

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

EFEITO DA ADIÇÃO DE CÁLCIO NA FORMAÇÃO DE INCLUSÕES EM AÇOS MÉDIO TEOR DE CARBONO DESOXIDADOS AO ALUMÍNIO

Autor: Carlos Berlim Filho
Orientador: Prof. Dr. Maurício Covcevich Bagatini

Março/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Carlos Berlini Filho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas
Gerais

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Maurício Covcevich Bagatini

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

Aos meus pais,
que nunca mediram esforços na
educação de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Maurício Bagatini pela orientação e pelas valiosas contribuições que elevaram de maneira significativa os meus conhecimentos acadêmicos.

Ao Engenheiro Jorge Adam, por ser uma referência, não só na busca pelo conhecimento, mas em diversos aspectos que permeiam a formação de um profissional ético, cômico de seus deveres.

Aos Engenheiros Hilton Lopes e Marcelo Gonçalves por todo o apoio nessa trajetória, pela referência que são em minha carreira e por defenderem a importância do conhecimento técnico no atingimento de resultados práticos.

Aos Engenheiros Afrânio Costa, Cléver Josué, Marcelo Mercier, Maurício Scal e Paulo Vinícius por terem contribuído enormemente na minha formação técnica e pelo apoio em momentos decisivos na condução deste trabalho.

Á Engenheira Ayumi Yoshioka e Prof. Dr. Wagner Bielefeldt pelas importantes discussões sobre tema tão empolgante que é a formação de inclusões no aço.

Aos amigos dos Laboratórios da Gerdau Ouro Branco e Gerdau Charqueadas pelas análises realizadas.

Á Universidade Federal de Minas Gerais pela infraestrutura disponibilizada.

Á Gerdau pela disponibilidade e apoio na conclusão deste projeto.

SUMÁRIO

INDÍCE DE FIGURAS	VII
INDICE DE TABELAS	XI
LISTA DE NOTAÇÃO	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Origem das Inclusões	5
3.2. Formação de Inclusões pela Adição de Desoxidantes ao Aço	6
3.2.1. Desoxidação com Manganês e Silício	7
3.2.2. Desoxidação com Manganês, Silício e Alumínio	8
3.3 Influência das Inclusões nas Propriedades dos Aços	10
3.4 Lingotabilidade dos Aços Desoxidados ao Alumínio	11
3.5 Modificação de Inclusões com Cálcio	16
3.5.1 Janelas de Lingotabilidade	25
3.5.2 Influência do Magnésio na Modificação de Inclusões por Cálcio	29
3.6 Métodos para Avaliação da Limpeza do Aço	34
3.6.1 Métodos Diretos	34
3.6.2 Métodos Indiretos	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Aços Avaliados	37

4.1.1 Processo de Produção	38
4.1.2 Amostragens Realizadas na Planta Industrial	39
4.2 Equipamentos Utilizados e Técnicas de Análise Realizadas	41
4.3 Determinação das Janelas de Lingotabilidade	45
4.4 Síntese da Metodologia Utilizada no Trabalho	45
5 RESULTADOS	47
5.1 Aços SAE 1045	47
5.1.1 Análise Química e Temperatura	47
5.1.2 Análise de Microinclusões via MEV/EDS	51
5.1.3 Janelas de Lingotabilidade	57
5.2 Aços SAE 1030	58
5.2.1 Análise Química e Temperatura	58
5.2.2 Análise de Microinclusões utilizando MEV/EDS	62
5.2.3 Janelas de Lingotabilidade	68
5.3 Aços SAE 1020	69
5.3.1 Análise Química e Temperatura	69
5.3.2 Análise de Microinclusões via MEV/EDS	73
5.3.3 Janelas de Lingotabilidade	78
5.4 Evolução da Fração de Área das Fases Presentes nas Inclusões	79
5.6 Avaliação da Fase Aluminato nas Amostras de Distribuidor	85
5.7 Lingotabilidade	87
6 CONCLUSÕES	90
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

INDÍCE DE FIGURAS

Figura 3-1: Linha de equilíbrio entre silicatos líquidos e sílica sólida em função dos teores de silício, manganês e oxigênio do aço, a 1600°C.....	7
Figura 3-2: Diagrama ternário MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ com as linhas de isoatividade de oxigênio e Al, bem como a relação Mn/Si para a temperatura de 1550°C e Mn+Si=1%.	8
Figura 3-3: Temperatura líquidus calculada para o sistema MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ como função da concentração de Al ₂ O ₃	9
Figura 3-4: Representação esquemática do formato das inclusões no aço lingotado e laminado.	11
Figura 3-5: Esquema de um distribuidor com os tampões e válvulas submersas para controle de fluxo de aço. A região dentro do retângulo é mais suscetível à obstrução.	12
Figura 3-6: Posição do tampão refratário ao longo do tempo mostrando uma região de desgaste e outra de obstrução.	12
Figura 3-7: Aparência interna de uma válvula submersa que apresentou obstrução durante o lingotamento.	14
Figura 3-8: Lingotabilidade do aço dependendo da composição das inclusões.....	17
Figura 3-9: Diagrama binário CaO-Al ₂ O ₃	18
Figura 3-10: Equilíbrio entre CaS e C12A7 ou CA como função do percentual de Al e S, a 1550°C e 1500°C.	20
Figura 3-11: Composição das inclusões encontradas em amostras de laboratório e em planta industrial comparadas com curvas teóricas.	21
Figura 3-12: Inclusões líquidas de óxido indicadas em um diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -S.	22
Figura 3-13: Composição das inclusões para os comportamentos de erosão, lingotamento estável e <i>clogging</i>	22
Figura 3-14: Efeito do tempo entre a adição de CaSi e o lingotamento na fração em área de CaS.	23
Figura 3-15: Mecanismo de modificação de Al ₂ O ₃ pelo tratamento com Ca.	24
Figura 3-16: Influência da composição do aço e da temperatura no domínio dos óxidos/sulfetos; a) efeito do Al; b) efeito do S; c) efeito da temperatura de lingotamento.....	26
Figura 3-17: Mudança na composição das inclusões com a adição de Ca.....	27

Figura 3-18: Linhas de saturação para cálcio-aluminatos e CaS e a janela líquida para diferentes níveis de S a 1600, 1550 e 1520°C.....	27
Figura 3-19: Efeito do oxigênio total (10, 20 ou 40ppm) na janela líquida de inclusões com 100 ou 250ppm de S.	28
Figura 3-20: Janela de lingotabilidade para aços ligados ao Cr e Mo para um teor de Ot de 20ppm.	29
Figura 3-21: Corte isotérmico a 1600°C no ternário CaO-Al ₂ O ₃ -MgO. Cinza escuro = uma fase líquida; cinza claro = duas fases (líquido e sólido); branco = três fases.	30
Figura 3-22: Composição das inclusões antes do refino no Forno-Panela. (Sp = espinélio MgO.Al ₂ O ₃).....	31
Figura 3-23: Composição das inclusões durante o tratamento no Forno-Panela.	31
Figura 3-24: Composição das inclusões antes do tratamento com Ca.	31
Figura 3-25: Composição das inclusões após o tratamento com Ca.	32
Figura 3-26: Relação entre a quantidade de Ca adicionado e a composição das inclusões líquidas.	32
Figura 3-27: Diagrama ternário de fases parcial AlO _{1,5} -MgO-CaO a 1550°C. A linha tracejada representa o contorno de 50% de líquidos (composição plotada em frações molares). Diagrama obtido pelo programa <i>FactSage</i> . “C” indica CaO, “M” MgO, “A” Al ₂ O ₃ e “sp” é o espinélio em solução sólida.	33
Figura 4-1: Rota de produção para os aços SAE 1045, SAE 1030 e SAE 1020 avaliados no presente trabalho.....	38
Figura 4-2: Desenho esquemático dos pontos de amostragem durante a produção dos aços avaliados.	40
Figura 4-3: Diagramas ternários Al ₂ O ₃ -CaO-MgO (ACM) e Al ₂ O ₃ -CaO-S (ACS)	44
Figura 5-1: Análise de S para as corridas 1045-AA e 1045-BA.	48
Figura 5-2: Análise de Al para as corridas 1045-AA e 1045-BA.....	49
Figura 5-3: Análise de Ca para as corridas 1045-AA e 1045-BA.	49
Figura 5-4: Teores de Ot para as corridas 1045-AA e 1045-BA.....	50
Figura 5-5: Temperaturas medidas nas corridas 1045-AA e 1045-BA.....	50
Figura 5-6: Ternários ACM e ACS das amostras IFP das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).....	51
Figura 5-7: Fração em área das amostras IFP das corridas 1045-AA e 1045-BA.....	52
Figura 5-8: Ternários ACM e ACS das amostras FFP das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).....	53
Figura 5-9: Fração em área das amostras FFP das corridas 1045-AA e 1045-BA.....	53

Figura 5-10: Ternários ACM e ACS das amostras 100CA das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).....	55
Figura 5-11: Fração em área das amostras 100CA das corridas 1045-AA e 1045-BA.....	55
Figura 5-12: Ternários ACM e ACS das amostras TD das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).....	56
Figura 5-13: Fração em área das amostras TD das corridas 1045-AA e 1045-BA.....	56
Figura 5-14: Janelas de lingotabilidade para as amostras 1045-AA-TD e 1045-BA-TD.	58
Figura 5-15: Teores de S nas corridas 1030.....	59
Figura 5-16: Teores de Al das corridas do aço SAE 1030.	60
Figura 5-17: Teores de Al das corridas do aço SAE 1030.	60
Figura 5-18: Teores de Ot para as corridas 1030-AS e 1030-BS.....	61
Figura 5-19: Temperaturas de processamento das corridas 1030-AS e 1030-BS.	61
Figura 5-20: Ternários ACM e ACS das amostras IFP das corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).....	63
Figura 5-21: Fração em área das amostras IFP das corridas 1030-AS e 1030-BS.....	63
Figura 5-22: Ternários ACM e ACS das amostras FFP das corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).....	64
Figura 5-23: Fração em área das amostras FFP das corridas 1030-AS e 1030-BS.....	64
Figura 5-24: Ternários ACM e ACS das amostras 100CA das corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).....	66
Figura 5-25: Fração em área das amostras 100CA das corridas 1030-AS e 1030-BS.....	66
Figura 5-26: Ternários ACM e ACS das amostras TD das corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).....	67
Figura 5-27: Fração em área das amostras TD das corridas 1030-AS e 1030-BS.....	67
Figura 5-28: Janelas de lingotabilidade para as amostras 1030-AS-TD e 1030-BS-TD.	69
Figura 5-29: Teores de S para as corridas 1020-A e 1020-B.....	70
Figura 5-30: Teores de Al para as corridas 1020-A e 1020-B.....	71
Figura 5-31: Teores de Ca para as corridas 1020-A e 1020-B.	71
Figura 5-32: Teores de Ot para as corridas 1020-A e 1020-B.	72
Figura 5-33: Temperaturas durante o processamento das corridas 1020-A e 1020-B.....	72
Figura 5-34: Ternários ACM e ACS das amostras IFP das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).	74
Figura 5-35: Fração em área das amostras IFP das corridas 1020-A e 1020-B.	74

Figura 5-36: Ternários ACM e ACS das amostras FFP das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).	75
Figura 5-37: Fração em área das amostras FFP das corridas 1020-A e 1020-B.	75
Figura 5-38: Ternários ACM e ACS das amostras 100CA das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).	76
Figura 5-39: Fração em área das amostras 100CA das corridas 1020-A e 1020-B.	76
Figura 5-40: Ternários ACM e ACS das amostras TD das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).	77
Figura 5-41: Fração em área das amostras TD das corridas 1020-A e 1020-B.	77
Figura 5-42: Janelas de lingotabilidade para as amostras 1020-A-TD e 1020-B-TD....	79
Figura 5-43: Fração de área das inclusões das corridas 1045-AA e 1045-BA.	80
Figura 5-44: Fração de área das inclusões das corridas 1030-AS e 1030-BS.	81
Figura 5-45: Fração de área das inclusões das corridas 1020-A e 1020-B.	82
Figura 5-46: Relação entre os valores de O_t e a fração de óxidos para as amostras FFP, 100CA e TD dos aços 1045, 1030 e 1020.	83
Figura 5-47: Relação entre Al e fração de área de óxidos nas amostras FFP de todas as corridas testadas.	84
Figura 5-48: Fração de área de espinélios para todas as amostras analisadas.	84
Figura 5-49: Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).	86
Figura 5-50: Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).	86
Figura 5-51: Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).	87
Figura 5-52: Taxa de variação do tampão, em mm/h, para as corridas estudadas.	88
Figura 5-53: Comparação das inclusões das amostras 1030-AS-TD (a) e 1020-B-TD (b), que apresentaram a maior e menor taxa de variação do tampão, respectivamente.	89
Figura 5-54: Influência da relação Sulfetos/C12A7 na lingotabilidade das corridas estudadas.	89

INDICE DE TABELAS

Tabela III-1: Típica limpeza do aço requerida para algumas aplicações.....	6
Tabela III-2: Compostos tipicamente presentes em obstrução de válvulas de aços desoxidados ao Al.....	13
Tabela III-3: Dados físicos para compostos do sistema Al_2O_3 -CaO.....	19
Tabela III-4: Atividades de produtos e reagentes da equação 3.4-4.....	20
Tabela III-5: Concentração calculada de elementos no aço líquido (ppm em massa) após tratamento com Ca de um aço contendo inclusões de alumina ou espinélio antes do tratamento por Ca.....	34
Tabela IV-1: Especificação de composição química dos aços SAE 1020, SAE 1030 e SAE 1045 com teores de Si e Al baseados em acordos entre fornecedor e clientes.....	37
Tabela IV-2: Variação dos teores de Al e S nas corridas de teste.....	40
Tabela IV-3: Regras de classificação das inclusões pelo programa ASPEX.....	43
Tabela IV-4: Amostras e análises.....	46
Tabela V-1: Composição química (% em massa) da amostra do distribuidor das corridas 1045-AA e 1045-BA.....	47
Tabela V-2: Composição química das corridas do aço 1030.....	59
Tabela V-3: Composição química obtida nas amostras de distribuidor para as corridas 1020-A e 1020-B.....	70
Tabela V-4: Relação Ca/Al em peso, para os aluminatos de cálcio.....	85
Tabela V-5: Faixas de valores para as classes de frequência da relação Ca_{Al}/Al	85

LISTA DE NOTAÇÃO

BOF – Basic Oxygen Furnace

C_xA_y – Aluminatos de cálcio onde: C = CaO e A = Al_2O_3

ppm – Partes por milhão ($10^{-4}\%$)

O_t – Oxigênio total

Ca_t – Ca total

Ca_{Al} – Ca presente nos aluminatos

Ca_{CaS} – Ca presente no sulfeto de Ca

SAE – *Society of Automotive Engineers*

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

EDS – *Energy dispersive spectrometer*

IFP – Amostragem de aço no início do processo de Forno-Panela

FFP – Amostragem de aço no fim do processo de Forno-Panela

100CA – Amostragem de aço após a adição de Ca

TD – Amostragem de aço no distribuidor

ACM – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 -CaO-MgO

ACS – Diagrama ternário Al_2O_3 -CaO-S

A – Al_2O_3

CA6 – $CaO.6Al_2O_3$

CA2 – $CaO.2Al_2O_3$

CA – $CaO.Al_2O_3$

C12A7 – $12CaO.7Al_2O_3$

C3A – $3CaO.Al_2O_3$

RESUMO

O desenvolvimento tecnológico de aços cada vez mais nobres e que tenham um processo de produção viável passa pelo entendimento da formação de inclusões não metálicas no aço. O controle das inclusões é importante para a obtenção das propriedades metalúrgico-mecânicas desejadas para o aço e o desempenho da produção no Lingotamento Contínuo é fortemente afetado pelas características das inclusões formadas. O trabalho teve como objetivo o estudo experimental e termodinâmico da modificação de inclusões durante o tratamento com cálcio para aços SAE 1020, SAE 1030 e SAE 1045 desoxidados com alumínio. A metodologia consistiu de: a) produzir corridas na planta industrial, selecionadas a partir de variações nos teores de enxofre e alumínio; b) realizar a caracterização do aço e inclusões não-metálicas em amostras coletadas nas etapas de tratamento no Forno-Panela, estação de adição de cálcio e Lingotamento; c) estudo termodinâmico computacional das fases formadas na adição de cálcio. A partir dos objetivos propostos, obteve-se o perfil inclusionário para os aços SAE 1020, SAE 1030 e SAE 1045 das amostras obtidas na planta industrial. Os resultados obtidos através de termodinâmica computacional foram validados com os resultados via MEV/EDS. Foi possível estabelecer uma correlação entre o teor de alumínio e oxigênio total e verificar a influência do S na formação das inclusões. Verificou-se que a fração de espinélio decresceu após a adição de cálcio e que esta última ocorreu em excesso para algumas corridas de teste. A lingotabilidade foi avaliada e obteve-se boa correlação em função da fração de área apresentada por algumas fases presentes nas inclusões.

Palavras-chave: aço; inclusões; cálcio; lingotamento contínuo; lingotabilidade.

ABSTRACT

It is necessary to understand the formation of non-metallic inclusions in the technological development of steels with higher quality and a viable production process. Inclusion control is very important to achieve desirable metallurgical and mechanical properties. Continuous Casting performance is deeply affected by inclusions features. This work aimed to carry out experimental and thermodynamic study of inclusion modification during calcium treatment in SAE 1020, SAE 1030 and SAE 1045 aluminum killed steels. The methodology consisted in: a) to produce heats at industrial plant, selected by the amount of aluminum and sulfur; b) to carry out characterization of steel and non-metallic inclusions in samples collected during process on Ladle Furnace, calcium addition station and Continuous Casting; c) a computational thermodynamic study of phase formation by calcium addition. The results obtained by computational thermodynamics showed good agreement with SEM/EDS results. It was possible to establish a correlation between aluminum and total oxygen and check the sulfur influence on inclusions formation. The spinel phase fraction decreased after calcium addition and this last was done in excess for some heats. The castability presented a good correlation with area fraction for some phases present on the inclusions.

Key words: steel; inclusions; calcium; continuous casting; castability.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de aços cada vez mais nobres requer uma constante evolução do controle do seu processo de fabricação. Requisitos de qualidade são demandados pelo mercado e muitas vezes difíceis de atingir no processo industrial. Usinabilidade melhorada, elevada limpidez interna, ausência de trincas e boas propriedades mecânicas são fatores primordiais na qualidade e às vezes contraditórios, mas não obstante, exigidos em conjunto atualmente. De elevada importância no atingimento de tais propriedades está o controle dos tipos de inclusões presentes no aço.

À presença de compostos não metálicos inseridos no aço dá-se o nome de inclusões. Dependendo das características de tais inclusões, podem até ser benéficas ao aço, por exemplo, o enxofre forma inclusões de sulfetos que propiciam a lubrificação de ferramentas de usinagem. Já a alumina e outros compostos formam inclusões que podem ser sólidas na temperatura de lingotamento do aço e se aderirem à válvula refratária do distribuidor ou da panela, bloqueando o fluxo de aço e causando transtornos operacionais. O problema citado é conhecido como obstrução ou *clogging*. À facilidade do fluxo do aço em passar pelas válvulas refratárias dá-se o nome de lingotabilidade. De acordo com TSHILOMBO (2010), a fim de melhorar a lingotabilidade, a modificação de inclusões pela adição de ligas de Ca é amplamente utilizada durante a etapa de refino secundário. Este tratamento se baseia na maior afinidade do Ca pelo oxigênio do que pelo Al, formando óxidos de baixo ponto de fusão com a alumina.

Denominou-se Engenharia de inclusões a área que estuda os aspectos relacionados à formação e controle das inclusões, que tem o desafio de fornecer meios de se produzir aços que às vezes possuem S e Al em elevados teores e que podem conter Ca e teor residual de Mg. Os elementos citados, juntamente com o oxigênio, são os principais formadores das inclusões que serão estudadas neste trabalho.

O Ca adicionado ao aço reage tanto com as inclusões de óxidos quanto com o O e S dissolvidos no aço. Se a quantidade de S no aço for alta, haverá a formação de CaS, que pode causar obstruções nas válvulas refratárias do Lingotamento Contínuo. Assim, torna-se essencial adicionar a quantidade adequada de Ca ao aço (LARSEN E FRUEHAN, 1990).

BANNENBERG (1995) também cita o excesso de Ca como danoso ao lingotamento pela formação de inclusões de CaS, que apresentam alta temperatura de fusão e também obstruem as válvulas refratárias de maneira similar à alumina.

De outro lado, quantidades insuficientes de Ca não modificarão as inclusões de alumina para óxidos de temperatura de fusão abaixo da temperatura de lingotamento, culminando no depósito de compostos não-metálicos nas válvulas de lingotamento

Além dos problemas citados, o Ca adicionado em excesso traz custos adicionais relacionados ao maior consumo do insumo e ao maior tempo utilizado na sua adição ao banho, podendo ainda provocar interrupções na sequência de lingotamento pela obstrução de válvulas.

A execução de estudos abordando aspectos teóricos e práticos relacionados à prática de adição de Ca se torna essencial, uma vez que não há respostas para muitos eventos ocorridos na indústria relacionados a tal prática. Há divergências nos trabalhos disponíveis sobre o assunto e o empirismo ainda está bastante presente nas plantas industriais concernente à injeção de Ca. Alguns autores preconizam que a formação de inclusões líquidas não é estritamente necessária para uma boa lingotabilidade (TIEKINK *et al*, 2006). Em outro trabalho é comentado que o *clogging* pode ser evitado se as inclusões possuírem 50% de fase líquida (TSHILOMBO, 2010).

Os métodos de fabricação de aços tratados com cálcio variam entre plantas e são diferentes também do ambiente laboratorial. Algumas variáveis não são contempladas e permanecem como ruído do processo, como a presença de magnésio nas inclusões. O efeito deste elemento na lingotabilidade, mesmo em teores muito baixos, na ordem de parte por milhão (ppm), é tema recente e também merece ser estudado mais profundamente.

A compreensão dos fenômenos ocorridos na modificação de inclusões pela adição de Ca pode ser obtida pela união de estudos teóricos e experimentais, especialmente de variáveis de difícil controle e medida no ambiente industrial. Utiliza-se cada vez mais a termodinâmica computacional, que dispõe de bancos de dados termodinâmicos e realiza cálculos complexos (BIELEFELDT, 2009).

O presente trabalho englobará os estudos dos aços SAE 1020, SAE 1030 e SAE 1045 (descritos com mais detalhes no item Metodologia) produzidos em planta industrial e utilizados na produção de componentes mecânicos especiais. A rota de produção de

tais aços consiste na transformação do gusa líquido em aço nos reatores de refino primário BOF (*basic oxygen furnace*), passando para o refino secundário, que utiliza Forno Panela e estação de adição de fio de cálcio. Posteriormente a panela segue para o Lingotamento Contínuo.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral a caracterização das inclusões de aços SAE1020, SAE1030 e SAE1045 desoxidados por Al e tratados com Ca, visando uma compreensão do efeito da adição de Ca na planta em que foi realizado o trabalho.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Obter o perfil inclusionário para os aços estudados a partir de amostras retiradas em diferentes etapas do processo de fabricação;
- Verificar a influência dos teores de Al e S na composição das inclusões formadas.
- Avaliar a lingotabilidade e relacionar com o perfil inclusionário obtido.
- Avaliar o potencial de ferramentas de cálculo termodinâmico na previsão da composição das inclusões;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No estágio de refino do aço, adições de desoxidantes e elementos de liga são realizadas para alcançar a composição química requerida para os processos subsequentes de lingotamento. É uma etapa crítica no processo, visto que nela é que se dá o cenário para o controle das reações dependentes do tempo e temperatura de precipitação de compostos não-metálicos, conhecidos como inclusões, nos seguintes momentos: aço líquido, aço em solidificação, trabalho termomecânico e tratamento térmico. A manipulação destas reações de precipitação no estado líquido e sólido permite o controle das propriedades mecânicas e do comportamento do aço durante sua fabricação e no ambiente de serviço (HILTY E KAY, 1985).

3.1. Origem das Inclusões

A contínua e inevitável interação do aço com o sistema que o cerca, tais como as interfaces com refratários, pós de cobertura, pós fluxantes e escórias, geram inclusões oriundas do aprisionamento de partículas não-metálicas que não são consideradas partes integrantes do aço e são classificadas com inclusões exógenas. Contudo, a maioria das inclusões origina-se dos processos de oxidação dos elementos de liga e desoxidantes que são adicionados ao aço e são classificadas com inclusões endógenas. Podem ainda ser classificadas pelo tamanho, em macro e microinclusões, sendo que as inclusões exógenas são geralmente maiores que as inclusões endógenas (JUVONEN, 2004).

Alguns elementos desoxidantes formam sulfetos (*e.g.*, cálcio e terras raras) e nitretos (*e.g.*, titânio e zircônio). No entanto, a constante de solubilidade da maioria dos sulfetos, nitretos e carbonitretos é tal que a precipitação destes compostos somente se dá durante a solidificação e no estado sólido. Precipitados formados durante e/ou após a solidificação do aço são também classificados como inclusões endógenas e são as precipitações de carbeto, carbonitretos e nitretos no estado sólido que permitem a manipulação da microestrutura e consequente propriedade mecânica do aço. Isto se dá através de refinamento de grão e endurecimento por precipitação. A propriedade mecânica do aço é fortemente dependente da fração volumétrica, tamanho, composição e morfologia das inclusões. Embora óxidos e sulfetos sejam benéficos para aços de fácil

usinagem e diminuem a fragilização pelo hidrogênio, inclusões maiores que $1\mu\text{m}$ causam uma acentuada redução da ductilidade e tenacidade dos aços. (HILTY E KAY, 1985).

3.2. Formação de Inclusões pela Adição de Desoxidantes ao Aço

Para se obter a composição química e estrutura desejadas no aço, o oxigênio solubilizado deve ser controlado, em níveis aceitáveis, pela adição de desoxidantes. Esses removem oxigênio em solução formando precipitados chamados de produtos de desoxidação. O oxigênio solubilizado no aço (\underline{O}), somado ao oxigênio combinado na forma de inclusões, fornece o valor de oxigênio total (O_t). Como o \underline{O} não varia muito para aços desoxidados por Al (3 a 5ppm a 1600°C), o O_t é uma medida indireta razoável do total de inclusões de óxidos presentes no aço. Na tabela III.1 se observa valores máximos permitidos de O_t e tamanho máximo de inclusões para algumas qualidades de aço (ZHANG E THOMAS, 2003).

Tabela III-1: Típica limpeza do aço requerida para algumas aplicações.
Fonte: ZHANG E THOMAS (2003).

Aplicação do aço	Máximo teor de O_t em peso (ppm)	Tamanho máximo de inclusões (μm)
Estampagem de latas	20	20
<i>Line pipe</i>	30	100
Rolamento	10	15
<i>Tire Cord</i>	15	20
Chapa grossa	20	Apenas uma inclusão: 13 Aglomerado de inclusões: 200
Fios	30	20

A desoxidação pode ser dividida em simples e complexa. A desoxidação simples se dá quando somente um desoxidante é utilizado e o produto de desoxidação é um óxido puro. Na desoxidação complexa, mais de um desoxidante é utilizado e o produto de desoxidação é uma solução composta pelos óxidos oriundos dos elementos desoxidantes. Isto promove o abaixamento das atividades dos óxidos em solução, em relação aos óxidos puros, deslocando o equilíbrio da reação de desoxidação para o sentido de consumo de oxigênio dissolvido.

3.2.1. Desoxidação com Manganês e Silício

Apesar de o Si ser um desoxidante mais forte que o Mn, a utilização somente do primeiro como único desoxidante não confere teores suficientemente baixos de oxigênio solubilizado para a grande maioria das aplicações. Combinando-se o manganês e o silício como desoxidantes, é possível obter teores de oxigênio mais baixos pelo abaixamento das atividades do MnO e SiO₂. A composição dos produtos de desoxidação, neste caso, é governada pelos teores de Mn e Si e também pelas atividades da SiO₂ e MnO. (FIGUEIRA, 1985).

Pode-se observar na figura 3.1 que tanto o aumento de Si quanto o aumento de Mn dissolvidos no aço contribuem para o abaixamento do teor de oxigênio dissolvido no banho e, ainda, os teores desses elementos governarão se as inclusões formadas no processo de desoxidação serão líquidas ou sólidas na temperatura de lingotamento. A formação de inclusões líquidas facilita a flotação e captação das mesmas pela escória e a saturação em sílica sólida pode promover obstrução no lingotamento.

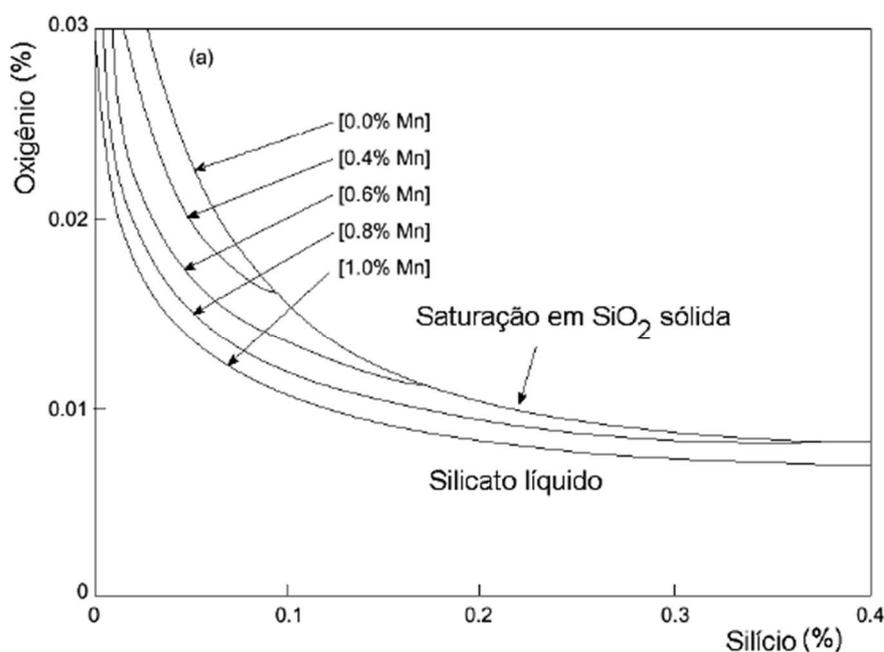


Figura 3-1: Linha de equilíbrio entre silicatos líquidos e sílica sólida em função dos teores de silício, manganês e oxigênio do aço, a 1600°C.

Fonte: Adaptado de FIGUEIRA, 1985.

3.2.2. Desoxidação com Manganês, Silício e Alumínio

A utilização de pequenas quantidades de Al pode reduzir significativamente o teor de oxigênio dissolvido e os produtos de desoxidação são aluminossilicatos de manganês.

A figura 3.2 apresenta a relação entre a composição da fase metálica e as inclusões de óxido formadas, com a restrição de $\text{Si}+\text{Mn} = 1,0\%$, em massa, e temperatura de 1550°C . Na figura, a composição da fase metálica é dada pela razão Mn/Si , Al (ppm) e O (ppm), todos em uma base mássica. Pode ser lido que para uma razão $\text{Mn}/\text{Si}=2$, quando o teor de alumínio está em 0,5ppm, tem-se um oxigênio dissolvido em torno de 40 ppm. Quando o alumínio atinge um teor de 4ppm, obtém-se um oxigênio dissolvido no banho em torno de 27ppm. As inclusões formadas com 4ppm de Al podem conter até 45% de Al_2O_3 (KANG E LEE, 2004).

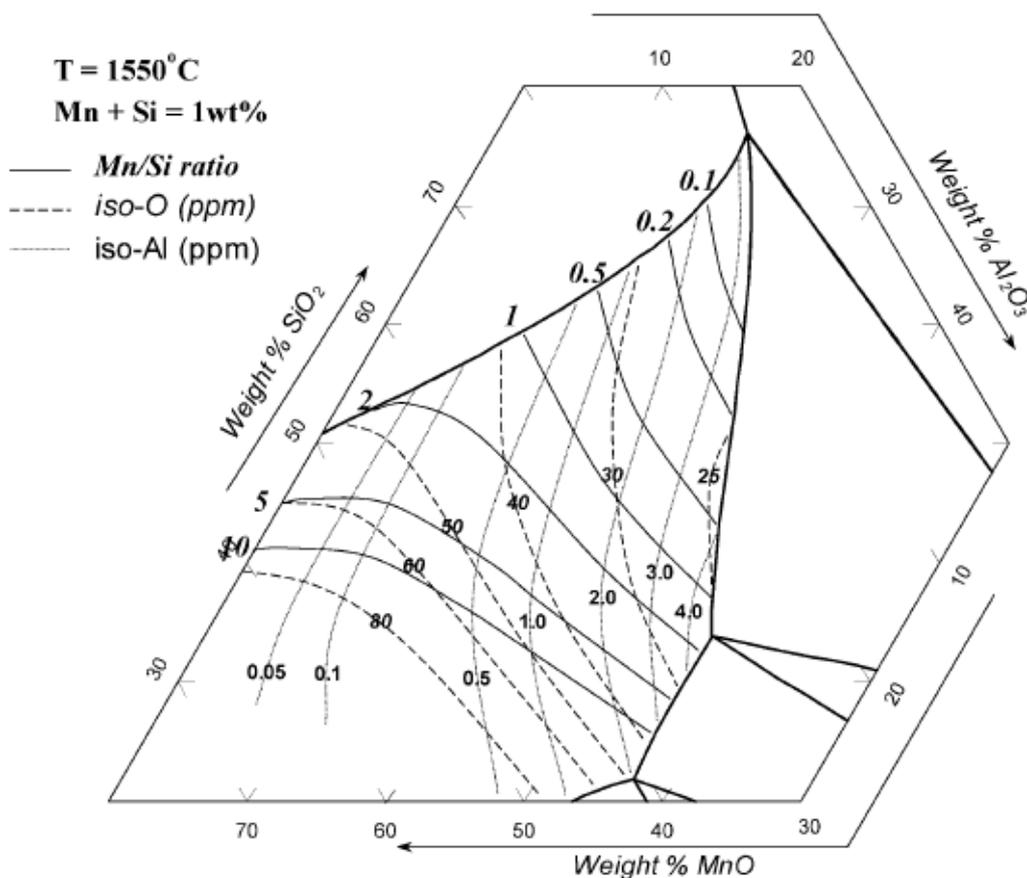


Figura 3-2: Diagrama ternário MnO-SiO₂-Al₂O₃ com as linhas de isoatividade de oxigênio e Al, bem como a relação Mn/Si para a temperatura de 1550°C e Mn+Si=1%.
 Fonte: KANG e LEE (2004).

A figura 3.3 mostra a mudança da temperatura líquidus de inclusões do sistema MnO-SiO₂-Al₂O₃ em função do teor de Al₂O₃ para uma razão MnO/SiO₂ fixa (0,5, 1,0 e 2,0). Até um certo valor, a Al₂O₃ atua como fundente, abaixando a temperatura de fusão das inclusões. Observa-se que para uma composição de razão MnO/SiO₂=1, a Al₂O₃ promove um menor ponto de fusão até o teor de aproximadamente 35%.

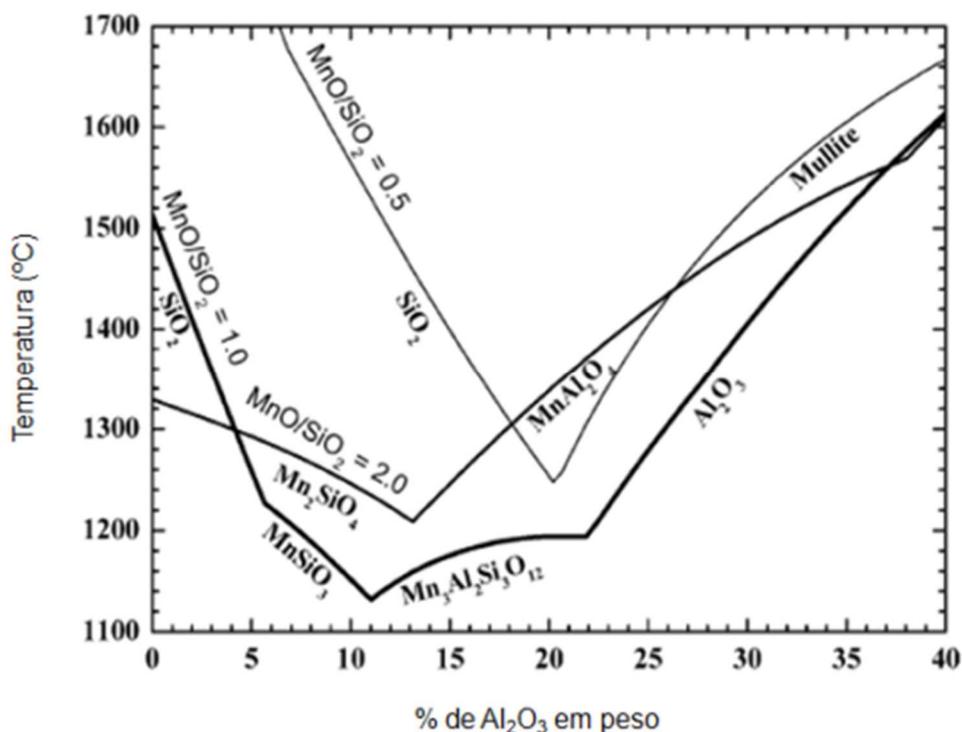


Figura 3-3: Temperatura líquidus calculada para o sistema MnO-SiO₂-Al₂O₃ como função da concentração de Al₂O₃.
Fonte: KANG e LEE (2004).

O alumínio é um desoxidante poderoso e largamente utilizado em aços de elevada qualidade. No teor correto, é de grande importância na produção de aços especiais, pois suprime o crescimento de grão durante as etapas de conformação mecânica. A sua combinação com o nitrogênio assegura excelentes propriedades mecânicas ao aço. Contudo, o Al tem uma forte tendência à oxidação quando adicionado ao aço líquido formando o óxido de alumínio (Al₂O₃), que é considerado nocivo para o processo de produção em si, especialmente para o lingotamento, e para as propriedades do aço (MERCIER, 2014).

3.3 Influência das Inclusões nas Propriedades dos Aços

Inclusões são responsáveis por vários defeitos em produtos acabados e podem gerar baixa ductilidade na conformação de flanges e falha por fadiga em eixos e rolamentos, ambos os problemas causados por inclusões de óxidos e sulfetos. A limpidez do aço para garantir a isenção de defeitos depende fortemente da quantidade de inclusões, distribuição de tamanho, morfologia e composição química. A distribuição de tamanho é particularmente importante pois macroinclusões são as mais danosas para as propriedades mecânicas. A detecção destas macroinclusões é bastante difícil, dada à sua presença em pequeno número, contudo a sua fração em área pode ultrapassar a fração das microinclusões. Uma única macroinclusão em toda uma corrida pode causar falhas catastróficas. (ZHANG E THOMAS, 2003).

Inclusões de óxidos e sulfetos são as que mais afetam as propriedades mecânicas dos aços e seus formatos em produtos laminados são dados pelas suas durezas em relação à do aço. O formato de alguns tipos de inclusões nos processos de lingotamento e laminação é mostrado na figura 3.4.

A figura 3.4(a) mostra que a alumina sai da forma dendrítica no aço lingotado e permanece como uma “nuvem” de aglomerados após a laminação, que são prejudiciais em aços destinados à estampagem profunda. As inclusões do tipo C12A7, figura 3.4(b), são indeformáveis à temperatura de laminação e cavidades são criadas no sentido de laminação. Contudo, este tipo de inclusão tende a se dispersar finamente na matriz de aço, não causando problemas às eventuais aplicações. Inclusões do tipo CA2, figura 3.4(c), são maiores que a alumina e são provenientes de adições insuficientes de Ca em aços desoxidados pelo Al. A figura 3.4(d) apresenta o MnS, que possui baixo ponto de fusão e se alonga durante a laminação à quente. Este tipo de inclusão prejudica a ductilidade do aço e proporciona uma maior susceptibilidade às trincas causadas pelo acúmulo de hidrogênio. A formação de inclusões do tipo C12A7 envolvida por um anel de sulfeto, figura 3.4(e), se dá em aços desoxidados por Al, tratados com Ca e que contém um teor mínimo de S. Durante a laminação à quente a camada de sulfeto se deforma e a parte composta por óxido se mantém inalterada.

	TIPO DE INCLUSÃO	PRODUTO LINGOTADO	PRODUTO LAMINADO
(a)	Al_2O_3		
(b)	$C_{12}A_7$		
(c)	CA_2		
(d)	MnS		
(e)	$C_{12}A_7$ (Anel de sulfeto)		

Figura 3-4: Representação esquemática do formato das inclusões no aço lingotado e laminado.

Fonte: Citado em MERCIER, 2014.

3.4 Lingotabilidade dos Aços Desoxidados ao Alumínio

Uma das premissas para se lingotar aços em lingotamento contínuo é que não haja obstruções ao fluxo de aço, seja na transferência do aço da panela para o distribuidor ou do distribuidor para os moldes. A transferência de aço do distribuidor para os moldes pode se dar através de válvulas refratárias nas quais o fluxo de aço é controlado por uma haste refratária conhecida como tampão. Na figura 3.5 pode-se observar uma figura esquemática que representa um lado de um distribuidor de quatro veios, com válvulas submersas e seus tampões. A altura do tampão regula o fluxo de aço que passa pelas válvulas para controle da velocidade de lingotamento da máquina (BERLINI FILHO *et al*, 2016).

Uma obstrução de válvula pode ser evidenciada pelo aumento da posição do tampão em relação à válvula para permitir uma maior passagem de aço, como meio de compensar a redução do diâmetro disponível na válvula. A figura 3.6 mostra três exemplos de comportamento do nível do molde e a posição da válvula tampão (*stopper*) durante o lingotamento. O gráfico mais à esquerda da figura mostra uma situação típica de obstrução, o gráfico central mostra a situação ideal, onde não há incrementos ou

decrementos na posição do tampão, e o gráfico à direita mostra uma situação de erosão, observada pela queda da posição do tampão (BANNENBERG, 1995).

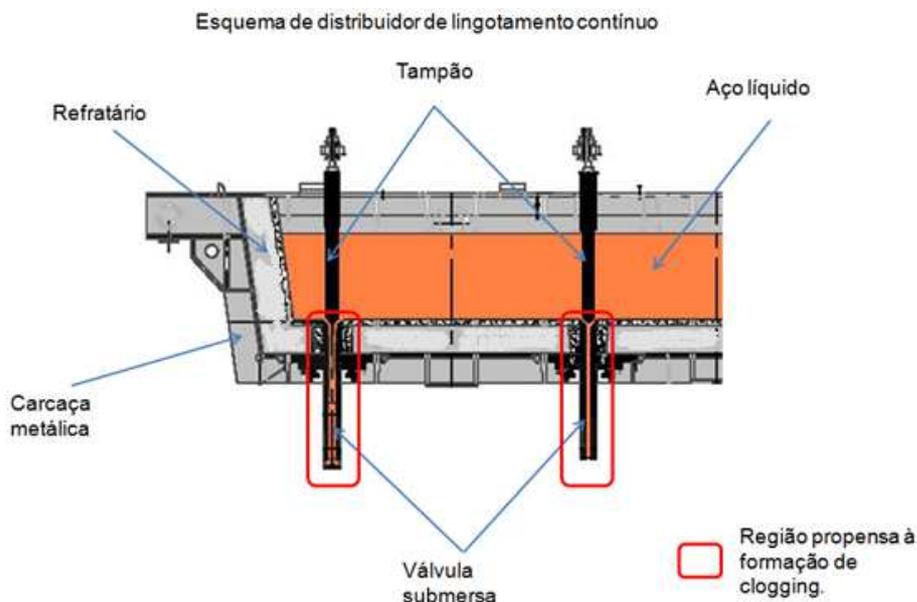


Figura 3-5: Esquema de um distribuidor com os tampões e válvulas submersas para controle de fluxo de aço. A região dentro do retângulo é mais suscetível à obstrução. Fonte: BERLINI FILHO *et al* (2016).

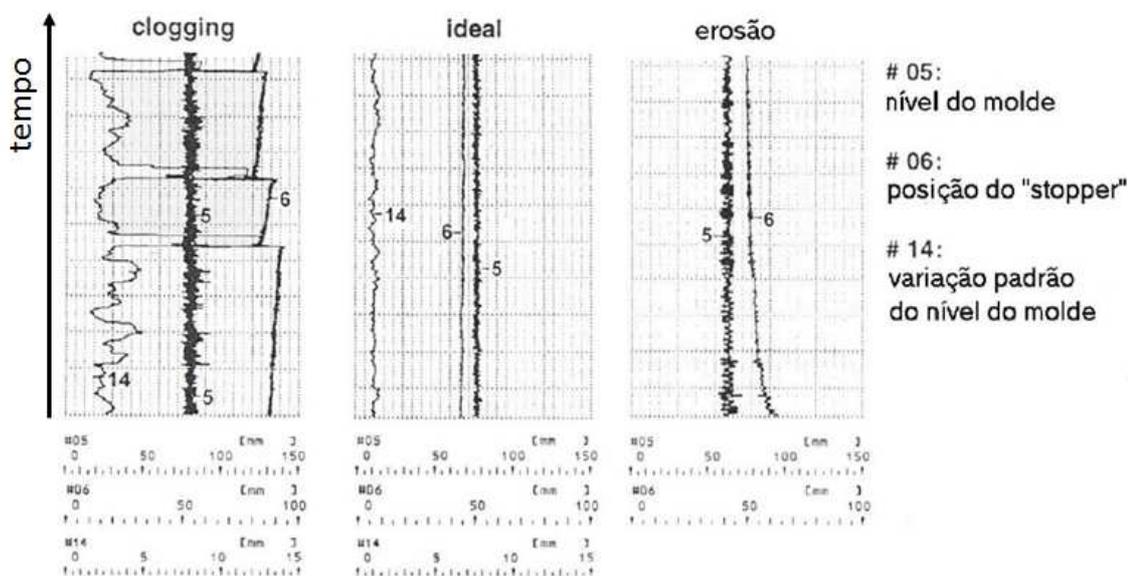


Figura 3-6: Posição do tampão refratário ao longo do tempo mostrando uma região de desgaste e outra de obstrução. Fonte: BANNENBERG, 1995.

A obstrução de válvula de lingotamento é um indicador da falta de limpeza do aço e pode ser causada pela reoxidação do aço na região de interface entre a haste tampão

e a válvula submersa, associado a uma baixa temperatura de lingotamento. Estes depósitos podem se desprender e causar defeitos no aço sólido (YOSHIOKA, 2016).

À esta facilidade para o aço percolar a válvula refratária com adequada vazão se dá o nome de lingotabilidade. Segundo BIELEFELDT (2009), tal conceito (lingotabilidade) está relacionado com as características de fluidez e resfriamento do aço, bem como o grau de obstrução das válvulas do distribuidor.

Vários são os fatores que influenciam a lingotabilidade dos aços segundo BIELEFELDT (2009): a composição e geometria dos materiais refratários empregados, a composição das escórias empregadas, o controle de temperatura dos processos, o tempo de espera de cada etapa e o controle das inclusões, este último considerado de muita importância na tentativa de melhorar a lingotabilidade.

Em aços desoxidados ao alumínio, é bastante comum a obstrução das válvulas submersas, ocasionando baixa produtividade. De acordo com COLLA *et al* (2006), a tecnologia de lingotamento contínuo intensificou os problemas de obstrução de válvulas refratárias devido aos seus pequenos diâmetros para a passagem do aço, em comparação à tecnologia de lingotamento convencional.

Na tabela III.2 estão relacionados os principais compostos não metálicos encontrados em válvulas refratárias de aços desoxidados ao Al, com ou sem tratamento com Ca.

Tabela III-2: Compostos tipicamente presentes em obstrução de válvulas de aços desoxidados ao Al.

Fonte: (RASTOGI E CRAMB, 2001).

Composição da obstrução	Comentários
Al_2O_3	Sem tratamento com cálcio e baixo enxofre
Al_2O_3 . MgO	Sem tratamento com cálcio e com baixa pressão de oxigênio
CaO. Al_2O_3	Tratamento com cálcio
CaO. Al_2O_3 e CaS	Tratamento com cálcio e enxofre elevado

Na figura 3.7 pode se ver a seção longitudinal de uma válvula refratária obstruída com compostos não metálicos, originários de inclusões endógenas presentes no aço. A redução no diâmetro da válvula disponível para a passagem do aço obriga o tampão a realizar uma maior abertura para manter o fluxo constante (LIU *et al*, 2007).

A obstrução de válvulas é um fenômeno completamente natural quando o aço contém inclusões sólidas ou inclusões líquidas que formam precipitados sólidos quando resfriadas durante a passagem pelo distribuidor. A maioria das inclusões sólidas possuem baixa molhabilidade pelo aço líquido, com a tendência a formar aglomerados caso entrem em contato com superfícies de refratários (RASTOGI E CRAMB, 2001).



Figura 3-7: Aparência interna de uma válvula submersa que apresentou obstrução durante o lingotamento.
Fonte: LIU *et al* (2007).

As consequências da obstrução no lingotamento contínuo são descritas por RACKERS E THOMAS (1995):

- I. Decréscimo na produção: a fim de compensar a obstrução, o mecanismo de controle de fluxo (tampão ou válvula gaveta) deve atingir uma abertura maior. Se a obstrução for suficientemente grande, não haverá a possibilidade de manter o mesmo fluxo de aço. A velocidade de lingotamento, conseqüentemente a produtividade, será reduzida;
- II. Incremento de custo: em algumas plantas, a parte inferior da válvula refratária pode ser trocada durante o lingotamento em caso de obstrução. Frequentes trocas de válvulas resultam em custos adicionais. Se a obstrução ocorrer em

porções da válvula que não pode ser repostas, ou ocorrer em plantas onde a válvula é uma peça única, todo o distribuidor fica comprometido;

- III. Decréscimo da qualidade do aço: depósitos que ocorrem nas válvulas podem se desprender durante o lingotamento, resultando no aparecimento de grandes inclusões. Algumas aplicações, como a trefila de arames muito finos, requerem inclusões com diâmetro abaixo de 20 μ m. A obstrução também pode criar padrões de fluxo de aço indesejáveis no molde e acarretar o aprisionamento de escórias de molde, da mesma forma que ocorre com a troca excessiva de válvulas.

Segundo os mesmos autores, há quatro tipos gerais de obstrução de válvula, cada um com uma origem diferente e mais de um tipo pode ocorrer simultaneamente, a saber:

- I. Aglomeração de produtos de desoxidação: óxidos de elementos de desoxidação (e.g., alumina, titânia, zircônia) têm sido observados em válvulas. Tais compostos se aderem às paredes do refratário formando uma espécie de rede sinterizada de compostos não metálicos que pode ou não conter partículas de aço em sua formação;
- II. Obstrução por aço solidificado: se a temperatura de lingotamento do aço estiver muito baixa e a transferência de calor através das válvulas refratárias for suficientemente alta, o aço pode solidificar dentro das mesmas. Isto é bastante provável de ocorrer, especialmente no início do lingotamento, se o pré-aquecimento das válvulas for inadequado;
- III. Aglomeração de óxidos complexos: obstruções contendo aluminatos de cálcio têm sido observadas em aços tratados com cálcio. A presença de óxidos complexos envolvendo a presença de Mg na forma de espinélio (MgO.Al₂O₃) também é bastante relatada;
- IV. Camada oriunda de produto de reação: obstrução com a composição de produtos de desoxidação depositados como um filme na válvula e não como uma rede sinterizada tem sido observada. A fonte dessa deposição é atribuída a reações entre o desoxidante e o ar atmosférico aspirado pelas válvulas não inteiriças ou advindo da porosidade do refratário das válvulas. Reações entre o desoxidante e o oxigênio que evolui devido à perda de solubilidade no aço pela

baixa temperatura de lingotamento próximo à válvula também pode formar esse tipo de obstrução. Por fim, o oxigênio oriundo da decomposição da sílica de refratários é outra fonte capaz de promover tal obstrução.

HAMOEN E TIEKINK (1998) sugerem uma ordem para a severidade de obstrução baseada na composição de inclusões, indo do maior para o menor efeito danoso: CaS, MgO.Al₂O₃ e CaO.yAl₂O₃ (1<y<2).

3.5 Modificação de Inclusões com Cálcio

A adição de cálcio ou ligas de cálcio no aço, usualmente na forma de fios, é realizada com o intuito de controlar a composição, morfologia e tamanho das inclusões. Alumina sólida pode ser transformada em aluminatos de cálcio líquidos na temperatura de lingotamento e não causar obstrução no lingotamento.

A partir de certo teor, o cálcio também reage com o enxofre dissolvido no banho. Em chapas grossas e tiras, isto pode ocasionar a melhora de propriedades mecânicas do aço, uma vez que não haverá formação de inclusões de sulfeto de manganês. No entanto, o excesso de sulfeto de cálcio pode ocasionar obstrução severa no lingotamento (HAMOEN E TIEKINK, 1998).

LARSEN E FRUEHAN (1990) comentam que o cálcio é praticamente insolúvel no aço e se encontra normalmente associado na forma de óxidos ou sulfetos. Termodinamicamente, havendo a presença de alumina ou teores razoáveis de oxigênio e enxofre, o cálcio reagirá com todos eles até que sua concentração dissolvida no banho atinja valores menores que 2 ppm.

De acordo com PIRES E GARCIA (2004), um aço contendo inclusões puras de Al₂O₃ possui uma lingotabilidade moderada. A lingotabilidade piora consideravelmente quando há baixos teores de Ca na composição das inclusões e só começa a melhorar quando há a presença da primeira fase líquida, momento que a relação Ca/O_{tot} atinge aproximadamente 0,4, conforme se observa na figura 3.8. No intervalo entre 0,6 e 1,0 tem-se a melhor lingotabilidade possível.

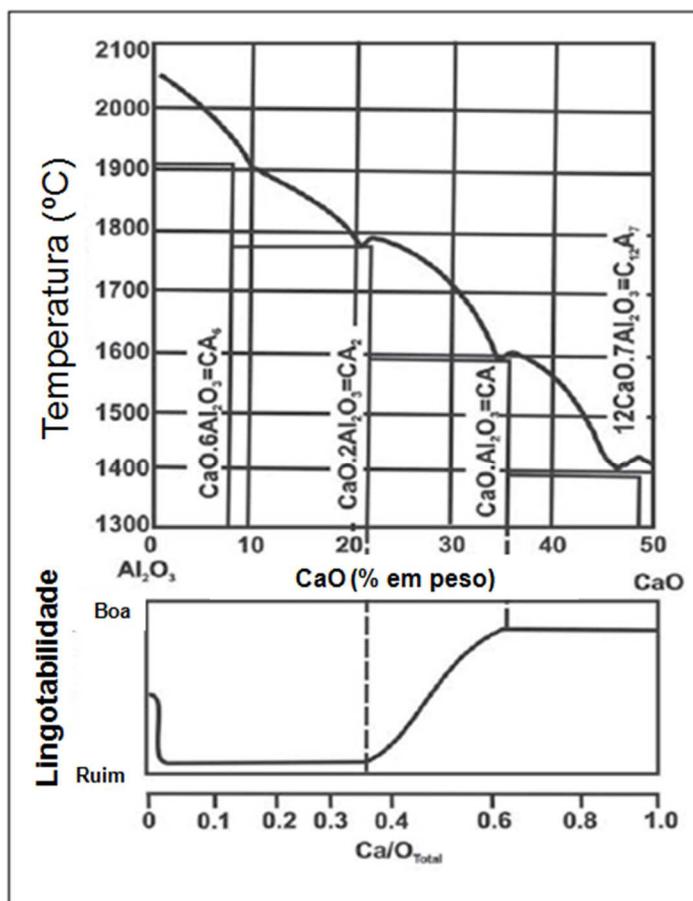


Figura 3-8: Lingotabilidade do aço dependendo da composição das inclusões.
Fonte: PIRES E GARCIA (2004).

De acordo com LIND (2006), existem quatro a cinco compostos estequiométricos no sistema CaO-Al₂O₃, excetuando as fases puras (CaO e Al₂O₃). A existência ou não da fase C12A7 (C=CaO e A=Al₂O₃) e as temperaturas de fusão dos diferentes compostos variam entre as fontes disponíveis.

Na figura 3.9 observa-se o diagrama de fases CaO-Al₂O₃, onde estão presentes as seguintes fases: A, CA6, CA2, CA, C12A7, C3A e C, as quais se referem às variações nos teores de Al₂O₃ e CaO.

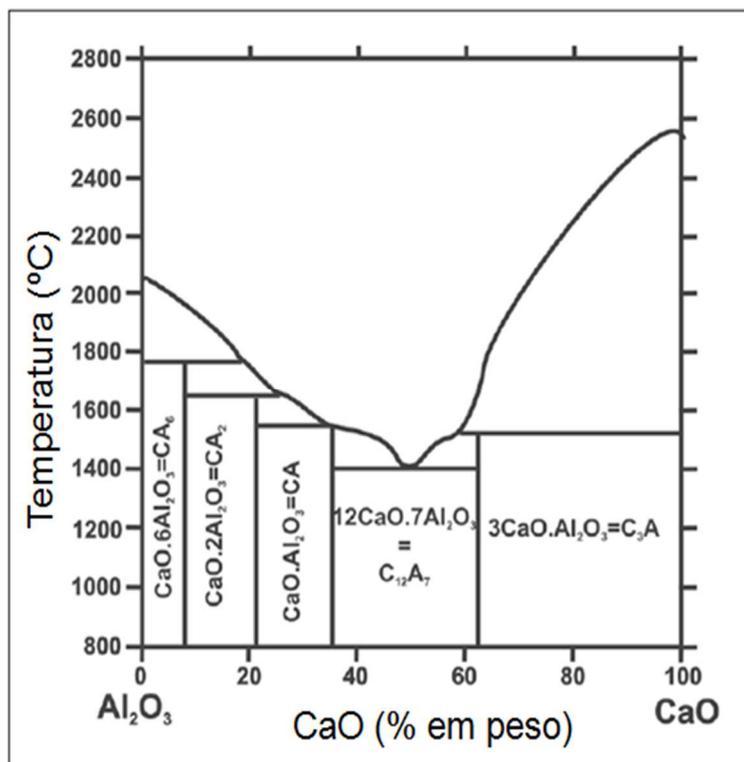


Figura 3-9: Diagrama binário CaO-Al₂O₃.
Fonte: PIRES E GARCIA (2004).

A seguir, é apresentada a tabela III.3, que contém as diversas fases presentes no sistema CaO-Al₂O₃ com alguns dados físicos. O ponto eutético do diagrama possui o ponto de fusão de 1455°C e constitui-se da fase C12A7. Considerando que os aços de médio teor de carbono desoxidados ao alumínio e tratados com cálcio são lingotados em temperaturas superiores a 1500°C, as inclusões de alumina que são modificadas pelo Ca, atingindo a composição C12A7 estarão líquidas no distribuidor e não causarão obstrução (TSHILOMBO, 2010).

Dados experimentais demonstram que para aços de baixo teor de enxofre o tratamento de inclusões com cálcio é prática de sucesso para alcançar boa lingotabilidade (LARSEN E FRUEHAN, 1990).

Segundo HOLAPPA *et al* (2003), quando os teores de enxofre atingem valores maiores que 0,03-0,04%, atingir o campo de aluminatos líquidos pode se tornar termodinamicamente impossível, uma vez que o enxofre impede o cálcio de reagir com as inclusões de alumina formando inclusões sólidas de CaS. Se houver adição extra de

cálcio a fim de se atingir o campo de aluminatos líquidos, podem ocorrer duas consequências indesejáveis:

- Uma dessulfuração do aço pela formação de CaS e conseqüente absorção do mesmo pela escória, que não é desejável pois são as inclusões de MnS presentes no banho que garantem boas propriedades durante a usinagem;
- Obstrução intensa no lingotamento pelo excesso de CaS que pode atingir as válvulas do lingotamento.

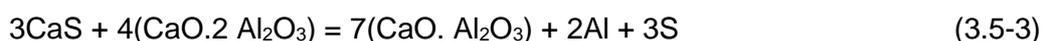
Tabela III-3: Dados físicos para compostos do sistema Al_2O_3 -CaO.
Fonte: KIESSLING (1978).

Composição dos óxidos	CaO (% em peso)	Al_2O_3 (% em peso)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Ponto de Fusão (°C)
Al_2O_3	0	100	3,96	2050
CaO	100	0	3,34	2570
C3A	62	38	3,04	1535
C12A7	48	52	2,83	1455
CA	35	65	2,98	1605
CA2	22	78	2,91	~1750
CA6	8	92	3,38	~1850

LARSEN E FRUEHAN (1990) analisaram o equilíbrio da modificação de Al_2O_3 por Ca sob a influência das concentrações de Al e S. Se a injeção de Ca é realizada com o intuito de se modificar Al_2O_3 em $CaO.6Al_2O_3$, a seguinte reação é utilizada:



Se os teores de Al e S excederem os valores do equilíbrio dado pela equação 3.5-1, CaS se formará. Para outros aluminatos de cálcio, têm-se as seguintes reações:



Para a formação de inclusões líquidas (C12A7) os teores de Al e S não devem exceder os valores de equilíbrio estabelecidos na equação 3.5-4.

No estudo desses autores, as atividades dos compostos e elementos foram adotadas conforme tabela III.4:

Tabela III-4: Atividades de produtos e reagentes da equação 3.4-4.
Fonte: LARSEN E FRUEHAN (1990).

Componente	Atividade
Al e S	Atividades no estado-padrão relativo a 1% em massa
CaO.Al ₂ O ₃	1,00
12CaO.7Al ₂ O ₃	0,80 a 1,00
CaS	0,65 a 0,85

O equilíbrio termodinâmico para as quatro fases (sulfeto, dois óxidos e metal) foi calculado e é mostrado na figura 3.10, para as temperaturas de 1500°C e 1550°C. Para haver a formação de aluminatos líquidos os teores de Al e S devem estar abaixo da linha de equilíbrio C12A7. Se cálcio for injetado em um aço com teores de Al e S acima linha de equilíbrio C12A7, as inclusões serão convertidas em CA e CaS. O Ca então deverá reagir com o S até que o teor deste último atinja a linha de equilíbrio. A formação excessiva de CaS pode conduzir a obstruções severas no lingotamento.

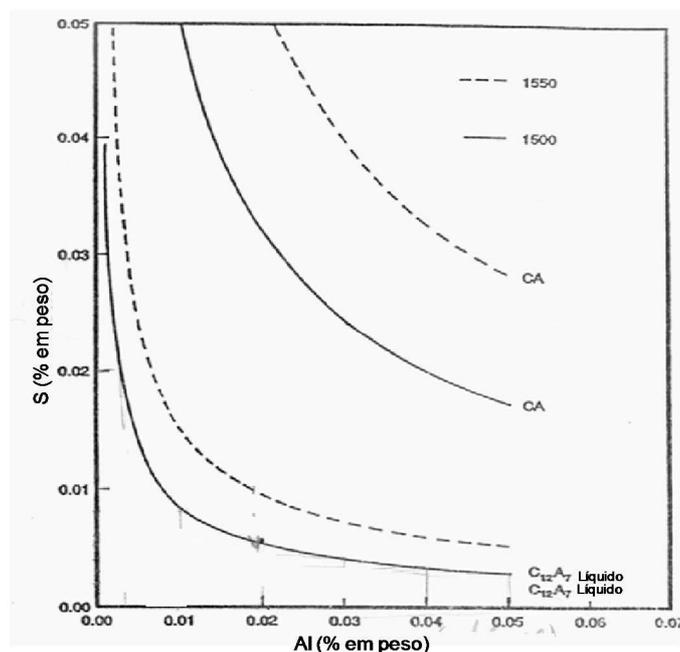


Figura 3-10: Equilíbrio entre CaS e C12A7 ou CA como função do percentual de Al e S, a 1550°C e 1500°C.

Fonte: LARSEN E FRUEHAN (1990).

LARSEN E FRUEHAN (1990) compararam dados de laboratório e indústria. Observa-se boa concordância com os dados teóricos, conforme mostrado na figura 3.11. Durante a injeção de Ca, as inclusões de alumina vão sendo modificadas, saindo de Al₂O₃ e passando pelas fases CA₆, CA₂ e CA, C12A7 e C3A. Este caminho é

fortemente dependente do teor de S, que pode inibir a formação de aluminatos mais ricos em CaO devida à formação de CaS.

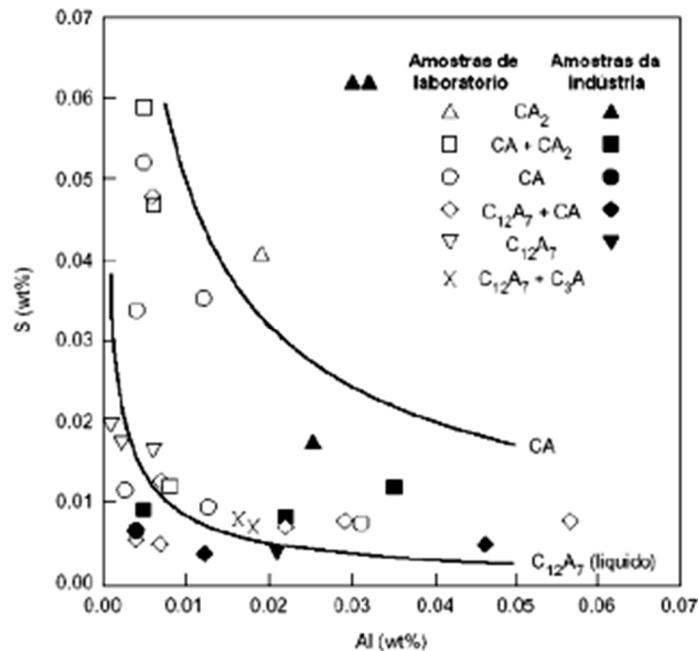


Figura 3-11: Composição das inclusões encontradas em amostras de laboratório e em planta industrial comparadas com curvas teóricas.
Fonte: LARSEN E FRUEHAN (1990).

A análise da composição química das inclusões pode ser facilitada pela utilização de diagramas ternários. STORY *et al* (2004) analisaram o comportamento associado a *clogging*, erosão ou lingotamento estável em função da composição das inclusões, dispostas em um ternário Ca-Al-S (figura 3.12). O campo para 100% de inclusões líquidas situa-se entre 0,4 e 0,67 de fração molar de Al, no eixo Ca-Al. Para 50% de inclusões líquidas, a fração molar de Al compreendida é de 0,233 a 0,67. Ambas as faixas descritas acima são conectadas à fração molar de 0,5 de S, no eixo Ca-S, correspondendo à composição estequiométrica de CaS. Uma região denominada janela de CaS é definida como uma região que contém uma grande quantidade de inclusões de CaS. Assim, foi determinada uma região triangular com composição de Al de 0,233 e 0,67 e S de 0,5 onde o lingotamento possui um comportamento estável. À direita dessa região, ocorre o *clogging* da válvula da panela e à esquerda o comportamento esperado é de erosão do refratário. O excesso de CaS é descrito como um agente causador de erosão de refratários à base de alumina.

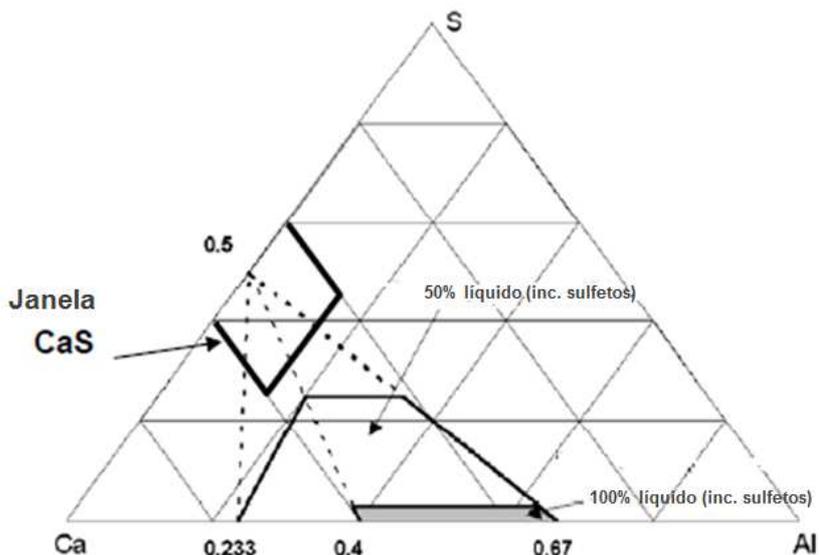


Figura 3-12: Inclusões líquidas de óxido indicadas em um diagrama ternário CaO- Al_2O_3 -S.
Fonte: STORY *et al* (2004).

As inclusões encontradas pelos pesquisadores tipicamente possuíam duas fases, sendo aluminato de cálcio e CaS, variando a proporção entre elas. Na figura 3.13 é mostrada a análise de três corridas onde se observa os comportamentos de clogging, lingotamento estável e erosão em função da posição das inclusões no diagrama ternário.

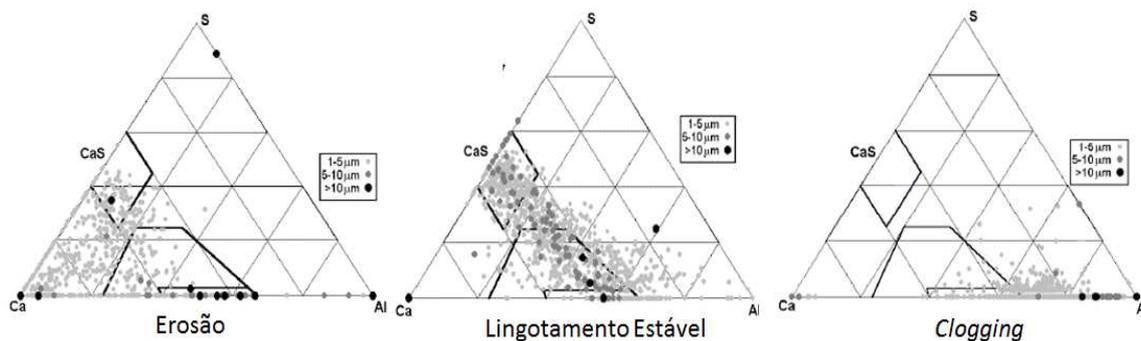


Figura 3-13: Composição das inclusões para os comportamentos de erosão, lingotamento estável e *clogging*.
Fonte: STORY *et al* (2004).

STORY *et al* (2004) comentam que uma reoxidação do aço ocorre após a adição de CaSi, provavelmente por reações com óxidos como FeO, MnO e SiO_2 presentes na

escória de panela. Tal reoxidação promove um enriquecimento de Al_2O_3 nas inclusões ao longo do tempo, o qual reduz a estabilidade do CaS e dos aluminatos ricos em Ca. Desse modo, um decréscimo de CaS nas inclusões ocorre ao longo do tempo, como pode ser observado na figura 3.14.

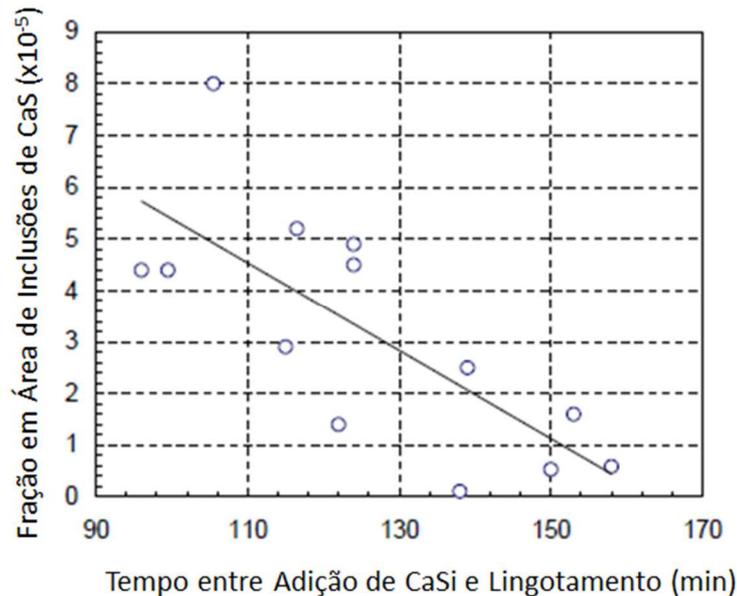


Figura 3-14: Efeito do tempo entre a adição de CaSi e o lingotamento na fração em área de CaS.

Fonte: STORY *et al* (2004).

TSHILOMBO (2010) cita que as frações de CaS medidas em inclusões são geralmente maiores que o valor previsto no equilíbrio termodinâmico, presumidamente refletindo uma condição cinética da modificação de inclusões por Ca.

O modelo proposto por YE, JONSSON E LUND (1996) para a modificação de inclusões pelo tratamento com Ca segue a ordem: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CA6} \rightarrow \text{CA2} \rightarrow \text{CA} \rightarrow \text{CA}_x(\text{liq})$, até que a atividade da Al_2O_3 seja suficientemente baixa para iniciar a formação de CaS. Esta sequência de transformações está ilustrada na figura 3.15 e suas etapas são:

- Difusão de Ca, Al e S para a superfície da Al_2O_3 sólida;
- Uma camada de CA6 forma-se rapidamente na superfície da Al_2O_3 ;
- Uma camada de CA2 forma-se rapidamente na superfície de CA6;
- Uma camada de CA forma-se sobre CA2;
- Uma camada de aluminato de cálcio líquido se forma sobre CA;

- f) Finalmente, uma camada de CaS é formada devido à baixa atividade do \underline{O} em equilíbrio com o aluminato líquido.

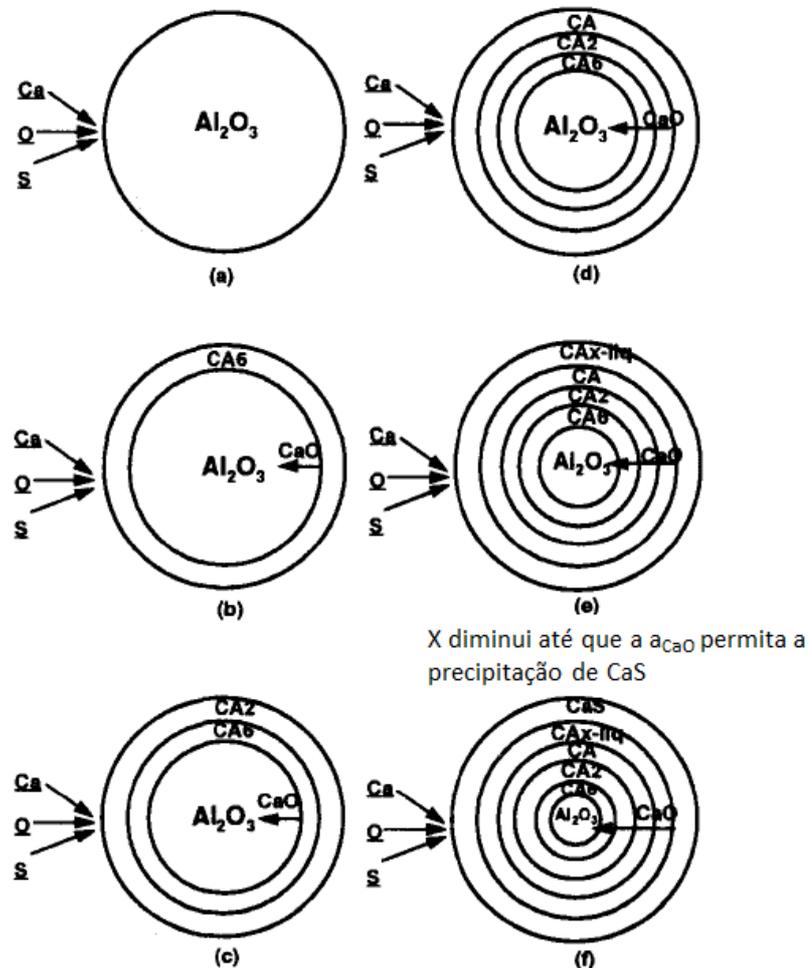


Figura 3-15: Mecanismo de modificação de Al_2O_3 pelo tratamento com Ca .
Fonte: YE, JONSSON E LUND (1996).

A difusão de $\underline{\text{Ca}}$ e $\underline{\text{O}}$ para o aluminato é interrompida pela formação da camada externa de CaS . O CaO contido nos aluminatos interiores à camada de CaS continua a se difundir para as camadas mais pobres em CaO . O resultado é um aluminato homogêneo contendo um teor de CaO abaixo do esperado pela termodinâmica, coberto por uma camada de CaS (YE, JONSSON E LUND, 1996).

3.5.1 Janelas de Lingotabilidade

De acordo com KIRSCH-RACINE *et al* (2007), a quantidade ótima de cálcio para se obter boa lingotabilidade depende do teor de Al, de S e da temperatura de lingotamento. A figura 3.16 mostra os efeitos destas três variáveis na chamada janela de lingotabilidade, que é o campo onde se atinge inclusões líquidas. O aumento de Al na figura 3.16 (a) demanda um maior teor de Ca para se atingir a janela de lingotabilidade e a faixa de Ca onde tal janela existe se torna menor. Mais Al no aço desloca o equilíbrio químico das reações envolvidas no sentido de formação de CaS. O aumento de S na figura 3.16 (b) provoca uma diminuição da janela líquida por também favorecer a formação de CaS. Se o S for suficientemente alto, pode não haver condições termodinâmicas para a formação de aluminatos líquidos. Por fim, a redução da temperatura do aço na figura 3.16 (c) provoca um fechamento da janela líquida em função da dependência da temperatura das energias-livre de Gibbs das reações governantes. Assim, o consumo de Ca aumentará para se atingir a janela líquida, sendo que a linha representativa da formação de óxidos líquidos estará cada vez mais próxima da linha de saturação em CaS.

DAVIES E MORGAN (1985) apresentam um esquema de uma janela de lingotabilidade na figura 3.17. A janela é composta de inclusões totalmente líquidas na temperatura citada. À esquerda da janela estão as inclusões sólidas de aluminato, pobres em CaO, e à direita tem-se a formação de inclusões sólidas de CaS. Os fatores principais que alteram o tamanho da janela líquida são os teores de Al, S e a temperatura do aço.

HOLLAPA *et al* (2003) utilizaram o software ChemSage e seu banco de dados acoplado a um modelo quasi-químico para escórias para calcular a formação de inclusões em um aço 0,35% C – 0,25% Si – 0,50% Mn. Na primeira série de cálculos, o teor de oxigênio foi mantido constante (20 ppm). Três temperaturas foram examinadas: 1600, 1550 e 1520°C. Na figura 3.18, os limites da janela líquida foram determinados nessas três temperaturas pelo cálculo das linhas de equilíbrio entre CA-C12A7 e da linha de saturação de CaS. A quantidade de cálcio adicionada foi calculada por método iterativo para se obter cada saturação como função do teor de alumínio. Nessa figura se vê claramente que o crescimento do teor de enxofre aumenta a estabilidade do CaS e, desse modo, contrai a janela líquida. Por outro lado, o teor de enxofre tem somente um efeito marginal no equilíbrio CA-C12A7. Assim sendo, cada gráfico possui somente uma linha de saturação de cálcio-aluminatos.

Na figura 3.19, são mostrados os resultados para um teor de oxigênio total de 10, 20 e 40 ppm, combinado com um nível de enxofre de 250 ppm. Com um teor de oxigênio total baixo, a janela líquida é obtida com uma pequena quantidade de Ca, contudo é muito estreita. Quando o teor de oxigênio aumenta, o consumo de Ca aumenta, porém, a janela é bastante ampliada. O efeito do enxofre pode ser visto na posição das linhas de saturação de CaS: um alto teor de enxofre faz com que a janela fique ainda mais estreita pelo início da formação de CaS em teores mais baixos de Ca.

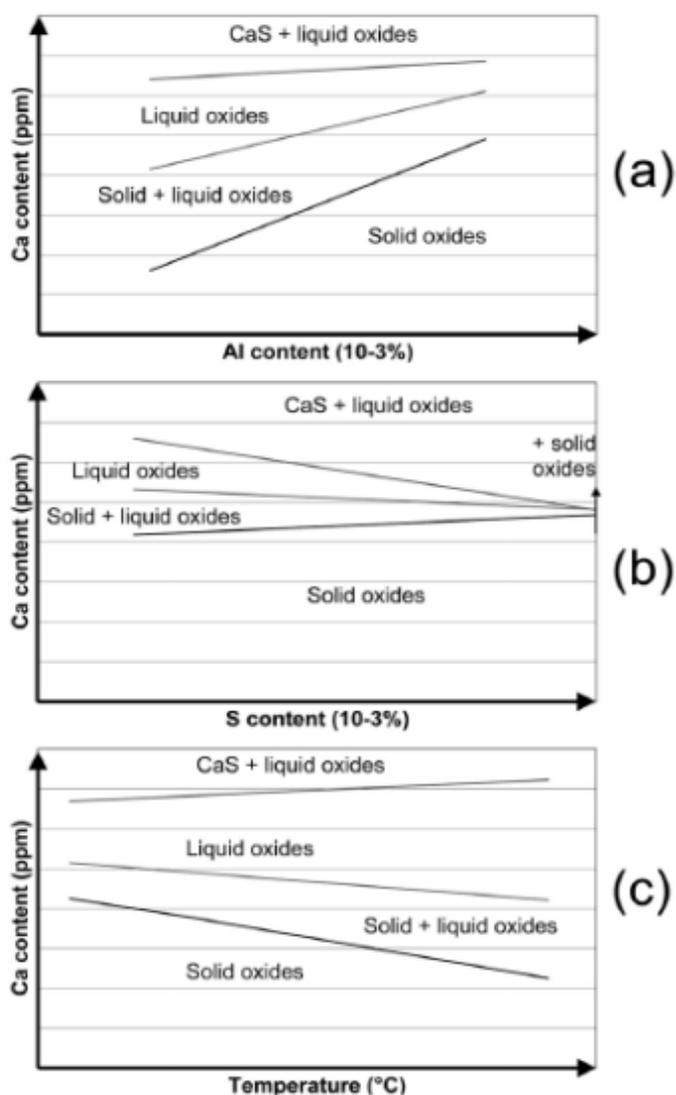


Figura 3-16: Influência da composição do aço e da temperatura no domínio dos óxidos/sulfetos; a) efeito do Al; b) efeito do S; c) efeito da temperatura de lingotamento.

Fonte: KIRSCH-RACINE *et al* (2007).

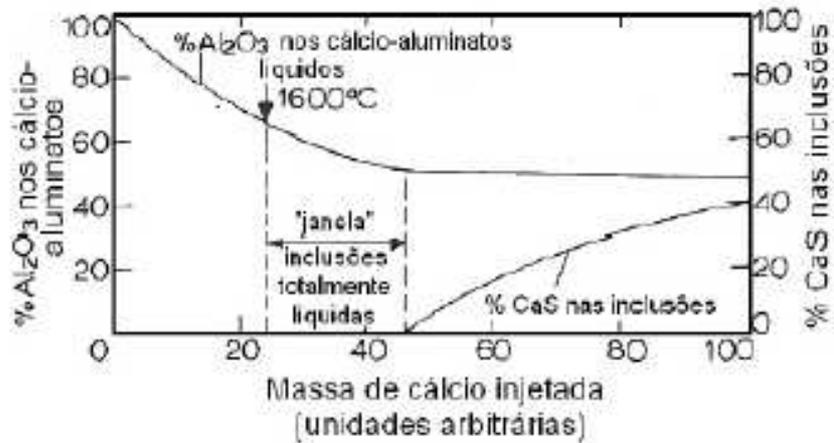


Figura 3-17: Mudança na composição das inclusões com a adição de Ca.
Fonte: DAVIES E MORGAN (1985).

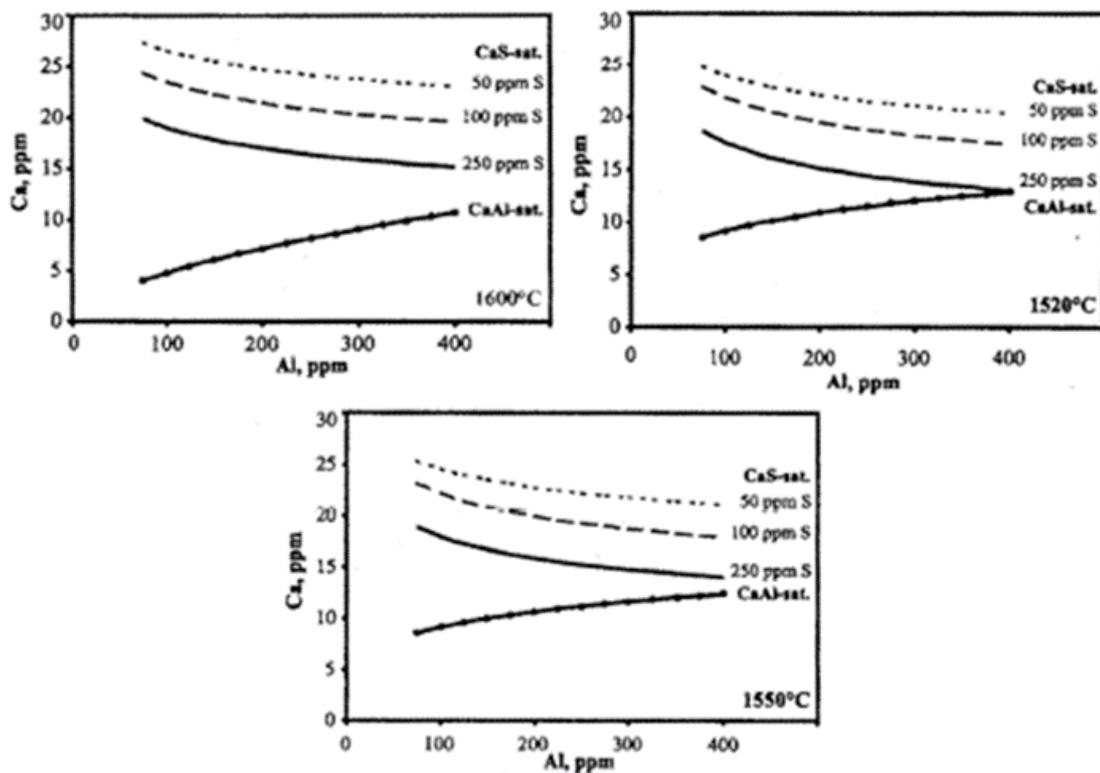


Figura 3-18: Linhas de saturação para cálcio-aluminatos e CaS e a janela líquida para diferentes níveis de S a 1600, 1550 e 1520°C.
Fonte: HOLLAPA *et al* (2003).

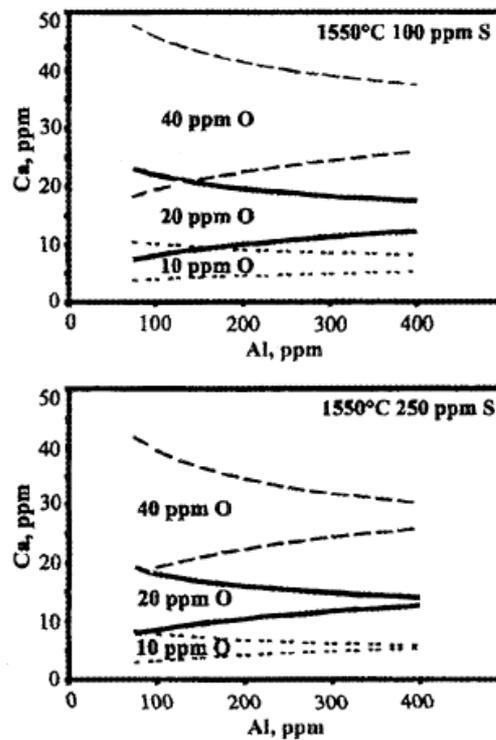


Figura 3-19: Efeito do oxigênio total (10, 20 ou 40ppm) na janela líquida de inclusões com 100 ou 250ppm de S.
Fonte: HOLLAPA *et al* (2003).

MERCIER (2014) realizou simulações com o software comercial *Thermo-Calc* variando o teor de Ca, para um valor de Ot de 20ppm, onde a modificação das inclusões acontece à medida em que o Ca é adicionado e ocorre na seguinte sequência: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ Inclusões Líquidas $\rightarrow \text{CaS}$. A fração molar das fases ao longo da variação de Ca e a faixa de Ca em que as inclusões estão 100% líquidas são mostradas na figura 3.20. Nessa figura é possível observar que em 18ppm de Ca a fase $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ é suprimida e a fase de inclusões líquidas atinge 100% e continua neste valor até que se inicie a formação da fase sólida CaS, em 21ppm.

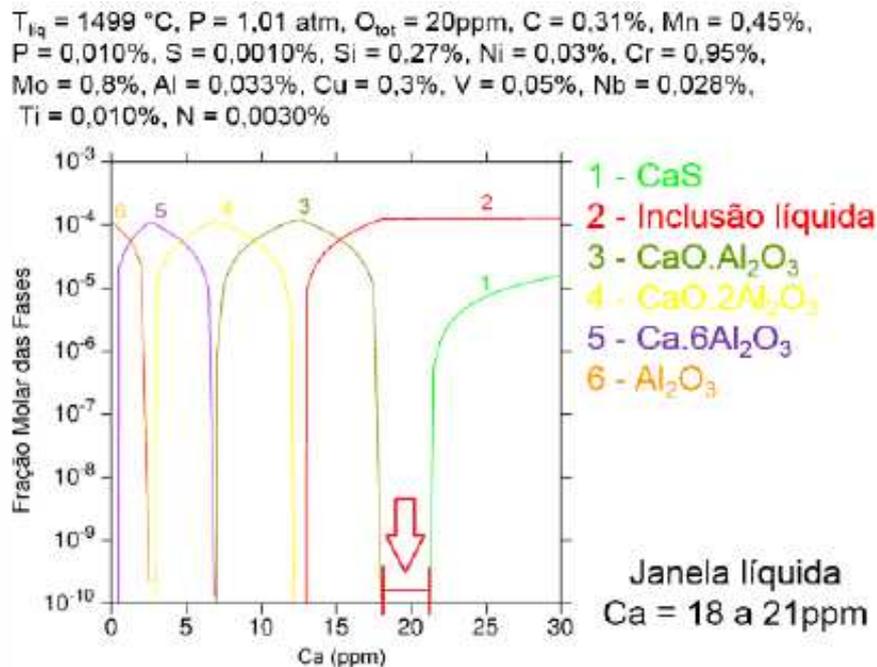


Figura 3-20: Janela de lingotabilidade para aços ligados ao Cr e Mo para um teor de Ot de 20ppm.

Fonte: Adaptado de MERCIER (2014).

3.5.2 Influência do Magnésio na Modificação de Inclusões por Cálcio

O cálcio é um desoxidante mais forte que o alumínio e em inclusões de aluminatos de cálcio, tem-se as atividades de CaO e Al₂O₃ menores que a unidade. Ambas as condições descritas favorecem um decréscimo no oxigênio solúvel após o tratamento com cálcio. Esta baixa atividade de oxigênio no banho (ao redor de 0,4ppm no equilíbrio) impõe uma condição extrema aos materiais refratários das panelas de aço líquido, que possuem MgO em sua composição. De acordo com DEKKERS *et al* (2004), a decomposição de refratários à base de MgO pode resultar na formação de inclusões de espinélio, que é frequentemente observado em válvulas obstruídas de aços tratados ao cálcio. Segundo os autores, a decomposição do MgO dos refratários é auxiliada pela baixa atividade do oxigênio, seguindo as reações abaixo:





É possível observar na reação (3.5-7) a presença de espinélio como produto da reação. A figura 3.21 (a) mostra que uma quantidade significativa de MgO pode ser dissolvida em aluminatos de cálcio líquidos. Para aluminatos líquidos existirem a 1600°C, o teor de Al_2O_3 deve estar entre 39 e 67% em massa. Aplicou-se a regra da alavanca para as linhas entre o ponto de composição do espinélio (MA, onde M=MgO e A= Al_2O_3) e os limites dos aluminatos líquidos. Concluiu-se que de 19 a 49% de MA se dissolve em aluminatos líquidos a 1600°C.

Supôs-se que, se todas as inclusões em contato com refratários de MgO fossem aluminatos líquidos C12A7, a dissolução de MgO nas inclusões não resultaria diretamente na precipitação de espinélio. Na figura 3.21 (b), observa-se que até 12,5% de MgO pode se dissolver em inclusões C12A7 a 1600°C estando ainda as inclusões no campo de 100% líquido.

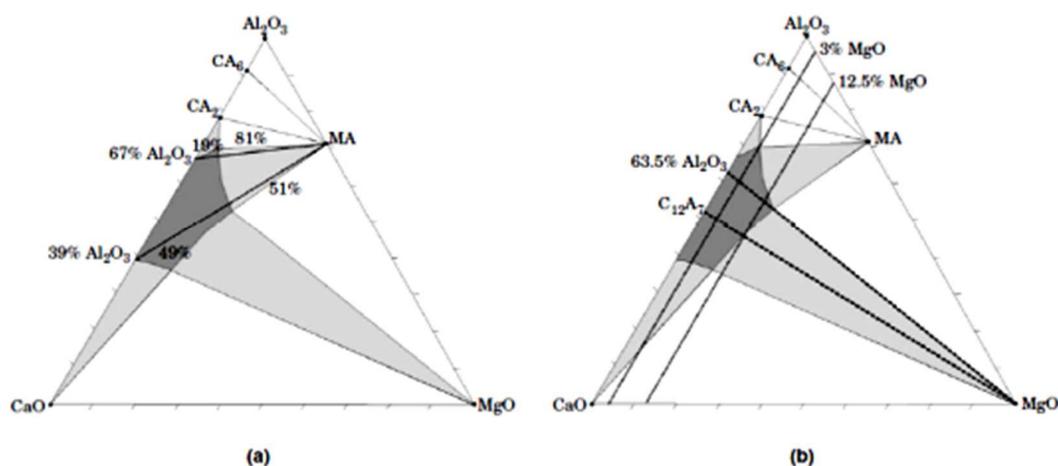


Figura 3-21: Corte isotérmico a 1600°C no ternário CaO- Al_2O_3 -MgO. Cinza escuro = uma fase líquida; cinza claro = duas fases (líquido e sólido); branco = três fases.
Fonte: DEKKERS *et al* (2004).

YANG *et al* (2011) realizaram estudos em um aço 30CrMo, de composição em percentual em peso: C 0,30, Mn 0,52, P 0,015, S 0,007, Mo 0,10, Al solúvel 0,025, V 0,12, Cu 0,07 e Cr 0,94, tratado com Ca. Nas figuras 3.22 a 3.24, foi mostrado que uma absorção de MgO pelas inclusões ocorre antes do tratamento com cálcio. Após o tratamento com cálcio houve redução do teor de MgO das inclusões (figura 3.25).

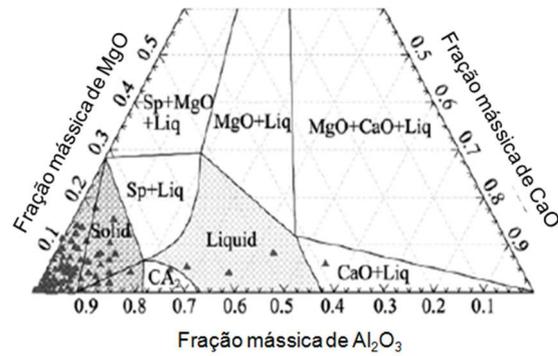


Figura 3-22: Composição das inclusões antes do refino no Forno-Panela. (Sp = espinélio $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).
Fonte: YANG *et al* (2011).

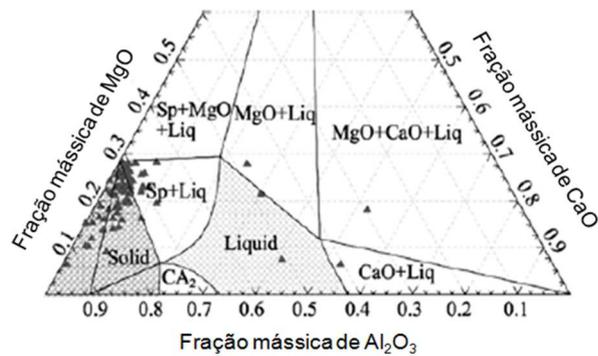


Figura 3-23: Composição das inclusões durante o tratamento no Forno-Panela.
Fonte: YANG *et al* (2011).

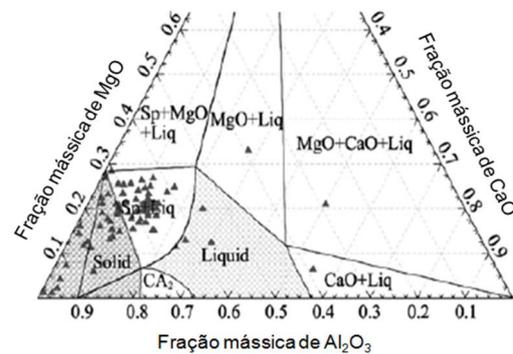


Figura 3-24: Composição das inclusões antes do tratamento com Ca.
Fonte: YANG *et al* (2011).

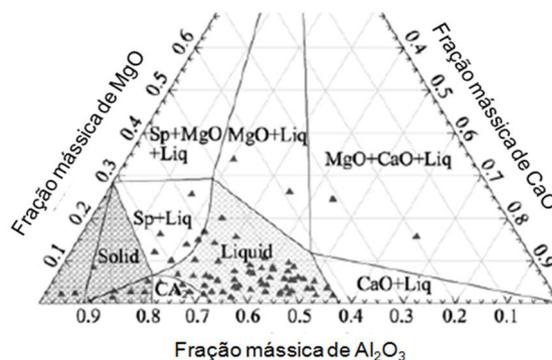


Figura 3-25: Composição das inclusões após o tratamento com Ca.
Fonte: YANG *et al* (2011).

Observa-se na figura 3.26 que à medida que o cálcio é adicionado ao aço, há um decréscimo no teor de MgO e Al_2O_3 . A razão deste decréscimo está na substituição de Mg pelo Ca adicionado para a modificação das inclusões.

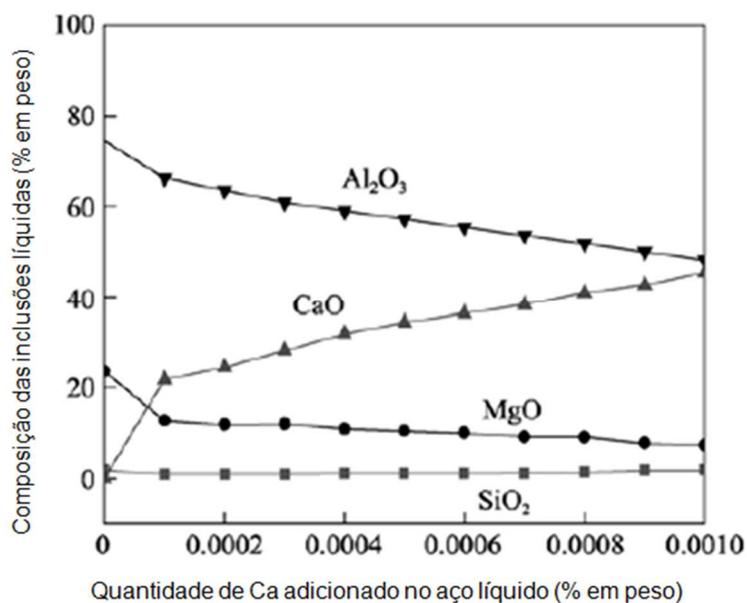


Figura 3-26: Relação entre a quantidade de Ca adicionado e a composição das inclusões líquidas.
Fonte: YANG *et al* (2011).

Apesar da redução do teor de MgO das inclusões, pequenas quantidades de MgO remanescentes nas inclusões são suficientes para alterar fortemente o campo de inclusões líquidas no ternário CaO-MgO- Al_2O_3 . VERMA *et al* (2012) mostram um ternário CaO- $AlO_{1,5}$ -MgO com a linha de 50% de líquido traçada (figura 3.27), onde é

possível observar que o campo de 50% de líquidos se abre entre as composições de CA2 e CA com uma pequena quantidade de MgO. Foram realizados cálculos teóricos de composição de aços após o tratamento com cálcio de aços originalmente contendo Al 0,03%, S 50 ppm, \underline{Q} igual a 4ppm e 16ppm de Ot (contido na Al_2O_3 ou $MgAl_2O_4$), reagindo com Ca suficiente para formar inclusões líquidas. Os cálculos foram executados com o software comercial *FactSage* 6.2, utilizando os bancos de dados FSstel e FToxid, para uma temperatura de 1550°C. Os resultados para a composição do aço líquido após o tratamento com Ca estão listados na tabela III.5. O aço que apresentava espinélio antes da adição de Ca possuía um teor de Mg total de 6 ppm. Boa parte do Mg se dissolveu após o tratamento com cálcio, fornecendo 4ppm de Mg solubilizado ao aço líquido.

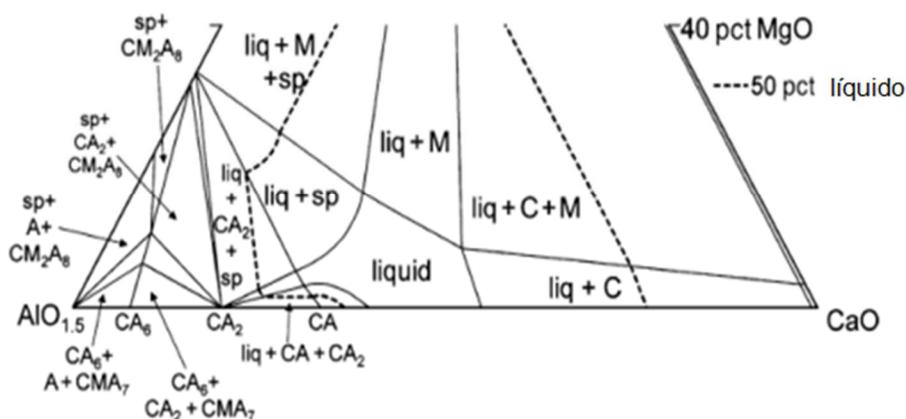


Figura 3-27: Diagrama ternário de fases parcial $AlO_{1,5}$ -MgO-CaO a 1550°C. A linha tracejada representa o contorno de 50% de líquidos (composição plotada em frações molares). Diagrama obtido pelo programa *FactSage*. “C” indica CaO, “M” MgO, “A” Al_2O_3 e “sp” é o espinélio em solução sólida.

Fonte: VERMA *et al* (2012).

A obstrução por espinélio pode advir da reoxidação do Mg que foi solubilizado durante a adição de Ca ao aço. Esta solubilização, conforme discutido, ocorre quando a atividade do oxigênio está extremamente baixa. No entanto, quando o aço é transferido da panela para o distribuidor, pode ocorrer a aspiração de ar atmosférico no encaixe da válvula na panela e conseqüente reoxidação do Mg dissolvido formando novos espinélios, que provocarão obstrução no lingotamento. Outra fonte da obstrução por espinélios estaria no decréscimo da temperatura que ocorre quando o aço vai da panela para o distribuidor. Deste modo, o MgO perderia solubilidade nas inclusões de aluminato de cálcio e precipitaria na forma de espinélio (DEKKERS, 2004).

Tabela III-5: Concentração calculada de elementos no aço líquido (ppm em massa) após tratamento com Ca de um aço contendo inclusões de alumina ou espinélio antes do tratamento por Ca.

Fonte: VERMA *et al* (2012).

Tipo de inclusão antes do tratamento com Ca:	Concentração em ppm				
	Al	O	S	Ca	Mg
Alumina	302	2,0	49,8	1,4	0
Espinélio	302	3,6	49,4	1,7	3,9

3.6 Métodos para Avaliação da Limpidez do Aço

Para uma avaliação da limpidez do aço, é imperativo dispor de métodos confiáveis para uma análise da quantidade, tamanho, forma e composição química das inclusões. As técnicas de medição compreendem métodos diretos e indiretos. Os primeiros são mais precisos, porém caros. Os métodos indiretos são mais rápidos e de baixo custo, contudo são apenas confiáveis como indicadores relativos (ZHANG E THOMAS, 2003).

3.6.1 Métodos Diretos

Há vários métodos diretos para avaliação das inclusões em amostras de aço solidificado, tanto em seções planas como em volumes, citados a seguir (ZHANG E THOMAS, 2003).

Avaliação de Inclusões em Seções Planas

Os métodos mais comuns para se avaliar as inclusões em seções planas de aço são descritos a seguir:

- a) Microscopia Ótica (MO): neste método amostras de aço são examinadas em um microscópio ótico e as inclusões classificadas pelo olho humano. Dificuldades neste método podem surgir devido à complexidade no formato das inclusões;

- b) Análise de Imagem (IA): é um aprimoramento do método de Microscopia Ótica, onde as avaliações das inclusões são realizadas através de imagens digitalizadas, que distingue as diferentes colorações dos tipos de inclusões presentes. Uma má preparação da amostra pode levar a erros de análise.
- c) Análise de Baumann: esse método popular e de baixo custo distingue macroinclusões e trincas em amostras pelo ataque por ácido de regiões ricas em S;
- d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): o método revela claramente a morfologia das inclusões em escala tridimensional e a composição química das inclusões é medida pelo *Electron Probe Micro Analyzer* (EPMA);
- e) Espectrometria de Emissão Ótica com Análise de Discriminação de Pulso (OES-PDA): este método analisa elementos dissolvidos no aço e é utilizado também para análise de distribuição de tamanho e composição de microinclusões.

Avaliação de Inclusões em Volumes Sólidos

As técnicas comumente utilizadas para análise de inclusões em volumes sólidos são:

- a) Ultrassom: método de ensaio não-destrutivo que detecta inclusões maiores que 20µm em volumes sólidos de aço;
- b) Detecção de Inclusões Mannesmann (MIDAS): amostras de aço são primeiramente laminadas para a remoção de porosidades e em seguida submetidas ao ensaio de ultrassom para a detecção de inclusões;
- c) Microscopia Acústica de Varredura: um volume de aço em forma de cone é inspecionado por um detector em espiral semelhante ao ultrassom e detecta, automaticamente, inclusões desde a superfície até o centro da amostra.
- d) Detecção por Raios-X: uma amostra é dividida em várias camadas e submetidas ao raio-X para posterior análise de imagem.

- e) Dissolução Eletrolítica: a amostra é completamente dissolvida em ácido e as inclusões remanescentes coletadas para contagem e análise.

3.6.2 Métodos Indiretos

Dada as restrições de custo, tempo e dificuldades de amostragem, a limpidez do aço é geralmente avaliada em ambiente industrial utilizando medições de oxigênio total, pick-up de nitrogênio e outros métodos indiretos (ZHANG E THOMAS, 2003), descritos a seguir:

- a) Medição de Oxigênio Total. É a soma do oxigênio livre ou ativo e o oxigênio presente nas inclusões não-metálicas. Em aços desoxidados pelo Al o oxigênio livre não varia muito, assim o oxigênio total é uma medida indireta razoável da quantidade de inclusões de óxido presentes.
- b) Pick-up de Nitrogênio. A diferença do teor de nitrogênio entre as diferentes etapas de processamento em uma Aciaria é um bom indicador de contaminação do aço pelo ar atmosférico. A absorção de nitrogênio é uma medida indireta da limpidez do aço, sendo correlacionada a problemas de qualidade.
- c) Perda de Alumínio Dissolvido. A queda no teor de Al em aços desoxidados por este elemento indica a ocorrência de reoxidação do banho e aumento do número de inclusões de óxido.
- d) *Clogging* na Válvula Submersa. A obstrução da passagem de aço pela válvula submersa do Lingotamento Contínuo é um indicador indireto da limpidez do aço. Grandes volumes de inclusões sólidas presentes no aço se aderem às válvulas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Aços Avaliados

Os aços avaliados no presente trabalho foram o SAE 1045, SAE 1030 e SAE 1020, que são desoxidados ao Al e tratados com Ca. Foram escolhidos tais aços pela elevada ocorrência de *clogging* na planta onde foi conduzido o estudo e pela demanda de mercado de se produzi-los com teores mais elevados de S afim de propiciar uma boa usinagem. A adição de Ca insuficiente não modifica as inclusões para a composição de temperatura de fusão adequada. Se realizada em excesso, o Ca pode reagir com o S residual do aço e formar CaS, que é sólido à temperatura de lingotamento e pode causar obstruções nos refratários, assim como a alumina.

O tratamento de dessulfuração é oneroso ao processo e se torna necessário entendimento maior do efeito do Ca nas inclusões para se trabalhar com teores de S mais altos, sem a ocorrência de obstruções no lingotamento.

As composições químicas estipuladas para os aços em estudo são mostradas na tabela IV.1. Não há uma especificação para o teor de Ca, sendo que este elemento é adicionado em função de cada processo em particular, para atender as condições de boa lingotabilidade e propriedades mecânicas.

Tabela IV-1: Especificação de composição química dos aços SAE 1020, SAE 1030 e SAE 1045 com teores de Si e Al baseados em acordos entre fornecedor e clientes.
Fonte: SAE J403 (2009).

Tipo de Aço	Elemento	%C	%Si	%Mn	%S	%Al
SAE 1020	Mínimo	0,18	0,00	0,30	0,000	0,015
	Máximo	0,23	0,10	0,60	0,050	0,050
SAE 1030	Mínimo	0,28	0,15	0,60	0,000	0,015
	Máximo	0,33	0,30	0,90	0,050	0,050
SAE 1045	Mínimo	0,42	0,15	0,60	0,000	0,015
	Máximo	0,47	0,30	0,90	0,050	0,050

4.1.1 Processo de Produção

O estudo foi realizado em uma planta siderúrgica integrada, com Aciaria composta por Conversor BOF, Forno-Panela, estação de adição de fios de Ca e Lingotamento Contínuo. Um desenho esquemático das etapas de processamento dos aços 1045, 1030 e 1020 na Aciaria é apresentado na figura 4.1.

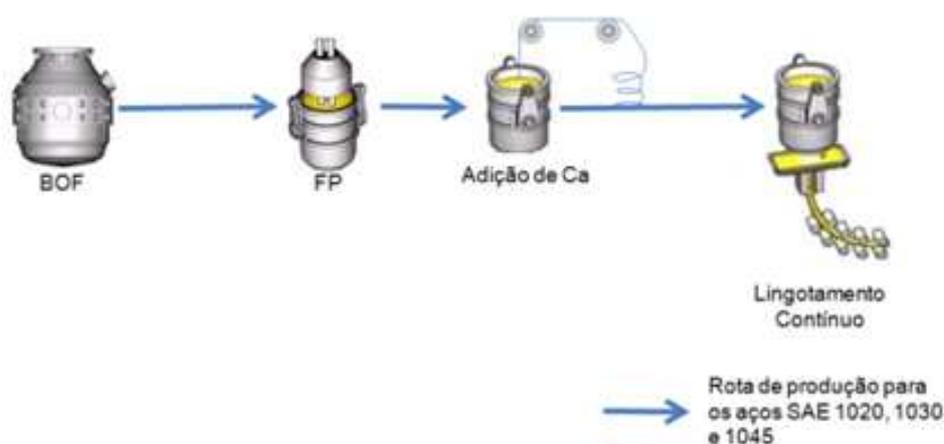


Figura 4-1: Rota de produção para os aços SAE 1045, SAE 1030 e SAE 1020 avaliados no presente trabalho.

O conversor BOF possui a capacidade de produzir corridas de 220t de aço líquido. No Forno-Panela, a temperatura é medida por termopares de imersão e após o primeiro arco elétrico é realizada a amostragem do aço e eventuais correções de composição química. Durante todo o processo é promovida a passagem de gás inerte pelo fundo da panela a fim de facilitar a homogeneização da composição química e da temperatura, bem como propiciar a flotação de inclusões. A vazão de gás é controlada a fim de se evitar uma agitação exacerbada do banho e culminar na reoxidação dos elementos de liga. Após o aquecimento do banho, uma nova amostragem de temperatura, oxigênio dissolvido e composição química é realizada.

Após o tratamento no Forno-Panela, aciona-se a máquina de fios para a adição de Ca. Esse é fornecido em bobinas de um fio composto por um envoltório de aço, formando uma seção transversal circular de 10mm de diâmetro, contendo em seu interior uma mistura de Ca (30%) e Si. A quantidade adicionada de CaSi é estabelecida através de padrões operacionais para cada tipo de aço. No momento da adição é analisado o teor

de S do banho, que é a única variável a se considerar para o cálculo da quantidade de CaSi. Finalizada a adição, o gás inerte é borbulhado com vazão ajustada para que não permita a exposição do aço à atmosfera por 2min e então é realizada a amostragem de temperatura e análise da composição química.

A panela é transportada para a torre de Lingotamento Contínuo e o distribuidor é preenchido de aço, o qual recebe uma camada de escória sintética, para evitar reoxidação, e uma camada superior de palha de arroz calcinada, para se evitar perdas térmicas por radiação. A transferência de aço do distribuidor para os moldes é realizada por válvulas submersas e o controle de fluxo é realizado utilizando-se tampões refratários.

4.1.2 Amostragens Realizadas na Planta Industrial

Foram produzidas duas corridas do aço 1045, com níveis de Al baixo e alto, 1045-BA e 1045-AA respectivamente, a fim de se avaliar a influência deste elemento na modificação de inclusões. Na corrida 1045-BA a quantidade de Al adicionada foi reduzida para a obtenção de um teor menor que 0,030%.

Duas corridas de aço 1030 foram produzidas com variação no teor de S, sendo classificadas em corridas 1030-AS e 1030-BS. A dessulfuração do gusa líquido proveniente do Alto-Forno foi suprimida na corrida 1030-AS a fim de se obter um teor maior de S e avaliar o impacto na formação de inclusões líquidas quando há um ambiente mais propício à formação de CaS.

Para o aço 1020 foram produzidas duas corridas seguindo a prática padrão, nas quais não se foi possível realizar alterações em elementos e processo, uma vez que é o aço mais propício à formação de *clogging*. As inclusões serão avaliadas para atestar a eficiência da prática utilizada atualmente. As amostras do aço 1020 estão classificadas em 1020-A e 1020-B.

Para avaliação do processo de formação e modificação de inclusões, foram coletadas amostras de aço em diferentes momentos do processo. A primeira amostra foi coletada na chegada da corrida ao Forno-Panela, após uma eventual correção de Al, intitulada amostra IFP. A segunda foi realizada após a correção de temperatura e composição química na etapa de Forno-Panela, denominada FFP. Após a adição de Ca e rinsagem suave de argônio durante 2min, foi coletada a amostra 100CA. A quarta e última amostra foi coletada no distribuidor do Lingotamento Contínuo, após 50min do término da adição

de Ca, e foi intitulada amostra TD. Assim, todas as corridas seguiram tal nomenclatura. Como exemplo, a corrida 1045-BA possui as amostras 1045-BA-IFP, 1045-BA-FFP, 1045-BA-100CA e 1045-BA-TD.

A tabela IV.2 mostra um resumo das corridas em estudo, com os ajustes no processo realizados nos teores de Al e S.

Tabela IV-2: Variação dos teores de Al e S nas corridas de teste.

Corrida	Tipo de Aço	Teor de Al objetivado no fim do tratamento do FP	Teor de S objetivado antes da adição de CaSi
1045-AA	1045	Acima de 0,035%	Abaixo de 0,008%
1045-BA	1045	Abaixo de 0,030%	Abaixo de 0,008%
1030-AS	1030	Acima de 0,035%	Acima de 0,012%
1030-BS	1030	Acima de 0,035%	Abaixo de 0,008%
1020-A	1020	Acima de 0,035%	Abaixo de 0,008%
1020-B	1020	Acima de 0,035%	Abaixo de 0,008%

A figura 4.2 apresenta o esquema do momento de amostragem de aço IFP, FFP, 100CA e TD, bem como a medição de temperatura ao longo das etapas do processo de fabricação das corridas avaliadas.

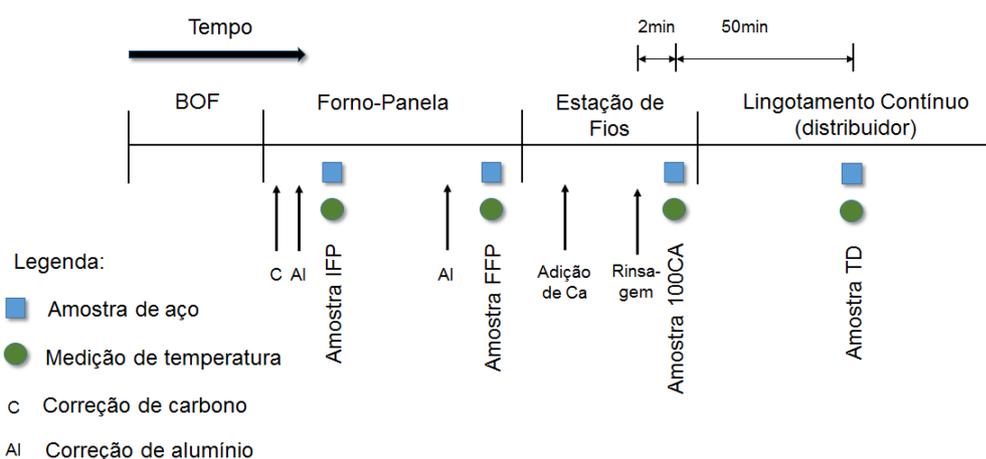


Figura 4-2: Desenho esquemático dos pontos de amostragem durante a produção dos aços avaliados.

As amostras de aço coletadas são do tipo *lollypop*, em forma de disco, possuindo 33,5mm de diâmetro e 12mm de espessura. A amostragem é manual, através da

imersão em 350mm do amostrador a partir da superfície do banho e o preenchimento da câmara do amostrador por aço líquido se dá pela pressão ferrostática.

A medição de temperatura foi realizada através de um termopar tipo B de imersão manual na superfície do banho, com profundidade de imersão de 300mm. O erro de medição para este equipamento é da ordem de +/- 2°C.

4.2 Equipamentos Utilizados e Técnicas de Análise Realizadas

Análise química do aço

A composição química foi obtida através do espectrômetro de emissão ótica, do fabricante ARL, modelo 4460. O princípio desta técnica se baseia na excitação dos átomos por uma descarga elétrica de baixa tensão e medição da intensidade das ondas eletromagnéticas quando retornam ao seu estado energético inicial. Uma amostra que contém vários elementos produz uma luz composta, que sofre refração, permitindo a determinação dos elementos presentes e sua concentração, uma vez que cada elemento químico possui um comprimento de onda característico (MERCIER, 2014).

Medição de Oxigênio Total

O oxigênio total foi obtido utilizando-se o determinador simultâneo de nitrogênio e oxigênio do fabricante LECO, modelo TCH-600. O princípio de funcionamento deste aparelho é baseado na fusão da amostra em um cadinho de grafite de alta pureza sob um fluxo de gás inerte. O oxigênio solubilizado e o oxigênio sob a forma de inclusões reagem com o C do cadinho para formar CO ou CO₂. Estas espécies são carregadas pelo gás inerte e mensuradas por uma célula de infravermelho, fornecendo o conteúdo de Ot presente na amostra (MERCIER, 2014).

Lingotabilidade

O controle do fluxo de aço do distribuidor para o molde é efetuado através de uma haste tampão. A altura desta haste tampão de cada um dos quatro veios é monitorada de forma independente durante o lingotamento, os dados são registrados e é possível avaliar a lingotabilidade do aço através da variação entre a altura final e inicial, sobre o tempo da corrida em horas, fornecendo a taxa de acréscimo ou decréscimo do tampão (BERLINI FILHO, 2016).

Análise de microinclusões por MEV/EDS (ASPEX)

As amostras apresentadas no item 4.1.2 foram preparadas por lixamento e polimento metalográfico conforme recomendações da ASTM E3. Uma área de aproximadamente 80mm² foi analisada em um MEV/EDS com um *software* de análise e classificação de inclusões, do fabricante FEI, modelo *Aspex Explorer*.

As amostras são previamente preparadas e fixadas em um suporte com capacidade para comportar quatro amostras do tipo *lollipop*. Uma das posições é ocupada pela amostra padrão contendo Cu, Al e aço. O cobre e o aço são utilizados para uma aferição do resultado de análise química e a interface Al-aço é utilizada para ajuste de brilho e contraste da imagem. Para a análise automatizada, os outros parâmetros pré-definidos são: energia do feixe de 20.0 kV e foco entre 16 e 18mm. Para cada amostra são demarcados dois pontos para delimitar um retângulo de área aproximada de 80mm², na qual será realizada a análise de inclusões.

Após os ajustes iniciais, é acionado o programa de análise automatizada e o feixe de elétrons realiza a varredura e coleta os sinais dos elétrons secundários ou retroespalhados. Quando é localizada uma partícula com intensidade de pixel pré-definida, a partícula é medida. Nessa medição são determinados o diâmetro máximo, mínimo, médio, entre outros. Neste estudo, foram consideradas as inclusões com diâmetro médio acima de 1µm.

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

As inclusões detectadas são classificadas por uma rotina existente no programa de análise automática. A tabela IV.3 exhibe como são classificadas as inclusões pela sua composição química. Foram consideradas neste trabalho apenas as inclusões marcadas com “x”.

Tabela IV-3: Regras de classificação das inclusões pelo programa ASPEX.

Classe	Regras
{Unclassified}	Counts<1000
{Unclassified}	Cl>=10
{Unclassified}	K>=10 and Al<10
{Unclassified}	Na>=20
REJECT	Si>=75 and Nb<10
Mg Ovr 75	Mg>=75
{Unclassified}	Ti>=30 and Mn<10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=20 and Mn>=10 and S>=5 and Al<20
{Unclassified}	Ti>=65 and Mn<15 and S<10
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10 and Ca>=10
{Unclassified}	Ti>=10 and Ca>=10 and Al<10
TiAlMg	Ti>=10 and Al>=10 and Mg>=5 and (Ti+Al)>=65
{Unclassified}	Ti>=10 and Al>=10
x Spinel Pure	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70 AND (100*S/(Ca+Al+S))<10 and Mn<10 and Si<8 and Ca<5
x Spinel Rich	Al>=30 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.10 and Ca<20
MgO 25	Mg>=25
Mn Si Al	Mn>=10 and Si>=10 and Al>=10 and S<5
Mn Si Al	Mn>=20 and Si>=10 and Al>=10
Low Mg Spinel	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70
x Spinel light	Al>=35 and Mg/(Al+Mg+Ca)>=0.15 and (Al+Mg)>=70 and Mg>=2
x CaS	Ca>=20 and S>=20 and Si<5 and (Mn+Al+Mg)<15
x CaS MnS	Ca>=20 and S>=20 and Mn>=20 and Al<20
x CaS + Aluminato	(Ca+Al)>40 and Ca>=20 and S>=20
x C3A	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0.2 and Al/Ca<0.4
x C12A7	(Ca+Al)>=50 and Al/Ca>=0.4 and Al/Ca<0.8
x CA	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=0.8 and Al/Ca<1.5
x CA2	(Ca+Al)>=45 and Al/Ca>=1.5 and Al/Ca<3
x CA6	(Ca+Al)>=45 and Ca>2.5 and Al/Ca>=3
Mn Si	Mn>=20 and Si>=10 and S<10 and Al<3
Mn Si S	Mn>=20 and Si>=10 and S>=10 and Al<3
x Alumina	Al>=65
Al Si	Al>=10 and Si>=10 and (Al+Si)>=70 and Ca<10
CaSiAlMg	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10 and Mg>=5
CaSiAl	Ca>=10 and Si>=5 and Al>=10
CaSi	Ca>=10 and Si>=5
{Unclassified}	Mn>=10 and S>=10 and (Mn+S)>=50

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

Na etapa seguinte, foi calculada a fração em área, obtida pela divisão da área individual das inclusões (μm^2) dividida pela área total analisada (mm^2). A quantificação das inclusões por fração em área (ppm) foi realizada para se avaliar o alcance da modificação das inclusões pelo Ca baseada na maior ou menor presença dos óxidos e sulfetos nas inclusões.

A interpretação dos resultados se deu através do uso de diagramas ternários combinados, no qual são plotados os pontos mais representativos de acordo com os três elementos encontrados em maior abundância. Neste trabalho, os resultados obtidos foram processados e as inclusões foram plotadas em uma combinação de dois diagramas ternários: sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (ACM) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-S}$ (ACS). Esta

combinação de diagramas ternários é capaz de representar os principais tipos de inclusões sólidas que podem se formar nos aços desoxidados ao Al e tratados com Ca. Os tipos de inclusões que se pretende identificar no ternário ACM são: alumina (Al_2O_3), cálcio-aluminatos ($x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$) e espínélio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$). No diagrama ACS espera-se verificar se há formação de inclusões do tipo sulfetos de cálcio (CaS) combinadas com aluminatos de cálcio. As inclusões encontradas foram posicionadas nos diagramas ternários da figura 4.3. O diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ apresenta as isotermas, no qual se destacam, na linha binária $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, o cálcio-aluminato C12A7, que é o composto de menor temperatura de fusão e, na linha binária $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, o espínélio $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$. A isoterma de 1600°C está evidenciada no diagrama ACM (YOSHIOKA, 2016).

No diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-S}$, a composição estequiométrica do CaS , na linha CaO-S , é ligada às fases líquidas a 1600°C na linha $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, formando um triângulo entre estas composições (Adaptado de STORY, 2004).

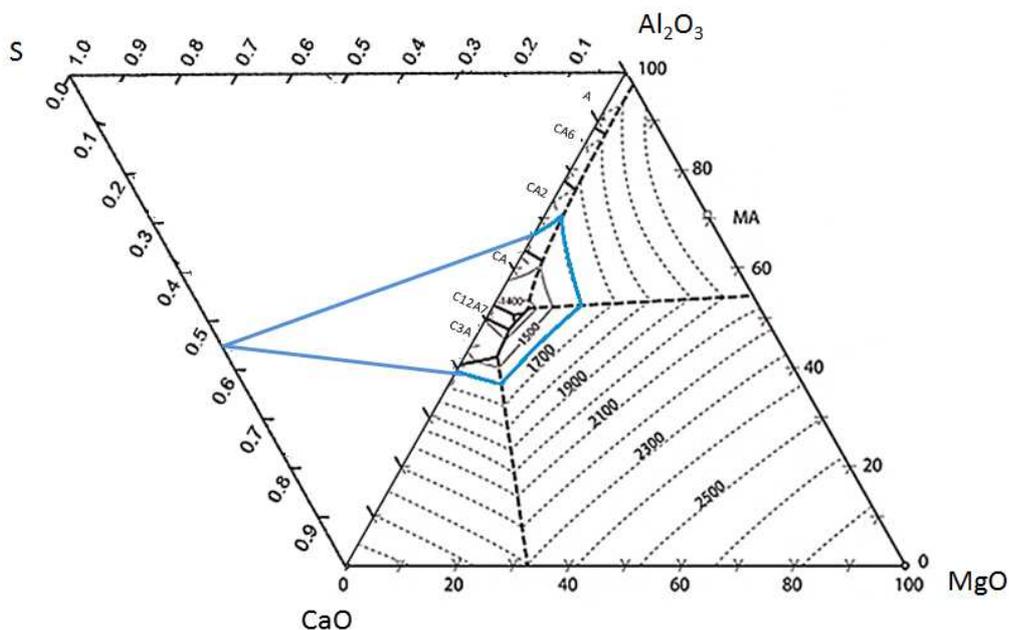


Figura 4-3: Diagramas ternários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (ACM) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-S}$ (ACS)
 FONTE: Adaptado de YOSHIOKA (2016) e STORY (2004).

Para a obtenção dos pontos a serem plotados nos diagrama ternário ACM, os teores elementares de Ca, Al e Mg foram convertidos em óxidos através de cálculo estequiométrico. Para o diagrama ACS, os teores elementares de Ca, Al foram convertidos em óxidos e o S foi utilizado com o seu teor original. Depois disso, os três compostos foram normalizados e por fim posicionados nos diagramas ternários.

4.3 Determinação das Janelas de Lingotabilidade

As janelas de lingotabilidade dos aços avaliados foram calculadas utilizando o *software* comercial de termodinâmica computacional *Thermo-Calc*. As simulações foram realizadas utilizando o banco de dados *Slag2*, desconsiderando a fase gás. O banco de dados citado é adequado para o cálculo do equilíbrio de fases em sistemas de escórias metalúrgicas multicomponentes contendo Fe, contendo uma fase de escória líquida, uma fase líquida rica em Fe (solução diluída) e muitos sólidos estequiométricos (e.g., óxidos, silicatos, sulfetos, haletos, etc.). A fase de escória líquida, comportando óxidos, silicatos, sulfetos, fluoretos, etc., abrange 13 elementos químicos: Al-Ca-Cr-Fe-Mg-Mn-Na-Si-Ti-O-S-F-P.

As janelas de lingotabilidade foram criadas a partir dos dados das amostras retiradas no distribuidor de lingotamento (amostras TD) e as variáveis utilizadas para a criação das janelas foram: Ot, Al, S, Ca e a temperatura do aço.

As simulações foram realizadas variando-se o teor de Ca e avaliando a fase de aluminato/sulfeto fornada. Na região onde 100% da fração molar das inclusões se encontra na fase líquida, diz-se que se trata da janela de lingotabilidade e é numericamente expressa por um teor mínimo e máximo de Ca.

4.4 Síntese da Metodologia Utilizada no Trabalho

A tabela IV.4 mostra um resumo das amostras retiradas ao longo do processamento das corridas e a quais análises as mesmas foram submetidas. O Ot não será avaliado nas amostragens IFP por ser considerado irrelevante nesta etapa do processo e a lingotabilidade somente pode ser avaliada nas amostras de lingotamento.

Os passos que foram seguidos para o desenvolvimento do trabalho são:

- I. Produção de duas corridas de aço 1045 com variação no teor de Al, sendo uma corrida com Al acima de 0,035% (prática padrão) e outra com Al abaixo de 0,030%;
- II. Produção de duas corridas de aço 1030 com variação no teor de S, sendo uma com S acima de 0,012% e outra abaixo de 0,008% (prática padrão);
- III. Produção de duas corridas de aço 1020 pela prática padrão;

- IV. Retirada de amostras de aço em diferentes etapas do processamento das corridas na planta industrial e medição de temperatura e lingotabilidade;
- V. Análise química das amostras;
- VI. Obtenção do perfil inclusionário das amostras;
- VII. Obtenção das janelas de lingotabilidade através do *software Thermo-Calc*;
- VIII. Avaliação do efeito do Ca nas inclusões dos diferentes aços e variações testadas;

Tabela IV-4: Amostras e análises.

Etapa		Forno Panela		Injeção de CaSi	Lingotamento
		IFP	FFP		
Identificação da amostra				100CA	TD
Composição Química	C, Mn, Si, P, S, Al, Ca	o	o	o	o
	Ot	x	o	o	o
Temperatura		o	o	o	o
Inclusões (ASPEX)		o	o	o	o
Lingotabilidade		x	x	x	o

I. o = amostra analisada x = amostra não analisada

5 RESULTADOS

Neste capítulo os resultados obtidos através da metodologia proposta serão apresentados e discutidos em subcapítulos referentes aos pares de corridas testadas. O primeiro que será apresentado se refere ao par das corridas de aço 1045, onde houve uma variação intencional do teor de alumínio, a seguir tem-se o par de corridas do aço 1030, com uma variação de enxofre e, por fim, os pares de corridas do aço 1020, onde não houve variação significativa de composição química entre elas. Subcapítulos posteriores tratam da discussão de resultados envolvendo as seis corridas testadas. Conforme descrito na Metodologia, para cada par de corrida foi avaliada a composição química do aço, oxigênio total, temperatura, posicionamento das corridas na janela de lingotabilidade, análise de micro inclusões via MEV/EDS e abertura dos tampões durante o lingotamento.

5.1 Aços SAE 1045

5.1.1 Análise Química e Temperatura

A tabela V.1 apresenta o resultado da análise química da amostra retirada no distribuidor para as duas corridas de SAE 1045.

Tabela V-1: Composição química (% em massa) da amostra do distribuidor das corridas 1045-AA e 1045-BA.

Corrida	Composição Química (%)						
	C	Mn	Si	P	S	Al	Ca
1045-AA	0,47	0,68	0,21	0,011	0,004	0,034	0,0021
1045-BA	0,48	0,70	0,19	0,014	0,005	0,020	0,0024

S, Al e Ca para as duas corridas foram ajustados nas etapas de refinamentos primário e secundário, atingindo a especificação requerida. Tais elementos possuem papel fundamental na formação das inclusões e serão utilizados para o cálculo das janelas de lingotabilidade, bem como os valores de O_t e temperatura. Assim, os teores destes elementos serão detalhados e discutidos a seguir.

A figura 5.1 mostra a evolução de S durante a produção dos aços e como o aço 1045 deste trabalho não apresenta especificação mínima de enxofre, nenhuma adição foi realizada. Os teores de enxofre das duas corridas estão em patamares bastante baixos para o aço em estudo e a diferença notada não é significativa.

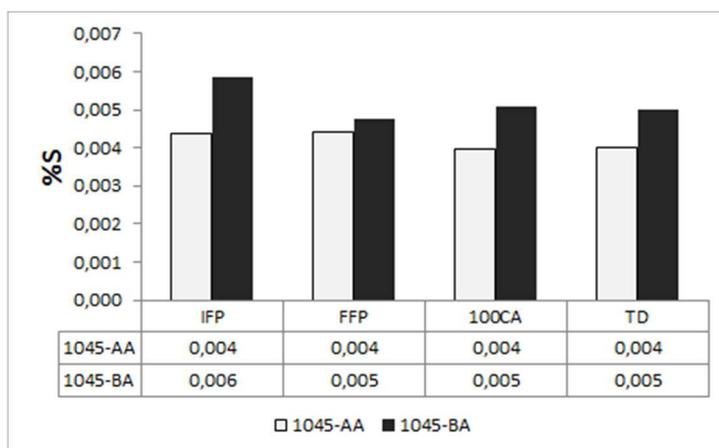


Figura 5-1: Análise de S para as corridas 1045-AA e 1045-BA.

Na figura 5.2 observa-se a evolução de alumínio das corridas analisadas. O teor de alumínio da corrida 1045-BA foi intencionalmente reduzido a fim de verificar a influência nas características das inclusões. A adição de alumínio na corrida 1045-BA foi de 0,90kg/t, durante o vazamento da corrida do BOF e antes da amostragem IFP. Uma segunda adição de 0,63kg/t de alumínio foi realizada antes da adição de CaSi e antes de se realizar a amostragem FFP. A adição de alumínio na corrida 1045-AA foi de 1,42kg/t durante o vazamento da corrida e na chegada do FP ocorreu uma segunda adição de 0,48kg/t, ambas as adições realizadas antes de ocorrer a amostragem IFP, diferindo da adição na corrida 1045-BA.

O teor de Al da corrida 1045-AA mostrou-se praticamente constante e acima do valor de 0,035% requerido pela prática padrão, com um decréscimo mais expressivo na amostra TD. Já o teor de Al da corrida 1045-BA foi mantido abaixo de 0,025% e acima da especificação mínima de 0,015%, conforme foi objetivado. Entre a amostra IFP e FFP observa-se um acréscimo de 0,017% no teor de Al, em função da segunda adição de Al entre estas amostras.

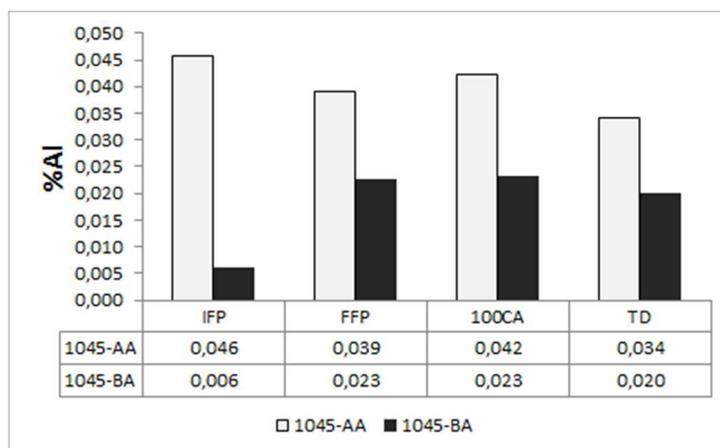


Figura 5-2: Análise de Al para as corridas 1045-AA e 1045-BA.

A figura 5.3 mostra o percentual de Ca das corridas analisadas. Os teores de Ca nas duas corridas saem de valores próximos a zero para 49 e 28ppm nas corridas 1045-AA e 1045-BA, respectivamente. Há uma diferença considerável de Ca entre as duas corridas na amostra 100CA, apesar da quantidade de Ca ter sido a mesma para ambas: 0,15kg Ca/t aço líquido. De acordo com CICUTTI (2001), o rendimento de Ca pode variar de 10 a 30% e depende de vários fatores, como o nível de Ot da corrida. Esta variação de Ca nas amostras 100CA naturalmente refletirá no comportamento das inclusões, que será visto mais adiante. Nas duas corridas se observou uma queda do Ca entre as amostras 100CA e TD, sendo mais forte na corrida 1045-AA.

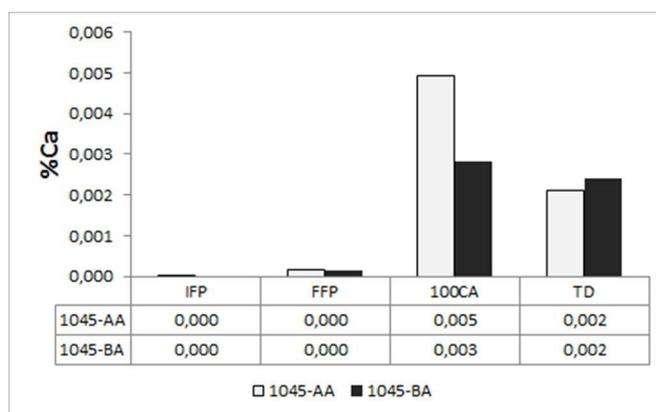


Figura 5-3: Análise de Ca para as corridas 1045-AA e 1045-BA.

O Ot foi avaliado para as amostras FFP, 100CA e TD. Os resultados são apresentados na figura 5.4. A corrida 1045-BA apresentou um valor de Ot relativamente baixo na amostra FFP e houve um acréscimo para as amostras 100CA e TD. A corrida 1045-AA

apresentou o maior valor de Ot antes da adição de Ca (amostra FFP) e foi seguidamente decrescendo nas amostras 100CA e TD. A maior diferença de Ot entre as amostras se deu na amostragem FFP, aproximadamente 16ppm.

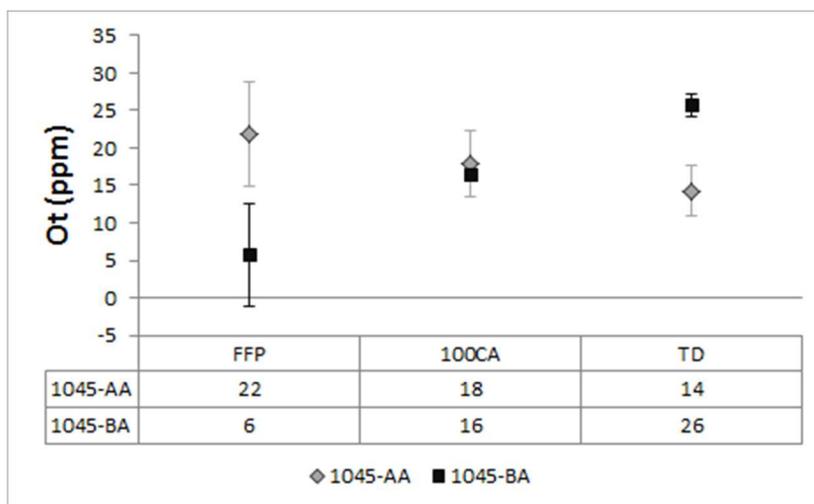


Figura 5-4: Teores de Ot para as corridas 1045-AA e 1045-BA.

As temperaturas foram medidas ao longo do processamento das corridas e os seus valores são mostrados na figura 5.5. Observa-se que as temperaturas entre as corridas 1045-AA e 1045-BA variam em média 5°C, sendo a corrida 1045-BA que apresentou as maiores temperaturas. Diferenças dessa magnitude são aceitáveis no processo. Uma queda de 32°C em ambas as corridas é observada entre o fim do refino secundário e o lingotamento, o que é normal quando se troca de vasos (panela para distribuidor).

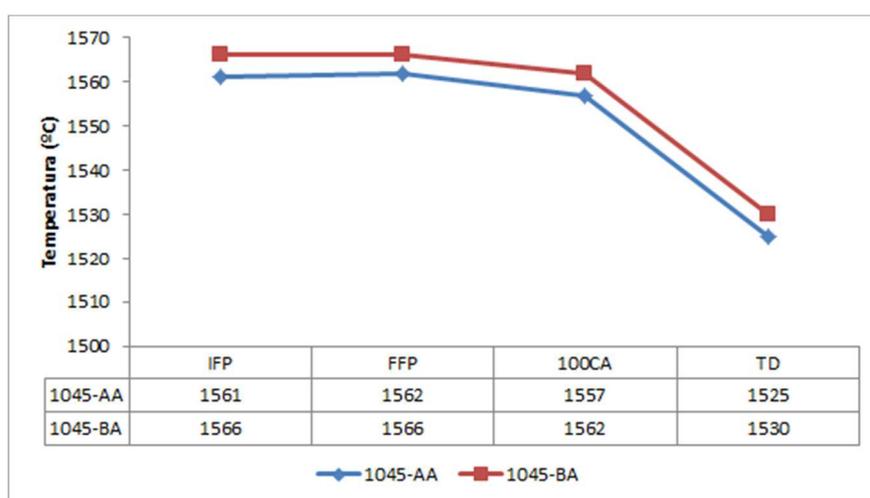


Figura 5-5: Temperaturas medidas nas corridas 1045-AA e 1045-BA.

5.1.2 Análise de Microinclusões via MEV/EDS

A figura 5.6, 5.8, 5.10 e 5.12 representam as inclusões das amostras IFP, FFP, 100CA e TD, respectivamente. As inclusões são dispostas nos diagramas ternários combinados de Al_2O_3 -CaO-MgO (ACM) e Al_2O_3 -CaO-S (ACS). Cada figura possui ternários (a) e (b), para as corridas 1045-AA e 1045-BA, respectivamente.

As figuras 5.7, 5.9, 5.11 e 5.13 representam a fração em área (ppm) ocupada pelas inclusões das amostras IFP, FFP, 100CA e TD, respectivamente. Cada figura possui inclusões das corridas 1045-AA e 1045-BA.

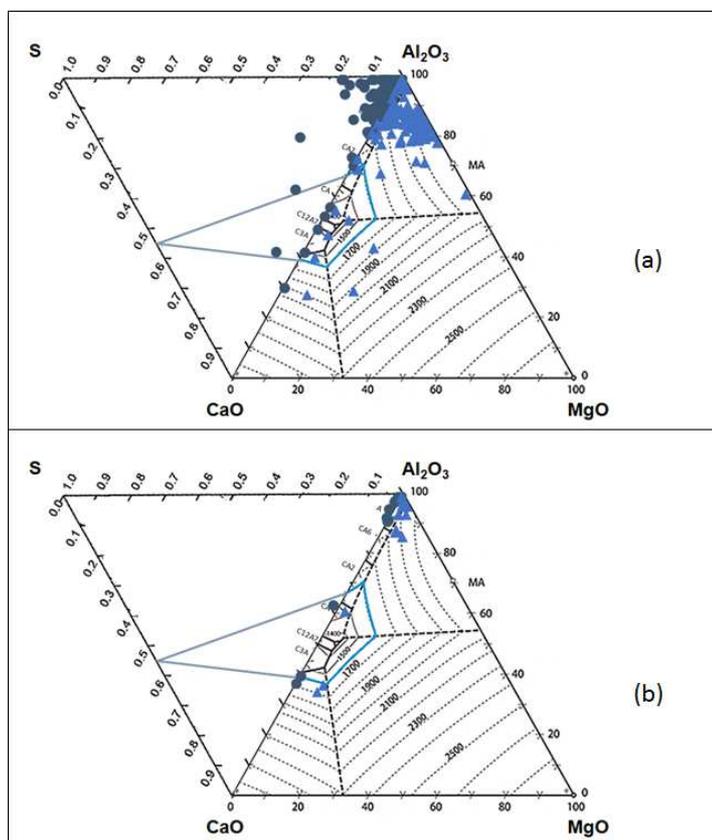


Figura 5-6: Ternários ACM e ACS das amostras IFP das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).

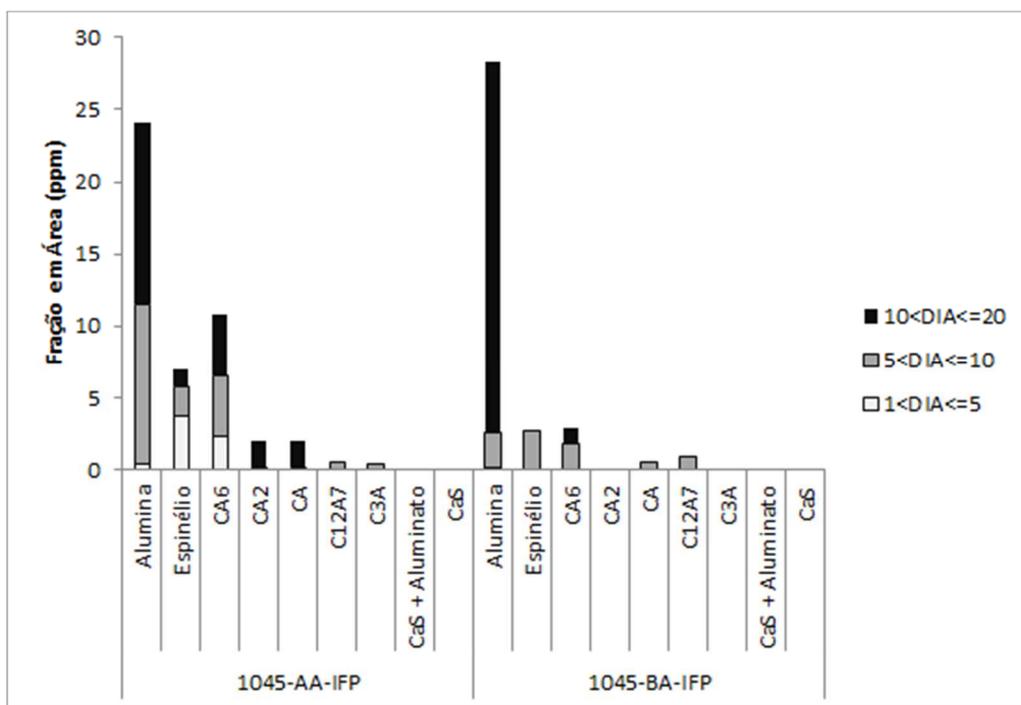


Figura 5-7: Fração em área das amostras IFP das corridas 1045-AA e 1045-BA.

Observa-se que no ternário ACM da figura 5.6 (a), amostra 1045-AA-IFP, há a presença de inclusões ricas em Al_2O_3 , com parcela de MgO de até 20% em sua composição. As inclusões estão em sua maioria presentes no campo sólido a $1600^\circ C$, uma vez que ainda não foram tratadas com Ca. Na figura 5.6 (b), amostra 1045-BA-IFP, observa-se que as inclusões estão concentradas no vértice A e há uma presença menor de MgO em sua composição.

Na figura 5.7, a fração em área de alumina é maior em ambas as amostras e a fração em área de espinélio e CA6 são maiores na amostra 1045-AA-IFP. As inclusões maiores, entre 10 e $20\mu m$, estão concentradas na fase Al_2O_3 .

Na figura 5.8 observa-se que ambas as corridas ainda apresentam a maioria de suas inclusões no campo de inclusões sólidas a $1600^\circ C$ no ternário ACM.

Na figura 5.9 observa-se uma maior fração em área de inclusões de alumina na amostra 1045-AA-FFP em relação à amostra 1045-BA-FFP. Tal fato explica a diferença nas análises de Ot apresentadas na figura 5.4, onde se viu que o valor de Ot na amostragem FFP para a corrida 1045-BA foi em torno de 16ppm menor que a corrida 1045-AA.

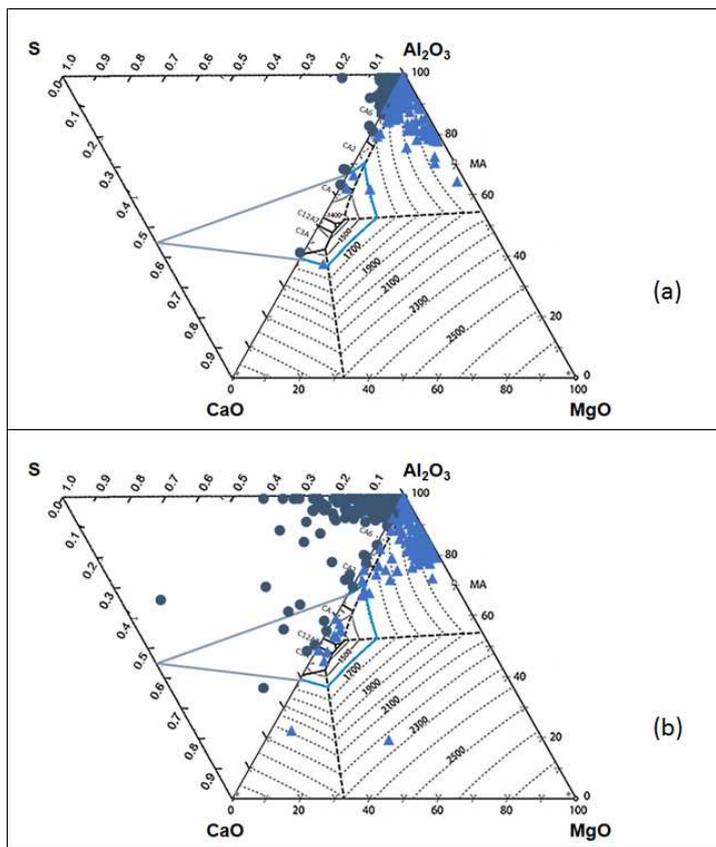


Figura 5-8: Ternários ACM e ACS das amostras FFP das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).

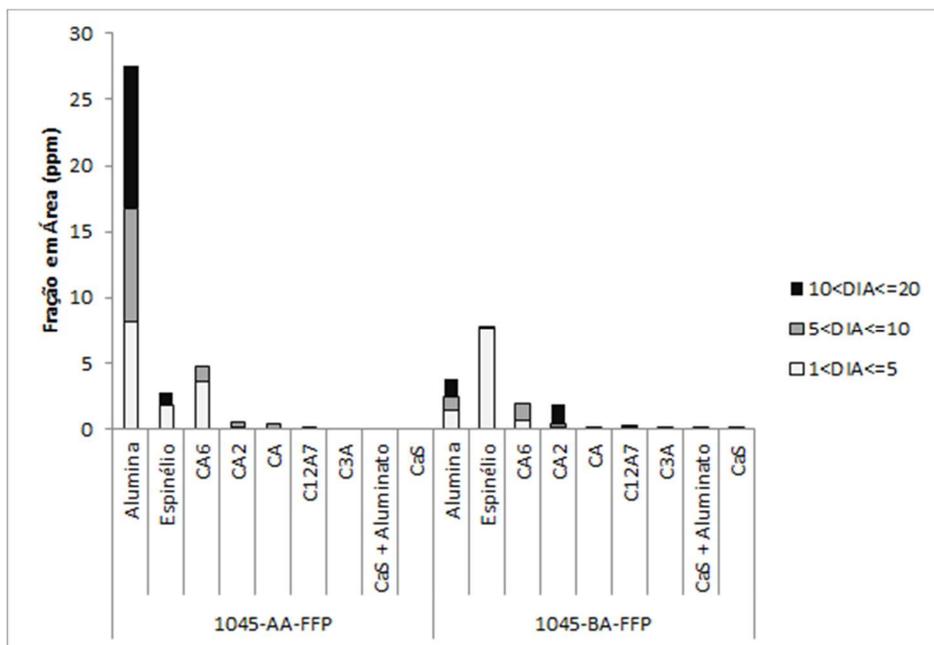


Figura 5-9: Fração em área das amostras FFP das corridas 1045-AA e 1045-BA.

Na figura 5.10, no ternário ACS de ambas as corridas, se observa uma concentração de pontos próxima ao eixo CS, que indica presença de CaS. No ternário ACS da figura 5.10 (a) há a presença de inclusões ricas em Al_2O_3 que não foram transformadas em aluminatos líquidos pelo Ca. Na figura 5.10 (b) as inclusões apresentam uma incorporação de Ca mais eficiente, considerando suas posições no ternário ACS. Teores de MgO se apresentaram em no máximo 10% nos ternários ACM da figura 5.10.

Na figura 5.11, amostra 1045-BA-100CA, se observa que a fase predominante em fração de área é o CaS e que em sua maioria é composto de inclusões menores que $5\mu\text{m}$ de diâmetro médio. A amostra 1045-AA-100CA possui fração de área de CaS maior que a amostra 1045-BA-100CA, contudo sua fase de maior fração em área é o CA6, o que explica a presença de inclusões ricas em Al_2O_3 na figura 5.10 (a). Tal fato pode estar associado à homogeneização do banho após a adição de Ca, onde porções da corrida ainda não modificadas pelo Ca foram detectadas na amostragem.

Os ternários ACS da figura 5.12 (amostras TD) mostram inclusões com composição química variando do campo de aluminatos líquidos a 1600°C , no eixo AC, à composição estequiométrica de CaS, no eixo CS, formando uma diagonal entre estas duas regiões citadas, conforme foi também observado nos ternários da figura 5.10. Em nenhum dos ternários ACM da figura 5.12 aparece quantidade expressiva de inclusões com teor de MgO maior que 10%.

Na apresentação das frações em área da figura 5.13, nota-se que as duas amostras de distribuidor possuem o CaS com a maior fração, seguida do CaS + Aluminato, que é uma mistura entre a fase Aluminato de Cálcio e CaS. As inclusões de CaS são predominantemente menores que $5\mu\text{m}$. É importante notar que a fração de CaS nas duas amostras aumentou consideravelmente em relação às frações de área das amostras 100CA, após a injeção de CaSi. A fase de óxido com maior fração em área é a C12A7, o que indica que o campo de inclusões líquidas foi alcançado. Pela alta fração de CaS e CaS+Aluminato, sugere-se que houve um excesso de adição de Ca na modificação das inclusões das corridas 1045-AA e 1045-BA.

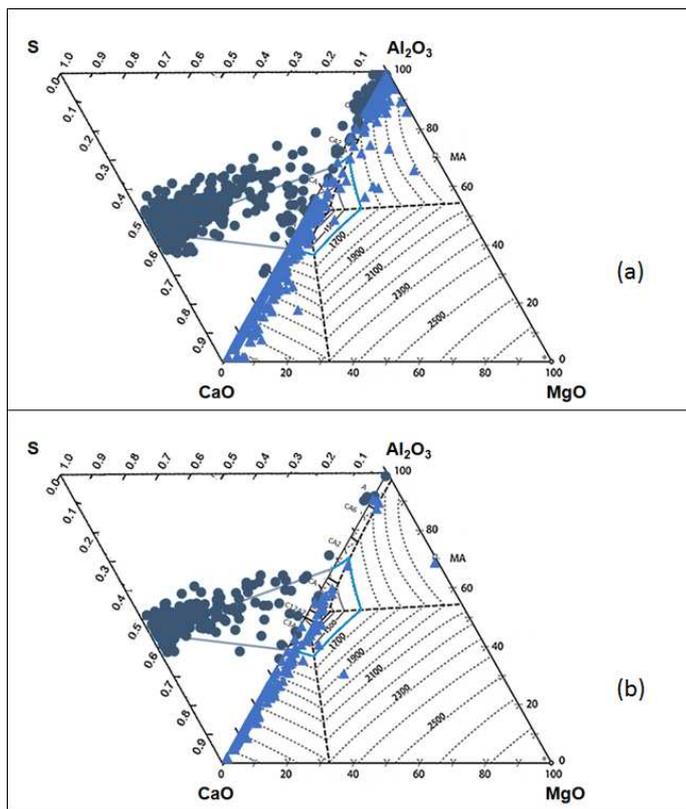


Figura 5-10: Ternários ACM e ACS das amostras 100CA das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).

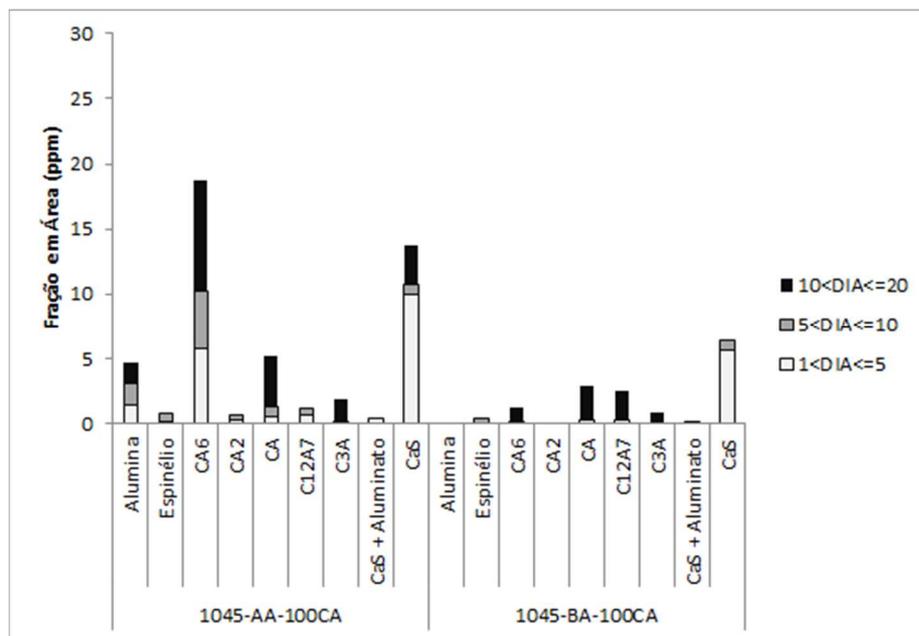


Figura 5-11: Fração em área das amostras 100CA das corridas 1045-AA e 1045-BA.

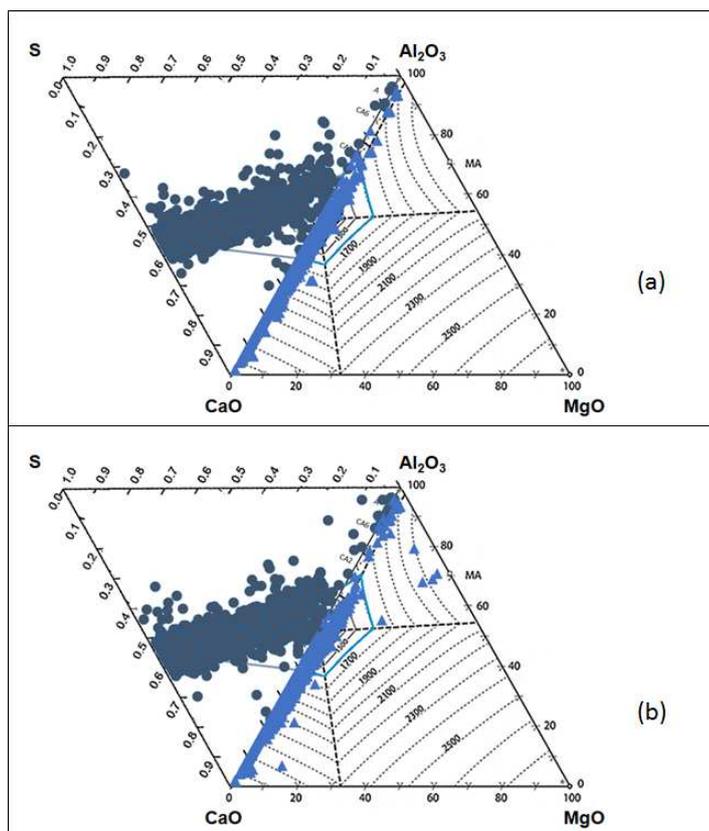


Figura 5-12: Ternários ACM e ACS das amostras TD das corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).

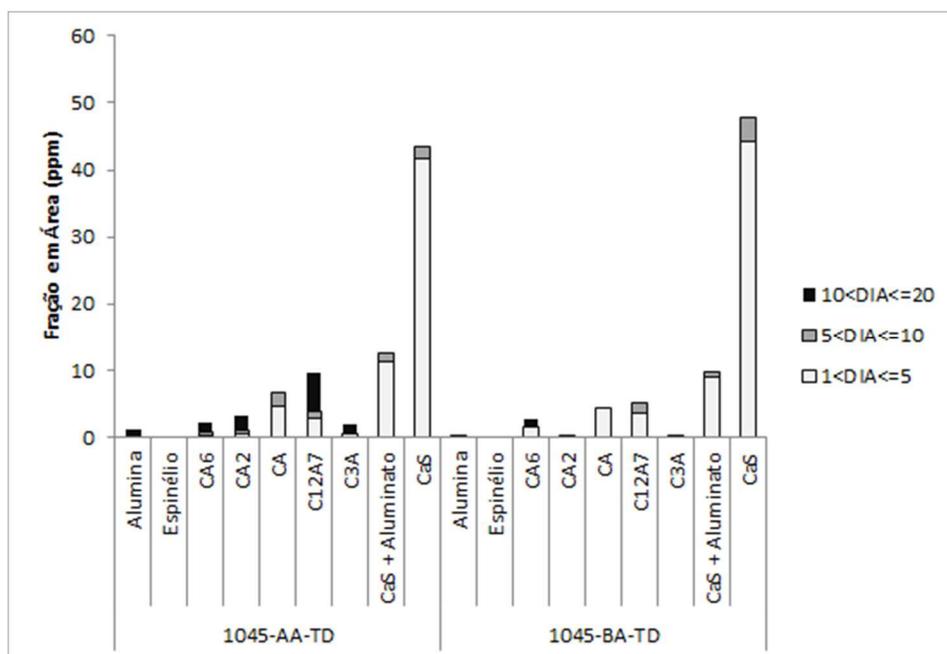


Figura 5-13: Fração em área das amostras TD das corridas 1045-AA e 1045-BA.

5.1.3 Janelas de Lingotabilidade

As janelas de lingotabilidade foram simuladas para as corridas 1045-AA e 1045-BA utilizando-se a composição química, temperatura e Ot das amostras TD, que representam a composição química final das corridas (tabela V.1).

A figura 5.14 (a) mostra a janela calculada para a amostra 1045-AA-TD, onde se observa que para se obter inclusões 100% líquidas, o Ca deve estar entre 9,6 a 13,4ppm. O teor de Ca da amostra é de 21ppm. Assim, é esperado uma fração elevada de CaS na amostra em função do excesso de Ca adicionado, a qual foi comprovada pela análise da figura 5.13.

Na figura 5.14 (b) tem-se a janela calculada para a amostra 1045-BA-TD e se constata que o campo de 100% de inclusões líquidas é atingido de 16,5 a 25,0ppm de Ca. O resultado de Ca nessa amostra foi de 24ppm. Nesta amostra também se encontrou uma elevada fração de área de CaS e predominância de aluminato C12A7, sugerindo que adições próximas do máximo da janela de Ca propiciam a formação de CaS em demasia.

As inclusões em ambas as janelas obtidas se iniciam a partir da Al_2O_3 (A) e à medida que a quantidade de Ca é aumentada, passam pelas fases CA6, CA2 e CA, até o atingimento do campo de inclusões líquidas à temperatura utilizada no modelo.

O Al mais baixo favorece o atingimento do campo de inclusões líquidas com um menor teor de Ca, conforme discutido na revisão bibliográfica. A corrida 1045-BA, apesar de possuir um teor de Al mais baixo do que a corrida 1045-AA, apresentou uma faixa de Ca para se atingir inclusões líquidas com um valor inicial mais alto. Os valores de início da faixa são 16,5ppm para a corrida 1045-BA contra 9,6ppm para a corrida 1045-AA. Esta divergência se deve à maior quantidade de Ot apresentado pela corrida 1045-BA na amostra de distribuidor. Quanto maior o teor de Ot, maior a quantidade de Ca para o início da formação de inclusões líquidas (HOLLAPA, 2003). Como a temperatura no momento da amostragem TD foi a mesma, 1530°C, não há contribuição desta variável na diferença apresentada.

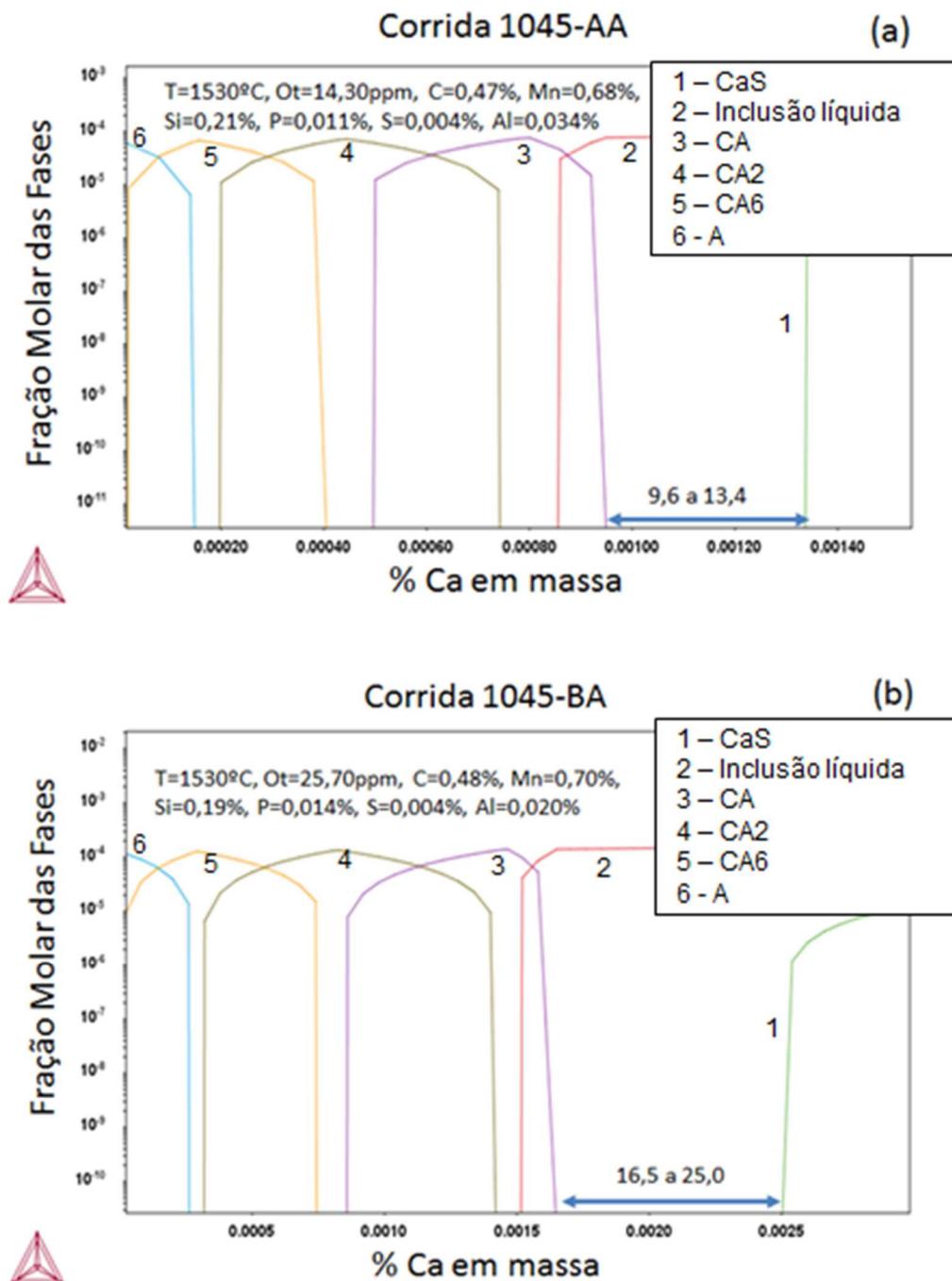


Figura 5-14: Janelas de lingotabilidade para as amostras 1045-AA-TD e 1045-BA-TD.

5.2 Aços SAE 1030

5.2.1 Análise Química e Temperatura

A tabela V.2 apresenta as composições químicas das amostras TD para as corridas 1030-AS e 1030-BS. Os teores medidos para os elementos atenderam à especificação requerida.

Tabela V-2: Composição química das corridas do aço 1030.

Corrida	Composição Química (%)						
	C	Mn	Si	P	S	Al	Ca
1030-AS	0,34	0,63	0,26	0,017	0,013	0,038	0,0014
1030-BS	0,31	0,62	0,27	0,017	0,007	0,033	0,0016

A figura 5.15 apresenta os teores de S alcançados nas corridas 1030-AS e 1030-BS. O teor de S para a corrida 1030-AS foi mantido acima de 0,012% devido à supressão da etapa de dessulfuração do gusa líquido. A corrida 1030-BS seguiu a prática operacional vigente, objetivando manter o teor de S abaixo de 0,008%.

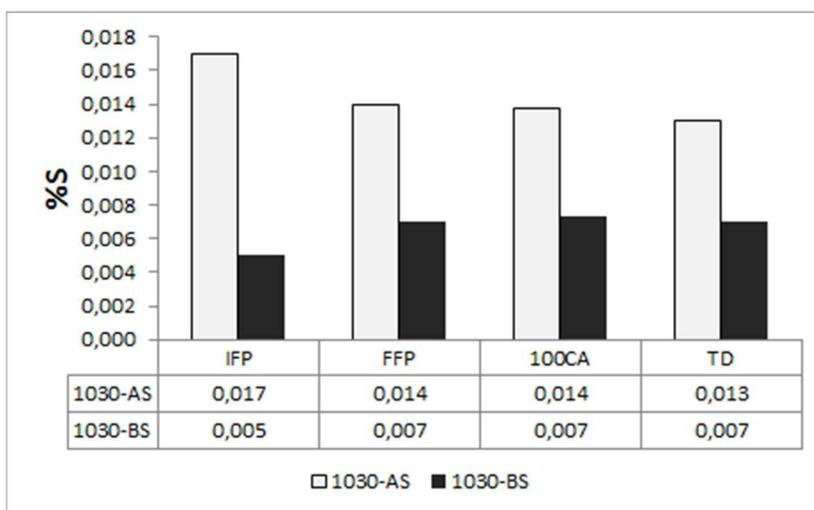


Figura 5-15: Teores de S nas corridas 1030.

A figura 5.16 mostra os teores de Al das corridas 1030-AS e 1030-BS. Para ambas as corridas se adotou a prática padrão de se adicionar Al acima de 0,035% para que em uma eventual reoxidação o mesmo não fique fora de especificação. Na corrida 1030-BS, este requisito não foi atendido, ficando ao Al em 0,033%, contudo atendeu a especificação. Foram adicionados 1,89kg de Al/t de aço na corrida 1030-AS e 1,58kg de Al/t de aço na corrida 1030-BS.

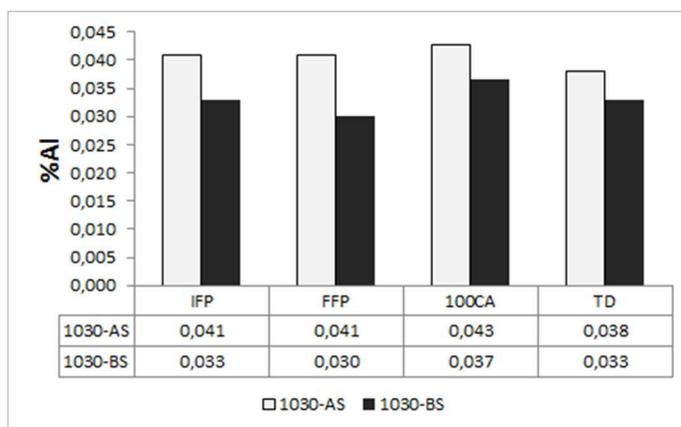


Figura 5-16: Teores de Al das corridas do aço SAE 1030.

Os teores de Ca para as corridas 1030-AS e 1030-BS são mostrados na figura 5.17, onde se observa os valores mais altos nas amostras 100CA em função da injeção de Ca. A queda entre as amostras 100CA e TD são evidentes e se devem à flotação de inclusões no distribuidor de lingotamento. A adição de Ca para a corrida 1030-BS foi de 0,14kg / t de aço líquido, ao passo que a adição na corrida 1030-AS foi de 0,12kg / t de aço líquido, ligeiramente menor em função do S mais alto, conforme a prática operacional vigente.

A figura 5.18 apresenta os teores de Ot das corridas 1030-AS e 1030-BS, para as amostras FFP, 100CA e TD. Nas três amostras a corrida 1030-BS apresentou menores valores para o Ot. Os valores se apresentam estáveis, com leve subida na amostra TD. O maior desvio-padrão foi apresentado pela amostra 1030-AS-TD: 9,98ppm. A maior diferença de Ot se deu entre as amostras FFP: 12,56ppm.

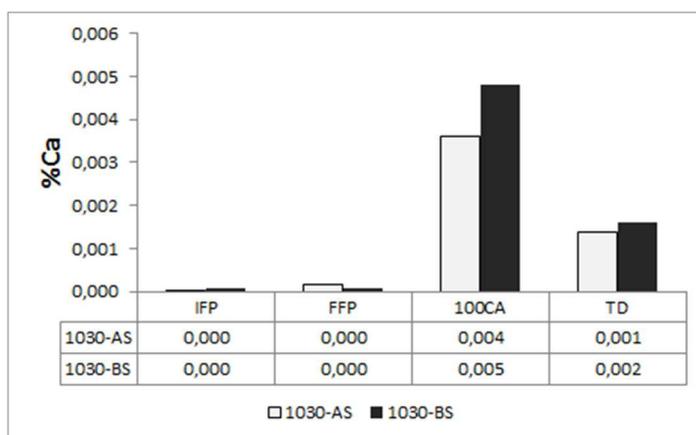


Figura 5-17: Teores de Al das corridas do aço SAE 1030.

Tem-se na figura 5.19 os valores de temperatura medidos nas corridas 1030-AS e 1030-BS. É possível observar que a temperatura da corrida 1030-AS estava 37°C mais baixa que a corrida 1030-BS, no início de tratamento no Forno-Panela. A temperatura foi corrigida pelo aquecimento elétrico e, no momento de coleta das amostras FFP, não se observava diferença significativa entre as corridas. Durante o lingotamento houve queda de 37 e 26°C em relação ao fim da injeção de CaSi nas corridas 1030-AS e 1030-BS, respectivamente. Na temperatura de lingotamento, utilizada para a simulação das janelas de lingotabilidade (amostra TD), a diferença de temperatura foi de 4°C.

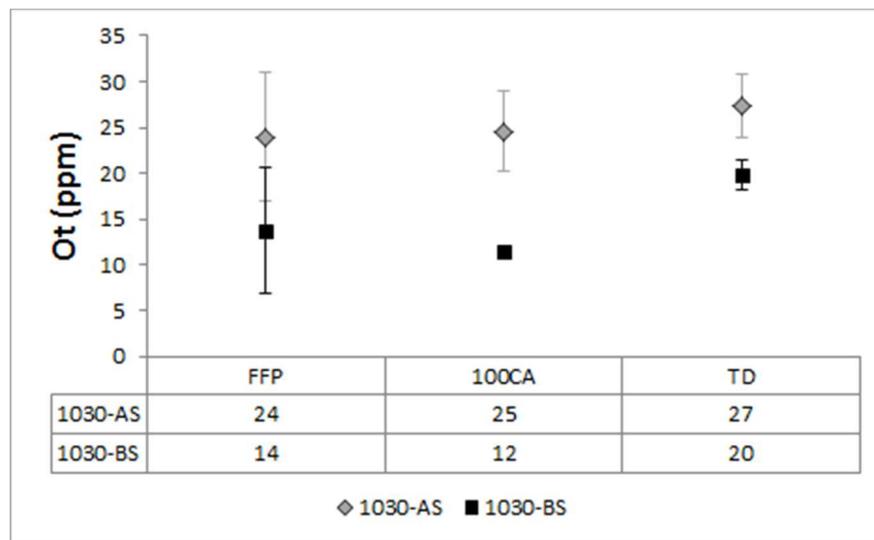


Figura 5-18: Teores de Ot para as corridas 1030-AS e 1030-BS.

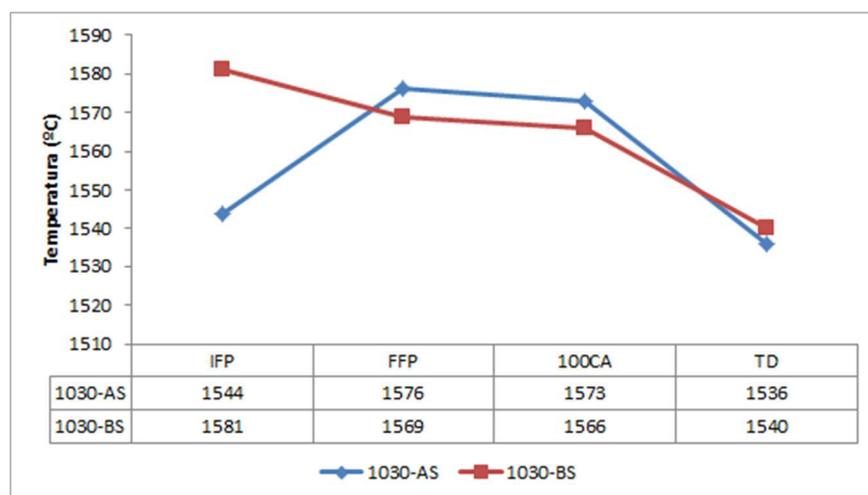


Figura 5-19: Temperaturas de processamento das corridas 1030-AS e 1030-BS.

5.2.2 Análise de Microinclusões utilizando MEV/EDS

As figuras 5.20, 5.22, 5.24 e 5.26 representam as inclusões das amostras IFP, FFP, 100CA e TD, respectivamente. As inclusões são dispostas nos diagramas ternários combinados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (ACM) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-S}$ (ACS). Cada figura possui ternários (a) e (b), para as corridas 1030-AS e 1030-BS, respectivamente.

As figuras 5.21, 5.23, 5.25 e 5.27 representam a fração em área (ppm) ocupada pelas inclusões das amostras IFP, FFP, 100CA e TD, respectivamente. Cada figura possui inclusões das corridas 1030-AS e 1030-BS.

Observa-se no ternário ACS da figura 5.20 (a), amostra 1030-AS-IFP, uma concentração de inclusões próximas ao vértice A, que são típicas da desoxidação ao Al ainda sem o tratamento com Ca. Tais inclusões contém, em sua maioria, até 20% de MgO quando se avalia o ternário ACM da mesma figura. A maioria das inclusões se encontram no campo de sólidos a 1600°C . Contudo, observa-se ainda no ternário ACS dessa figura uma aglomeração de inclusões com percentual elevado de CaO, chegando a 80%. A causa de tal elevação de CaO nas inclusões não foi detectada, enfatizando que não houve qualquer adição de Ca até o momento da amostragem 1030-AS-IFP.

As inclusões da figura 5.20 (b), amostra 1030-BS-IFP, se apresentam ricas em Al_2O_3 e contém até 10% de MgO no ternário ACM. A maioria das inclusões são sólidas a 1600°C .

Na figura 5.21 se vê que a fase alumina possui a maior fração em área na amostra 1030-AS-IFP. A fase alumina é predominantemente composta por inclusões de tamanho entre 5 e $10\mu\text{m}$. Alguma presença de C12A7 e C3A é observada sem sua causa elucidada, conforme descrito acima. A amostra 1030-BS-IFP apresenta a maior fração em área na fase alumina e CA6, ambas contendo predominância de inclusões de 1 a $5\mu\text{m}$.

Na figura 5.22 (a), amostra 1030-BS-FFP, se observa nos ternários ACS e ACM uma predominância de inclusões ricas em Al_2O_3 . O percentual de MgO no ternário ACM não ultrapassa os 20%. Praticamente todas as inclusões são sólidas a 1600°C .

A figura 5.22 (b), amostra 1030-BS-FFP, mostra um resultado similar à figura 5.22 (a): a maioria das inclusões ricas em Al_2O_3 e situadas no campo sólido a 1600°C . Contudo, o teor de MgO presente no ternário ACM é um pouco maior, chegando a 30% na composição das inclusões.

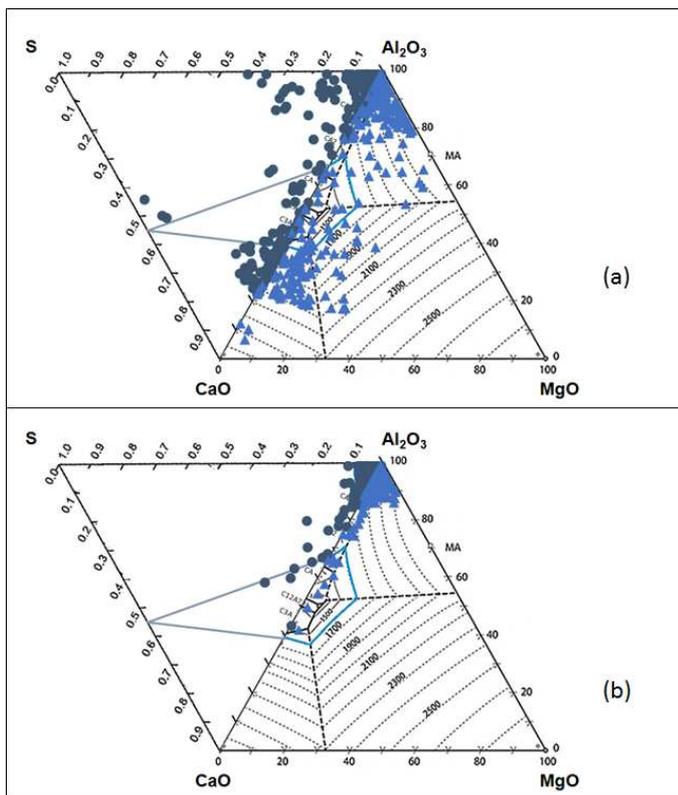


Figura 5-20: Ternários ACM e ACS das amostras IFP das corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).

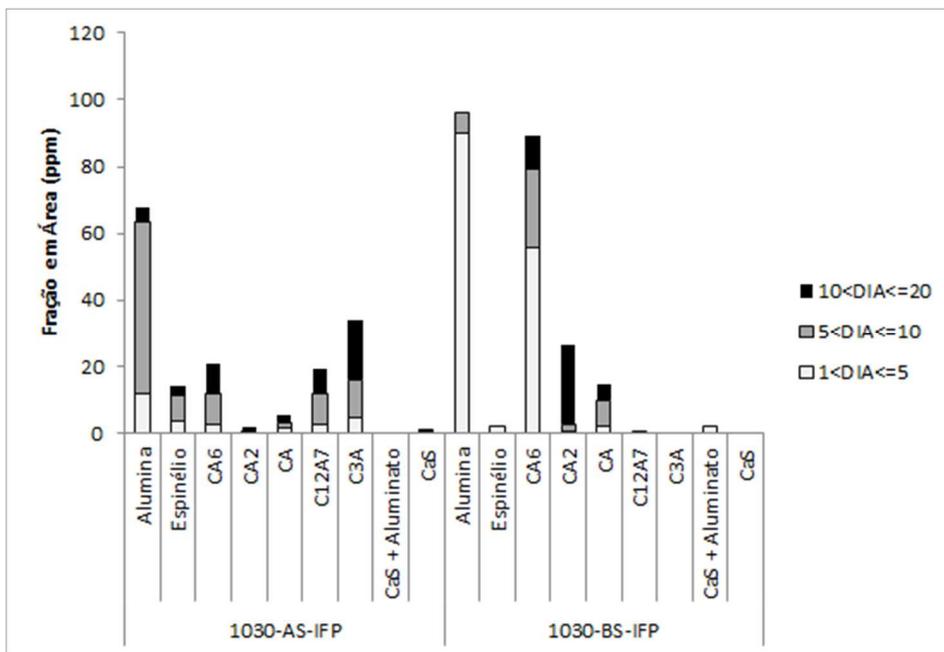


Figura 5-21: Fração em área das amostras IFP das corridas 1030-AS e 1030-BS.

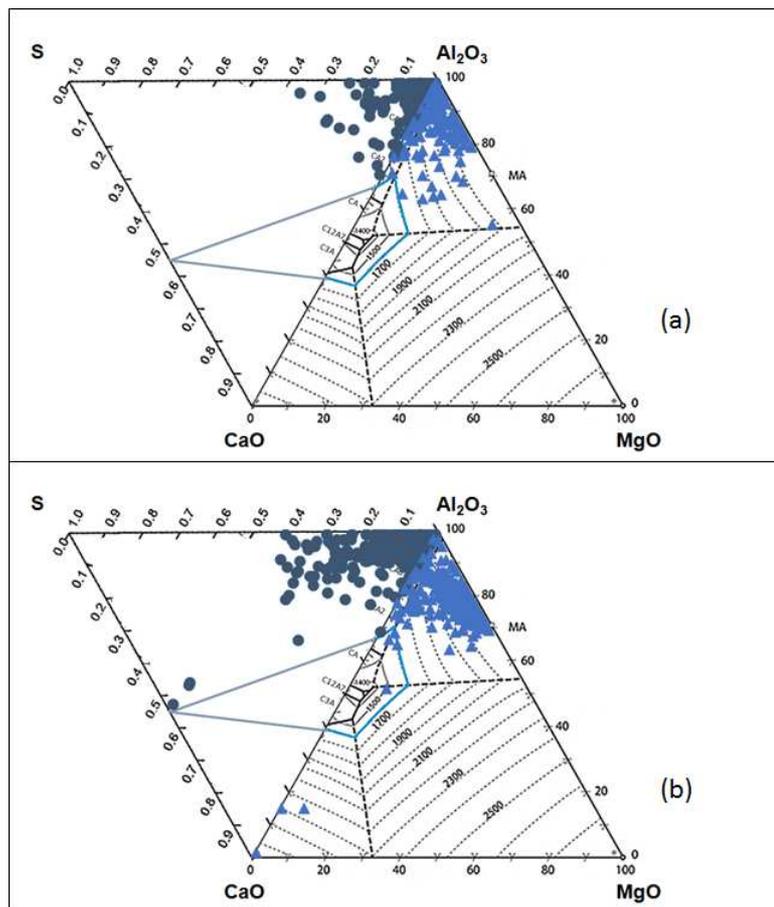


Figura 5-22: Ternários ACM e ACS das amostras FFP das corridas 1030-AS (a) e 1030-BE (b).

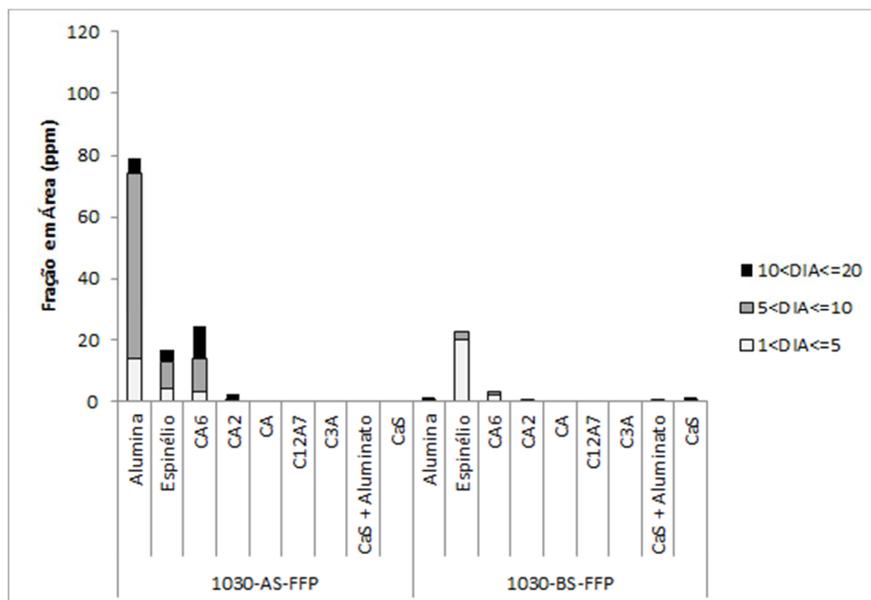


Figura 5-23: Fração em área das amostras FFP das corridas 1030-AS e 1030-BE.

A figura 5.23 mostra que a alumina é a fase com a maior fração de área na amostra 1030-AS-FFP. Na amostra 1030-BS-FFP, observa-se que a fase mais presente é o espinélio, dada a maior fração de MgO no ternário ACM da figura 5.22 (b). As inclusões de espinélio da amostra 1030-BS-FFP possuem um diâmetro de 1 a 5 μ m, em sua maioria. Visivelmente a amostra 1030-BS-FFP possui uma fração de inclusões em área analisada menor que a amostra 1030-AS-FFP, que pode ser explicado pelo menor teor de Ot medido (figura 5.18).

Na figura 5.24 (a) e (b) tem-se as inclusões das amostras 1030-AS-100CA e 1030-BS-100CA após a adição de CaSi. Observa-se a incorporação de CaO nas inclusões. As inclusões no ternário ACS variam desde o vértice da Al₂O₃ até a composição estequiométrica de CaS, na linha binária CaO-S. Portanto, tais inclusões contêm proporções variadas de aluminatos de cálcio e CaS. Nos ternários ACM observa-se em ambas as figuras que há inclusões contendo até 30% de MgO, indicando a presença da fase espinélio.

A figura 5.25 apresenta a fração em área das fases presentes e conclui-se que a fração de área sofreu uma queda em relação à área das amostras FFP, figura 5.23, e há a presença de todas as fases consideradas neste estudo, para ambas as amostras.

Nas figuras 5.26 (a) e (b) as inclusões no ternário ACS também variam desde o vértice da Al₂O₃ até a composição estequiométrica de CaS, na linha binária CaO-S, formando uma diagonal. Contudo, essa diagonal parece se formar a partir de aluminatos com menor teor de CaO na amostra 1030-AS-TD. Nos ternários ACM observa-se que em ambas as figuras há no máximo 10% de MgO nas inclusões.

Na figura 5.27 observa-se uma fração em área maior para a presença de CaS associado com aluminatos de cálcio (CaS + Aluminato) juntamente com a fase CaS, em ambas as amostras. Notadamente a amostra 1030-BS-TD possui uma menor área de inclusões por área analisada em relação à amostra 1030-AS-TD. Observa-se ainda que na amostra 1030-BS-TD, os aluminatos predominantes são CA e C12A7, ao passo que na amostra 1030-AS-TD tem-se as fases CA2 e CA como predominantes. Apesar da alta fração de área de aluminatos combinados com CaS nesta última amostra, tais aluminatos não contêm Ca suficiente para serem líquidos. Vale ressaltar que a fração de área aumentou entre as amostragens 100CA e TD, para ambas as corridas.

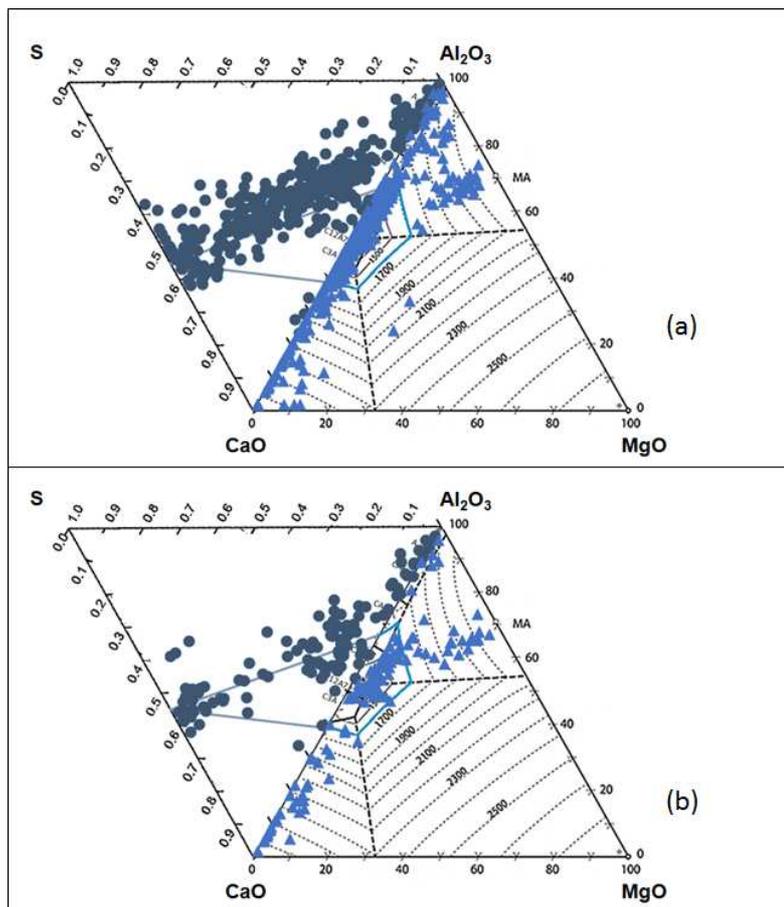


Figura 5-24: Ternários ACM e ACS das amostras 100CA das corridas 1030-AS (a) e 1030-BE (b).

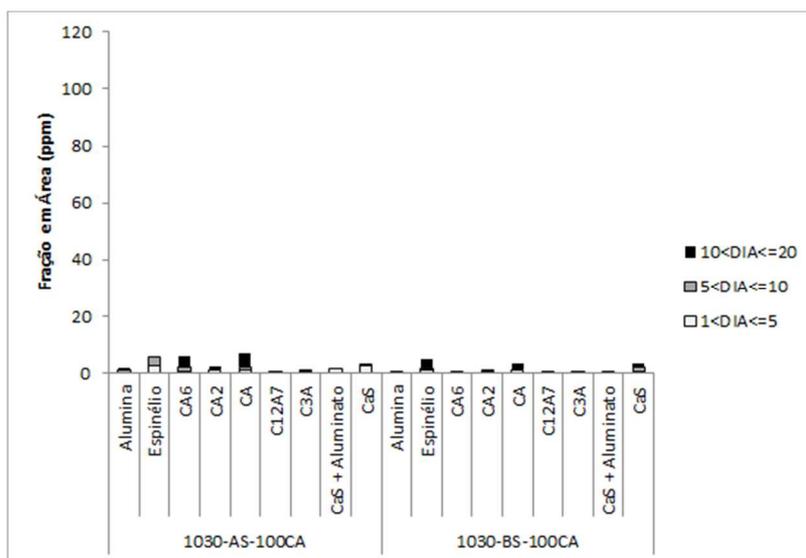


Figura 5-25: Fração em área das amostras 100CA das corridas 1030-AS e 1030-BE.

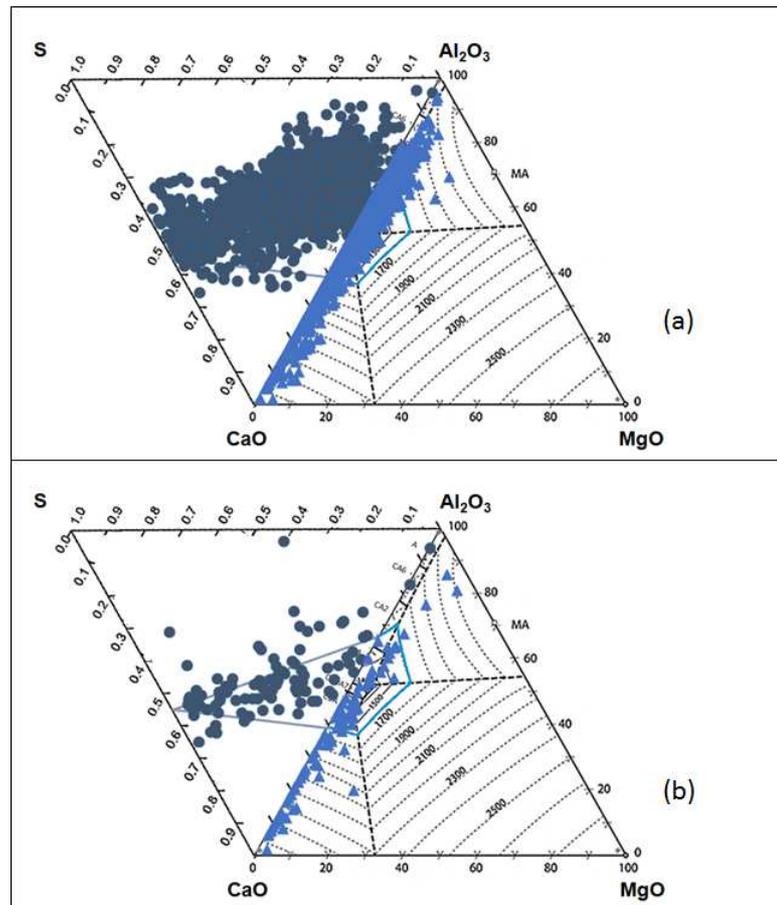


Figura 5-26: Ternários ACM e ACS das amostras TD das corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).

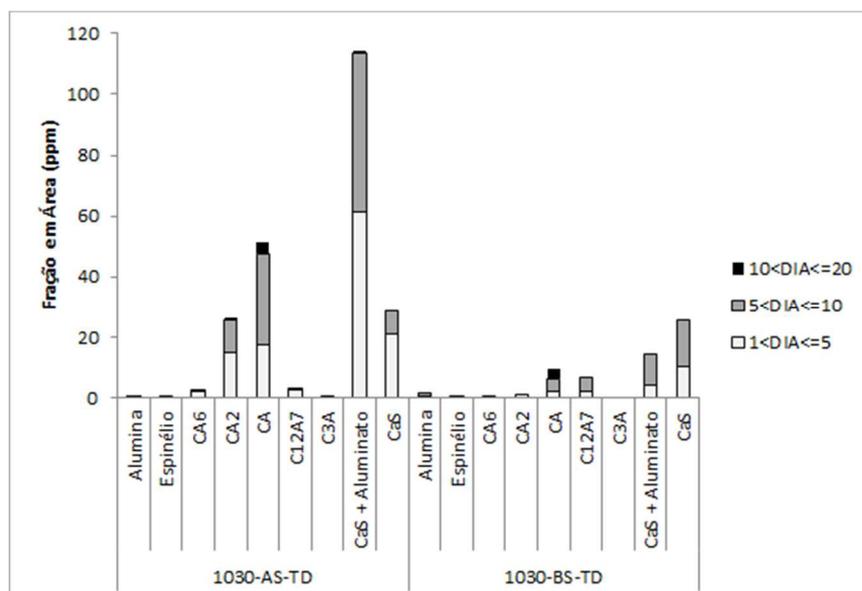


Figura 5-27: Fração em área das amostras TD das corridas 1030-AS e 1030-BS.

5.2.3 Janelas de Lingotabilidade

As janelas de lingotabilidade foram simuladas para as corridas 1030-AS e 1030-BS, utilizando-se a composição química, temperatura e O_t das amostras TD, que representam a composição química final das corridas (tabela V.2).

A figura 5.28 (a) mostra a janela calculada para a amostra 1030-AS-TD, onde se observa que para se obter inclusões 100% líquidas, o Ca deve estar entre 17,5 e 21,5ppm. O teor de Ca da amostra é de 14ppm e as fases em equilíbrio com este teor de Ca são CA2 e CA, que está, em parte, de acordo com as frações de área obtidas na amostra 1030-AS-TD (figura 5.27). Contudo, a janela calculada não previu a formação de CaS juntamente com os aluminatos de cálcio, conforme ocorreu. Acredita-se que o teor de S mais elevado propiciou a formação de CaS, uma vez que a reação do Ca com as inclusões de alumina é limitada pela difusão de Ca na inclusão sólida. A formação da carapaça sólida de CaS impede a difusão de Ca e Q para o interior da inclusão, limitando a formação de aluminatos líquidos (YE, JONSSON E LUND, 1996).

Na figura 5.28 (b) tem-se a janela calculada para a amostra 1030-BS-TD e o campo líquido situa-se de 11,5 a 17,5ppm de Ca. O resultado de Ca nessa amostra foi de 16ppm. Uma predominância das fases CaS e CaS+Aluminato foi observada na figura 5,27, indicando que uma adição de Ca próximo do limite máximo da janela já é suficiente para permitir a presença de CaS.

As inclusões em ambas as janelas obtidas se iniciam a partir da Al_2O_3 (A), passando pelas fases CA6, CA2 e CA à medida que é aumentada a quantidade de Ca, até o atingimento do campo de inclusões líquidas à temperatura utilizada no modelo. Aumentando-se ainda mais a quantidade de Ca, ocorre a precipitação de CaS.

A amostra TD da corrida 1030-BS apresentou uma temperatura mais alta, O_t e Al mais baixos, em comparação à corrida 1030-AS. Todos esses fatores contribuem para o início de formação de inclusões líquidas com uma menor quantidade de Ca, que é um fato observado nas janelas apresentadas. O S mais alto da corrida 1030-AS favoreceu a menor amplitude da janela de Ca para esta corrida, sendo de 4ppm de Ca contra os 6ppm apresentados pela janela da corrida 1030-BS.

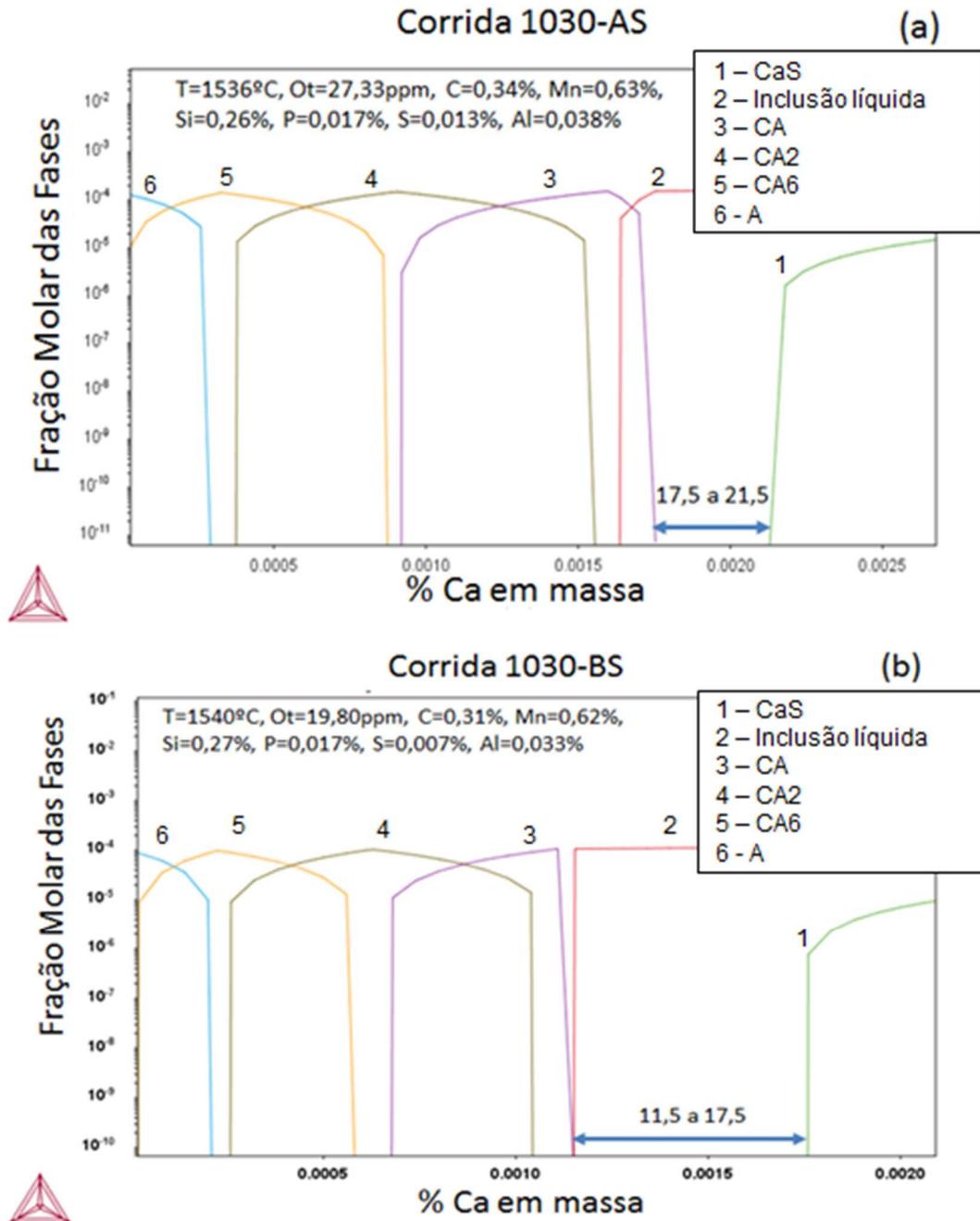


Figura 5-28: Janelas de lingotabilidade para as amostras 1030-AS-TD e 1030-BS-TD.

5.3 Aços SAE 1020

5.3.1 Análise Química e Temperatura

A tabela V.3 fornece a composição química das amostras do distribuidor para as corridas 1020-A e 1020-B. Em ambas a composição objetivada foi atendida.

Tabela V-3: Composição química obtida nas amostras de distribuidor para as corridas 1020-A e 1020-B.

Corrida	Composição Química (%)						
	C	Mn	Si	P	S	Al	Ca
1020-A	0,20	0,40	0,069	0,013	0,006	0,042	0,0035
1020-B	0,19	0,40	0,061	0,010	0,006	0,041	0,0030

A figura 5.29 apresenta os teores de S das corridas 1020-A e 1020-B. Foi utilizada a prática padrão em ambas e os teores de S permaneceram abaixo do teor máximo de 0,008%.

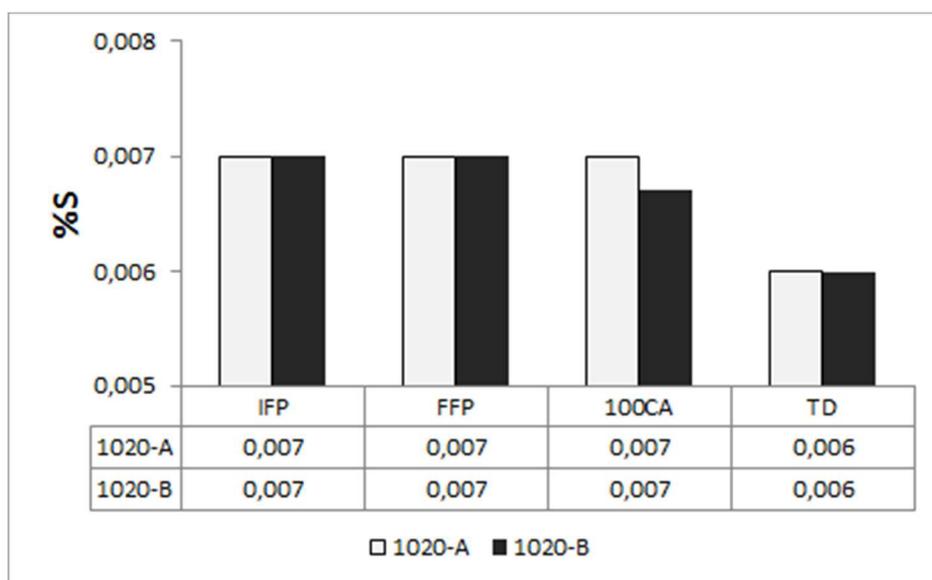


Figura 5-29: Teores de S para as corridas 1020-A e 1020-B.

A figura 5.30 mostra os teores de Al das corridas 1020-A e 1020-B e todos os valores ficaram acima de 0,035%, conforme estipulado pela prática operacional. A adição de Al ocorreu conforme a padrão operacional. Na corrida 1020-A houve uma adição de 2,10kg de Al / t de aço antes da amostragem IFP. Houve uma adição de 2,31kg de Al / t de aço na corrida 1020-B, sendo 2,18kg/t adicionados antes da amostragem IFP e 0,13kg/t adicionados antes da amostragem FFP.

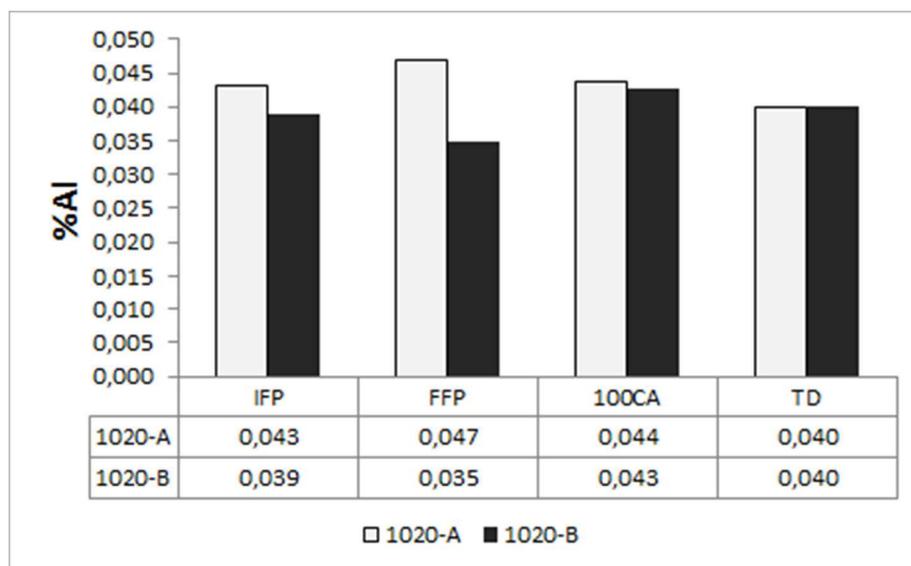


Figura 5-30: Teores de Al para as corridas 1020-A e 1020-B.

A figura 5.31 traz as análises de Ca das corridas 1020-A e 1020-B. As amostras 100CA apresentam os maiores teores de Ca e uma queda do teor na amostra TD é notória. A adição de Ca foi de 0,24kg / t aço para ambas as corridas.

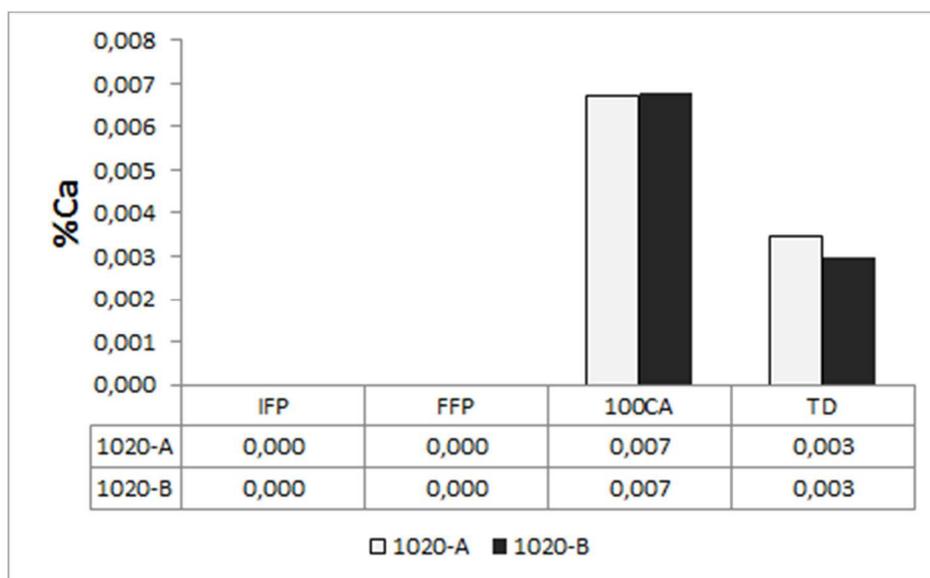


Figura 5-31: Teores de Ca para as corridas 1020-A e 1020-B.

A figura 5.32 apresenta os teores de Ot das corridas 1020-A e 1020-B e dentre os aços testados, os SAE 1020 apresentaram os maiores teores de Ot. O C e Si mais baixos, e conseqüentemente uma temperatura de processamento mais alta nesses aços

permitem uma reoxidação de maior alcance do Al, favorecendo os níveis mais elevados de Ot. Considerando a faixa de desvio-padrão, não há diferenças significativas de Ot entre as corridas 1020-A e 1020-B.

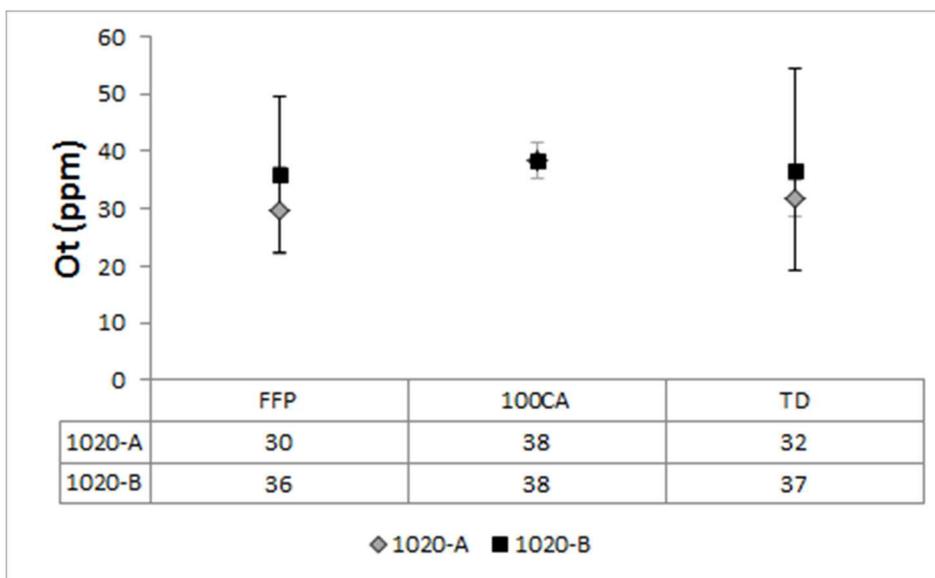


Figura 5-32: Teores de Ot para as corridas 1020-A e 1020-B.

As temperaturas medidas ao longo do processo são mostradas na figura 5.33. Durante o lingotamento houve queda de 27 e 36°C em relação ao fim da injeção de CaSi nas corridas 1020-A e 1020-B, respectivamente.

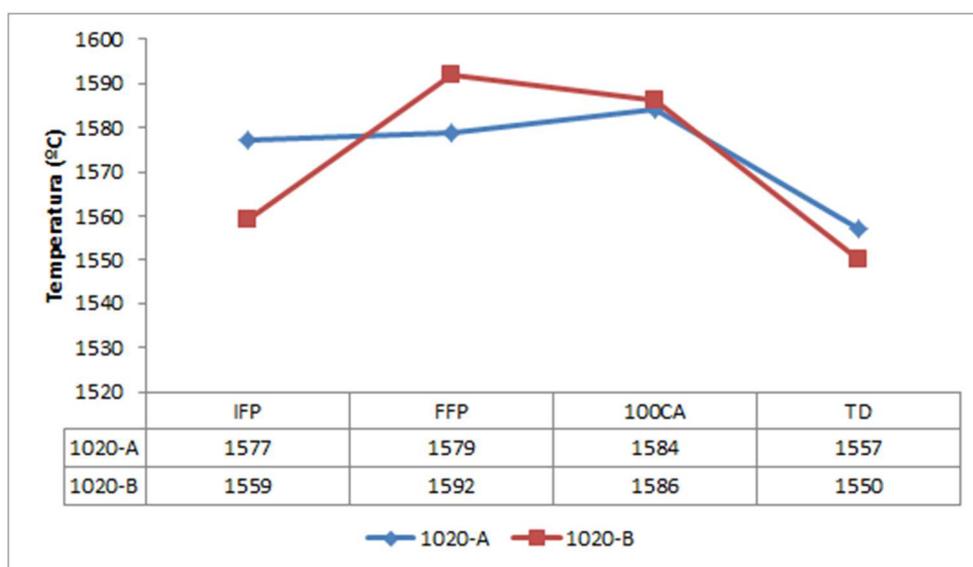


Figura 5-33: Temperaturas durante o processamento das corridas 1020-A e 1020-B.

5.3.2 Análise de Microinclusões via MEV/EDS

As figuras 5.34, 5.36, 5.38 e 5.40 representam as inclusões das amostras IFP, FFP, 100CA e TD, respectivamente. As inclusões são dispostas nos diagramas ternários combinados de Al_2O_3 -CaO-MgO (ACM) e Al_2O_3 -CaO-S (ACS). Cada figura possui ternários (a) e (b), para as corridas 1020-A e 1020-B, respectivamente.

As figuras 5.35, 5.37, 5.39 e 5.41 representam a fração em área (ppm) ocupada pelas inclusões das amostras IFP, FFP, 100CA e TD, respectivamente.

Observa-se que na figura 5.34 (a) e (b) as inclusões são ricas em Al_2O_3 e possuem, no máximo, 15% de MgO para a maioria das inclusões. Tais inclusões são típicas antes do tratamento com Ca.

A figura 5.35 mostra que a fase predominante nas inclusões para ambas as amostras é a alumina, com uma maior fração em área de inclusões de 1 a $5\mu\text{m}$.

Na figura 5.36 as inclusões continuam ricas em Al_2O_3 . A figura 5.36 (b) apresenta algumas inclusões ricas em CaO, mas estão em pequeno número e não afetam a predominância da alumina, conforme pode ser visto na fração de área da figura 5.37.

Os ternários para as amostras 100CA das corridas 1020-A e 1020-B são apresentados na figura 5.38. Após a adição de CaSi, as inclusões se enriqueceram em CaO e atingiram o campo de inclusões líquidas a 1600°C . No ternário ACS, a composição das inclusões forma uma diagonal, já comentada para os outros aços, entre a fase de aluminato predominante, no eixo AC, e a composição estequiométrica de CaS, no eixo CS. As frações em área mostradas na figura 5.39 mostram presença de todas as fases de inclusões consideradas, com a fração de CaS figurando entre as maiores.

Considerando os ternários da figura 5.40 das amostras TD das corridas 1020-A e 1020-B, não se observa diferenças significativas em comparação aos ternários das amostras 100CA. As inclusões continuam formando uma diagonal entre aluminatos no campo líquido a 1600°C e a composição de CaS, no ternário ACS. Contudo, na figura 5.41 se observa que as frações em área aumentaram consideravelmente, como ocorreu em todas as amostras TD das corridas anteriores. Predomina a fração de CaS e CaS+Aluminato, com maioria de inclusões entre 1 e $5\mu\text{m}$.

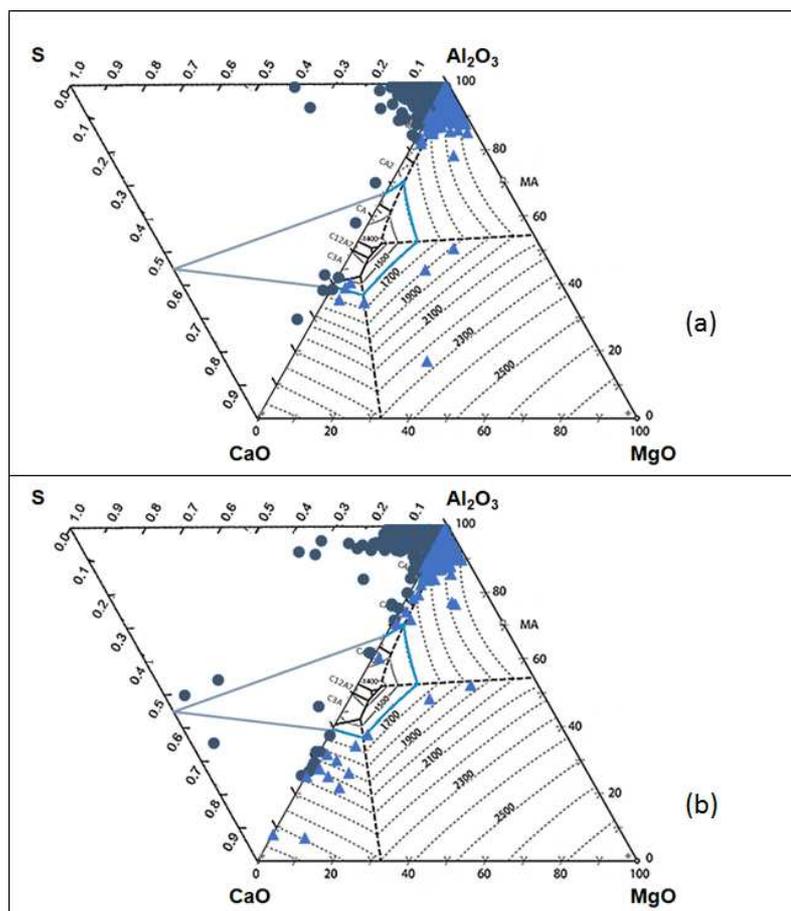


Figura 5-34: Ternários ACM e ACS das amostras IFP das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).

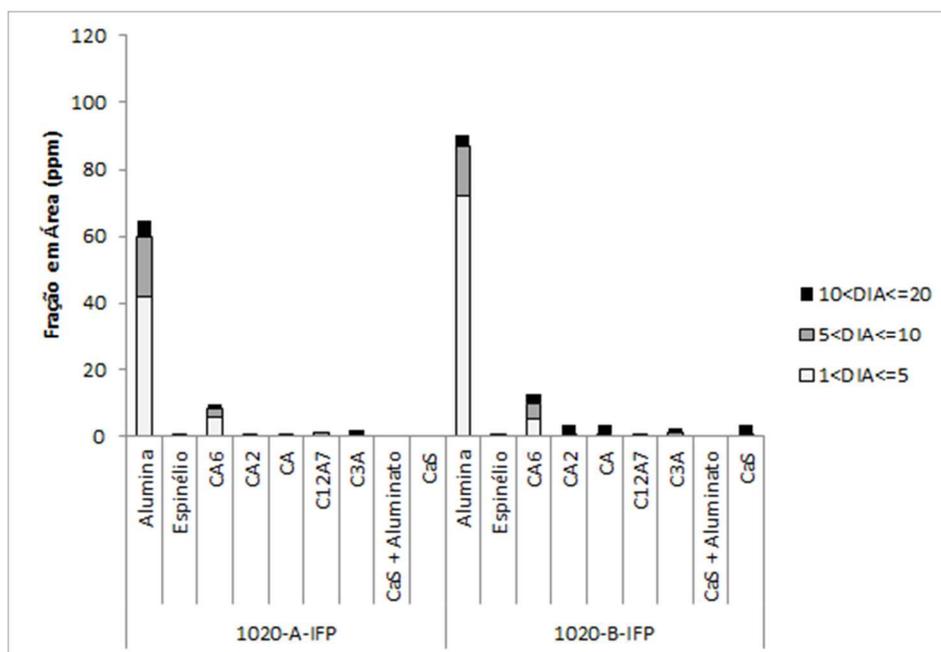


Figura 5-35: Fração em área das amostras IFP das corridas 1020-A e 1020-B.

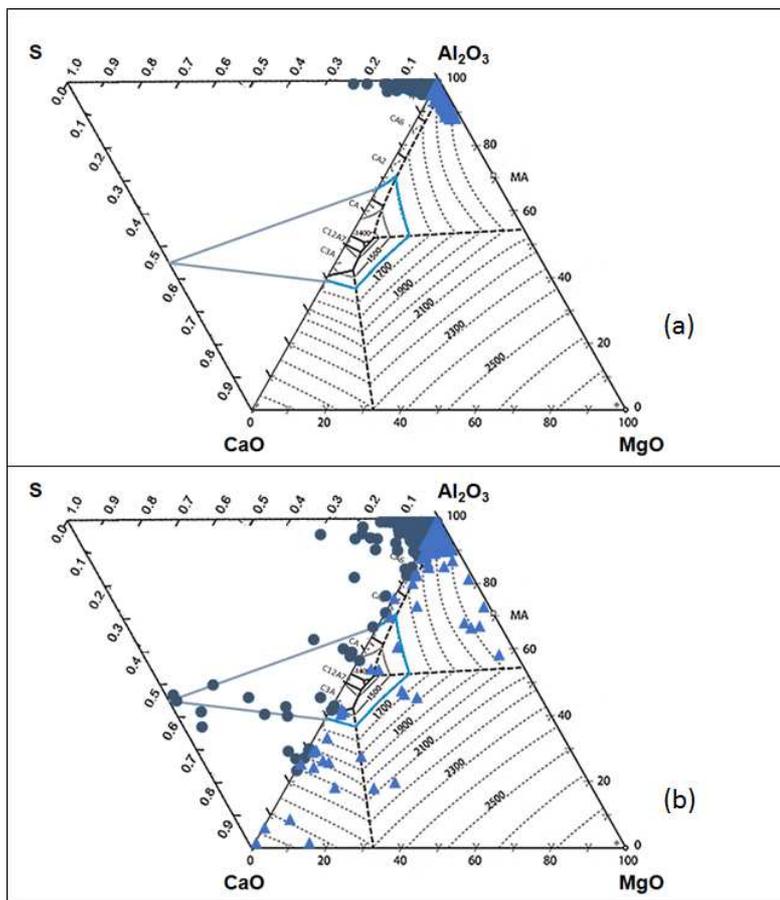


Figura 5-36: Ternários ACM e ACS das amostras FFP das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).

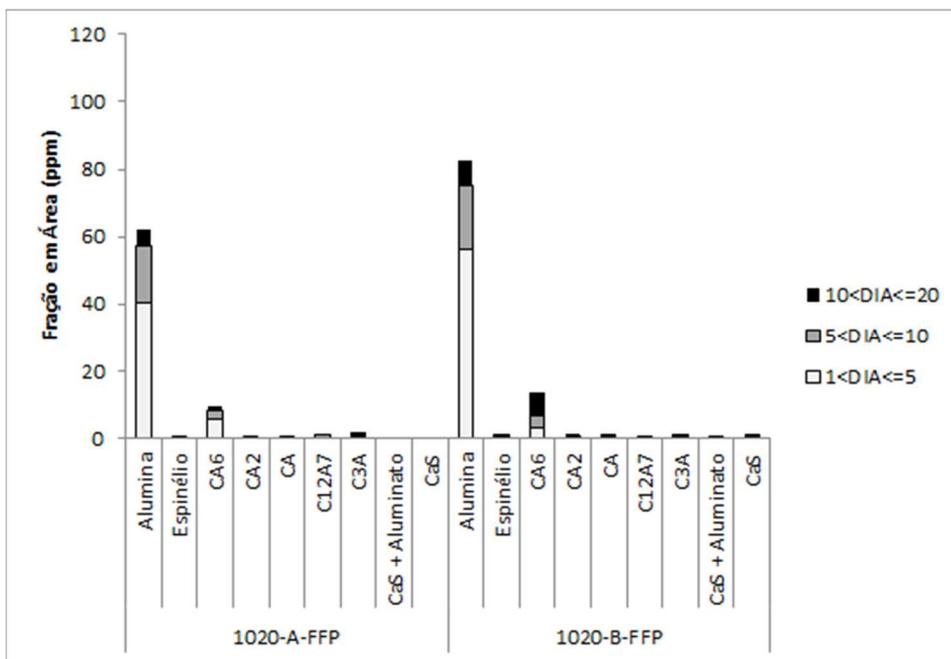


Figura 5-37: Fração em área das amostras FFP das corridas 1020-A e 1020-B.

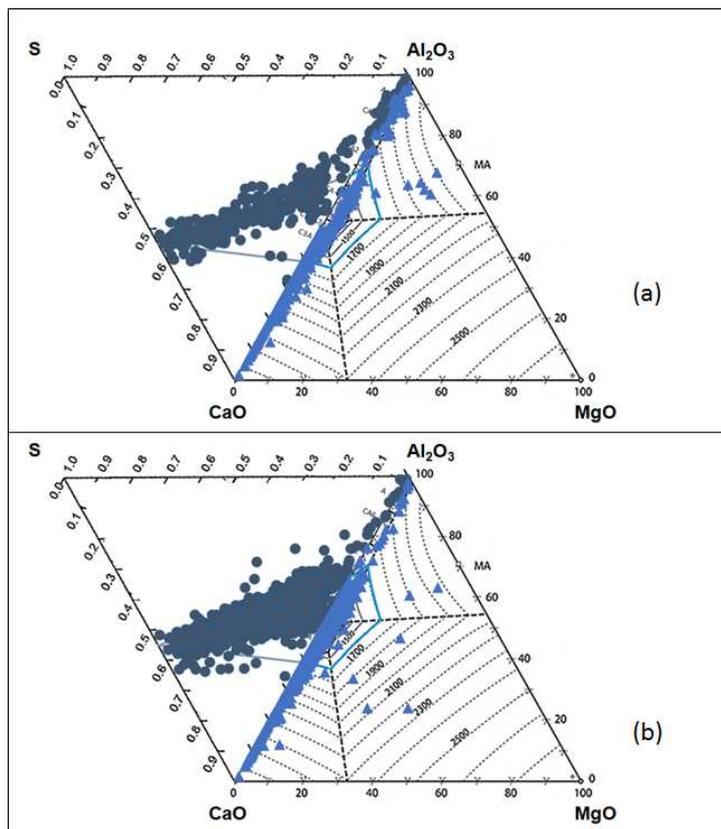


Figura 5-38: Ternários ACM e ACS das amostras 100CA das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).

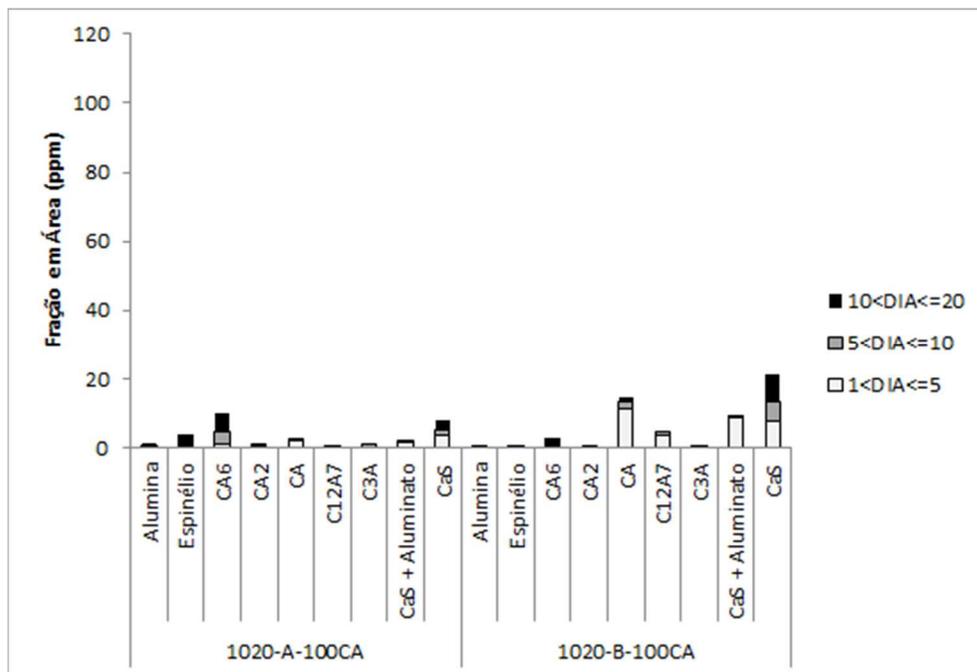


Figura 5-39: Fração em área das amostras 100CA das corridas 1020-A e 1020-B.

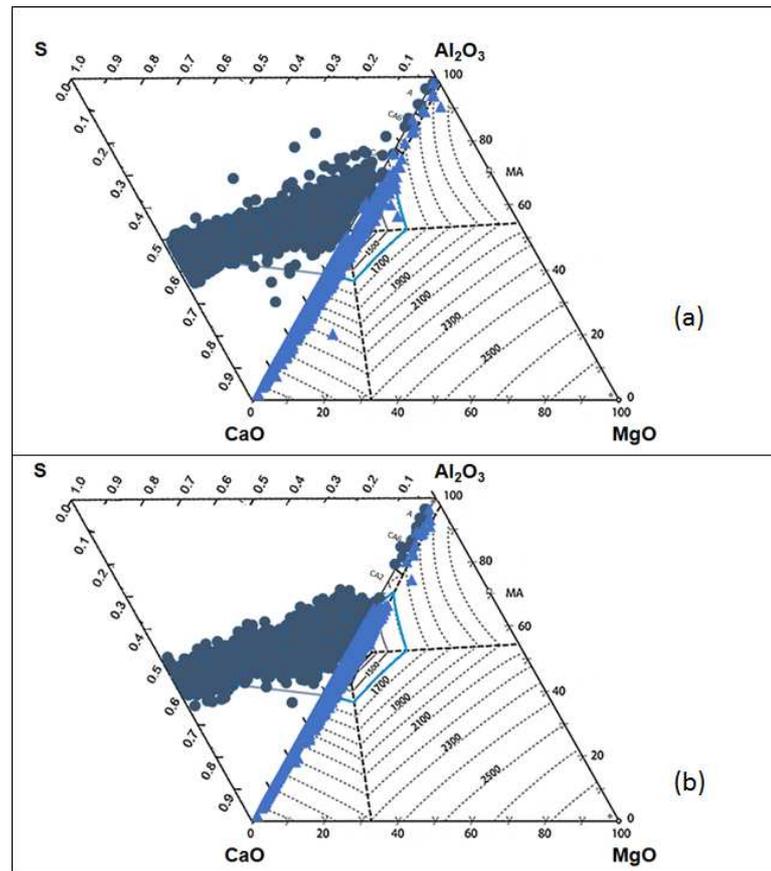


Figura 5-40: Ternários ACM e ACS das amostras TD das corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).

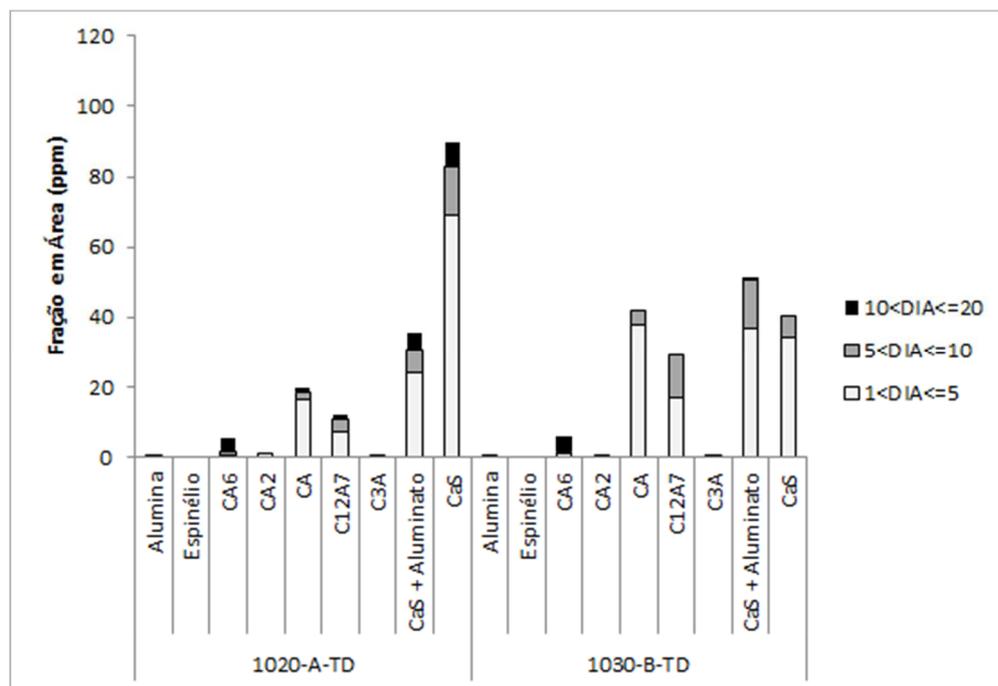


Figura 5-41: Fração em área das amostras TD das corridas 1020-A e 1020-B.

5.3.3 Janelas de Lingotabilidade

Da mesma forma que foram feitas para os outros aços avaliados, as janelas de lingotabilidade foram simuladas para as corridas 1020-A e 1020-B, utilizando-se a composição química, temperatura e O_t das amostras TD, que representam a composição química final das corridas (tabela V.3).

A figura 5.42 (a) mostra a janela calculada para a amostra 1020-A-TD, onde se observa que para se obter inclusões 100% líquidas, o Ca deve estar entre 18,0 e 29,5ppm. O teor de Ca da amostra é de 35ppm. Pelo excesso de Ca, espera-se a formação de uma fração considerável de CaS. A figura 5.41 corrobora essa expectativa, sendo que o CaS é a fase de maior fração de área na amostra 1020-A-TD.

A figura 5.42 (b) apresenta a janela de lingotabilidade para a amostra 1020-B-TD, onde para se atingir 100% de inclusões líquidas, o Ca deve estar entre 21,5 a 34,5ppm. O teor de Ca na amostra 1020-B-TD foi de 30ppm, estando dentro da faixa de Ca onde há a formação de inclusões líquidas.

A presença das fases CA e C12A7 em frações maiores na corrida 1020-B em relação à 1020-A atesta o melhor acerto da quantidade de Ca nessa corrida. Adicionalmente, a fração de CaS se apresentou menor na corrida 1020-B, contribuindo também para se afirmar que o tratamento da corrida 1020-B foi mais adequado ao se objetivar o campo de inclusões líquidas.

Diferentemente das janelas calculadas para as corridas dos aços SAE 1045 e SAE 1030, as janelas das corridas 1020-A e 1020-B não apresentam a fase CA como uma fase sólida. Após a supressão da fase CA₂, com o aumento da quantidade de Ca, já se tem a formação de inclusões líquidas e tal fato é explicado pelas maiores temperaturas observadas nas amostras TD dos aços SAE 1020 em comparação com os demais aços, nas quais o *software Thermo-Calc* considera que a fase CA se encontra líquida.

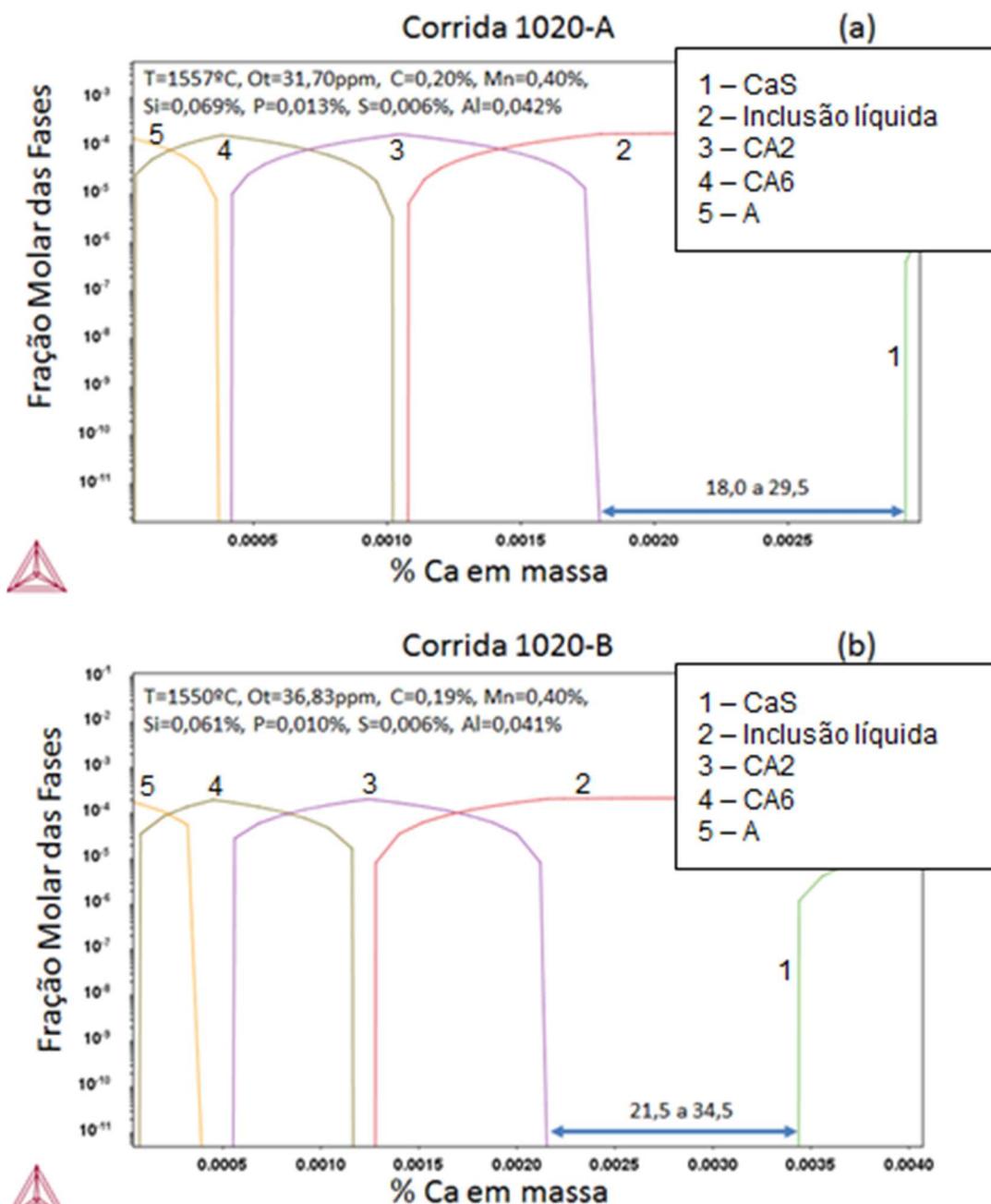


Figura 5-42: Janelas de lingotabilidade para as amostras 1020-A-TD e 1020-B-TD.

5.4 Evolução da Fração de Área das Fases Presentes nas Inclusões

As figuras 5.43, 5.44 e 5.45 mostram a evolução das frações de área para as amostras dos aços 1045, 1030 e 1020. Todas as amostras apresentaram queda na fração de óxidos (soma de A, Espinélio, CA6, CA2, CA, C12A7, C3A) à medida que o tratamento avançava, desde a amostragem IFP até a amostragem 100CA. Observa-se que há um aumento da fração de área das inclusões de sulfetos (CaS e CaS+Aluminato) nas

amostras TD em todas as corridas, em relação às amostras 100CA. Uma vez que não houve injeção adicional de CaSi ou S entre as amostras 100CA e TD, considera-se que as inclusões de sulfetos já estavam presentes no aço, mas não foram consideradas pelo seu pequeno tamanho nas amostras 100CA. Dado o tempo desde a adição de Ca até a amostragem TD, as inclusões coalesceram e puderam ser detectadas pelo MEV/EDS.

Todas as corridas apresentaram a soma das frações de CaS e CaS+Aluminato maiores que a soma das frações de óxidos nas amostras TD. Infere-se que houve um excesso na adição de CaSi nas corridas 1045-AA, 1045-BA, 1030-BA, 1020-A e 1020-B, pois a fase líquida C12A7 foi formada e o excesso de Ca reagiu com o S para formar CaS.

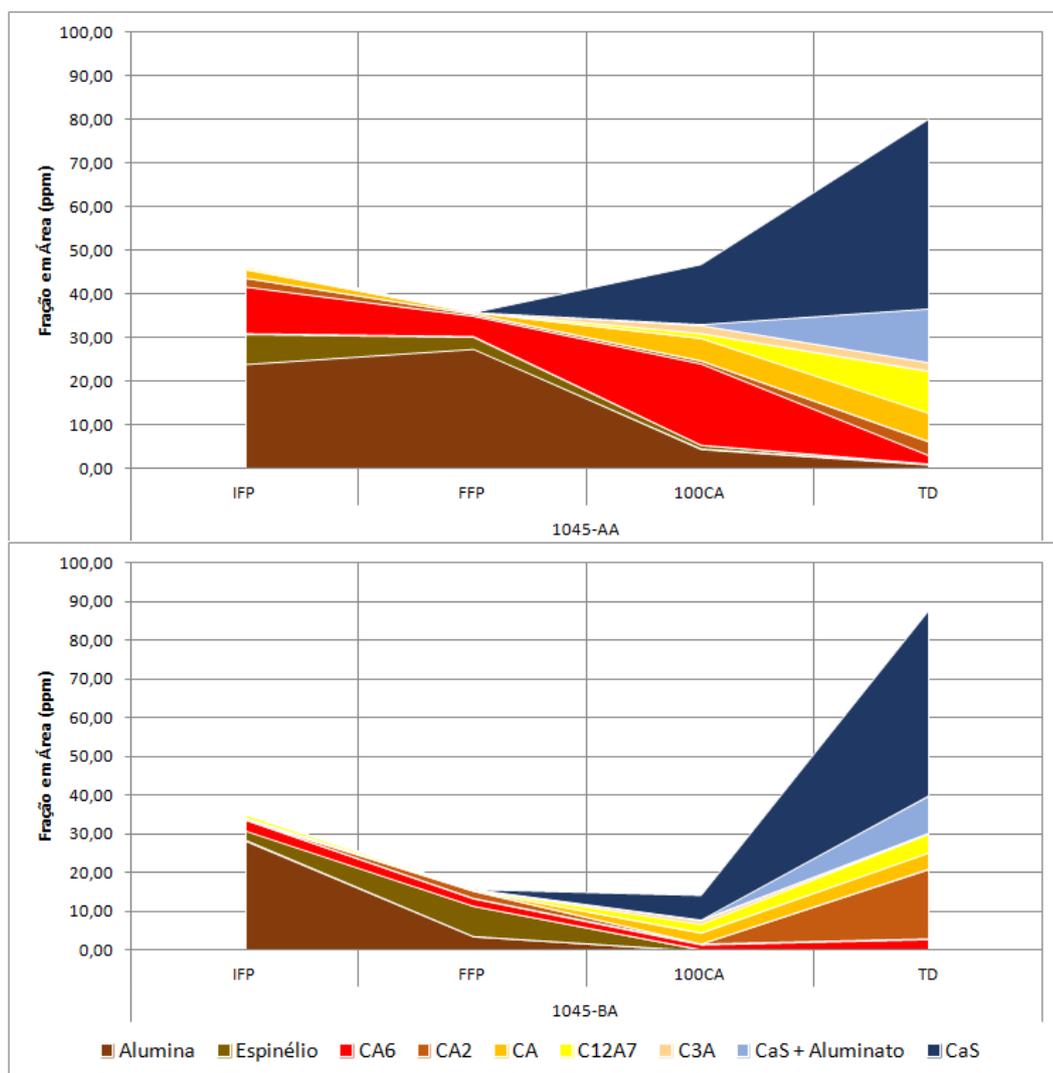


Figura 5-43: Fração de área das inclusões das corridas 1045-AA e 1045-BA. Na corrida 1030-AS as fases CA2 e CA superam em muito a fração de C12A7, portanto somente nesta corrida o Ca adicionado não foi capaz de criar aluminatos líquidos. O S mais elevado nesta corrida deve ter inibido a reação de transformação dos óxidos pela

formação de CaS precocemente à formação de aluminatos líquidos. Apesar de haver uma janela de inclusões líquidas, questões cinéticas possivelmente não permitiram o atingimento do equilíbrio em situações de S elevado (TSHILOMBO, 2010). Acredita-se que uma adição maior de Ca não formaria inclusões líquidas, mas sim uma quantidade ainda maior de CaS e CaS+Aluminato, culminando em *clogging* severo por CaS, conforme já observado algumas vezes na planta industrial onde o trabalho foi conduzido.

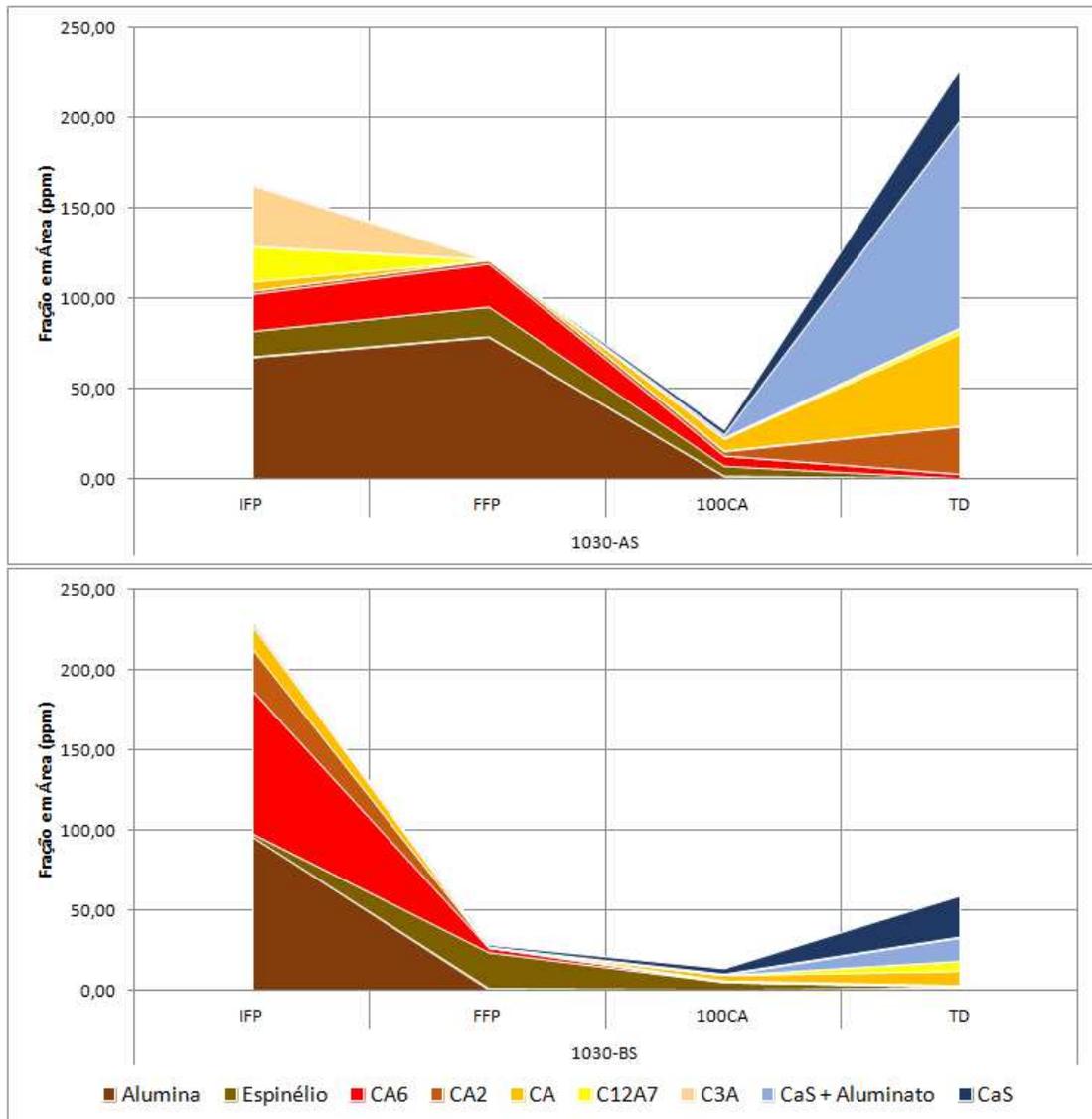


Figura 5-44: Fração de área das inclusões das corridas 1030-AS e 1030-BS.

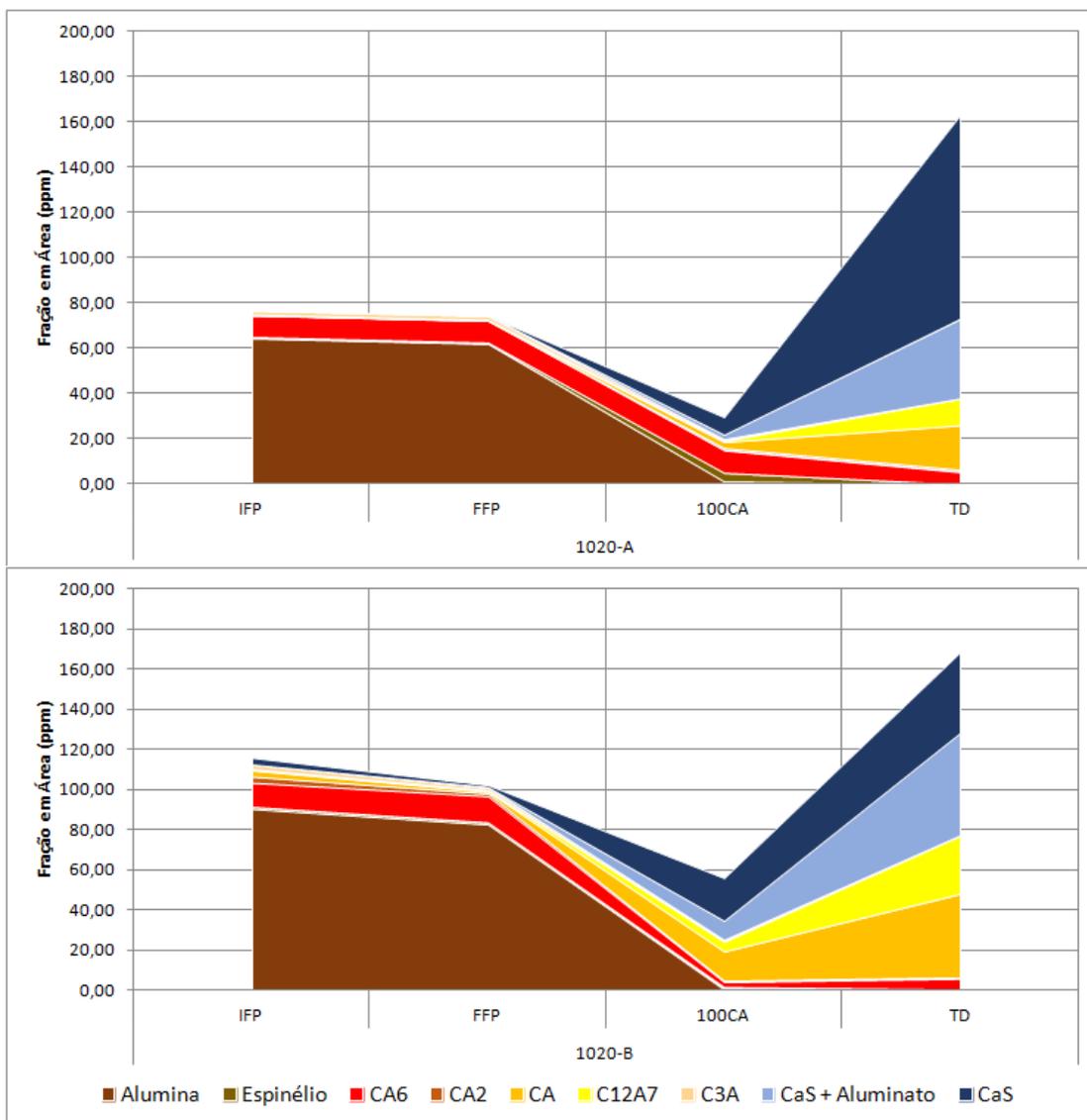


Figura 5-45: Fração de área das inclusões das corridas 1020-A e 1020-B.

A figura 5.46 mostra a correlação entre a fração em área de óxidos e o Ot. Foram consideradas as amostras FFP, 100CA e TD, de todas as corridas. Percebe-se uma correlação moderada entre estas duas variáveis. Conclui-se que, utilizando técnicas de medição de Ot durante o processamento das corridas, pode-se inferir sobre a fração de óxidos nas amostras para um eventual cálculo da quantidade de CaSi a se adicionar. Percebe-se também que quanto maior a fração de óxidos maior é o desvio-padrão da análise de Ot.

É importante se conhecer a área de óxidos antes da adição de Ca para que não a faça em excesso. A figura 5.47 mostra a relação entre a fração de óxidos nas inclusões e o teor de Al nas amostras FFP, que fornecem um cenário da distribuição das inclusões antes da adição do fio de CaSi. Observa-se uma correlação moderada entre as duas variáveis. O elevado teor de Al durante o processamento de uma corrida no Forno-Panela pode suscitar a reoxidação e formação de novos compostos ricos em alumina, aumentando a quantidade de óxidos. Portanto, manter o teor de Al abaixo de 0,035% ao longo do processamento das corridas comprova-se eficiente para se reduzir a quantidade de óxidos presentes no aço e conseqüentemente a quantidade de Ca adicionada.

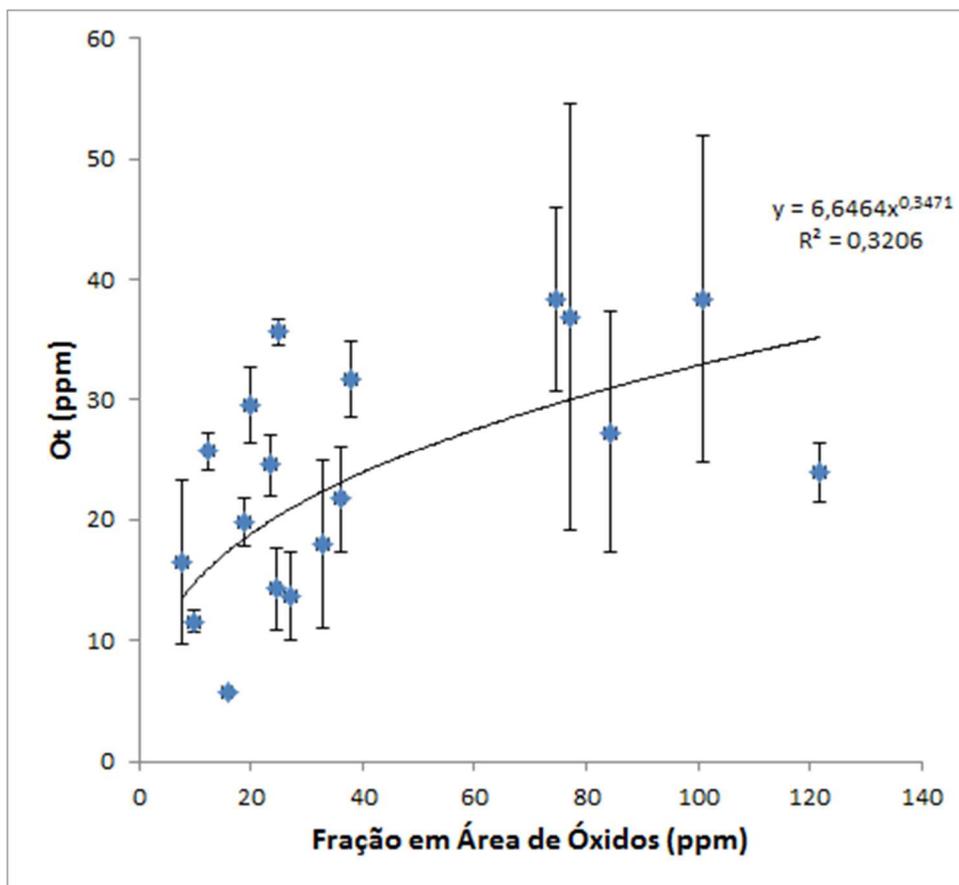


Figura 5-46: Relação entre os valores de Ot e a fração de óxidos para as amostras FFP, 100CA e TD dos aços 1045, 1030 e 1020.

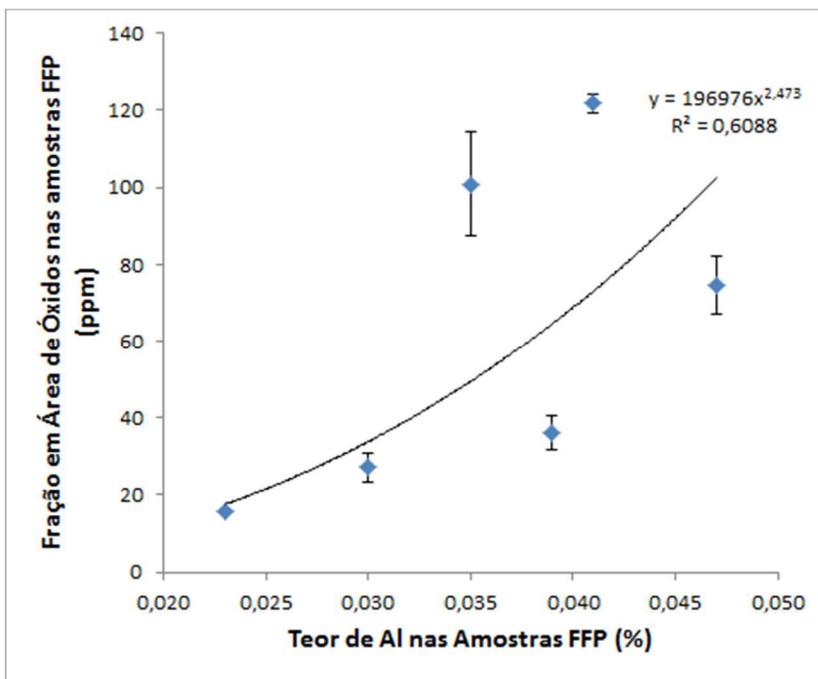


Figura 5-47: Relação entre Al e fração de área de óxidos nas amostras FFP de todas as corridas testadas.

A figura 5.48 apresenta a evolução de área de espinélios nas inclusões de todas as amostras analisadas. A amostra TD apresenta os mais baixos valores de fração de espinélios, estando de acordo com YANG et al (2011), que cita o decréscimo de inclusões de espinélio após a adição de Ca.

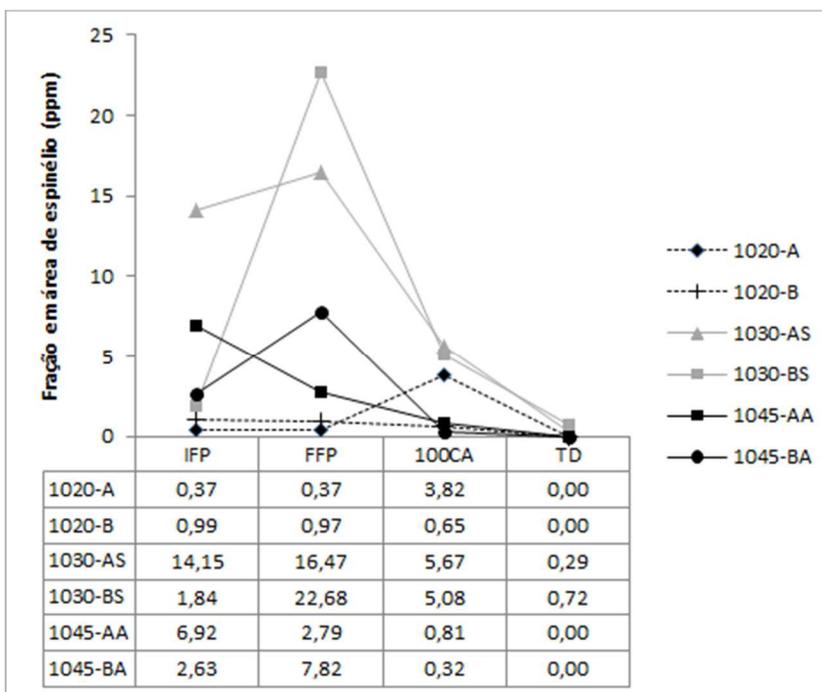


Figura 5-48: Fração de área de espinélios para todas as amostras analisadas.

5.6 Avaliação da Relação Ca/Al dos Aluminatos nas Amostras de Distribuidor

Os aluminatos de cálcio CA6, CA2, CA, C12A7 e C3A podem ser expressos pela relação Ca/Al de suas composições estequiométricas. A tabela V.4 fornece tal relação para os aluminatos de cálcio considerados neste estudo. Para a alumina, esta relação é zero, uma vez que não possui Ca em sua composição estequiométrica.

Para se avaliar a distribuição de frequência das relações Ca/Al das inclusões avaliadas, foi proposta uma equação, na qual se desconta o Ca que está unido ao S, formando CaS: $Ca_{Al} = Ca_t - Ca_{CaS}$; onde: Ca_{Al} = teor de Ca presente nos aluminatos; Ca_t = teor de Ca total das inclusões e; Ca_{CaS} = teor de Ca que forma CaS. Portanto, a relação ficou como Ca_{Al} / Al .

Tabela V-4: Relação Ca/Al em peso, para os aluminatos de cálcio.

Composto	A	CA6	CA2	CA	C12A7	C3A
Relação Ca/Al, em peso	0,00	0,12	0,37	0,74	1,27	2,22

Nas figuras 5.49 a 5.51, para cada amostra de distribuidor (TD) dos três aços estudados, foi avaliada a distribuição da relação Ca_{Al}/Al na forma de histograma, para cada fase mostrada na tabela 13. As classes de frequência estão distribuídas conforme a tabela V.5.

Tabela V-5: Faixas de valores para as classes de frequência da relação Ca_{Al}/Al .

Classe	Valor
A-CA6	$x \leq 0,12$
CA6-CA2	$0,12 > x \leq 0,37$
CA2-CA	$0,37 < x \leq 0,74$
CA-C12A7	$0,74 < x \leq 1,27$
C12A7-C3A	$1,27 < x \leq 2,22$
C3A	$2,22 < x \leq 2,50$

Nas figuras 5.49 (a), 5.49 (b), 5.51 (a) e 5.51 (b), observa-se que a maior frequência da relação Ca/Al está situada na faixa de equilíbrio entre CA2 e CA, ambas sólidas à temperatura de lingotamento. Contudo a faixa de frequência de equilíbrio CA-C12A7 possui presença expressiva e sugere que boa parte das inclusões dessas amostras são líquidas no lingotamento.

A figura 5.50 (a) apresenta a distribuição de frequência para a amostra 1030-AS-TD, onde a faixa de maior frequência é a CA6-CA2, ambas as fases sólidas durante o lingotamento. A faixa CA-C12A7 é a de menor frequência relativa dentre todas as amostras TD avaliadas. Já a figura 5.50 (b) apresenta a maior concentração na faixa CA-C12A7, garantindo uma boa porção de inclusões líquidas durante o lingotamento.

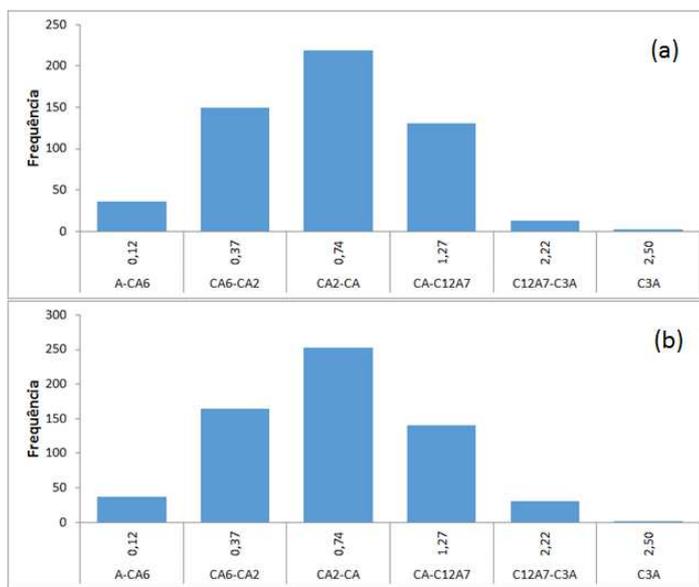


Figura 5-49: Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas 1045-AA (a) e 1045-BA (b).

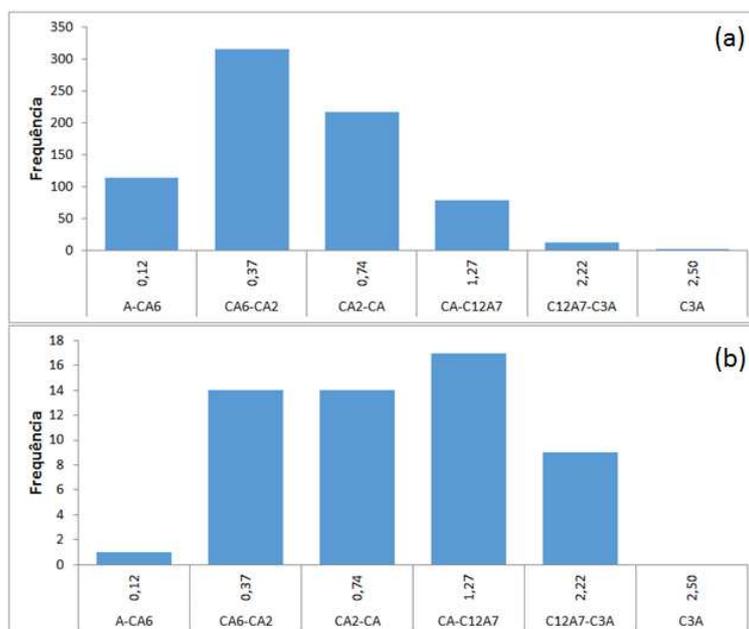


Figura 5-50: Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas 1030-AS (a) e 1030-BS (b).

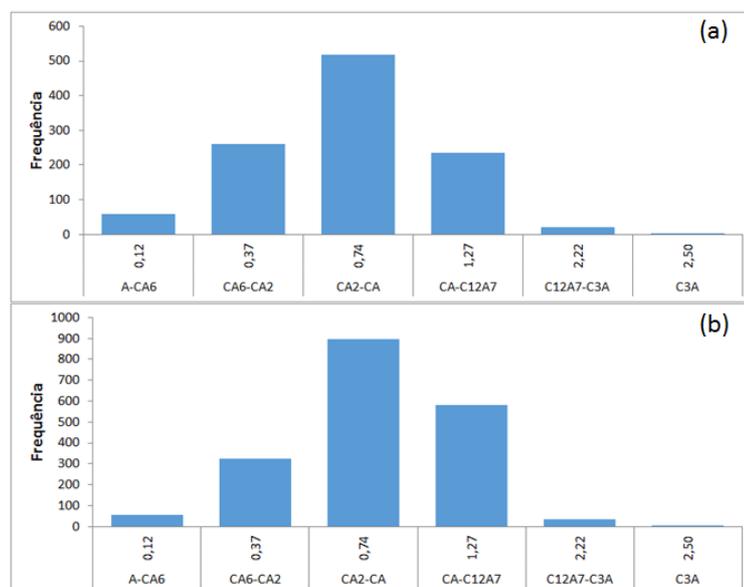


Figura 5-51: Distribuição de frequência da relação Ca/Al para as corridas 1020-A (a) e 1020-B (b).

5.7 Lingotabilidade

A lingotabilidade foi avaliada para as seis corridas estudadas, conforme o método de se tomar a posição do tampão do distribuidor, em mm, no início e fim da corrida e se dividir pelo tempo decorrido entre as duas medições, em h, fornecendo uma taxa de variação da posição do tampão. A taxa média entre os veios operantes no momento de produção da corrida é considerada então como a medida da lingotabilidade da corrida, em mm/h, conforme BERLINI FILHO *et al* (2016).

A figura 5.52 fornece a medida da lingotabilidade para as corridas analisadas. A lingotabilidade é considerada ideal quando está abaixo de 2,00mm/h. Valores muito negativos contribuem para problemas operacionais, mas não serão tratados como uma anomalia neste estudo. A corrida 1030-AS apresentou a pior lingotabilidade dentre as seis corridas, atingindo 4,19mm/h de acréscimo na posição do tampão.

As amostras de menor e maior taxa de variação do tampão em mm/h, 1020-B-TD e 1030-AS-TD respectivamente, são apresentadas na figura 5.53. A amostra 1030-AS-TD, figura 5.53 (a), apresenta as inclusões deslocadas para o sentido da Al_2O_3 e está de acordo com o proposto por STORY *et al* (2004), que indica a tendência de *clogging* nesta região.

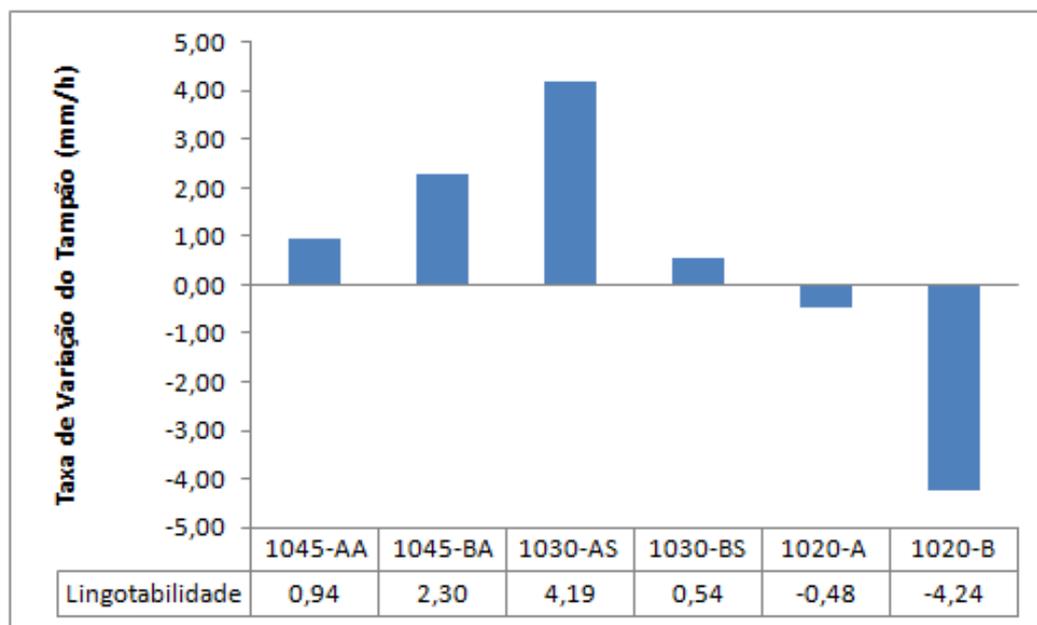


Figura 5-52: Taxa de variação do tampão, em mm/h, para as corridas estudadas.

A amostra 1020-B-TD, figura 5.53 (b), apresentou comportamento de leve desgaste de refratário durante o lingotamento. STORY *et al* (2004) classificam a região ocupada pelas inclusões dessa amostra como “*lingotamento estável*”. Não obstante, pode se afirmar que a tendência ao *clogging* se ajusta bem entre os resultados dos pesquisadores citados e o presente trabalho.

Uma correlação entre a lingotabilidade e as fases presentes nas inclusões é proposta na figura 5.54. A taxa de variação do tampão foi comparada à relação em área entre CaS e C12A7, nas amostras de distribuidor. Portanto, observa-se uma forte relação da lingotabilidade com a razão entre as áreas de CaS (sólido) e C12A7 (líquido). Em outros termos, a lingotabilidade depende da fração de inclusões líquidas presentes no banho e a taxa de variação do tampão é menor quanto maior for a fração de fase líquida nas inclusões. A pior lingotabilidade da corrida 1030-AS é atribuída ao seu teor de S mais elevado, culminando na menor fração de C12A7, de acordo com o mecanismo de modificação das inclusões de alumina por Ca proposto por YE, JONSSON E LUND (1996).

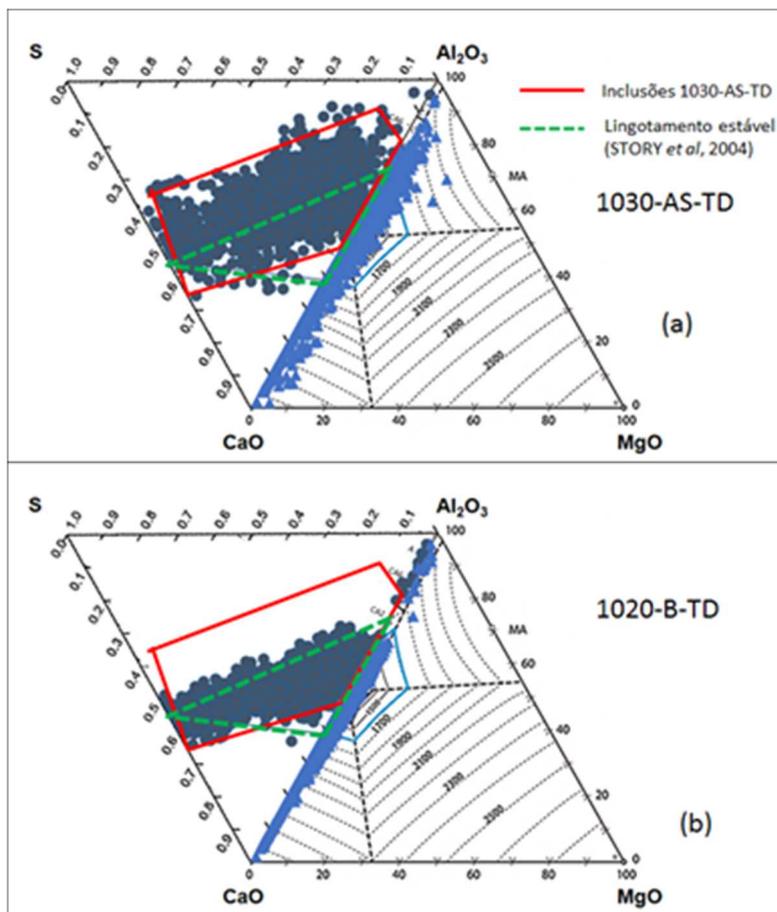


Figura 5-53: Comparação das inclusões das amostras 1030-AS-TD (a) e 1020-B-TD (b), que apresentaram a maior e menor taxa de variação do tampão, respectivamente.

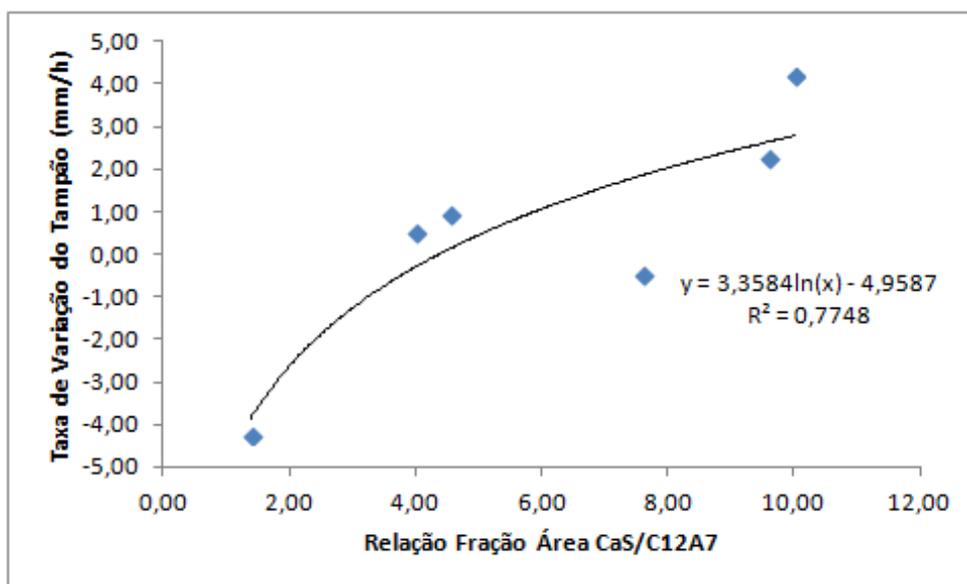


Figura 5-54: Influência da relação Sulfetos/C12A7 na lingotabilidade das corridas estudadas.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o objetivo proposto foi de se caracterizar as inclusões de aços SAE 1020, SAE 1030 e SAE 1045 desoxidados por Al para avaliação dos efeitos do tratamento com Ca.

A metodologia adotada permitiu concluir que o perfil inclusionário das corridas avaliadas é composto predominantemente de Al_2O_3 , previamente à adição de Ca, podendo conter um teor de MgO de até 30% nessas inclusões. Após a adição de Ca (amostragem 100CA), ocorre a modificação da Al_2O_3 em aluminatos de cálcio de menor temperatura de fusão e uma formação de CaS também é observada. O teor de MgO das inclusões decresce após a adição de Ca, estando de acordo com o apresentado na literatura. Nas amostras coletadas durante o lingotamento (amostras TD), percebeu-se um aumento da fração de área de CaS e CaS+Aluminato em relação às amostras 100CA, em todas as corridas. Infere-se que as inclusões não foram detectadas nas amostras 100CA por estarem abaixo de $1\mu m$ logo após a reação com o Ca. Após o coalescimento, puderam ser detectadas nas amostras TD.

Uma variação no teor de Al das corridas dos aços 1045 foi objetivada e posteriormente correlacionada com a fração de óxidos das inclusões. A corrida 1045-BA, com um teor de Al menor do que a corrida 1045-AA, apresentou frações de óxidos menores previamente à adição de Ca. Uma fração de CaS na amostra TD para as duas corridas do aço 1045 indica um excesso de Ca adicionado, em concordância com os teores de Ca na análise TD próximo do limite máximo ou acima da faixa proposta pelas janelas de lingotabilidade.

Uma variação de S foi conduzida nas corridas dos aços 1030. A corrida 1030-AS, com um maior teor de S, não apresentou uma modificação completa da alumina em aluminatos líquidos. Os aluminatos formados foram CA_2 e CA e uma fração de área inesperada de CaS, de acordo com a previsão da janela de lingotabilidade, foi observada. A corrida 1030-BS apresentou aluminatos líquidos e uma fração considerável de CaS na amostra TD.

As duas corridas dos aços 1020 foram produzidas conforme a prática padrão e esta pôde ser avaliada em relação à quantidade de Ca adicionada. A corrida 1020-A extrapolou a quantidade de Ca sugerida pela janela de lingotabilidade e houve uma formação pronunciada de CaS. Contudo, na corrida 1020-B, o teor de Ca da amostra

TD está dentro da faixa encontrada na janela de lingotabilidade e a fração de CaS se apresentou menor em relação à corrida 1020-A.

Percebeu-se de uma maneira geral a modificação satisfatória da alumina em CA-C12A7, porém com quantidades expressivas de CaS formado nas corridas 1045-AA, 1045-BA, 1030-BS, 1020-A e 1020-B, indicando que a prática atual de Ca está superestimada para estas corridas. Para a corrida 1030-AS, acredita-se que o teor de S mais alto promoveu uma formação elevada de CaS sólido na superfície da inclusão, limitando a difusão do Ca e impedindo a modificação da alumina em aluminatos líquidos.

A lingotabilidade foi medida pela variação das posições dos tampões. A corrida 1030-AS apresentou a pior lingotabilidade dentre as corridas avaliadas. A lingotabilidade foi correlacionada com a razão entre a área de CaS pela área de C12A7, concluindo-se que quanto menor a relação, melhor é a lingotabilidade. Assim, acredita-se que a formação de 100% de inclusões líquidas não é imprescindível para se obter uma boa lingotabilidade, contudo quanto maior sua fração no universo inclusionário, melhor será a lingotabilidade.

A ferramenta termodinâmica *Thermo-Calc* foi avaliada para se obter uma previsão da formação de inclusões nos aços através do cálculo das janelas de inclusões líquidas. Apresentaram boa correlação com os tipos de inclusões obtidos, exceto para a corrida 1030-AS, onde não se previu a formação de CaS para as condições da amostra 1030-AS-TD.

Conclui-se que o teor de Al mais baixo auxilia na redução da fração de óxidos antes da adição de Ca, sendo uma via para a economia de tal insumo. Menores teores de O_t demandam menores quantidades de Ca para a modificação das inclusões.

Não foi detectada a presença significativa de espinélio nas inclusões nas amostras TD, uma vez que o teor de MgO das inclusões sofreu um decréscimo após a adição de Ca em todas as amostras. O MgO abaixo de 10% não promove a precipitação de espinélio e contribui para o aumento do campo de inclusões líquidas, sendo assim benéfico nos teores encontrados.

A obtenção do perfil inclusionário mostrou-se importante para avaliação da prática de adição de Ca no âmbito industrial, concernente à sua falta ou excesso a fim de promover uma correta modificação da alumina presente no aço, bem como analisar o efeito do Al e S nessa modificação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do trabalho, são sugeridos os seguintes desenvolvimentos:

- Testar a redução de Ca nos aços médio carbono com $S < 0,008\%$ a fim de reduzir o custo de produção;
- Propor a redução de Al a fim de se reduzir a fração de óxidos e consequentemente a redução da quantidade de Ca adicionada;
- Estudar a variação de rendimento de Ca e correlacioná-la com parâmetros operacionais;
- Estudar meios de se produzir aços resulfurados sem o bloqueio da difusão de Ca pelo CaS, e.g., adicionar o S após a adição de Ca.
- Avaliar a velocidade de injeção de fios mais lentas como maneira de inibir a saturação da inclusão em CaS.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BANNENBERG, N. Inclusion Modification to Prevent Nozzle Clogging. In: *Steelmaking Conference Proceedings*, Nashville, p. 457-463, 1995.
2. BERLINI FILHO, C.; COHN, J. A. C.; BAGATINI, M. C.; Influência da Composição das Inclusões no Desgaste de Tampão de Distribuidor no Lingotamento de Aços Acalmados ao Silício-Manganês. 47^o Seminário Internacional de Aciaria, 2016, Rio de Janeiro, p. 205-213.
3. BIELEFELDT, W. V.; *Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 134p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
4. BIELEFELDT, W. V.; *Tratamento de Inclusões Não Metálicas com Cálcio nos Aços SAE 1141 e SAE 8620*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. 152p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).
5. COLLA, V.; VANNUCCI, M.; FERA, S., VALENTINI, R.; Ca-treatment of Al-Killed steels: Inclusion modification and application of Artificial Neural Networks for the prediction of clogging. *5th European Oxygen Steelmaking Conference*, p.387-394, 2006.
6. DAVIES, I. G.; MORGAN, P. C.; Secondary Steelmaking Developments on Engineering Steel at Stocksbridge Works, BSC. *Ironmaking and Steelmaking*, v.12, n.4, p. 176-184, 1985.
7. DEKKERS, R.; *Non Metallic Inclusions in Liquid Steel*. Leuven: Katholieke Universiteit Leuven, 2002. 160p. (Ph. D. Thesis).
8. DEKKERS, R.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P.; Nozzle Plugging of Calcium-treated Steel. *AIST Transactions*, p. 1-8, Agosto de 2004.
9. HAMOEN, A.; TIEKINK, W.; Are Liquid Inclusions Necessary to Improve Castability? *Steelmaking Conference Proceedings*, p. 229-234, 1998.
10. HILTY, D. C.; KAY, D. A., Inclusion in Steels, Electric Furnace Steelmaking, Chapter 18, *Iron and Steel Society*, (1985), 239.
11. HOLAPPA, L.; HAMALAINEN, M.; LUIKKONEN, M.; LIND, M.; Thermodynamic Examination on Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel. *Ironmaking and Steelmaking*, v.30, n.2, p. 111-115, 2003.
12. KANG, Y., LEE. H. Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations. *ISIJ International*, v.44, n.6, p1006-1015, 2004.
13. KIESSLING, R.; *Non-metallic inclusions in steel*; 2^a ed. Londres: The Metal Society, 1978. Part II, p. 37.

14. KIRSCH-RACINE, A.; BOMONT-ARZUR, A.; CONFENTE, M.; Calcium Treatment of Medium Carbon Steel Grades for Machinability Enhancement: From the Theory to Industrial Practice. *ATS International Steelmaking Conference*, Paris, p. 591-597, 2007.
15. LARSEN, K.; FRUEHAN, R. J.; Calcium Modification of Oxide Inclusions. *Iron & Steelmaking*, p. 45-51, July 1990.
16. LIND, M.; *Mechanisms and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions in Steel by Calcium Treatment*. Helsinki: Helsinki University of Technology, 2006. 83p. (Dissertation for the Degree of Doctor of Science in Technology).
17. PIRES, J. C. S.; GARCIA, A.; Modification of Oxide Inclusions Present in Aluminum-Killed Low Carbon Steel by Addition of Calcium. *REM: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, 57(3), 183-189, 2004.
18. RACKERS, K.; THOMAS, B. G.; Clogging in Continuous Casting Nozzles. *78th Steelmaking Conference Proceedings*, Nashville, TN, v.78, p.723-734, 1995.
19. RASTOGI, R.; CRAMB, A. W.; Inclusion Formation and Agglomeration in Aluminum Killed Steels. *Steelmaking Conference Proceedings*, p. 789-829, 2001.
20. STORY, S. R.; PICCONE, T. J.; FRUEHAN, R. J., POTTER, M.; Inclusions Analysis to Predict Casting Behavior. *Iron & Steel Technology*, Sept. 2004, pp. 163-169.
21. TIEKINK, W., SANTILLANA, B., KOOTER, R., MENSONIDES, F., DEO. B., BOOM, R. Calcium: Toy, Tool or Trouble? *AISTech Proceedings*, v.2, 395-403, 2006.
22. TSHILOMBO, K., Determination of inclusions in liquid steel after calcium treatment. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 17, v.17, n.9, p28-31, 2010.
23. VERMA. N.; PISTORIUS, P. C.; FRUEHAN, R. J.; POTTER, M. S.; OLTMANN, H. G.; PRETORIUS, E. B.; Calcium Modification of Spinel Inclusions in Aluminum-killed Steel: Reaction Steps. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.43B, p. 830-840, 2012.
24. YANG, S.; LI, J.; WANG, Z.; LI, J.; LIN, L.; Modification of MgO.Al₂O₃ Spinel inclusions in Al-killed Steel by Ca-treatment. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v.18, n.1, p. 18-23, 2011.
25. YE, G.; JONSSON, P.; LUND, T. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al₂O₃ Inclusions. *ISIJ International*, v. 36, Supplement, p. S105-S108, 1996.
26. YOSHIOKA, A. *Estudo de Escória e Inclusões do Aço DIN 38MnSiVS6*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016, 89p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

27. BIELEFELDT, W. V.; *Estudo do Tratamento de Inclusões com Cálcio na Fabricação do Aço SAE 8620*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 134p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).
28. ZHANG, L.; THOMAS B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. *ISIJ International*, v. 43, n.3, p. 271-291, 2003.