxigênio dissolvido no aço, favorecendo a reação de formação de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a partir da decomposição dos refratários. E após a adição de Al o aço passa a ter um alto teor de Al dissolvido.

Figura 31: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ em amostra retirada após a adição de Al - corrida P4.

A Figura 32 mostra uma inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ de formato alongado em amostra retirada após a adição de CaSi. A inclusão mais uma vez pode ter origem na interação do aço líquido com a escória, sendo que o MgO da inclusão pode ter se originado dos refratários durante a desgaseificação a vácuo. A inclusão pode também ter sido formada durante a adição de Al e ter permanecido no aço líquido.

Figura 32: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.

No espectro de EDS da inclusão da Figura 32 há a presença de um pico de Nb, cuja origem está na adição de FeNb em etapas anteriores. O Nb foi observado apenas em algumas inclusões de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 33 mostra uma inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ de formato globular em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor. Segundo THOMAS⁽³⁹⁾, este tipo de inclusão possivelmente tem origem da decomposição ou erosão dos refratários do distribuidor.

Figura 33: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P3.

A Figura 34 mostra uma inclusão de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com CaO em solução sólida, de formato irregular em amostra retirada após a adição de CaSi. A inclusão possui tamanho da ordem de $20\mu\text{m}$. Esta inclusão aparentemente trata-se de um aluminato de cálcio, mas devido ao teor elevado de MgO em solução sólida, sua composição situa no campo de precipitação primária do espinélio, no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO. A inclusão pode ser originada da interação do aço líquido com a escória, com o MgO proveniente do deslocamento do Mg dos refratários para o aço líquido, e o CaO presente deve-se à adição de CaSi.

Figura 34: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com CaO em solução sólida em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.

A Tabela 12 mostra a análise quantitativa da inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ da Figura 34. Pelos valores dos teores de Al_2O_3 , CaO e MgO , e devido ao alto teor de MgO , maior que 10% em massa, esta inclusão possivelmente é sólida nas temperaturas de aciaria; embora segundo CICUTTI; MADIAS e GONZALEZ⁽⁶³⁾, se o teor de MgO é perto de 10% e mesmo que se tenham aluminatos de cálcio líquidos, há o risco de formação de inclusões sólidas.

Tabela 12: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ com CaO em solução sólida.

Corrida P3 - Amostra A5 (após CaSi)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	26,74				MgO. Al_2O_3
Mg	14,08	MgO	23,47	19,55	
Al	39,86	Al_2O_3	75,29	62,73	
Si	0,44	SiO_2	0,94	0,79	
S	0,31	-	-	-	
Ca	14,19	CaO	19,87	16,55	
Ti	0,16	TiO_2	0,27	0,22	
Cr	0,13	Cr_2O_3	0,19	0,16	
Mn	0,25	-	-	-	
Fe	3,84	-	-	-	
Ni	0	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		120,02	100,00	

5.1.3 Inclusões de Mn-Ca-Al-Silicato

As inclusões de Mn-Ca-Al-Silicato são inclusões contendo MnO, CaO, Al₂O₃ e SiO₂, podendo ter MgO e TiO₂ em solução sólida. O MnO e o SiO₂ são os constituintes majoritários na sua composição, sendo o CaO e o Al₂O₃ constituintes minoritários.

Nas composições químicas de inclusões consideradas neste trabalho, incluíram-se diversas combinações de silicatos: Mn-Silicato, Al-Silicato, Ca-Silicato, Mn-Al-Silicato, Mn-Ca-Silicato, Ca-Al-Silicato e Mn-Ca-Al-Silicato. Foram observadas apenas inclusões de Mn-Ca-Al-Silicato, sendo os demais silicatos observados apenas quando continham (Mn,Fe)S.

Este tipo de inclusão foi raramente encontrado nas amostras analisadas, e sua morfologia é do tipo globular, com inclusões de tamanho da ordem de 20µm.

A Figura 35 mostra uma inclusão de Mn-Ca-Al-Silicato de formato globular em amostra retirada após remoção de escória. O MnO e SiO₂ da inclusão resultam da desoxidação com Mn/Si no vazamento do aço líquido do FEA para a panela, e o CaO provém de uma eventual adição de cal no FEA, feita em algumas corridas.

Adiciona-se FeSiMn e/ou FeSi no fundo da panela vazia antes do vazamento, e no jato de aço durante o vazamento ocorre a desoxidação, o que tem por objetivo reduzir a projeção de aço líquido para fora da panela, o que pode ocorrer devido ao alto teor de oxigênio presente.

As regiões de coloração ligeiramente mais escuras tratam-se de Al₂O₃ e CaO, em uma fase contínua de silicatos de manganês, de coloração mais clara.

Figura 35: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Ca-Al-Silicato em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M3.

A Tabela 13 mostra a análise quantitativa da inclusão de Mn-Ca-Al-Silicato da Figura 35. Notam-se os teores de MnO e SiO₂, constituintes majoritários desta inclusão, em relação aos teores de Al₂O₃ e CaO. E nota-se também a presença de MgO e TiO₂.

Tabela 13: Análise quantitativa de uma inclusão de Mn-Ca-Al-Silicato.

Corrida M3 - Amostra A1 (após remoção de escória)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	12,32				Mn-Ca-Al-Silicato
Mg	1,98	MgO	3,30	3,14	
Al	3,24	Al ₂ O ₃	6,11	5,81	
Si	22,10	SiO ₂	47,35	44,99	
S	0,00	-	-	-	
Ca	12,65	CaO	17,70	16,82	
Ti	1,10	TiO ₂	1,84	1,75	
Cr	0,00	Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	
Mn	24,97	MnO	32,23	30,63	
Fe	21,64	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		105,25	100,00	

5.1.4 Inclusões de (Mn,Fe)S

As inclusões de (Mn,Fe)S são inclusões de sulfeto de manganês, ou sulfeto de manganês e ferro. O Fe pode se apresentar combinado ao S juntamente com o Mn,

assim costuma-se escrever (Mn,Fe)S para representar este tipo de sulfeto. Devido ao tamanho das inclusões em relação à área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios-X do MEV torna-se difícil precisar quanto do Fe está combinado ao S, e quanto pertence ao aço. Assim em todos os espectros de EDS de inclusões de (Mn,Fe)S há a presença de um pico pronunciado de Fe. Nota-se também a presença de pico de Cr nos espectros de EDS das inclusões de (Mn,Fe)S. Este fato reforça a indicação da eventual análise conjunta da matriz.

De acordo com a classificação adotada neste trabalho para os tipos de inclusões, as inclusões de (Mn,Fe)S incluem os sulfetos de manganês do tipo I, do tipo II, e do tipo III.

Como já dito anteriormente, os sulfetos de manganês do tipo I são encontrados normalmente em aços desoxidados ao Si e com alto teor de oxigênio dissolvido no aço. Os sulfetos de manganês do tipo I podem formar inclusões de duas fases, sendo uma fase contínua de (Mn,Fe)S e a outra de silicatos, esta última podendo conter CaO em solução sólida. Os sulfetos de manganês do tipo II geralmente são encontrados em aços totalmente desoxidados ao Al, sem excesso de Al adicionado ao aço, e com baixo teor de oxigênio dissolvido. Por fim os sulfetos de manganês do tipo III são encontrados em aços desoxidados ao Al, mas com excesso de Al adicionado, e com baixo teor de oxigênio dissolvido. Os sulfetos de manganês do tipo III podem ter um núcleo de alumina na fase contínua de sulfeto⁽²⁵⁾.

Quanto à morfologia, os sulfetos podem se apresentar de diversas formas: globulares, irregulares, angulares, aciculares e bastonetes. Os sulfetos de manganês do tipo I costumam ser globulares. Os sulfetos de manganês do tipo II podem aparecer ao longo dos contornos de grão, em formas diversas. E os sulfetos de manganês do tipo III também podem ter várias formas, mas o núcleo de alumina que podem apresentar não influencia na sua morfologia externa⁽²⁵⁾.

A Figura 36 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato de bastonete em amostra retirada após a remoção de escória. Trata-se de um sulfeto de manganês do tipo I, encontrado em aços desoxidados com Si e com alto teor de oxigênio dissolvido. A

região A mostra uma fase contínua de (Mn,Fe)S, e a região B mostra um núcleo de silicatos de manganês (Mn-Silicato). A inclusão se formou a partir da desoxidação com Mn/Si na panela no vazamento do aço líquido do FEA para a panela.

Figura 36: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Mn-Silicato em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M1.

A Figura 37 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato irregular em amostra retirada após a remoção da escória. A inclusão é um sulfeto de manganês do tipo I, normalmente encontrado em aços desoxidados com Si e com alto teor de oxigênio dissolvido.

A análise de EDS deu-se no núcleo de silicatos de manganês da inclusão. Devido ao fato de a área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios-X do MEV ser maior que a área do núcleo de silicatos de manganês da inclusão, houve a presença de um pico de S no espectro de EDS, sendo o S pertencente à fase contínua de (Mn,Fe)S da inclusão. Novamente a inclusão formou-se da desoxidação com Mn/Si na panela no vazamento do aço líquido do FEA para a panela.

Figura 37: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Mn-Silicato em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M1.

A Figura 38 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato globular, com dois núcleos de silicatos de manganês como o indicado na região A, em uma fase contínua de (Mn,Fe)S indicada na região B. A inclusão é um sulfeto de manganês do tipo I, comum em aços desoxidados com Si e com alto teor de oxigênio dissolvido. A origem da inclusão é a desoxidação com Mn/Si na panela durante o vazamento do aço líquido do FEA para a panela.

Figura 38: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida P5.

Na inclusão da Figura 38, devido ao fato da área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios-X do MEV ser maior do que a área da região A, há a presença de um pico pronunciado de Si no espectro de EDS da região B (fase contínua de (Mn,Fe)S), sendo este Si pertencente a região A (Mn-Silicato).

A Figura 39 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato irregular em amostra após a remoção da escória. Trata-se de um sulfeto de manganês do tipo I, comum em aços desoxidados com Si e com alto teor de oxigênio dissolvido. A região A mostra uma fase contínua de (Mn,Fe)S, enquanto que a região B mostra um núcleo de silicatos de manganês com CaO em solução sólida. Novamente a inclusão formou-se da desoxidação com Mn/Si na panela durante o vazamento de aço líquido do FEA para a panela. O CaO em solução sólida no núcleo de silicatos de manganês pode ter originado-se da interação do aço líquido com a escória, já que eventualmente em algumas corridas houve a adição de cal no FEA.

Figura 39: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida P2.

A Tabela 14 mostra a análise quantitativa da região B da inclusão da Figura 39.

Tabela 14: Análise quantitativa da fase Mn-Silicato com CaO em solução sólida de uma inclusão de (Mn,Fe)S.

Corrida P2 - Amostra A1 (após remoção de escória)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Núcleo da inclusão
O	17,32				Mn-Silicato
Mg	0,54	MgO	0,91	1,09	
Al	0,93	Al ₂ O ₃	1,76	2,10	
Si	17,40	SiO ₂	37,28	44,60	
S	1,05	-	-	-	
Ca	0,83	CaO	1,17	1,40	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	0,94	Cr ₂ O ₃	1,37	1,64	
Mn	32,54	MnO	42,00	50,26	
Fe	28,45	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		83,58	100,00	

Notam-se os altos teores de MnO e SiO₂ do núcleo da inclusão, confirmando a classificação como Mn-Silicato. Nota-se também a presença de CaO em pequena quantidade, podendo se afirmar que este está em solução sólida nos silicatos de manganês. A presença de S deve ao fato da área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios-X do MEV ser maior do que a área do núcleo da inclusão.

A Figura 40 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato globular em amostra retirada após o vácuo.

Figura 40: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após o vácuo - corrida M1.

A inclusão da Figura 40 trata-se de um sulfeto de manganês do tipo I, típico de aços desoxidados ao Si e com alto teor de oxigênio dissolvido.

A Figura 41 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato irregular em amostra retirada após o vácuo. É uma inclusão de sulfeto de manganês do tipo III, encontrado em aços totalmente desoxidados ao Al e com excesso de oxigênio dissolvido. A região A (faixa central) da inclusão contém alumina, e a região B (restante da inclusão) é composta de (Mn,Fe)S.

A: Al_2O_3
B: (Mn,Fe)S

Figura 41: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após o vácuo - corrida P2.

A Figura 42 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato globular em amostra retirada após o vácuo. Trata-se de um sulfeto de manganês do tipo III, normalmente encontrado em aços totalmente desoxidados ao Al e com excesso de oxigênio dissolvido. Nota-se a presença de um núcleo de alumina, indicado na região A, na fase contínua de (Mn,Fe)S indicada na região B.

Figura 42: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após o vácuo - corrida M1.

A Figura 43 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato angular em amostra retirada após a adição de Al. A inclusão é um sulfeto de manganês do tipo III, comum em aços totalmente desoxidados ao Al e com excesso de oxigênio dissolvido.

Figura 43: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada após a adição de Al - corrida P1.

A Figura 44 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato angular em amostra retirada após a adição de CaSi. Novamente uma inclusão de sulfeto de manganês do tipo III, e nota-se a presença de um núcleo de alumina, indicado na região A, na fase contínua de (Mn,Fe)S indicada na região B.

Figura 44: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P3.

A Figura 45 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato globular em amostra retirada após a adição de CaSi. Mais uma vez temos uma inclusão de sulfeto de manganês do tipo III, com um núcleo de alumina indicado pela região A, na fase contínua de (Mn,Fe)S indicada pela região B.

Figura 45: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P2.

A Figura 46 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato alongado ao longo de um contorno de grão em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor. Observam-se a presença de sulfetos de manganês do tipo II, típicos de aços desoxidados ao Al sem excesso de oxigênio dissolvido.

Figura 46: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P1.

A Figura 47 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato irregular ao longo de um contorno de grão em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor. A região A, mais escura, é composta por (Mn,Fe)S, Al_2O_3 , SiO_2 e MnO. E a região B, mais clara, por (Mn,Fe)S e Al_2O_3 . Pode-se considerar como uma inclusão de sulfeto de manganês do tipo III esta inclusão de formato irregular.

Figura 47: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S com núcleo de Al_2O_3 em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P5.

Como em todas as inclusões de (Mn,Fe)S, há a presença de um pico de Cr no espectro de EDS da região B, sendo que neste EDS há o pico de Cr de maior intensidade dentre as inclusões de (Mn,Fe)S encontradas. Devido ao fato da área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios-X do MEV ser menor do que o tamanho da inclusão, o Cr pode tanto estar em solução sólida com o (Mn,Fe)S, como pode pertencer ao aço com elemento de liga.

A Figura 48 mostra uma inclusão de (Mn,Fe)S de formato alongado em amostra retirada 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor. É uma inclusão de

sulfeto de manganês do tipo II, ao longo dos contornos de grão, comum em aços desoxidados ao Al sem excesso de oxigênio dissolvido.

Figura 48: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de (Mn,Fe)S em amostra retirada 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida M1.

5.1.5 Inclusões de oxissulfeto

As inclusões de oxissulfeto são formadas por uma fase composta por óxidos como Al_2O_3 , CaO , MgO e SiO_2 , podendo ter MnO e TiO_2 em solução sólida; além de uma fase de sulfetos não miscível com a de óxidos, composta por $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$ ⁽²⁵⁾. As inclusões de oxissulfeto também são conhecidas como inclusões de óxido endógeno com sulfeto⁽¹⁶⁾.

Quanto à morfologia as inclusões de oxissulfeto costumam se apresentar na forma globular. Estas inclusões raramente foram encontradas nas amostras estudadas, aparecendo principalmente nas amostras retiradas após o vácuo. Em apenas um caso, foi encontrada em uma amostra retirada após a adição de Al.

A formação das inclusões de oxissulfeto não é muito bem entendida, mas acredita-se que se formam óxidos complexos de magnésio, alumínio, silício, e cálcio, através da interação do aço líquido com a escória e com as paredes dos refratários⁽⁶⁾. Estes óxidos complexos atuam como um núcleo para a aglomeração de uma fase de

sulfetos de cálcio e manganês⁽⁶⁾. O MgO da inclusão é proveniente da decomposição dos refratários^(6,25).

A Figura 49 mostra uma inclusão de oxissulfeto de formato globular em amostra retirada após o vácuo. A inclusão pode ter se formado a partir da interação do aço líquido com a escória e da decomposição dos refratários durante o tratamento sob vácuo.

Figura 49: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de oxissulfeto em amostra retirada após o vácuo - corrida M3.

A Tabela 15 mostra a análise quantitativa da inclusão de oxissulfeto mostrada na Figura 49.

Tabela 15: Análise quantitativa de uma inclusão de oxissulfeto.

Corrida M3 - Amostra A3 (após o vácuo)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	7,69				oxissulfeto
Mg	10,26	MgO	17,09	13,17	
Al	23,08	Al₂O₃	43,59	33,59	
Si	15,38	SiO₂	32,97	25,40	
S	2,56	-	-	-	
Ca	35,90	CaO	50,26	38,72	
Ti	1,28	TiO ₂	2,14	1,65	
Cr	0,00	Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	
Mn	0,64	MnO	0,83	0,64	
Fe	3,21	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		129,78	100,00	

Observa-se da Tabela 15 que os constituintes principais da inclusão de oxissulfeto são MgO , Al_2O_3 , SiO_2 e CaO . As inclusões de oxissulfeto costumam ter teores de MgO , Al_2O_3 e SiO_2 semelhantes, com um teor de CaO superior em relação a estes óxidos.

A Figura 50 mostra uma inclusão de oxissulfeto de formato globular de amostra retirada após o vácuo. A inclusão também é formada pela interação do aço líquido com a escória e pela decomposição dos refratários durante a desgaseificação.

A inclusão é formada por três fases, indicadas pelas regiões A, B e C. A região A é composta de MgO ; enquanto que a região B é composta por CaO , MgO , Al_2O_3 e SiO_2 ; e por fim a região C sendo composta de $(\text{Mn,Fe})\text{S}$.

Nesta inclusão nota-se um núcleo de óxidos complexos de cálcio, magnésio, alumínio e silício, além de um núcleo de MgO , em uma fase contínua de sulfeto de manganês.

Figura 50: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão de oxissulfeto em amostra retirada após do vácuo - corrida P3.

A Figura 51 mostra uma inclusão de oxissulfeto de formato globular em amostra retirada após a adição de Al. Esta inclusão possui tamanho da ordem de 50µm. Mais uma vez, a inclusão é formada pela interação do aço líquido com a escória e pela decomposição dos refratários durante a desgaseificação.

A inclusão é formada por três fases: uma fase composta por Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , MgO , e CaS , indicada pela região A; uma fase composição igual a da região B, porém com um teor de SiO_2 superior, indicada pela região B; e por outra fase composta de MgO , indicada pela região C.

Figura 51: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão de oxissulfeto em amostra retirada após a adição de Al - corrida P6.

Observa-se da Figura 51 que a inclusão possui pequenas regiões ovais como a indicada na região A, ao longo da superfície da inclusão a qual é indicada pela região B. Ambas as regiões possuem óxidos de cálcio, magnésio, alumínio e silício. E o teor de CaS , devido a maior intensidade do pico de S no espectro de EDS da região A, é maior nas regiões ovais da superfície da inclusão. Por fim, a região C, mais escura, na extremidade da inclusão, é composta por MgO .

Possivelmente há a formação independente de núcleos de óxidos e de sulfetos de manganês, seguida por aglomeração destes núcleos durante a desgaseificação, devido a agitação do banho, dando o origem a inclusão.

5.1.6 Inclusões de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S

As inclusões de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S, de acordo com a classificação seguida neste trabalho, são compostas de duas fases não miscíveis entre si: uma fase de silicatos de manganês, a qual pode conter óxidos em solução sólida como MgO, CaO e TiO₂; e de outra fase composta de (Mn,Fe)S. Inclusões compostas apenas por silicatos de manganês, ou seja de Mn-Silicato, não foram observadas.

A morfologia deste tipo de inclusões normalmente é globular. Enquanto as inclusões de (Mn,Fe)S podem ter um núcleo de alumina ou de silicatos de manganês em uma fase contínua de (Mn,Fe)S, as inclusões de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S possuem um ou mais núcleos de (Mn,Fe)S em uma fase contínua de silicatos de manganês.

A Figura 52 mostra uma inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S de formato globular em amostra retirada após a remoção de escória. A origem da inclusão está na desoxidação com Mn/Si do jato de aço líquido do vazamento do FEA para a panela, com o desoxidante colocado na panela vazia antes do vazamento.

Figura 52: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M1.

A Figura 53 mostra uma inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S de formato globular em amostra retirada após a remoção da escória. Esta inclusão possui tamanho da ordem de 40µm. A inclusão pode ter se formado a partir da desoxidação com Mn/Si na panela durante o vazamento do aço líquido do FEA para a panela.

Figura 53: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada após a remoção da escória - corrida M3.

A Figura 54 mostra uma inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S de formato globular com CaO em solução sólida, em amostra retirada após a adição de Al. Esta inclusão possui tamanho da ordem de 25µm. A origem desta inclusão mais uma vez está ligada à desoxidação com Mn/Si na panela durante o vazamento do aço líquido do FEA para a panela. Como foi encontrada em amostra retirada após a adição de Al, a inclusão deve ter permanecido no aço líquido, não sendo removida para a escória durante a desgaseificação a vácuo com borbulhamento de argônio.

Figura 54: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S com CaO em solução sólida, em amostra retirada após a adição de Al - corrida P6.

A Tabela 16 mostra a análise quantitativa da inclusão de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S com CaO em solução sólida da Figura 54. Notam-se os teores de MnO e SiO₂ da inclusão, seus constituintes majoritários na composição, assim como a presença de CaO.

Tabela 16: Análise quantitativa de uma inclusão de Mn-Silicato-(Mn,S) com CaO em solução sólida.

Corrida P6 - Amostra A4 (após Al)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	25,86				Mn-Silicato- (Mn,Fe)S
Mg	0,48	MgO	0,80	0,70	
Al	1,93	Al ₂ O ₃	3,65	3,21	
Si	24,18	SiO₂	51,81	45,56	
S	0,49	-	-	-	
Ca	0,79	CaO	1,11	0,97	
Ti	0,20	TiO ₂	0,33	0,29	
Cr	1,48	Cr ₂ O ₃	2,16	1,90	
Mn	42,35	MnO	54,66	48,07	
Fe	2,25	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		113,72	100,00	

5.1.7 Inclusões de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S

As inclusões de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S são formadas por duas fases não miscíveis entre si: uma fase de silicatos, composta por MnO, SiO₂, e Al₂O₃, podendo ter CaO, MgO e TiO₂ em solução sólida; e uma fase de (Mn,Fe)S. Os óxidos são constituintes majoritários da inclusão.

Pode-se pensar na composição química da fase silicato das inclusões de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S como a das fases do sistema ternário Al₂O₃-MnO-SiO₂.

A morfologia das inclusões de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S normalmente é globular.

A Figura 55 mostra uma inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S de formato globular com CaO e TiO₂ em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo. A inclusão originou-se da desoxidação com Mn/Si da adição de ligas no forno panela, e o Ti provém da sucata utilizada na carga do FEA.

Figura 55: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S com CaO e TiO₂ em solução sólida, em amostra retirada antes do vácuo - corrida M2.

A Tabela 17 mostra a análise quantitativa da inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S da Figura 55. Notam-se os teores de MnO, SiO₂ e Al₂O₃, que são os constituintes majoritários na composição da inclusão, além da presença de CaO e TiO₂ em solução sólida.

Tabela 17: Análise quantitativa de uma inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S com CaO e TiO₂ em solução sólida.

Corrida M2 - Amostra A2 (antes do vácuo)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	12,98				Mn-Al-Silicato- (Mn,Fe)S
Mg	0,65	MgO	1,08	2,41	
Al	5,98	Al ₂ O ₃	11,30	25,26	
Si	6,16	SiO ₂	13,19	29,49	
S	1,33	-	-	-	
Ca	0,32	CaO	0,45	1,01	
Ti	2,48	TiO ₂	4,13	9,23	
Cr	0,90	Cr ₂ O ₃	1,32	2,95	
Mn	10,14	MnO	13,08	29,25	
Fe	58,08	-	-	-	
Ni	0,98	NiO	1,25	2,80	
total	100,00		44,73	100,00	

A Figura 56 mostra uma inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S de formato globular com TiO_2 em solução sólida, em amostra retirada após o vácuo. A inclusão possui tamanho da ordem de $8\mu\text{m}$. A origem desta inclusão está relacionada com a interação do aço líquido com a escória durante a desgaseificação a vácuo. Como em outras inclusões observadas contendo Ti, este provém da sucata utilizada como carga no FEA.

Figura 56: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S com TiO_2 em solução sólida, em amostra retirada após o vácuo - corrida P4.

A Figura 57 mostra uma inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S de formato globular em amostra retirada após a adição de S. A inclusão possui tamanho da ordem de $60\mu\text{m}$. Esta inclusão possivelmente formou-se da interação do aço líquido com a escória em etapas anteriores e permaneceu no banho após a desgaseificação a vácuo com borbulhamento de argônio.

Figura 57: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada após a adição de S - corrida P3.

5.1.8 Inclusões de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S

As inclusões de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S são compostas por duas fases não miscíveis entre si, a fase silicato e a fase sulfeto. A fase silicato é formada principalmente por SiO_2 , MnO , CaO e Al_2O_3 , sendo que estes óxidos são os constituintes majoritários da inclusão. A fase silicato pode conter MgO e TiO_2 em solução sólida, e a fase sulfeto tem a mesma composição das inclusões de (Mn,Fe)S.

Pode-se pensar na composição química da fase silicato das inclusões de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S como a das fases do sistema ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2 .

Inclusões de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S normalmente têm morfologia globular ou irregular e foram raras dentre as inclusões observadas nas amostras.

A Figura 58 mostra uma inclusão de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S de formato irregular em amostra retirada antes do vácuo. A inclusão possui tamanho da ordem de $20\mu\text{m}$. Devido ao alto teor de CaO , a inclusão deve ter se formado a partir da interação do aço líquido com a escória na panela, em função de adições contendo CaO durante a permanência no forno panela.

Figura 58: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S em amostra retirada antes do vácuo - corrida P4.

A Tabela 18 mostra a análise quantitativa da inclusão de Ca-Al-Silicato da Figura 58. Nota-se que os teores de CaO, Al₂O₃ e SiO₂, os constituintes majoritários da inclusão de Ca-Al-Silicato, são superiores aos teores dos demais óxidos.

Tabela 18: Análise quantitativa de uma inclusão de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S.

Corrida P4 - Amostra A2 (antes do vácuo)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	7,92				Ca-Al-Silicato- (Mn,Fe)S
Mg	7,58	MgO	12,64	8,31	
Al	30,96	Al ₂ O ₃	58,48	38,46	
Si	16,47	SiO ₂	35,29	23,21	
S	1,68	-	-	-	
Ca	31,17	CaO	43,64	28,70	
Ti	0,84	TiO ₂	1,41	0,92	
Cr	0,42	Cr ₂ O ₃	0,62	0,40	
Mn	1,26	-	-	-	
Fe	1,68	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		152,07	100,00	

5.1.9 Inclusões de CA-CaS

As inclusões de CA-CaS são formadas por duas fases não miscíveis entre si, uma fase composta por aluminatos de cálcio (CA - *calcium aluminates*) e outra por sulfeto de cálcio (CaS). A fase composta por aluminatos de cálcio pode ter MgO.Al₂O₃ em solução sólida. A fase composta por aluminatos de cálcio se localiza em um núcleo interno, o qual é circundado pela fase composta por CaS, de morfologia irregular.

Sua presença indica excesso na adição de CaSi para a modificação de inclusões na panela, restando Ca no banho para reagir com o enxofre formando CaS. Caso a quantidade de Ca seja muito alta e as condições favoráveis, inclusões de aluminato de cálcio podem ser convertidas totalmente para CaS^(6,42), o que não foi observado em nenhuma das amostras. Foi um tipo raro de inclusão dentre as amostras

estudadas, e como é sólida das temperaturas de aciaria, pode causar o entupimento nas válvulas submersas no lingotamento contínuo.

A Figura 59 mostra uma inclusão de CA-CaS de formato irregular em amostra retirada após a adição de CaSi. A inclusão possui dois núcleos de aluminatos de cálcio, em uma fase contínua de CaS.

Figura 59: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-CaS em amostra retirada após a adição de CaSi – corrida M3.

A inclusão da Figura 59 originou-se da adição de CaSi com excesso de Ca adicionado, em função do teor de S presente no aço. Houve a modificação de inclusões de alumina em aluminatos de cálcio ricos em CaO, os quais permaneceram na fase contínua de CaS.

Mais adiante no texto serão apresentados os valores das porcentagens em massa normalizadas de Al_2O_3 , CaO e MgO das inclusões contendo Ca e Al simultaneamente, no diagrama ternário do sistema Al_2O_3 -CaO-MgO, a fim de se verificar quais inclusões dentre as observadas são líquidas nas temperaturas de aciaria. Por enquanto, para efeito de simplificação, consideraremos nos exemplos a seguir, que as inclusões são líquidas quando a porcentagem em massa de MgO for inferior a 10%, e a porcentagem em massa de CaO estiver entre 30% e 60%.

A Tabela 19 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-CaS da Figura 59. Notam-se os elevados teores de S e CaO, e um teor reduzido de Al_2O_3 .

Tabela 19: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-CaS.

Corrida M3 - Amostra A5 (após CaSi)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	5,57				CA-CaS
Mg	0,31	MgO	0,52	0,68	
Al	2,80	Al ₂ O ₃	5,29	6,99	
Si	0,06	SiO ₂	0,13	0,17	
S	39,70	-	-	-	
Ca	49,43	CaO	69,21	91,51	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	0,33	Cr ₂ O ₃	0,48	0,64	
Mn	0,52	-	-	-	
Fe	1,27	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		75,63	100,00	

Após a conversão estequiométrica para óxidos e a normalização, os teores de Al₂O₃, CaO, e MgO indicam que a composição da fase de aluminato de cálcio é sólida nas temperaturas de aciaria, devido ao alto teor de CaO. Mesmo considerando que todo S esteja sob a forma de CaS, e o Ca restante como CaO, o teor de CaO ainda estaria fora da faixa entre 30% e 60% em massa. Portanto esta inclusão é sólida nas temperaturas de aciaria, já que o CaS também é sólido nas temperaturas de aciaria.

5.1.10 Inclusões de CA-MgO.Al₂O₃

As inclusões de CA-MgO.Al₂O₃ são formadas por aluminatos de cálcio com espinélio (MgO.Al₂O₃), tanto em solução sólida como em uma segunda fase não miscível com a fase de aluminato de cálcio, podendo conter SiO₂ e TiO₂ em solução sólida. As composições deste tipo de inclusões podem ser visualizadas diretamente em um diagrama ternário do sistema Al₂O₃-CaO-MgO.

Podem ser observados picos de pequena intensidade de S nos espectros de EDS de inclusões de CA-MgO.Al₂O₃, o que mostra que pode haver uma quantidade reduzida de (Ca,Mn)S na inclusão. Quando a porcentagem em massa de S na

análise quantitativa da inclusão indicou valores menores que 1%, a inclusão foi classificada como sendo de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$; e quando o valor da porcentagem em massa de S foi maior que 1%, a inclusão foi classificada como sendo de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$.

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

Consideraremos novamente nos exemplos a seguir, que as inclusões são líquidas quando a porcentagem em massa de MgO for inferior a 10%, e a porcentagem em massa de CaO estiver entre 30% e 60%.

A Figura 60 mostra uma inclusão de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$ de formato globular em amostra retirada após a adição de CaSi. A inclusão possui tamanho da ordem de $30\mu\text{m}$. Esta inclusão originou-se a partir da adição de CaSi, com o cálcio modificando inclusões de alumina para aluminatos de cálcio.

Figura 60: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$ em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida P7.

A Tabela 20 mostra a análise quantitativa da inclusão de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$ da Figura 60. Pelos valores dos teores de Al_2O_3 , CaO e MgO, e devido ao baixo teor de MgO, possivelmente esta inclusão é líquida nas temperaturas de aciaria. Nota-se também que a porcentagem em massa de S da inclusão é menor que 1%, daí o fato de não ter sido classificada como sendo de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$.

Tabela 20: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃.

Corrida P7 - Amostra A5 (após CaSi)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	21,96				CA-MgO.Al ₂ O ₃
Mg	1,21	MgO	2,02	1,59	
Al	42,64	Al ₂ O ₃	80,55	63,66	
Si	0,00	SiO ₂	0,00	0,00	
S	0,96	-	-	-	
Ca	31,15	CaO	43,61	34,47	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	0,24	Cr ₂ O ₃	0,35	0,28	
Mn	0,37	-	-	-	
Fe	1,46	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		126,53	100,00	

A Figura 61 mostra uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃ de formato globular em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor. Esta inclusão é resultado da modificação de uma inclusão de alumina para aluminato de cálcio pelo tratamento com cálcio.

Figura 61: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al₂O₃ em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P7.

A Tabela 21 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-MgO.Al₂O₃ da Figura 61. Em função dos teores de Al₂O₃, CaO, e devido ao teor de MgO menor que 10% em massa, esta inclusão possivelmente é líquida nas temperaturas de aciaria. Nota-se que a porcentagem em massa de S da inclusão é menor que 1%, logo a inclusão não foi classificada como de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S.

Tabela 21: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃.

Corrida P7 - Amostra LC1 (após o fim da turbulência no distribuidor)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	20,87				CA-MgO.Al ₂ O ₃
Mg	5,02	MgO	8,37	6,60	
Al	40,07	Al₂O₃	75,68	59,74	
Si	1,18	SiO ₂	2,53	2,00	
S	0,54	-	-	-	
Ca	28,47	CaO	39,85	31,46	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	0,18	Cr ₂ O ₃	0,26	0,21	
Mn	0,74	-	-	-	
Fe	2,94	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		126,69	100,00	

5.1.11 Inclusões de CA-(Ca,Mn)S

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

Como já mencionado anteriormente, em um aço contendo Mn, o CaS é geralmente encontrado em uma solução com MnS, e a quantidade de CaS na inclusão depende do teor de Mn no aço. Quanto maior o teor de Mn, menor o teor de CaS^(6,42). E durante a solidificação do aço ocorre a precipitação de (Ca,Mn)S sobre a superfície das inclusões de aluminato de cálcio, formando as inclusões de CA-(Ca,Mn)S⁽⁶⁾. As inclusões de CA-(Ca,Mn)S são as chamadas inclusões de aluminato de cálcio com anel de sulfeto, que na verdade trata-se de um anel de CaS-MnS.

Estas inclusões podem se apresentar nas formas globulares ou irregulares.

Novamente, para efeito de simplificação, consideraremos nos exemplos a seguir, que as inclusões são líquidas quando a porcentagem em massa de MgO for inferior a 10%, e a porcentagem em massa de CaO estiver entre 30% e 60%.

A Figura 62 mostra uma inclusão de CA-(Ca,Mn)S de formato globular em amostra retirada após a adição de S.

Esta inclusão é produto da modificação de uma inclusão de alumina para aluminato de cálcio pelo tratamento com cálcio, com o cálcio reagindo também com o enxofre em solução no aço líquido.

Figura 62: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-(Ca,Mn)S em amostra retirada após a adição de S - corrida P1.

A Tabela 22 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-(Ca,Mn)S da Figura 62. Nota-se a ausência de MgO, a presença de S, e o alto teor de CaO presente na inclusão. Em função do teor de CaO estar dentro da faixa entre 30% e 60% em massa, da ausência de MgO, e da inclusão ter morfologia globular, a inclusão possivelmente é líquida nas temperaturas de aciaria.

Tabela 22: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-(Ca,Mn)S.

Corrida P1 - Amostra A6 (após S)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	2,70				CA-(Ca,Mn)S
Mg	0,00	MgO	0,00	0,00	
Al	0,36	Al₂O₃	0,68	10,41	
Si	0,21	SiO ₂	0,45	6,89	
S	6,22	-	-	-	
Ca	2,67	CaO	3,73	56,99	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	1,15	Cr ₂ O ₃	1,69	25,72	
Mn	7,56	-	-	-	
Fe	79,14	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		6,55	100,00	

A Figura 63 mostra uma inclusão de CA-(Ca,Mn)S de formato globular em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor. Como no exemplo anterior, a inclusão é resultado da modificação de uma inclusão de alumina para aluminato de cálcio, com o cálcio reagindo também com o enxofre contido no aço líquido sob a forma de sulfetos.

Figura 63: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-(Ca,Mn)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P2.

A Tabela 23 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-(Ca,Mn)S da Figura 63. Nota-se a presença de S, embora com um teor muito baixo. Nota-se também a ausência de MgO e um teor de CaO dentro da faixa entre 30% e 60% em massa. Como no exemplo anterior a inclusão possivelmente é sólida nas temperaturas de aciaria.

Tabela 23: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-(Ca,Mn)S.

Corrida P2 - Amostra LC1 (após o fim da turbulência no distribuidor)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	10,71				CA-(Ca,Mn)S
Mg	0,00	MgO	0,00	0,00	
Al	22,69	Al₂O₃	42,86	76,42	
Si	0,83	SiO ₂	1,78	3,17	
S	0,60	-	-	-	
Ca	7,07	CaO	9,90	17,65	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	1,06	Cr ₂ O ₃	1,55	2,76	
Mn	1,22	-	-	-	
Fe	55,82	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		56,08	100,00	

A Figura 64 mostra uma inclusão de CA-(Ca,Mn)S de formato globular em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor. Mais uma vez, a inclusão é resultado do tratamento com cálcio que converteu alumina em aluminato de cálcio e reagiu também com o enxofre.

Figura 64: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-(Ca,Mn)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P2.

A Tabela 24 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-(Ca,Mn)S da Figura 64. Nota-se mais uma vez a ausência de MgO. Há a presença de S e de CaO com um teor fora da faixa entre 30% em 60% em massa. Assim, esta inclusão possivelmente é sólida nas temperaturas de aciaria.

Tabela 24: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-(Ca,Mn)S.

Corrida P2 - Amostra LC1 (após o fim da turbulência no distribuidor)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	4,66				CA-(Ca,Mn)S
Mg	0,00	MgO	0,00	0,00	
Al	4,39	Al₂O₃	8,28	29,58	
Si	0,09	SiO ₂	0,19	0,69	
S	11,19	-	-	-	
Ca	12,60	CaO	17,65	63,01	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	1,29	Cr ₂ O ₃	1,88	6,72	
Mn	2,73	-	-	-	
Fe	63,06	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		28,01	100,00	

5.1.12 Inclusões de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S

As inclusões de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S são compostas por aluminato de cálcio com espinélio e CaS, podendo ou não apresentar MnS. Dentre as amostras observadas, a maioria das inclusões contendo Ca e Al se incluem neste tipo.

As inclusões deste tipo podem apresentar morfologia globular ou irregular.

Mais uma vez, para efeito de simplificação, consideraremos nos exemplos a seguir, que as inclusões são líquidas quando a porcentagem em massa de MgO for inferior a 10%, e a porcentagem em massa de CaO estiver entre 30% e 60%

A Figura 65 mostra uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S de formato globular em amostra retirada antes do vácuo. A inclusão possui tamanho da ordem de 50µm. Não se esperaria a presença de uma inclusão de aluminato de cálcio em etapas anteriores a adição de CaSi. A origem desta inclusão nesta etapa anterior ao tratamento com cálcio pode ser função da interação do aço líquido com a escória durante a permanência no forno panela. Segundo BESKOW⁽³⁴⁾ inclusões de

aluminato de cálcio podem se originar da camada de escória aderida a superfície interna da panela, e isto costuma ocorrer com maior intensidade conforme aumenta o tempo de uso da panela.

Figura 65: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S em amostra retirada antes do vácuo - corrida P6.

A Tabela 25 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S da Figura 65. Nota-se a presença de S e Mn, com teores reduzidos. O teor de CaO está na faixa entre 30% e 60% em massa, assim como o teor de MgO é inferior a 10% em massa, logo a inclusão possivelmente é líquida nas temperaturas de aciaria.

Tabela 25: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S.

Corrida P6 - Amostra A2 (antes do vácuo)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	27,28				CA- MgO. Al_2O_3 - (Ca,Mn)S
Mg	5,85	MgO	9,76	8,45	
Al	28,45	Al_2O_3	53,75	46,57	
Si	1,53	SiO_2	3,27	2,83	
S	1,10	-	-	-	
Ca	34,47	CaO	48,26	41,82	
Ti	0,00	TiO_2	0,00	0,00	
Cr	0,26	Cr_2O_3	0,38	0,33	
Mn	0,20	-	-	-	
Fe	0,86	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		115,40	100,00	

A Figura 66 mostra uma inclusão de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ de formato globular em amostra retirada após o vácuo. A inclusão possui tamanho da ordem de $20\mu\text{m}$. Assim como no exemplo anterior, não se esperaria a presença de inclusões de aluminato de cálcio nesta etapa do processo, que é anterior ao tratamento com cálcio. Esta inclusão de aluminato de cálcio pode ser resultado da interação do aço líquido com a escória, combinada com o desgaste dos refratários durante a desgaseificação a vácuo, e este desgaste dos refratários é favorecido pelas condições de pressão reduzida durante a desgaseificação. A inclusão, assim como a do exemplo anterior, também pode ter sido originada da camada de escória aderida a parede interna da panela.

Figura 66: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ em amostra retirada após o vácuo - corrida P5.

A Tabela 26 mostra a análise quantitativa da inclusão de $\text{CA-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ da Figura 66. Notam-se os teores de Al_2O_3 , CaO e MgO , e em função desses teores, a inclusão possivelmente é líquida nas temperaturas de aciaria, já que o teor de MgO é inferior a 10% em massa, e o teor de CaO está na faixa entre 30% e 60%. Nota-se também que há a ausência de Mn, portanto no caso desta inclusão, o sulfeto presente trata-se apenas do CaS .

Tabela 26: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S.

Corrida P5 - Amostra A3 (após o vácuo)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	22,80				CA- MgO.Al ₂ O ₃ (Ca,Mn)S
Mg	6,85	MgO	11,42	9,23	
Al	31,40	Al ₂ O ₃	59,32	47,97	
Si	4,12	SiO ₂	8,83	7,14	
S	1,15	-	-	-	
Ca	31,49	CaO	44,09	35,66	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	0,00	Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	
Mn	0,00	-	-	-	
Fe	2,18	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		123,65	100,00	

A Figura 67 mostra uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S de formato irregular em amostra retirada após a adição de CaSi. Grande parte das inclusões de aluminato de cálcio observadas possuem este tamanho, na faixa de 1µm. Esta inclusão é resultado da modificação da alumina pelo tratamento com cálcio na adição de CaSi. O MgO contido é proveniente da interação do aço líquido com os refratários.

Figura 67: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S em amostra retirada após a adição de CaSi - corrida M2.

A Tabela 27 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S da Figura 67. Nota-se a presença de Mn e S. Em função dos teores de Al₂O₃, CaO e MgO, esta inclusão possivelmente é líquida nas temperaturas de aciaria.

Tabela 27: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S.

Corrida M2 - Amostra 5 (após CaSi)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	8,29				CA- MgO.Al ₂ O ₃ - (Ca,Mn)S
Mg	2,83	MgO	4,72	9,67	
Al	19,08	Al ₂ O ₃	36,05	73,86	
Si	0,68	SiO ₂	1,46	2,99	
S	1,44	-	-	-	
Ca	3,18	CaO	4,45	9,12	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	0,77	Cr ₂ O ₃	1,13	2,31	
Mn	1,51	-	-	-	
Fe	61,42	-	-	-	
Ni	0,79	NiO	1,01	2,06	
total	100,00		48,81	100,00	

A Figura 68 mostra uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S de formato globular em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor. É mais um exemplo de inclusão resultante do tratamento com cálcio.

Figura 68: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S em amostra retirada imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P4.

A Tabela 28 mostra a análise quantitativa da inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S da Figura 68. Em função dos teores de Al₂O₃, CaO e MgO, a inclusão possivelmente é líquida nas temperaturas de aciaria. Nota-se a presença de Mn e S na inclusão.

Tabela 28: Análise quantitativa de uma inclusão de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$.

Corrida P4 - Amostra LC1 (após o fim da turbulência no distribuidor)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	13,47				CA- MgO.Al ₂ O ₃ - (Ca,Mn)S
Mg	3,70	MgO	6,17	8,67	
Al	26,97	Al ₂ O ₃	50,94	71,58	
Si	0,96	SiO ₂	2,06	2,89	
S	2,37	-	-	-	
Ca	7,33	CaO	10,26	14,42	
Ti	0,20	TiO ₂	0,33	0,47	
Cr	0,96	Cr ₂ O ₃	1,40	1,97	
Mn	2,94	-	-	-	
Fe	41,11	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		71,16	100,00	

A Figura 69 mostra uma inclusão de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ de formato globular em amostra retirada 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor. Trata-se de mais um exemplo de inclusão de aluminato de cálcio formada pelo tratamento com cálcio, contendo sulfetos de manganês e MgO.

Figura 69: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de inclusão de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ em amostra retirada 60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P2.

A Tabela 29 mostra a análise quantitativa da inclusão de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ da Figura 69. Novamente, em função dos teores de Al_2O_3 , CaO e MgO , a inclusão possivelmente é líquida nas temperaturas de aciaria. Nota-se também a presença de Mn e S na inclusão.

Tabela 29: Análise quantitativa de uma inclusão de CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S.

Corrida P2 - Amostra LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor)					
Elemento	Análise EDS (% em massa)	Óxidos calculados	Composição (%)	Comp. Norm. (%)	Inclusão
O	11,11				CA- MgO.Al ₂ O ₃ - (Ca,Mn)S
Mg	2,93	MgO	4,88	9,01	
Al	20,92	Al₂O₃	39,51	73,03	
Si	0,46	SiO ₂	0,99	1,83	
S	1,09	-	-	-	
Ca	5,15	CaO	7,21	13,32	
Ti	0,00	TiO ₂	0,00	0,00	
Cr	1,04	Cr ₂ O ₃	1,52	2,81	
Mn	1,55	-	-	-	
Fe	55,75	-	-	-	
Ni	0,00	NiO	0,00	0,00	
total	100,00		54,11	100,00	

5.1.13 Inclusões exógenas

Este tipo de inclusão engloba as inclusões de origem exógena, que possuem os óxidos MgO, Al₂O₃ e SiO₂ em grandes quantidades. As inclusões podem ter fases formadas principalmente por um destes óxidos, sendo que esta fase atua como núcleo para precipitação de outras fases, como silicatos ou sulfetos.

A Figura 70 mostra uma inclusão exógena de formato globular em amostra retirada após a adição de Al. Possui tamanho da ordem de 30µm.

Figura 70: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão exógena em amostra retirada após a adição de Al - corrida P3.

Esta inclusão é formada por duas fases: uma fase composta por silicatos de cálcio e alumínio, indicada pela região A; e outra fase composta por (Ca,Mn)S, indicada pela região B. A região A possui Na_2O em solução sólida com CaO , Al_2O_3 e SiO_2 . Devido ao fato da área da superfície da amostra afetada pelo feixe de raios-X do MEV ser maior do que a área da região B há a presença no espectro de EDS da região B de picos de Na, Al, e Si, elementos que são pertencentes à região A.

Alguns tipos de refratários utilizam compostos de Na em sua fabricação^(25,64), e foram observados picos destes elementos nos espectros de EDS de inclusões de exógena.

No caso da Figura 70 a presença de picos de Na nos espectros de EDS sugere a origem exógena da inclusão.

A Figura 71 mostra uma inclusão exógena de formato globular em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor. Ela possui tamanho da ordem de 60µm.

Figura 71: Imagem de elétrons retro-espalhados. Aspecto de uma inclusão exógena em amostra retirada 30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor - corrida P3.

Esta inclusão é composta principalmente por CaO , Al_2O_3 , MnO e SiO_2 . A presença de um pico de S no espectro de EDS, embora de pequena intensidade, sugere a presença de uma fase composta por $(\text{Ca,Mn})\text{S}$ na inclusão. E a presença de um pico de K no espectro de EDS, também de pequena intensidade, sugere a presença de K_2O em solução sólida com os óxidos. Assim como Na, o K é utilizado na fabricação de certos tipos de refratários⁽⁶⁴⁾, e sua presença sugere a origem exógena da inclusão.

Mas há também uma outra possibilidade, o pó de cobertura utilizado no distribuidor também possui K em sua composição. Devido a interação do aço líquido no distribuidor com a escória e o pó de cobertura, é possível que uma partícula do pó de cobertura tenha sido incorporada pelo aço líquido, dando origem a esta inclusão⁽³⁸⁾.

5.2 Classificação das inclusões observadas por etapa

Neste tópico será apresentada a classificação das inclusões observadas nas amostras retiradas de cada uma das 10 corridas estudadas. A classificação foi feita de acordo com a composição química das inclusões, conforme a classificação adotada na Tabela 10.

Para cada etapa do processo foi construída uma tabela, indicando a presença de determinada inclusão em cada corrida. A nomenclatura das amostras e o instante de retirada podem ser vistos na Figura 21, e as etapas do processo já foram apresentadas anteriormente na Tabela 9.

Não foi possível a retirada de todas as amostras previstas em certas corridas, e cada uma das tabelas de classificação das inclusões por etapa indica os casos das eventuais amostras não retiradas.

As inclusões encontradas nas diferentes etapas do processo são fortemente dependentes das adições anteriores ao momento de retirada das amostras, como será visto a seguir. A dependência da composição das inclusões em função das diferentes adições realizadas no forno panela, na produção de aços em aciaria do tipo LD foi mostrada por FACO⁽⁶⁵⁾, e esta dependência também existe na aciaria elétrica. Em função disto, serão apresentadas as adições em cada etapa do processo por corrida, juntamente com as inclusões encontradas.

5.2.1 Inclusões observadas na etapa 1

Na etapa 1, ocorre a fusão da sucata no FEA, o vazamento do FEA e a transferência do aço líquido para a panela. São adicionados desoxidantes no fundo da panela antes do vazamento, de modo que ocorre a desoxidação durante a transferência para a panela, no jato de aço líquido oriundo do FEA. Isto se faz necessário para evitar a projeção de aço líquido para fora da panela, já que este possui um alto teor de oxigênio dissolvido. Após a remoção da escória da panela, é retirada a amostra A1.

Logo, a composição das inclusões encontradas nas amostras A1 de cada corrida depende da composição dos desoxidantes adicionados para a desoxidação durante a transferência para a panela, bem como da composição da carga.

As adições utilizadas durante a transferência para a panela consistem de ferroligas de silício e manganês (FeSi e FeSiMn), além de FeNb, FeNi, FeMo, Ni, MoO₃ (trióxido de molibdênio), e fluorita. O FeSi e FeSiMn são adicionados como fonte de Si e Mn, cuja função é agir como desoxidante. FeNb, FeNi, Ni, FeMo, e MoO₃ são usados como fonte de Nb, Ni e Mo para a composição do aço. E a fluorita é um escorificante, que ajuda a diminuir a viscosidade da escória formada.

Em todas as corridas foi adicionado FeSi e FeSiMn.

Assim faz-se uma desoxidação com Mn/Si durante a transferência para a panela, portanto se espera a presença de inclusões de silicatos de manganês, podendo haver uma pequena quantidade de Al₂O₃. O CaO também pode aparecer juntamente com os silicatos de manganês, sendo que sua presença se deve a uma eventual interação do aço líquido com a escória⁽⁶⁶⁾. Logo, de acordo com a classificação de inclusões adotada, espera-se encontrar inclusões de Mn-Silicato, Mn-Al-Silicato, Mn-Ca-Silicato, Mn-Ca-Al-Silicato nas amostras A1.

A Tabela 30 a seguir mostra as inclusões encontradas na etapa 1 do processo.

Tabela 30: Tipos de inclusões encontradas na etapa 1.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃										
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃										
4	Mn-Silicato								✓		
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato			✓							
11	(Mn,Fe)S	✓	✓	✓	✓	✓			✓		
12	CaS										
13	Oxissulfeto										
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S	✓	✓	✓	✓	✓			✓		
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃										
24	CA-(Ca,Mn)S										
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S										
26	Exógena										

- ✓ tipo de inclusão encontrado
 □ amostra não retirada na corrida

Nota-se da Tabela 30 a presença de inclusões de Mn-Silicato, Mn-Ca-Al-Silicato, (Mn,Fe)S, e Mn-Silicato-(Mn,Fe)S. As inclusões encontrados estão coerentes com a previsão em função das adições realizadas.

A presença de inclusões de sulfeto de manganês deve-se a sua presença no aço proveniente da sucata utilizada como carga no FEA. Estas apareceram tanto como de inclusões de (Mn,Fe)S como de Mn-Silicato-(Mn,Fe)S, ou seja, tanto como sulfetos isolados como combinadas aos silicatos de manganês esperados para uma desoxidação com Mn/Si.

5.2.2 Inclusões observadas na etapa 2

Nesta etapa, ocorre a transferência da panela para a instalação do forno panela, a adição de ligas no forno panela, a adição de ligas antes do vácuo, e a retirada da amostra A2.

Agora a composição das inclusões encontradas nas amostras A2 de cada corrida depende da temperatura do forno panela, do tempo de permanência no forno panela, e das composições das duas adições que são feitas antes da retirada das amostras A2.

Tanto as adições feitas no forno panela como as adições feitas antes do vácuo podem ser de: coque siderúrgico, FeMn, FeSi, FeSiMn, FeCr, FeMo, FeNb, FeNi, Ni, Al, Si, cal, fluorita, e SiC. São adicionadas também escórias sintéticas. A presença destas adições variou conforme as corridas analisadas, o que pode explicar a presença de determinadas inclusões em certas corridas.

As adições de FeMn, FeSi, FeSiMn, Al, Si, e SiC são importantes para a composição das inclusões encontradas, já que promovem uma desoxidação do aço com Mn/Si. As adições das demais ferroligas servem para ajustar a composição do aço. As adições de cal e fluorita têm como objetivo diminuir a viscosidade da escória e ajustar sua basicidade. E a adição de escórias sintéticas ajuda na desoxidação do banho, além de influenciar na remoção de inclusões do aço pela interação do aço líquido com a escória.

As escórias sintéticas normalmente contêm aluminossilicatos de cálcio, e elas ajudam na desoxidação do banho, pois a dissolução dos produtos de desoxidação, como óxidos de ferro e óxido de manganês ou ainda silicatos de manganês, nestas escórias de aluminossilicatos de cálcio, diminuem as atividades destes produtos de desoxidação e, portanto há um aumento na extensão da desoxidação⁽⁶⁾.

A seguir serão mostradas as composições das duas adições realizadas antes da retirada das amostras A2 em cada corrida. Primeiro a composição das adições feitas no forno panela, e em seguida a composição das adições feitas antes do vácuo.

A Tabela 31 mostra as adições realizadas no forno panela para cada uma das 10 corridas analisadas.

Os sufixos AC, MC, e BC para algumas ferroligas significam alto carbono, médio carbono, e baixo carbono, respectivamente.

Tabela 31: Adições no forno panela por corrida.

Adições no Forno Panela	Corridas									
	M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Coque siderúrgico	✓	✓	✓				✓			
FeMn AC	✓	✓	✓		✓		✓	✓		
FeMn MC				✓	✓	✓			✓	
FeSi (pó)				✓						
FeSi 75					✓					
FeSiMn		✓	✓							
FeCr AC	✓	✓	✓							
FeCr MC					✓	✓	✓	✓	✓	✓
FeCr BC	✓	✓	✓	✓		✓			✓	
FeMo	✓		✓					✓		✓
FeNb					✓	✓		✓	✓	✓
FeNi								✓		
FeNi 34										
Níquel	✓	✓	✓				✓			✓
MoO ₃										
Al (arame)				✓	✓					
Si metálico										
Cal	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fluorita	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓
SiC						✓	✓	✓	✓	✓
Grafite										
Areia										
Almix			✓							
Unimix	✓	✓				✓	✓		✓	✓

✓ adição realizada

□ dados não disponíveis

Da Tabela 31 nota-se que nas corridas P1 e P2 houve adição de Al sob a forma de arame e adição de FeSi; e nas corridas P5, P3, P6, P4, e P7 houve adição de SiC (carbeto de silício).

As adições realizadas antes do vácuo para cada corrida analisada estão apresentadas na Tabela 32.

Tabela 32: Adições realizadas antes da desgaseificação a vácuo por corrida.

Adições antes do vácuo	Corridas									
	M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Coque siderúrgico	✓						✓			
FeMn AC	✓	✓		✓						
FeMn MC			✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
FeSi (pó)										
FeSi 75								✓		✓
FeSiMn										
FeCr AC		✓								
FeCr MC				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FeCr BC	✓		✓							
FeMo								✓		
FeNb	✓	✓								
FeNi										
FeNi 34										
Níquel	✓	✓	✓							
MoO ₃										
Al (aramé)								✓		
Si metálico										
Cal	✓	✓	✓							
Fluorita										
SiC								✓		
Grafite			✓			✓		✓		✓
Areia										
Almix										
Unimix										

✓ adição realizada
 □ dados não disponíveis

A Tabela 32 mostra que nas corridas P5 e P7 houve adição de FeSi; e na corrida P5 houve também adição de Al sob a forma de arame e de SiC.

Para as amostras A2 das corridas analisadas, em função das adições são esperadas inclusões de silicatos de manganês, eventualmente com Al₂O₃. Estes silicatos podem também conter CaO, neste caso resultado de interação do aço líquido com a

escória⁽⁶⁶⁾. Ou seja, esperam-se inclusões de Mn-Silicato, Mn-Al-Silicato, Mn-Ca-Silicato, e Mn-Ca-Al-Silicato. Inclusões de sulfetos de manganês também são esperadas, portanto também são esperadas inclusões de (Mn,Fe)S, Mn-Silicato-(Mn,Fe)S, Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S, Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S, e Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S. Devido a presença de MgO e CaO nas escórias sintéticas adicionadas, e a adição de cal, podem haver inclusões de aluminatos de cálcio e espinélio nas amostras A2. A adição de Al em algumas corridas pode levar a presença de inclusões de alumina.

A Tabela 33 mostra as inclusões observadas na etapa 2 do processo.

Tabela 33: Tipos de inclusões observadas na etapa 2.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃						✓				
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃	✓	✓	✓				✓	✓		
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
12	CaS										
13	Oxissulfeto										
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S										✓
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S	✓	✓	✓				✓			✓
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S							✓			
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃								✓		
24	CA-(Ca,Mn)S										
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S					✓	✓	✓	✓	✓	
26	Exógena

tipo de inclusão encontrado

amostra não retirada na corrida

Foram encontradas inclusões de Al_2O_3 , $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$, $\text{Mn-Silicato-(Mn,Fe)S}$, $\text{Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S}$, e $\text{Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S}$. O que está de acordo com as adições realizadas nesta etapa.

Também foram encontradas inclusões de aluminatos de cálcio, de $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e de $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$.

A presença de inclusões de $\text{Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S}$ na corrida P4 pode ser devido a interação do aço líquido com a escória, incorporando CaO a um núcleo de silicato de manganês e alumínio resultante da desoxidação do aço⁽⁶⁾.

Algumas corridas tiveram a presença de inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. As inclusões de espinélio nesta etapa do processo, possivelmente são devido a interação com a escória, e ao fato das escórias sintéticas adicionadas conterem MgO . Nesta etapa no forno panela não se espera condições de pressão parcial reduzida para o deslocamento do Mg do refratário para o banho.

As inclusões de Al_2O_3 encontradas na corrida P3 também podem ter surgido devido à interação do aço líquido com a escória, pois as escórias artificiais adicionadas também contém Al e Al_2O_3 , além de CaO e MgO . Nesta corrida não houve adição de Al para desoxidação, e nas duas corridas onde houve a adição de Al (corridas P1 e P2) não se encontraram inclusões do tipo Al_2O_3 .

As inclusões de $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$ possivelmente também se originaram da interação do aço líquido com a escória, já que nesta etapa não se planeja a conversão de inclusões de alumina para aluminatos de cálcio. Outra hipótese para a origem destas inclusões seria a partir da camada de escória aderida a parede interna da panela.

Além disso, as inclusões de $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$ encontradas possuem tamanho da ordem de $10\mu\text{m}$ a até $50\mu\text{m}$; e inclusões de $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$ encontradas em outras etapas, como as já apresentadas

neste texto, de aluminatos de cálcio resultantes da conversão de inclusões de alumina, possuem tamanho de até 3 μ m.

5.2.3 Inclusões observadas na etapa 3

Nesta etapa, ocorre a transferência da panela da instalação do forno panela para a instalação de desgaseificação a vácuo, a desgaseificação a vácuo, a adição de ligas após o vácuo, e a retirada da amostra A3.

A composição das inclusões encontradas nas amostras A3 irá depender do tratamento sob vácuo, e das adições feitas após o tratamento sob vácuo para corrigir a composição da liga.

A desgaseificação a vácuo, que é feita com borbulhamento de argônio, embora tenha por objetivo a remoção de gases dissolvidos no aço líquido, pode ajudar na remoção de inclusões formadas em etapas anteriores.

As adições feitas após o vácuo costumam ser de coque siderúrgico, FeMn, FeSi, FeCr, FeNi, Ni, Si metálico, e grafite.

Nota-se a adição de FeSi nas corridas P1, P2 e P7; e a adição de Si metálico na corrida P4. Estas adições promovem ajuste da composição do Si, e podem ter influencia na composição das inclusões observadas nas amostras A3 das corridas onde houve estas adições.

A Tabela 34 a seguir mostra as adições realizadas após o tratamento sob vácuo para cada uma das 10 corridas analisadas.

Tabela 34: Adições realizadas após a desgaseificação a vácuo por corrida.

	Corridas										
Adições após o vácuo	M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	
Coque siderúrgico				✓		✓	✓	✓	✓	✓	
FeMn AC		✓				✓					
FeMn MC	✓				✓		✓		✓		
FeSi (pó)											
FeSi 75				✓	✓			✓		✓	
FeSiMn											
FeCr AC											
FeCr MC					✓		✓				
FeCr BC	✓										
FeMo										✓	
FeNb											
FeNi										✓	
FeNi 34											
Níquel	✓										
MoO ₃											
Al (arame)											
Si metálico							✓				
Cal											
Fluorita											
SiC											
Grafite	✓	✓									
Areia											
Almix											
Unimix											

✓

adição realizada

dados não disponíveis

Para as amostras A3 espera-se a ausência de inclusões de alumina, espinélio, e aluminatos de cálcio sólidos nas temperaturas de aciaria, o que demonstraria a eficiência na remoção de inclusões durante a desgaseificação. Mas devido a agitação vigorosa do banho durante a desgaseificação a vácuo, a qual possui borbulhamento com argônio, a interação do aço líquido com a escória é mais significativa que em outras etapas, assim devido ao fato da escória conter CaO e MgO, estes podem ser incorporados a inclusões que não foram retiradas do banho. Por outro lado estas inclusões de alumina, espinélio, e aluminatos de cálcio sólidos nas temperaturas de aciaria, caso encontradas, podem ter se formado em etapas anteriores e permanecido no banho após a desgaseificação.

As condições de pressão reduzida durante a desgaseificação a vácuo favorecem a decomposição dos refratários de MgO-C que costumam ser usados na linha de

escória da panela, o que leva a formação de inclusões de espinélio⁽³⁵⁾. E este espinélio pode interagir com o CaO da escória levando a formação de aluminatos de cálcio, os quais não são resultado da conversão de inclusões de alumina para aluminatos de cálcio. A possibilidade da reação do espinélio com Ca resultando em aluminatos de cálcio foi estudada por KANG^(67,68).

Devido ao Si das adições, esperam-se novamente inclusões de silicatos de manganês, que podem conter Al_2O_3 e CaO provenientes da interação com a escória. Portanto, esperam-se inclusões de Mn-Silicato, Mn-Al-Silicato, Mn-Ca-Silicato, e Mn-Ca-Al-Silicato.

Inclusões de sulfetos de manganês também são esperadas, portanto novamente são esperadas inclusões de (Mn,Fe)S, Mn-Silicato-(Mn,Fe)S, Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S, Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S, e Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S.

Foram encontradas inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, (Mn,Fe)S, oxissulfeto, Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S, Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S, Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S, $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, CA-(Ca,Mn)S , e $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$.

As inclusões de sulfetos de manganês encontradas nas amostras estão de acordo com o esperado para esta etapa. E as inclusões de silicatos de manganês contendo (Mn,Fe)S deveriam ter sido removidas para a escória após o tratamento sob vácuo.

Quanto as inclusões de Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S encontradas na corrida P4, possivelmente se devem a inclusões formadas pela interação do aço líquido com a escória, formadas em etapas anteriores ou mesmo durante a desgaseificação devido a intensa agitação do banho, e que não foram removidas após a desgaseificação. O mesmo vale para as inclusões de Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S das corridas M2 e P3, e para as inclusões de Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S das corridas M3 e P4.

A Tabela 35 mostra as inclusões observadas na etapa 3 do processo.

Tabela 35: Tipos de inclusões observados na etapa 3.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃										
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃		✓								
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	
12	CaS										
13	Oxissulfeto			✓			✓				
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S										
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S			✓				✓			
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S							✓			
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S		✓				✓				
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃								✓		
24	CA-(Ca,Mn)S							✓			
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S			✓		✓	✓		✓	✓	
26	Exógena										

✓ tipo de inclusão encontrado

■ amostra não retirada na corrida

As inclusões do tipo MgO.Al₂O₃ encontradas na corrida M2 podem ter origem no desgaste dos refratários de MgO-C da linha de escória devido as condições de pressão reduzida durante a desgaseificação a vácuo, que favorece a decomposição do MgO do refratário e a incorporação de Mg no banho⁽³⁵⁾.

As inclusões de oxissulfeto encontradas na corrida M3 e P3 são óxidos endógenos com sulfetos, ou seja, partículas de origem endógena, óxidos complexos de alumínio, cálcio, silício e magnésio formados no aço líquido, e que atuam como núcleos para precipitação de sulfetos⁽⁶⁾. Sendo que estes núcleos de óxidos complexos se originam da interação do aço líquido com a escória e da decomposição dos refratários.

As inclusões de aluminatos de cálcio dos tipos $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$, CA-(Ca,Mn)S , $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ se originaram da interação do aço líquido com a escória e com a parede dos refratários. A escória contém tanto MgO , como CaO e Al_2O_3 . E os refratários fornecem Mg como já dito para o caso das inclusões do tipo $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$. As inclusões de espinélio também podem ser modificadas para aluminatos de cálcio através do CaO presente na escória, conforme o trabalho de KANG^(67,68). Estas inclusões de aluminatos de cálcio não são resultado da modificação de inclusões de alumina para aluminatos de cálcio, isto ocorrerá apenas na etapa 5 devido a adição de CaSi no banho.

Ao final desta etapa, esperar-se-ia a menor quantidade possível de inclusões sólidas nas temperaturas de aciaria, já que o tratamento sob vácuo ajuda na remoção de inclusões. Mas as eventuais inclusões sólidas nas temperaturas de aciaria podem ser modificadas através das adições de arames das etapas seguintes e removidas para a escória.

5.2.4 Inclusões observadas na etapa 4

Nesta etapa ocorre a transferência da panela da instalação de desgaseificação a vácuo para a instalação de adição de arames, a adição de arames de Al , e a retirada da amostra A4.

O objetivo desta adição não é de realizar uma desoxidação do aço com Al , mas de garantir o teor de Al dissolvido no aço de acordo com a especificação da composição da liga de cada aço produzido.

Assim, espera-se nas amostras A4 inclusões provenientes das etapas anteriores e inclusões de alumina de pequeno tamanho.

Segundo DEKKERS⁽²³⁾, a morfologia e o tamanho das inclusões de alumina dependem das atividades dos componentes no aço líquido, ou seja, do grau de

supersaturação. Conforme diminui o teor de oxigênio dissolvido no aço formam-se inclusões de alumina de glóbulos de aluminatos de ferro, dendritas, e finalmente poliedros. As inclusões de alumina sob a forma de poliedros possuem o menor tamanho, e são as esperadas para esta etapa.

A Tabela 36 mostra as inclusões encontradas ao fim da etapa 4 do processo de produção do aço.

Tabela 36: Tipos de inclusões observados na etapa 4.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃		✓							✓	✓
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃			✓			✓	✓			
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
12	CaS										
13	Oxissulfeto									✓	
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S									✓	
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S									✓	
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃						✓		✓		
24	CA-(Ca,Mn)S	✓									
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S			✓	✓	✓		✓	✓		✓
26	Exógena						✓

tipo de inclusão encontrado

amostra não retirada na corrida

Da Tabela 36 verifica-se que foram encontradas inclusões de Al₂O₃, MgO.Al₂O₃, (Mn,Fe)S, Mn-Silicato-(Mn,Fe)S, Ca-Silicato-(Mn,Fe)S, CA-MgO.Al₂O₃, CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S, e exógena.

As inclusões encontradas estão de acordo com o esperado para esta etapa. As inclusões de Ca-Silicato-(Mn,Fe)S encontradas podem ser remanescentes de etapas anteriores, ou terem se formado a partir da interação do aço líquido com a escória, a qual pode conter $\text{CaO}^{(17)}$. As inclusões exógenas encontradas também podem ser remanescentes de etapas anteriores, ou terem origem na interação do aço líquido com a escória ou com a parede dos refratários, interação mecânica onde partículas sólidas da escória ou partículas dos refratários se desprendem e são incorporadas ao banho.

As inclusões de Al_2O_3 podem ter se formado a partir da adição de Al nesta etapa, ou serem remanescentes de etapas anteriores. As inclusões de $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ podem ter sua origem no deslocamento do Mg do refratário para o aço líquido causado pela redução da atividade do oxigênio em equilíbrio com o alumínio.

As inclusões de aluminato de cálcio dos tipos $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CA-MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ tanto podem ser remanescentes de etapas anteriores, como podem ter sido formadas nesta etapa pela interação com a escória, que contém CaO , modificando inclusões de alumina, ou mesmo de espinélio segundo KANG^(67,68).

5.2.5 Inclusões observadas na etapa 5

Nesta etapa ocorre a adição de arame de CaSi e a retirada da amostra A5.

O objetivo desta etapa é o tratamento com cálcio para a modificação de inclusões. Há, portanto, a conversão de inclusões de alumina, remanescentes no banho em aluminatos de cálcio com temperaturas *liquidus* superiores às de operação na panela e no distribuidor.

O tratamento com cálcio também provoca mudança na morfologia dos sulfetos. Dependendo do teor de S no aço, se a quantidade de CaSi adicionado for alta, podem se formar inclusões sólidas contendo $\text{CaS}^{(42)}$, o que é indesejável pois estas

causam entupimento das válvulas submersas no lingotamento contínuo, assim como as inclusões de alumina.

Esperam-se ao final desta etapa, além de inclusões de sulfetos de manganês, inclusões de aluminatos de cálcio, e preferencialmente ausência de inclusões de alumina. Não se esperam inclusões de silicatos de manganês, inclusões desta classe devem ter sido flotadas nas etapas posteriores, ou seja, esperam-se preferencialmente inclusões de $(\text{Mn,Fe})\text{S}$, $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$, e $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$.

A Tabela 37 mostra os tipos de inclusões encontradas ao fim da etapa 5 no processo.

Da Tabela 37 verifica-se que foram encontradas inclusões dos tipos Al_2O_3 , $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn,Fe})\text{S}$, CA-CaS , $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$, e $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3-(\text{Ca,Mn})\text{S}$.

As inclusões encontradas de $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$, e $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3-(\text{Ca,Mn})\text{S}$ estão de acordo com o esperado para esta etapa do processo. As inclusões de Al_2O_3 e $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ não deveriam ter sido encontradas, assim como inclusões de $(\text{Mn,Fe})\text{S}$ não eram esperadas.

As inclusões do tipo Al_2O_3 não deveriam ter sido encontradas na corrida P3, o que indica que as adições de cálcio não foram suficientes.

Tabela 37: Tipos de inclusões observados na etapa 5.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃						✓				
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃						✓				
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S		✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓
12	CaS										
13	Oxissulfeto										
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S										
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
21	CA-CaS			✓							
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃						✓				
24	CA-(Ca,Mn)S										
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S		✓	✓	✓	✓		✓			✓
26	Exógena										

- ✓ tipo de inclusão encontrado
 □ amostra não retirada na corrida

Inclusões de espinélio também não deveriam ter sido encontradas. O espinélio decorre da reação da alumina com o Mg proveniente do material do refratário. Estas inclusões foram formadas na etapa anterior e permaneceram após o vácuo, ou seja, não foram flotadas.

A presença de inclusões dos tipos CA-MgO.Al₂O₃ e CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S nesta etapa pode indicar que sua origem está na adição de CaSi, sendo que neste caso estas inclusões resultado da modificação de inclusões de alumina pelo tratamento com cálcio. Ou então serem inclusões remanescentes de etapas anteriores que permaneceram no banho, formadas pela interação do aço líquido com a escória.

Já a presença de inclusões do tipo CA-CaS, fato que ocorreu em apenas na corrida M2 e apenas nesta etapa, também é resultado da modificação de inclusões de alumina pelo tratamento com cálcio, mas neste caso indica excesso de CaSi adicionado em função do teor de S presente no aço⁽⁴²⁾.

5.2.6 Inclusões observadas na etapa 6

Nesta etapa ocorre a adição de arames de S e a retirada da amostra A6. Esta etapa compreende a última adição de arames e o final do refino secundário. Somente ao final desta etapa que a panela seguirá para o lingotamento.

O objetivo desta etapa é elevar o enxofre para dentro da especificação do produto.

Assim, ao final desta etapa, deseja-se que as inclusões de aluminato de cálcio líquidas sejam flotadas para que sejam formadas inclusões de sulfeto de manganês e cálcio após a passagem pela válvula submersa, ou seja, no lingotamento.

Eventualmente podem-se encontrar inclusões de alumina, espinélio e silicatos de manganês que tenham se formado em etapas anteriores e permanecido no aço líquido.

A Tabela 38 mostra as inclusões encontradas ao final da etapa 6.

Tabela 38: Tipos de inclusões observados na etapa 6.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃				✓		✓			✓	
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃										
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S	✓		✓	✓		✓	✓		✓	✓
12	CaS										
13	Oxissulfeto										
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S										
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S						✓				
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃							✓			
24	CA-(Ca,Mn)S				✓						
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S	✓		✓	✓		✓	✓		✓	✓
26	Exógena										

✓ tipo de inclusão encontrado

■ amostra não retirada na corrida

Nota-se que foram observadas inclusões de Al₂O₃, (Mn,Fe)S, Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S, CA-MgO.Al₂O₃, CA-(Ca,Mn)S, e CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S.

Exceto pelas inclusões de Al₂O₃, as inclusões dos tipos encontrados estão de acordo com o esperado para esta etapa.

5.2.7 Inclusões observadas na etapa 7

Nesta etapa ocorre a transferência da panela para a unidade de lingotamento contínuo, o vazamento do aço líquido da panela para o distribuidor, a espera pelo fim da turbulência no distribuidor, e a retirada da amostra LC1.

Nesta etapa ocorre uma queda na temperatura do aço, o que pode ocasionar a formação de inclusões. Além disso, pode ocorrer a reoxidação do aço e a interação do aço líquido com o pó de cobertura. A Tabela 39 mostra as inclusões encontradas na etapa 7 do processo.

Tabela 39: Tipos de inclusões observados na etapa 7.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃										✓
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃										
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S				✓	✓		✓	✓		✓
12	CaS										
13	Oxissulfeto										
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S										
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S								✓		
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S								✓		
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃										✓
24	CA-(Ca,Mn)S					✓					
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S				✓	✓		✓	✓		✓
26	Exógena

tipo de inclusão encontrado

amostra não retirada na corrida

Da Tabela 39 nota-se que as inclusões encontradas ao final desta etapa foram Al_2O_3 , $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$, $\text{Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S}$, $\text{Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S}$, $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$, CA-(Ca,Mn)S , e $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$.

Os tipos de inclusões encontrados ao final desta etapa estão de acordo com o esperado.

A ocorrência de inclusões do tipo Al_2O_3 pode ser devido a reoxidação do aço no distribuidor, ou ainda as inclusões podem ter sido formadas em etapas anteriores e permanecido no banho⁽³⁹⁾. E o mesmo vale para as inclusões de silicatos.

Já para as inclusões de aluminatos de cálcio dos tipos $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3$, CA-(Ca,Mn)S , e $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$ é mais provável que tenham se formado durante o tratamento com cálcio e tenham permanecido no banho.

5.2.8 Inclusões observadas na etapa 8

Nesta etapa após o fim da turbulência no distribuidor, há a espera de 30 minutos até a retirada da amostra LC2.

Vale o mesmo mencionado para a etapa anterior, no que diz respeito aos tipos de inclusões esperados e as possíveis origens de suas formações.

Foram encontradas inclusões dos tipos Al_2O_3 , $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn},\text{Fe})\text{S}$, $\text{Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S}$, $\text{CA-MgO.Al}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Mn)S}$, e exógena. Exceto pelos tipos Al_2O_3 , $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S}$, e exógena, os tipos encontrados estão de acordo com o esperado para esta etapa do processo.

A Tabela 40 mostra os tipos de inclusões encontradas ao fim da etapa 8.

Tabela 40: Tipos de inclusões observados na etapa 8.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃									✓	✓
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃						✓				
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S						✓		✓	✓	
12	CaS										
13	Oxissulfeto										
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S										
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S								✓		
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃										✓
24	CA-(Ca,Mn)S										
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S						✓		✓		✓
26	Exógena						✓				

- ✓ tipo de inclusão encontrado
 ■ amostra não retirada na corrida

As inclusões exógenas encontradas têm origem no desgaste dos refratários do distribuidor, que pode levar a incorporação de partículas de refratário no aço líquido, mas apenas se estas tiverem MgO em sua composição, ou um núcleo de MgO.

Um exemplo de inclusão exógena encontrada nesta etapa foi mostrado na Figura 71.

Neste exemplo, como dito anteriormente, a inclusão é composta principalmente por CaO, Al₂O₃, MnO e SiO₂. E a presença de um pico de K no espectro de EDS, sugere a presença de K₂O em solução sólida com os óxidos. E como também mencionado anteriormente, o K é utilizado na fabricação de certos tipos de refratários⁽⁶⁴⁾, e sua presença sugere a origem exógena da inclusão.

Há outra possibilidade, o pó de cobertura utilizado no distribuidor nas corridas P1 a P7 possui sílica em sua composição, e a inclusão do exemplo também possui sílica. Devido a interação do aço líquido no distribuidor com a escória e o pó de cobertura, é possível que uma partícula do pó de cobertura tenha sido incorporada pelo aço líquido, dando origem a esta inclusão⁽³⁸⁾.

5.2.9 Inclusões observadas na etapa 9

Nesta última etapa, há a espera de mais 30 minutos depois da retirada da amostra LC2, até a retirada da última amostra, a amostra LC3.

Mais uma vez, vale o mesmo mencionado para a etapa anterior, no que diz respeito aos tipos de inclusões esperados e as possíveis origens de suas formações.

Nesta etapa foi possível apenas a retirada de amostras apenas nas corridas P1 e P2, e estas mesmas corridas tiveram amostras retiradas durante o lingotamento somente na etapa 7 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor). Nestes dois instantes para estas duas corridas as amostras apresentaram os mesmos tipos de inclusões.

Foram encontradas inclusões dos tipos (Mn,Fe)S, CA-(Ca,Mn)S, e CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S.

As inclusões encontradas estão de acordo com os tipos esperados para esta etapa.

A Tabela 41 mostra os tipos de inclusões observados na etapa 9.

Tabela 41: Tipos de inclusões observados na etapa 9.

Classe	Tipo de inclusão	Corridas									
		M1	M2	M3	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	Al ₂ O ₃										
2	CA										
3	MgO.Al ₂ O ₃										
4	Mn-Silicato										
5	Al-Silicato										
6	Ca-Silicato										
7	Mn-Al-Silicato										
8	Mn-Ca-Silicato										
9	Ca-Al-Silicato										
10	Mn-Ca-Al-Silicato										
11	(Mn,Fe)S	✓	✓		✓	✓					
12	CaS										
13	Oxissulfeto										
14	Mn-Silicato-(Mn,Fe)S										
15	Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
16	Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
17	Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
18	Mn-Ca-Silicato-(Mn,Fe)S										
19	Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
20	Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S										
21	CA-CaS										
22	CaO-CaS										
23	CA-MgO.Al ₂ O ₃										
24	CA-(Ca,Mn)S					✓					
25	CA-MgO.Al ₂ O ₃ -(Ca,Mn)S	✓	✓		✓	✓					
26	Exógena										

✓ tipo de inclusão encontrado

□ amostra não retirada na corrida

Não foram encontradas inclusões dos tipos Al₂O₃, MgO.Al₂O₃ e nem inclusões de silicatos de manganês ou exógenas. Isto sugere ausência de reoxidação no distribuidor e de desgaste dos refratários do mesmo.

5.3 Composição das inclusões por corrida

Todas as inclusões observadas contendo Al e Ca simultaneamente tiveram análises quantitativas realizadas, alguns dos resultados destas análises quantitativas foram apresentados na seção 5.1. As inclusões observadas contendo simultaneamente Al

e Ca englobam não apenas os aluminatos de cálcio (CA), mas várias inclusões seguindo a classificação adotada:

- CA-CaS;
- CA-MgO.Al₂O₃;
- CA-(Ca,Mn)S;
- CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S;
- Mn-Ca-Al-Silicato;
- Ca-Al-Silicato; e
- Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S.

As inclusões contendo Ca e Al simultaneamente, incluindo os aluminatos de cálcio, foram escolhidas devido aos aços estudados terem sido tratados com cálcio para modificação de inclusões de alumina.

O procedimento de converter as porcentagens em massa de Ca e Al (também Mg, Ti e Cr quando presentes) para porcentagens em massa de óxidos, seguido pela normalização das porcentagens em massa dos óxidos, e por nova normalização das porcentagens em massa de Al₂O₃, CaO e MgO, permitiu apresentar as composições das inclusões contendo Ca e Al em diagramas ternários do sistema Al₂O₃-CaO-MgO para cada corrida, o que torna possível analisar a evolução das composições das inclusões ao longo do processo de produção de aço.

O considerado ideal para se evitar a presença de inclusões no produto final, é a presença de aluminatos de cálcio que se formam no estado líquido nas temperaturas de aciaria (em torno de 1600°C), que chamaremos de aluminatos de cálcio líquidos. Estas inclusões são esféricas e plásticas, além disso, as inclusões que se formam no estado sólido tendem a formar depósitos na válvula submersa do lingotamento contínuo, e o desprendimento de pedaços destes depósitos geram macro inclusões no produto final.

Neste tópico serão apresentadas as composições das inclusões contendo Ca e Al simultaneamente para as 10 corridas estudadas, apenas para as etapas a partir da

adição de CaSi, em diagramas ternários do sistema Al_2O_3 -CaO-MgO. Com isto, se verificará em quais corridas se atingiram inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, após o tratamento com cálcio e após o lingotamento.

Ou seja, se verificará se as composições das inclusões encontradas estarão na porção do diagrama ternário do sistema Al_2O_3 -CaO-MgO correspondente a região em destaque na Figura 72⁽²⁴⁾.

Figura 72: Inclusões que se formam no estado líquido no aço nas temperaturas de aciaria⁽²⁴⁾.

5.3.1 Composições das inclusões durante a corrida M1

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente apenas nas amostras A6 (após a adição de S) e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 73.

Figura 73: Composições das inclusões da corrida M1 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Observa-se que nesta corrida as composições das inclusões encontradas nas amostras A6 (após a adição de S) e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do espinélio. E a composição de uma inclusão encontrada na amostra A6 (após a adição de S) está no campo de precipitação primária do CA_2 .

Apenas duas composições situam-se na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, uma da amostra A6 (após a adição de S) e a da amostra LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor), e verifica-se que do fim

do refino secundário para o final do lingotamento, houve mudança de composição das inclusões com ligeiro aumento de MgO, sendo que a composição de uma inclusão encontrada na amostra A6 passou do campo de precipitação primária do CA_2 de volta ao campo de precipitação primária do espinélio na amostra LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor).

O aumento no teor de MgO verificado nas inclusões encontradas nas amostras retiradas no lingotamento, em relação as retiradas durante o refino, sugere que houve uma redução da atividade do oxigênio dissolvido no banho, o que pode ter sido causado por uma adição excessiva de Al. Quando isto ocorre, há o favorecimento da migração do Mg contido no refratário para o aço líquido, levando a formação de espinélio⁽³⁵⁾.

Embora apenas uma inclusão contendo Ca e Al simultaneamente tenha sido encontrada nas amostras do lingotamento contínuo, de acordo com o critério das composições das inclusões encontradas estarem na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, concluí-se que após o fim do lingotamento as inclusões da amostra atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

5.3.2 Composições das inclusões durante a corrida M2

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente apenas nas amostras A5 (após a adição de CaSi), e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 74.

Figura 74: Composições das inclusões da corrida M2 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Nesta corrida as composições das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição de CaSi) e na amostra LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) estão todas no campo de precipitação primária do espinélio.

Nesta corrida, comparando as composições das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição de CaSi) com as da amostra LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor), observa-se uma diminuição da porcentagem em massa de MgO, com aumento na porcentagem em massa de Al_2O_3 . Com isto as composições das inclusões encontradas se distanciaram da região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria. O aumento verificado na porcentagem em massa de Al_2O_3 sugere excesso de alumínio no aço líquido no distribuidor, ou seja, sugere uma quantidade insuficiente de cálcio adicionado sob a forma de CaSi ou excesso de Al adicionado.

Portanto, isto sugere que as inclusões da amostra não atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria após o fim do lingotamento.

5.3.3 Composições das inclusões durante a corrida M3

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente apenas nas amostras A5 (após a adição de CaSi) e A6 (após a adição de S). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 75.

Figura 75: Composições das inclusões da corrida M3 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Nesta corrida infelizmente não foi possível a retirada de amostras nas etapas do lingotamento, de modo que não há meios de concluir se as composições das inclusões no fim do lingotamento atingiram a região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

As composições de parte das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição de CaSi) e na amostra A6 (após a adição de S) estão no campo de precipitação primária do espinélio. As composições de outra parte das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição de CaSi) estão nos campos de precipitação primária do CaO , C_{12}A_7 , CA , CA_2 , e Al_2O_3 . Por fim, a composição de uma inclusão encontrada

na amostra A6 (após a adição de S) está no campo de precipitação primária do CA_2 . Apenas uma pequena parte das composições destas inclusões está na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

Nota-se que após a adição de CaSi uma parte das composições das inclusões encontradas estão na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria. Mas após a adição de S as composições migraram para a região do campo de precipitação primária do espinélio, indicando aumento da porcentagem em massa de MgO. Este aumento na porcentagem de massa de MgO sugere um aço bastante desoxidado, com baixo nível de oxigênio dissolvido no aço, já que isto provoca um deslocamento do Mg do refratário para o aço líquido, levando a formação de inclusões de espinélio⁽³⁵⁾.

5.3.4 Composições das inclusões durante a corrida P1

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente nas amostras A5 (após a adição de CaSi), A6 (após a adição de S), LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 76.

Nesta corrida as composições das inclusões encontradas nas amostras A5 (após a adição de CaSi), LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor), e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do espinélio. A composição de uma inclusão encontrada na amostra A5 (após a adição de CaSi) e de uma inclusão encontrada na amostra A6 (após a adição de S) estão no campo de precipitação primária do periclásio. E por fim, a composição de uma inclusão encontrada na amostra A5 (após a adição de CaSi) e de uma inclusão encontrada na amostra A6 (após a adição de S) estão no campo de precipitação primária do CaO.

Figura 76: Composições das inclusões da corrida P1 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Nesta corrida nenhuma das composições das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição de CaSi) está na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, tampouco as das amostras LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor).

Observa-se que houve uma diminuição na porcentagem em massa de MgO e aumento da porcentagem em massa de CaO das composições das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição de CaSi) em comparação com as composições das amostras LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). A diminuição da porcentagem em massa do MgO leva as composições mais próximas da região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, embora nenhuma composição tenha atingido esta região. E o aumento da porcentagem em massa de CaO sugere excesso de cálcio sob a forma de CaSi.

Logo, nesta corrida as inclusões das amostras não atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria após o fim do lingotamento.

5.3.5 Composições das inclusões durante a corrida P2

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente nas amostras A5 (após a adição de CaSi), A6 (após a adição de S), LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 77.

Figura 77: Composições das inclusões da corrida P2 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Nesta corrida parte das composições das inclusões encontradas nas amostras A5 (após a adição CaSi), LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor), e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do espinélio. Outra parte das composições das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição CaSi) estão no campo de precipitação primária do periclásio. As composições de parte das inclusões encontradas nas amostras A5 (após a adição CaSi), LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC3 (60 minutos após o fim da turbulência no distribuidor), estão no

campo de precipitação primária do CaO. A composição de uma inclusão encontrada na amostra A5 (após a adição CaSi) está no campo de precipitação primária do C_3A . As composições de parte das inclusões encontradas na amostra A5 (após a adição CaSi) estão no campo de precipitação primária do CA. E por fim, a composição de uma inclusão encontrada na amostra LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) está no campo de precipitação primária do CA_6 .

Apesar de algumas inclusões na amostra A5 (após CaSi) se situarem na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, as composições das inclusões nas amostras do lingotamento contínuo migraram para as porções ricas em Al_2O_3 e com aumento no teor de MgO, sugerindo desgaste de refratários no distribuidor. O aumento no teor de MgO pode sugerir também excesso de alumínio no aço líquido, o que diminui a atividade do oxigênio dissolvido no aço, favorecendo o deslocamento do Mg do refratário para o aço líquido, levando a formação de inclusões de espinélio⁽³⁵⁾. O deslocamento das composições para a direita no diagrama ternário sugere também um aço muito desoxidado no distribuidor, com baixo oxigênio dissolvido.

Logo, nesta corrida, após o fim do lingotamento, as inclusões das amostras não atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

5.3.6 Composições das inclusões durante a corrida P3

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente nas amostras A4 (após a adição de Al), A5 (após a adição de CaSi), e LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 78.

Figura 78: Composições das inclusões da corrida P3 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Nesta corrida a composição de uma inclusão encontrada na amostra A5 (após a adição de CaSi) e as composições de parte das inclusões encontradas na amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do espinélio. A composição de uma inclusão encontrada na amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) está no campo de precipitação primária do periclásio. E por fim, a composição de uma inclusão encontrada na amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) está no campo de precipitação primária do CA_2 .

Nesta corrida observa-se que a composição da inclusão encontrada na amostra A5 (após a adição de CaSi) não está na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, embora não haja mais inclusões contendo Ca e Al simultaneamente nessa amostra, isto indica que o tratamento com Ca não foi suficiente para converter as inclusões de alumina. Mas a composição da inclusão contendo Ca e Al simultaneamente, encontrada na amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) situa-se na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

Além disso, na amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor), novamente houve a tendência das composições das amostras retiradas durante o refino migrarem da região dos aluminatos de cálcio para a fase espinélio, com aumento no teor de MgO, sugerindo desgaste de refratários no distribuidor. Novamente o deslocamento das composições para a direita no diagrama ternário sugere um aço muito desoxidado no distribuidor, com baixo oxigênio dissolvido. E por fim o aumento no teor de MgO pode sugerir também excesso de alumínio no aço líquido, o que diminui a atividade do oxigênio dissolvido no aço, favorecendo o deslocamento do Mg do refratário para o aço líquido, levando a formação de inclusões de espinélio⁽³⁵⁾.

Portanto, após o fim do lingotamento nesta corrida, conclui-se que as inclusões das amostras atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

5.3.7 Composições das inclusões durante a corrida P4

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente nas amostras A5 (após a adição de CaSi), A6 (após a adição de S), e LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 79.

Nesta corrida as composições das inclusões encontradas nas amostras A5 (após a adição de CaSi) e a composição de uma inclusão encontrada na amostra LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do espinélio. E a composição de uma inclusão encontrada na amostra A6 (após a adição de S) está no campo de precipitação primária do periclásio.

Figura 79: Composições das inclusões da corrida P4 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Observando as composições das inclusões encontradas nas amostras A5 (após a adição de CaSi) e LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor), verifica-se que todas estão no campo de precipitação primária do espinélio, mesmo após o tratamento com Ca as inclusões não atingiram a região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

E mais uma vez houve aumento no teor de MgO das amostras retiradas no lingotamento em relação a amostras retiradas durante o refino, sugerindo desgaste de refratários no distribuidor; ou excesso de alumínio no aço líquido no distribuidor, o que favorece o deslocamento do Mg dos refratários para o banho, formando inclusões de espinélio⁽³⁵⁾.

Portanto, após o fim do lingotamento nesta corrida, as inclusões das amostras não atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

5.3.8 Composições das inclusões durante a corrida P5

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente nas amostras LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 80.

Figura 80: Composições das inclusões da corrida P5 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Nesta corrida, as composições das inclusões encontradas nas amostras LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do espinélio. A composição de uma inclusão encontrada na amostra LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) está no campo de precipitação primária do periclásio. E por fim, a composição de uma inclusão encontrada na amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) está no campo de precipitação primária do CA_2 .

Como nesta corrida não foi possível a retirada da amostra A5 (após a adição de CaSi), não se pode afirmar nada sobre a o tratamento com cálcio. Mas de acordo com as composições das amostras LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor), mesmo uma composição estando no campo de precipitação primária do CA_2 , esta composição está fora da região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

Nesta corrida após o fim do lingotamento, conclui-se que as inclusões das amostras não atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

5.3.9 Composições das inclusões durante a corrida P6

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente na amostra A6 (após a adição de S). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 81.

Nesta corrida, as composições das inclusões encontradas na amostra A6 (após a adição de S) estão no campo de precipitação primária do espinélio e no campo de precipitação primária do periclásio.

Infelizmente nesta corrida não foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente nas amostras retiradas após a adição de CaSi (A5), e durante o lingotamento (LC1, LC2, ou LC3), de modo que não é possível concluir se o tratamento com Ca foi adequado, ou se as composições das inclusões atingiram a região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria após o fim do lingotamento.

Figura 81: Composições das inclusões da corrida P6 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

5.3.10 Composições das inclusões durante a corrida P7

Nesta corrida foram encontradas inclusões contendo Al e Ca simultaneamente nas amostras A5 (após a adição de CaSi), A6 (após a adição de S), LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor). As composições das inclusões encontradas estão apresentadas na Figura 82.

Figura 82: Composições das inclusões da corrida P7 no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-MgO.

Nesta corrida as composições de parte das inclusões encontradas nas amostras A5 (após a adição de CaSi), A6 (após a adição de S), LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) e LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do espinélio. As composições de uma parte das inclusões encontradas na amostra LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do C_3A . As composições de parte das inclusões encontradas nas amostras A5 (após a adição de CaSi), e de uma inclusão encontrada na amostra LC1 (imediatamente após o fim da turbulência no distribuidor) estão no campo de precipitação primária do CA. A composição de uma inclusão encontrada na amostra A5 (após a adição de CaSi) está no campo de precipitação primária do CA_2 . Por fim, a composição de uma inclusão encontrada na amostra A5 (após a adição de CaSi) está no campo de precipitação primária do Al_2O_3 .

Nesta corrida, na amostra A5 (após a adição de CaSi) as composições das inclusões encontradas estão na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria. Na amostra LC2 (30 minutos após o fim da turbulência no distribuidor) foram

encontradas composições dentro na região das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

Também nota-se um aumento no teor de MgO na composição das inclusões das amostras do lingotamento em comparação com as amostras retiradas durante o refino, mais uma vez sugerindo desgaste de refratários no distribuidor; ou ainda sugerindo excesso de alumínio no aço líquido no distribuidor, o que favorece o deslocamento do Mg dos refratários para o banho, formando inclusões de espinélio⁽³⁵⁾.

Logo, conclui-se que após o fim do lingotamento nesta corrida, as inclusões das amostras atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria.

5.3.11 Composições das inclusões durante o lingotamento contínuo

Para facilitar a observação da composição das inclusões encontradas contendo Al e Ca simultaneamente, nas amostras retiradas durante o lingotamento contínuo em todas as corridas (exceto as corridas M3 e P6, onde não foi possível a retirada destas amostras, ou não se encontraram inclusões contendo Al e Ca simultaneamente), apresentamos as composições destas inclusões em um mesmo diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, o qual pode ser visto na Figura 83.

Figura 83: Composição das inclusões durante o lingotamento contínuo no sistema ternário Al_2O_3 - CaO - MgO .

Agora é mais fácil observar que apenas as inclusões das corridas P7, P3 e M1 atingiram as composições das inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria, enquanto que a maioria das composições das inclusões das demais corridas situam-se no campo de precipitação primária da fase espinélio, rica em MgO , o que sugere desgaste de refratários do distribuidor; ou excesso de alumínio dissolvido no aço, o que diminui a atividade do oxigênio dissolvido no aço, levando ao deslocamento do Mg do refratário para o aço líquido, favorecendo a formação de inclusões de espinélio⁽³⁵⁾.

A corrida P2 apresentou inclusões de composição na região dos aluminatos de cálcio, porém nas fases de pontos de fusão mais elevados, superiores as temperaturas de aciaria. Esta corrida também apresentou composições no campo de precipitação primária do CaO , o que indica que as amostras cujas inclusões analisadas tiveram estas composições, possuíam partículas de escória aprisionada no aço.

5.3.12 Efeito das composições das inclusões nas corridas analisadas

Em cada corrida foram discutidos se as composições das inclusões após a adição de CaSi, e durante o lingotamento contínuo, atingiram as composições de inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria. Além disso, também foi observado se houve aumento no teor de MgO nas composições das inclusões encontradas nas amostras retiradas durante o refino em comparação com as amostras retiradas durante o lingotamento contínuo.

A Tabela 42 apresenta um resumo do efeito das composições das inclusões nas corridas analisadas.

Tabela 42: Resumo do efeito das composições das inclusões por corrida.

Corridas	Presença de inclusões líquidas após a adição de CaSi	Presença de inclusões líquidas no lingotamento	Aumento da %MgO da panela para o lingotamento
M1	*	Sim	Sim
M2	Não	Não	Não
M3	Sim	*	*
P1	Não	Não	Não
P2	Sim	Não	Sim
P3	Não	Sim	Não
P4	Não	Não	Sim
P5	*	Não	Não
P6	*	*	*
P7	Sim	Sim	Sim
*: não foi possível avaliar			

A presença de inclusões líquidas nas temperaturas de aciaria após a adição de CaSi indica que a quantidade de CaSi foi adequada na modificação das inclusões de alumina em aluminatos de cálcio. Estas inclusões líquidas devem permanecer nas amostras retiradas durante o lingotamento contínuo, quando isto não ocorre, pode indicar reoxidação no distribuidor.

Já o aumento do teor de MgO comparando amostras retiradas durante o refino com amostras retiradas durante o lingotamento sugere dissolução de refratários do

distribuidor, ou mesmo da panela no final do refino, com o Mg dos refratários passando para o aço líquido, e este Mg pode levar a formação de novas inclusões de espinélio havendo oxigênio no aço líquido no distribuidor.

Este aumento do teor de MgO também pode sugerir que houve excesso de alumínio dissolvido no aço líquido, o que leva a redução da atividade do oxigênio dissolvido no aço líquido, favorecendo o deslocamento do Mg dos refratários para o aço líquido, e isto leva a formação de inclusões de espinélio⁽³⁵⁾.

Assim, o aumento do teor de MgO sugere também a presença de um aço com baixo teor de oxigênio dissolvido no distribuidor, ou seja, que foi bastante desoxidado durante o refino.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, através da caracterização das inclusões observadas nas amostras de aço retiradas nas diferentes etapas do processo de produção, foram observados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) diversos tipos de inclusões.

Nas amostras retiradas após a remoção de escória na panela foram observadas inclusões de: Mn-Silicato; Mn-Ca-Al-Silicato; (Mn,Fe)S; e Mn-Silicato-(Mn,Fe)S. O que está de acordo com a desoxidação com Mn/Si realizada no vazamento do FEA para a panela.

Antes da desgaseificação a vácuo observaram-se inclusões de: Al_2O_3 ; $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$; (Mn,Fe)S; Mn-Silicato-(Mn,Fe)S; Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; CA-MgO. Al_2O_3 ; e CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S.

Nas amostras retiradas após a desgaseificação a vácuo, observaram-se inclusões de: $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$; (Mn,Fe)S; oxissulfeto; Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; Mn-Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; CA-MgO. Al_2O_3 ; CA-(Ca,Mn)S; CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S; e exógenas.

Após a adição de arame de Al foram observadas inclusões de: Al_2O_3 ; $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$; (Mn,Fe)S; oxissulfeto; Mn-Silicato-(Mn,Fe)S; Ca-Silicato-(Mn,Fe)S; CA-MgO. Al_2O_3 ; CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S; e exógenas.

Nas amostras retiradas após a adição de arame de CaSi, observaram-se inclusões de: Al_2O_3 ; $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$; (Mn,Fe)S; CA-CaS; CA-MgO. Al_2O_3 ; e CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S.

Após a adição de arame de S foram observadas inclusões de: Al_2O_3 ; (Mn,Fe)S; Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; CA-MgO. Al_2O_3 ; CA-(Ca,Mn)S; e CA-MgO. Al_2O_3 -(Ca,Mn)S.

Nas amostras retiradas do distribuidor durante o lingotamento contínuo foram observadas inclusões de: Al_2O_3 ; $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$; (Mn,Fe)S; Mn-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; Mn-

Ca-Al-Silicato-(Mn,Fe)S; CA-MgO.Al₂O₃; CA-(Ca,Mn)S; CA-MgO.Al₂O₃-(Ca,Mn)S; e exógenas.

As inclusões de alumina encontradas nas amostras anteriores a adição de CaSi são essencialmente produto da desoxidação do aço com Al, enquanto que as observadas nas amostras retiradas após a adição de CaSi sugerem quantidade insuficiente de CaSi adicionado, ou ainda a ocorrência de reoxidação no caso das amostras retiradas no distribuidor. Quanto à morfologia elas se apresentaram como irregulares ou globulares.

As inclusões de espinélio observadas podem ter se originado a partir da interação do aço líquido com a escória, ou devido ao alto teor de Al no aço líquido que favorece a incorporação do Mg no mesmo. A morfologia destas inclusões sempre foi globular.

As inclusões de sulfeto de manganês foram observadas em todas as etapas do processo, sendo que nas amostras retiradas antes do lingotamento contínuo, apresentaram morfologias globulares e irregulares (sulfetos do tipo I e III), em alguns casos possuíam uma segunda fase composta por silicatos de manganês ou ainda por alumina; enquanto que nas amostras retiradas durante o lingotamento apresentaram morfologias globulares e alongadas, dispostas ao longo dos contornos de grão (sulfetos do tipo II).

As inclusões de oxissulfeto observadas, podem ter se originado a partir da interação do aço líquido com a escória, combinado com o desgaste dos refratários. Estas inclusões apresentaram morfologia globular.

As inclusões de silicatos observadas em amostras retiradas após a degaseificação a vácuo sugerem que estas inclusões tenham permanecido no banho após a degaseificação, ou no caso das amostras retiradas durante o lingotamento contínuo a ocorrência de reoxidação no distribuidor. Quanto à morfologia esta foi sempre globular.

As inclusões de aluminato de cálcio observadas em amostras retiradas antes da adição de CaSi, podem ter se originado da interação do aço líquido com a escória, ou da camada de escória aderida a parede interna da panela. Enquanto que as observadas após a adição de CaSi são resultado da modificação de inclusões de alumina para aluminatos de cálcio. Estas inclusões apresentaram morfologias globulares e irregulares.

Em apenas uma corrida foi observada a presença de inclusões de $CA-(Ca,Mn)S$, indicando neste caso excesso de CaSi adicionado.

Foram observadas também algumas inclusões exógenas, originadas a partir do desgaste mecânico dos refratários ou ainda a partir de partículas do pó de cobertura utilizado no distribuidor. A morfologia destas inclusões é globular.

Apenas 3 dentre as 10 corridas analisadas apresentaram inclusões com composição dentro da região dos aluminatos de cálcio líquidos. As composições das inclusões encontradas nas amostras após a adição de CaSi indicam que na maioria das corridas analisadas não foi convertido um grande número de inclusões de alumina para aluminatos de cálcio. Isto sugere quantidade insuficiente de CaSi adicionado.

O fato da tendência das composições das inclusões observadas em determinadas corridas migrarem da região dos aluminatos de cálcio para a fase espinélio, das amostras retiradas após a adição de CaSi em comparação com as retiradas durante o lingotamento contínuo, sugere a presença de altos teores de alumínio no aço líquido, o que favorece o deslocamento do Mg dos refratários do distribuidor para o aço líquido, levando a formação de inclusões de espinélio.

7 REFERÊNCIAS

1 RIBEIRO, D.; SAMPAIO, R. Introdução. In: Refino Secundário dos Aços, Curso ABM, 1996. **Refino Secundário dos Aços**, pp. 2-9, São Paulo: ABM, 1996.

2 SILVA, A; MEI, P. **Aços e ligas especiais**. 2ª ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1988. 528 p.

3 CONCAST AG – Electric Arc Furnace. Disponível em <http://www.concast.net/en/products_service/steelmaking/electric_arc_furnace.html>. Acesso em 22 mar. 2008.

4 RIBEIRO, D.; QUINTÃO, H.; CRUZ, C. Forno Panela. In: Refino Secundário dos Aços, Curso ABM, 1996. **Refino Secundário dos Aços**, pp. 128-249, São Paulo: ABM, 1996.

5 SMS Demag INNSE S.p.A. – Steel: Our products. Disponível em <http://www.innse.com/steel/ne_produ.htm>. Acesso em: 22 mar. 2008.

6 KOR, G.; GLAWS, P. Ladle Refining and Vacuum Degassing. In: FRUEHAN, R. The Making, Shaping, and Treating of Steel. **Steelmaking and Refining Volume**. 11th edition. Pittsburg, PA, USA: The AISE Steel Foundation, 1998. pp 661-713.

7 SZEKELY, J.; CARLSSON, G.; HELLE, L. **Ladle metallurgy**. New York, USA: Springer-Verlag, 1989. 166 p.

8 SJÖQVIST, T.; JÖNSSON, P. **Influence of ferrochromium additions on inclusions in steel**. In: Electric Furnace Conference Proceedings. 2001. pp. 61-70.

9 SILVA, C.; FERREIRA, M.; AZEVEDO, F. Tratamento sob vácuo. In: Refino Secundário dos Aços, Curso ABM, 1996. **Refino Secundário dos Aços**, pp. 252-368, São Paulo: ABM, 1996.

10 Siemens – Metals & Mining – Solutions – Secondary Metallurgy. Disponível em <http://www.industry.siemens.com/metals/EN/VAI/Steelmaking_Secondary.htm>. Acesso em: 31 mar. 2008.

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

12 THOMAS, B. Continuous Casting. In: **The Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Vol. 2. Oxford, UK: Elsevier Science Ltd, 2001. pp. 1595-1599.

13 Corus – Responsibility – Education – Casting. Disponível em: <
http://www.corusgroup.com/en/responsibility/education/picture_gallery/casting/>.
Acesso em: 15 nov. 2008.

14 GHOSH, A. **Secondary Steelmaking: Principles and Applications**. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press LCC, 2001. 322 p.

15 FINARDI, J. **Inclusões em aço: seu efeito e seu controle**. In: II Congresso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Mackenzie. São Paulo, SP, Brazil, out. 1989. pp. 01-28.

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

17 KIESSLING, R.; LANGE, N. **Non-metallic inclusions in steel (Part I: Inclusions belonging to pseudo-ternary system MnO-SiO₂-Al₂O₃ and related systems)**. London, UK: The Iron and Steel Institute, 1964.

18 ZHANG, L.; THOMAS, B. **Alumina inclusion behavior during steel deoxidation**. In: 7th European Electric Steelmaking Conference. Venice, Italy, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, Italy, 2002. pp. 2.77-2.86.

19 REGE, R.; SZEKERES, E.; FORGENG, W. Three dimensional view of alumina clusters in aluminum killed low carbon steel. **Metallurgical Transactions**, vol. 1, 1970. pp. 2652-2653.

20 RASTOGI, R.; CRAMB, A. **Inclusion formation and agglomeration in aluminum killed steels**. In: Steelmaking Conference Proceedings, vol. 84, Warrendale, PA, USA, 2001. pp. 789-829.

21 BRAUN, T.; ELLIOTT, J.; FLEMINGS, M. The clustering of alumina inclusions. **Metallurgical Transactions B**, vol. 10, n. 2, 1979. pp. 171-183.

22 ZHANG, L. et al. **Evaluation and control of steel cleanliness**. In: Steelmaking Conference Proceedings, vol. 85, Warrendale, PA, USA, 2002. pp. 431-452.

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

24 **Slag Atlas**. Düsseldorf, Germany: Verlag Stahleisen GmbH, 1981. 282 p.

25 KIESSLING, R.; LANGE, N. **Non-metallic inclusions in steel (Part II: Inclusions belonging to the systems $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and related oxide systems. Sulphide inclusions)**. London, UK: The Iron and Steel Institute. 1966.

26 DEKKERS, R. et al. Steel Cleanliness during secondary metallurgy of high-grade quality electric steels. **Steel Research Int.**, vol. 76, n. 7, 2005. pp. 475-480.

27 KLUJSZO, L.; SOARES, R. **Aços para usinabilidade melhorada CORFAC® na Gerdau Açominas S.A. Aços Finos Piratini**. Disponível em <<http://www.gerdau.com.br/gerdauacosespeciais/produtos/downloads/tecnicos/2004-Usinagem.pdf>>. Acesso em: 26 jun. 2009.

28 HOLAPPA, L.; HELLE, A. Inclusion Control in High-Performance Steels. **Journal of Materials Processing Technology**. Vol. 53, 1995. pp. 177-186.

29 BACKMAN, J. **Ca-injection treatment of steels from the users point of view**. In: Scaninject III - part I – Proceedings, 3rd International conference on refining of iron and steel by powder injection, Luleå, Sweden, 1983. pp. 2:1-2:13.

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

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

-
- 32 LINDENBERG, H.; VORWERK, H. **Influence of atmospheric oxidation on cleanness of steel**. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Clean Steel, Balatonfüred, Hungary, 1981. The Metals Society, London, 1981. pp. 241-255.
- 33 TRIPATHI, N.; NZOTTA, M.; SANDBERG, A.; SICHEN, D. Effect of ladle age on formation of nonmetallic inclusions in ladle treatment. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 31, n. 3, 2004. pp. 235-240.
- 34 BESKOW, K.; SICHEN, D. Ladle glaze: major source of oxide inclusions during ladle treatment of steel. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 31, n. 5, 2004. pp. 393-400.
- 35 BRABIE, V. Mechanism of reaction between refractory aluminum deoxidized molten steel. **ISIJ International**, vol. 36, supplement, 1996. pp. S109-S112.
- 36 BRABIE, V. **The reaction of carbon monoxide in aluminum deoxidized molten steel**. In: Scaninject VII - Proceedings, International Conference on Refining Processes - Part I, Luleå, Sweden, 1996. pp. 148-160.
- 37 ITOH, H.; HINO, M.; BAN-YA, S. Thermodynamics on the formation of spinel non-metallic inclusion in liquid steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol. 28B, 1997. pp. 953-956.
- 38 TAPIA, V.; MORALES, R.; CAMACHO, J.; LUGO, G. **The influence of the tundish powder on steel cleanliness and nozzle clogging**. In: Steelmaking Conference Proceedings, 1996. pp. 539-545.
- 39 THOMAS, B. Escoamento do aço líquido e remoção de inclusões não-metálicas. **Metalurgia & Materiais**, n. 573, v. 62, dez. 2006. pp. 655-657.
- 40 KUCHAR, L.; HOLAPPA, L. **Prevention of Steel Melt Reoxidation by Covering Powders in Tundish**. In: Steelmaking Conference Proceeding, vol. 76, Warrendale, PA, 1993. pp. 495-502.
- 41 CICUTI, C.; MADIAS, J.; GONZALEZ, J. Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminum Killed Steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 24, n. 2, 1997. pp. 155-159.

42 PIRES, J.; GARCIA, A. Modification of oxide inclusions present in aluminum-killed low carbon steel by addition of calcium. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, n. 57, vol. 3, jul. set. 2004. pp. 183-189.

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

44 JANKE, D. et al. Improvement of Castability and Quality of Continuously Cast Steel. **ISIJ Intenational**, vol. 40, n. 1, 2000. pp. 31-39.

45 BANNENBERG, N. **Inclusion modification to prevent nozzle clogging**. In: Steelmaking Conference Proceedings, vol. 78, Warrendale, PA, USA, 1995. pp. 457-463.

46 LARSEN, K.; FRUEHAN, R. Calcium modification of oxide inclusions. **Iron and Steelmaker (ISS Transactions)**, vol.12, 1991. pp.125-132.

47 YE, G.; JÖNSSON, P.; LUND, T. Thermodynamics and kinetics of the modification of Al_2O_3 inclusions. **ISIJ International**, vol. 36, supplement, 1996. pp. S105-S108.

48 KIESSLING, R. Clean Steel - a debatable concept. **Metal Science**, vol. 5, 1980. pp. 161.

49 BESKOW, K.; JIA, J.; LUPIS, C.; SICHEN, D. Chemical characteristics of inclusions formed at various stages during the ladle treatment of steel. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 29, n. 6, 2002. pp. 427.

50 ZHANG, L.; THOMAS, B. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. **ISIJ International**, vol. 43, 2003. pp. 271-291.

51 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E45-05**. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. Philadelphia, PA, 2002a.

52 BIELEFELDT, W. et al. Caracterização e estudo termodinâmico de inclusões do aço SAE 8620 produzido via aciaria elétrica. **Estudos Tecnológicos**, vol. 2, n. 2, jul/dez 2006. pp. 78-90.

53 CAMINHA, I. et al. **Avaliação preliminar de métodos para a estimativa do tamanho máximo de inclusão não-metálica em aço de alta limpeza**. In: 62º Congresso Anual da ABM - Internacional, Vitória/ES, Brasil, 2007. pp. 1560-1569.

54 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1245-03**. Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA, 2003b.

55 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1122-96**. Practice for Obtaining JK Inclusion Ratings Using Automatic Image Analysis. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA, 2002b.

56 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1508-98**. Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA, 2002d.

57 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E2142-01**. Standard Test Methods for Rating and Classifying Inclusions using the Scanning Electron Microscope. Philadelphia, PA, 2002e.

58 KOHLER, A. et al. **Perfil inclusionário durante a fabricação de aços clean steel**. In: XXXVII Seminário de Aciaria Internacional, ABM, Porto Alegre, mai. 2006. pp. 554-563.

59 CARBONI, M.; SCRIPNIC, I.; BOLOTA, J. **Avaliação das inclusões encontradas durante o refino secundário de aços para construção mecânica acalmados ao alumínio com enxofre controlado**. In: XXXV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, ABM, Salvador, mai. 2004. pp. 438-448.

60 BIELEFELDT, W. **Estudo do tratamento com cálcio na fabricação do aço SAE 8260**. 2005. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Escola de Engenharia; Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

61 TERNPLOT: Ternary Plotting Excel 4.0 spreadsheet. Disponível em <http://www.geologynet.com/programs/ternplot.xls>. Acesso em: 24. set. 2008.

62 PIRES et al. **Identificação das fases de inclusões não metálicas em diagrama de fases ternário**. In: 57º Congresso Anual da ABM - Internacional, ABM, São Paulo, jul. 2002. pp. 223-232.

63 CICUTTI, C.; MADIAS, J.; GONZALEZ, J. Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminum Killed Steels. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 24, n. 2, 1997. pp. 155-159.

64 BUHR, A. Refractories for steel secondary metallurgy. **CN-Refractories**, vol. 6, n. 3, 1999. pp. 19-30.

65 FACO, R. **Levantamento das inclusões nos principais grupos de aços produzidos em aciaria do tipo LD. 2005**. 108 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo, 2005.

66 KANG, Y.; LEE, H. Inclusions chemistry for Mn/Si deoxidized steels: thermodynamic predictions and experimental confirmations. **ISIJ International**, vol. 44, n. 6, 2004. pp. 1006-1015.

67 KANG, Y. et al. Mechanism study on the formation of liquid calcium aluminate inclusion from $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel. **Steel Research Int.**, vol. 77, n. 11, 2006. pp. 785-792.

68 KANG, Y. **Some aspects of non-metallic inclusions during vacuum degassing in ladle treatment- with emphasize on liquid $CaO-Al_2O_3$ inclusions**. 2007. 40 p. Tese (Doutorado) – Royal Institute of Technology (KTH), Materials Science and Technology; Stockholm, Sweden. 2007.